AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Ecole doctorale n°606 C2MP

Thèse

Pour l'obtention du titre de :

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

Présentée par :

Adrien LETOFFE

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION D'UNE MATRICE POLYPROPYLÈNE CHIMIQUEMENT MODIFIÉE ET CHARGÉE GNP/GRAPHÈNE FONCTIONNALISÉS

Soutenue le 9 juillet 2020

Membres du Jury :

Edith Peuvrel-Disdier	*CR CNRS HDR, CEMEF, Mines ParisTech, Sophia Antipolis*	Rapporteure
Daniel Schmidt	*Associate Professor, LIST, Luxembourg*	Rapporteur
Anne-Sophie Caro	*Professeure, Ecole des Mines, Ales*	Examinatrice
Jean-Luc Six	*Professeur, LCPM, Université de Lorraine*	Examinateur
Anatoli Serghei	*CR CNRS HDR, IMP Lyon1, Université de Lyon*	Examinateur
Patrice Bourson	*Professeur, LMOPS, Université de Lorraine*	Examinateur
Ali Kallel	*Professeur, Université de Sfax, Tunisie*	Invité
Marc Ponçot	*Maitre de conférences HDR, IJL, Université de Lorraine*	Co-directeur
Isabelle Royaud	*Professeure, IJL, Université de Lorraine*	Directrice

Institut Jean Lamour, UMR CNRS 7198, Université de Lorraine

2 allée André Guinier, Campus ARTEM, 54000 Nancy

“We don’t make mistakes. We just have happy accidents.”

Bob Ross

Remerciements :

Je souhaite commencer ce manuscrit en remerciant toutes les personnes qui m'ont aidé à sa réalisation au cours de ces années de thèses bien remplies.

Je tiens d'abord à remercier chaleureuseument l'ensemble de l'équipe 304 « Physique, Mécanique et Plasticité » du département SI2M de l'Institut Jean Lamour qui m'a accueilli au cours de ces dernières années, que cela soit lors de mes études d'ingénieur ou lors de cette thèse. Je tiens particulièrement à remercier mon encadrante de thèse Isabelle Royaud pour m'avoir guidé au cours de ces trois ans et Marc Ponçot, mon co-encadrant de thèse, pour m'avoir donné ma chance il y a 5 ans, pour son soutien durant toutes ces années et pour m'avoir donné la passion de la recherche scientifique. Je les remercie tout les deux pour tout ce temps fructueux passé ensemble. Je tiens aussi à remercier Abdesselam Dahoun qui m'a aidé à mes débuts quand je n'étais qu'un élève ingénieur.

Je remercie ensuite Nadia Canillo et Andreea Pasc du L2CM pour leur aide à ma compréhension de la chimie qui a été nécessaire au développement de ce projet ou pour la rédaction de mes premières publications. Je remercie aussi Sandrine Hoppe et Richard Lainé du LRGP pour leur collaboration et pour m'avoir formé à l'extrusion et à la mise en forme des polymères, étapes indispensables de mes travaux. Je remercie ensuite Claire Herold et Sébastien Fontana de l'équipe 205 de l'IJL, ainsi que Stéphane Cuynet, Cédric Noel, et Gérard Henrion de l'équipe 201 de l'IJL, qui m'ont apporté leur aide et leur connaissance dans des domaines qui m'étaient inconnus il y a trois ans et qui sont devenus indispensables à mes travaux et qui, je l'espère, porteront leurs fruits dans les prochaines années. Je remercie aussi Ali Kallel, Taktak Sirine et Agrebi Fatma de la Faculté des Science de Sfax pour leurs expertises dans l'analyse diélectrique dynamique de mes nanocomposites, Mme Valérie Gaucher de l'Unité Matériaux et Transformations de la Faculté des Sciences et Technologies de Lille pour les analyses WAXS nécessaires à ces travaux, ainsi que Sarah Saidi et Daniel Hermida Merino de la ligne de lumière Dubble de l'ESRF pour les mesures SAXS de mes matériaux et l'aide dans leurs interprétations.

Je tiens aussi à remercier les nombreuses personnes qui m'ont apprté leurs soutiens et leurs compétences. Merci à Olivier Godard et Martin Donnay pour m'avoir aidé à mes débuts, à Jaafar Ghanbaja, Olivier Ferry, Jean-Philippe Tinnes, Didier Rouxel, Sébastien Hupont, Lionel Aranda, aux membres de la Start up Provisys, et à tous ceux qui m'ont aidé à la réalisation des nombreuses expériences entreprises au cours de ces trois ans. Je remercie les autres thésards et étudiants qui m'ont accompagné, ainsi que mes amis qui mon aidé dans les moments difficiles.

Je remercie les membres de mon jury pour avoir accepté de juger ce travail, et particulièrement mes rapporteurs, pour leurs regards critiques, leurs conseils et leurs corrections.

Finalement, je remercie ma famille qui m'a toujours soutenu et aidé dans mes études, qui m'ont encouragé pour continuer et sans qui je ne serai pas arrivé aussi loin. Je dédie ce travail à mes parents, qui n'ont jamais cessé de croire en moi.

Elaboration et caractérisation d'une matrice polypropylène chimiquement modifiée et chargée GNP/graphène fonctionnalisés

Résumé :

Au cours de la dernière décennie, la prise de conscience écologique a fortement impacté les domaines de la recherche et de l'industrie. Pour diminuer la production de gaz à effet de serre, ainsi que la consommation en ressources premières, de nombreux changements sont à apporter au mode de production et de consommation humaine. Dans le domaine des transports, plusieurs pistes de recherche sont possibles, comme l'allégement des structures, permettant une économie d'énergie. L'une des meilleures pistes pour permettre cet allégement est l'élaboration de nouveaux matériaux composites métal/polymère. La partie organique d'un tel composite doit présenter une bonne adhésion aux surfaces métalliques, de bonnes propriétés mécaniques, notamment d'endommagement volumique, mais aussi de conductivité thermoélectrique. L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration d'une telle matrice par l'emploi de procédé facilement transposable à l'échelle industrielle.

Afin d'assurer l'adhésion aux surfaces métalliques, la matrice sélectionnée pour l'élaboration de ce multimatériau est le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MAH.) Cette matrice de départ, grâce à ses greffons MAH, présente des propriétés chimiques très intéressantes au détriment de ses propriétés mécaniques. Afin de contourner ce problème, une nouvelle méthode de réticulation du PP-g-MAH par l'emploi de polyéther amine (double et triple) à été développée. Plusieurs configurations de réticulation ont été réalisées par extrusion réactive. L'évolution de la réticulation suivant le type d'élaboration et son impact sur la microstructure et les propriétés mécaniques des matrices ont été déterminés. Le principal changement obtenu est le passage d'un comportement mécanique fragile à un comportement ductile. Ce changement de propriété a été analysé de manière *post mortem* et *in situ* à un essai de traction uniaxial, ce qui a permis de mettre en évidence l'impact de la réticulation sur les micro-mécanismes de déformation des matrices.

Afin d'apporter au matériau les propriétés de conductivité thermoélectrique souhaitées et un renforcement mécanique, la solution employée a été l'ajout d'une nano-charge de carbone lors de l'extrusion. La charge sélectionnée est une nano-charge de graphite. Afin d'améliorer la dispersion du carbone au sein du polymère, d'augmenter la compatibilité charge/matrice et d'assurer une percolation mécanique et électrique à faible concentration, une nouvelle méthode d'exfoliation/fonctionnalisation du graphite par décharges plasma pulsées en surface d'un liquide a été mise au point. Cette nouvelle méthode de fonctionnalisation a permis la diminution de l'épaisseur des nanocharges de carbone, ainsi que la légère oxydation de leurs surfaces, sans impliquer la création du défaut de structure. Le procédé d'extrusion a été modifié pour permettre l'ajout de ces nanocharges à la matrice réticulée. Deux gammes de nanocomposites ont été réalisées à l'aide de la nanocharge initiale et de celle traitée par plasma. Bien que de hautes teneurs en carbone aient pu être atteintes, il n'a pas été possible d'atteindre la percolation électrique, une meilleure exfoliation des nanocharges doit être obtenue par l'optimisation en cours des paramètres du traitement plasma. Malgré cela, une meilleure dispersion de la charge modifiée a été observée suite à à ce traitement, ainsi qu'une meilleure compatibilité charge/polymère.

Mots-Clés :

Composite métal/polymère, polymère semi-cristallin, polypropylène isotactique, polypropylène greffé anhydride maléique, réticulation, polyéther diamine, polyéther triamine, extrusion réactive, nanocomposite, graphite/graphène, exfoliation, fonctionnalisation, plasma en phase liquide, dispersion de nanocharge, microstructure, traction uniaxiale, déformation plastique, déformation volumique, micro-mécanismes de déformation, GNP (graphite nanoplatelets).

Elaboration and characterization of a chemically modified polypropylene matrix re-inforced with functionalized GNP / graphene

Abstract:

In the last decade, the environmental awareness of the need to reduce human impact on the natural environment gradually affects the research and industrial sector. Reducing the fuel consumption and the human gas emissions became a priority, the humanity needs to switch to more eco-efficient patterns of production and consumption. In the transport field, numerous new lines of research are possible, like lighter structure. Composite materials, like multi-layered steel/polymer, appeared to be the perfect candidates to reach that objective. The polymer part of such material needs to present good shock absorption and thermo-electrical properties, and good compatibility with a metallic surface. The objective of this thesis is the elaboration and characterization of a polymer material with such properties that can be produced at industrial scale.

To obtain good compatibility with the metal surfaces, the isotactic polypropylene-grafted-Maleic anhydride (iPP-g-MAH) was selected as the initial material. This matrix presents good chemical property, its major drawback is its brittleness, consequence of the MAH grafting reaction. A crosslinking reaction based on the reaction between MAH and amine groups of different multiple amine end molecules was used to modify the mechanical properties of the matrix. The PP-g-MAH were crosslinked by twin-screw reactive extrusion with different configurations. The reaction affects the microstructure and the mechanical behavior of the materials, with a switch from brittle to ductile. The switch is explained by the variation of micro-mechanism of deformation implied by the crosslinked network.

The solution used to modify the thermo-electrical properties of the material is the dispersion of different carbon nano-fillers such as graphite and graphene nanoparticles. To raise the dispersion quality of the fillers, and the compatibility between the carbon filler and the polymer matrix, a new method of functionalization of the graphite, by plasma discharge on liquid surface was developed. This new method implied a diminution of the filler thickness and an oxidation of the graphene surface, without any significative degradation of the filler quality. The twin-screw reactive extrusion process was modified to help the filler dispersion. Two types of nanocomposites were produced, one with an unmodified graphite filler and another one with a graphite modified by plasma treatment. Even with high filler concentration no electrical percolation was obtained, a high filler exfoliation process needs to be obtained. The functionalization of the graphite implied a carbon dispersion improvement, thus a better compatibility between the filler and the matrix.

Key words:

Metal/polymer composite, semi-crystalline polymer, isotactic polypropylene, polypropylene grafted anhydride maleic, crosslinked polymer, polyether diamine, polyether triamine, reactive extrusion, nanocomposite, graphite/graphene, plasma fonctionalization, nano-fillers dispersion, microstructure, uniaxial traction, plastic deformation, volume deformation, micro-mechanism of deformation, GNP (graphite nanoplatelets.

Sommaire:

Contexte et objectifs de l'étude 1

Chapitre 1 : Etat de l'art, matériaux et techniques expérimentales 4

1.1 Etat de l'art..... 7

1.1.1 Le polypropylène et le PP-g-MAH.....7

1.1.1.1 Propriété générale.....7

1.1.1.2 Le greffage de l'anhydride maléique.....10

1.1.1.3 La réticulation du polypropylène.....13

1.1.2 Mécanismes de déformation des polymères 15

1.1.2.1 Déformation de la phase amorphe.....16

1.1.2.2 Déformation de la phase cristalline.....17

1.1.2.3 Interaction de la déformation des phases amorphe et cristalline, et fragmentation de la structure cristalline.....18

1.1.2.4 Endommagement volumique et cavitation 20

1.1.2.5 Analyse in situ des micro-mécanismes de déformation du polypropylène 22

1.1.2.5.1 Caractérisation de l'orientation macromoléculaire des phases de l'iPP.....22

1.1.2.5.2 Caractérisation de l'évolution de la cristallinité.....23

1.1.2.5.3 Estimation de l'endommagement volumique.....24

1.1.3 Généralités sur le graphite et le graphène 24

1.1.3.1 Le carbone et ses structures 24

1.1.3.2 Le graphite.....25

1.1.3.3 Le graphène.....26

1.1.3.3.1 Structures et propriétés du graphène 26

1.1.3.3.2. Les structures associées au graphène.....27

1.1.3.4. Elaboration du graphène.....28

1.1.3.4.1 Croissance supportée.....28

1.1.3.4.2 L'exfoliation du graphite.....28

1.1.3.4.3 Exfoliation des dérivés du Graphite.....29

1.1.3.4.4 Décharges plasma et interactions plasma-liquide pour l'exfoliation et la fonctionnalisation des nano-charges de graphite.....32

1.1.3.5 Caractérisation de la fonctionnalisation du graphène/graphite 37

1.1.4 Elaboration des nanocomposites 39

1.1.4.1 La dispersion des nano-charges.....39

1.1.4.1.1 Analyse de la morphologie des matériaux nanocomposites.....39

1.1.4.1.2 Polymérisation in situ.....40

1.1.4.1.3 Intercalation en solution 43

1.1.4.1.4 Mélange fondu 44

1.1.4.1.5 Comparaison des méthodes d'élaboration 47

1.1.5 Influence de la nano-charge sur les propriétés du nanocomposite 48

1.1.5.1 Influence des charges sur la microstructure semi-cristalline 48

1.1.5.2 Influence des nano-charges sur les propriétés mécaniques 50

1.1.5.3 Influence de la nano-charge sur les propriétés électriques des nanocomposites 53

1.1.5.3.1 Rôle de la percolation 53

1.1.5.3.2 Evolution de la conductivité électrique des nanocomposites 54

1.1.5.4 Evolution de la résistance thermique et propriétés chimiques des matériaux 55

1.2 Les matériaux de l'étude 57

1.2.1 Les polypropylènes greffés anhydride maléique 57

1.2.2 Les polyéthers amines 57

1.2.3 La nano-charge de carbone 58

1.3 Techniques expérimentales 58

1.3.1 Détermination du taux de gel 58

1.3.2 La Spectroscopie infrarouge FTIR 60

1.3.3 L'Analyse calorimétrique différentielle DSC 61

1.3.4 La Technique de fractionnement thermique (SN/SSA) 62

1.3.5 La Diffraction des rayons X 65

1.3.5.1 Mesure du taux de cristallinité des matrices polymères 66

1.3.5.2 Mesure de la taille des cristallites 66

1.3.5.3 Caractérisation de l'orientation cristalline 67

1.3.6 L'Analyse thermogravimétrique (ATG) 68

1.3.6.1 Application à l'analyse de nano-charges de carbone 68

1.3.6.2 Application à l'analyse des nanocomposites 69

1.3.7 La Spectroscopie Raman 69

1.3.8 L'Analyse mécanique, la VidéoTraction™ 72

1.3.9 L'Analyse mécanique dynamique 74

1.3.10 La Spectroscopie d'émission optique 75

1.3.11 La Spectroscopie Brillouin 77

1.3.12 la Spectroscopie Diélectrique Dynamique 79

1.6 Conclusions 80

1.7 Références 81

Chapitre 2 : Etude de la réticulation du PP-g-MAH par une polyéther-amine 104

2.1 Procédé d'extrusion réactive 107
2.2 Elaboration des matrices de PP-g-MAH réticulé par la polyether-diamine THF 100 111
2.2.1 Article dans Polymer: Switching from brittle to ductile isotactic polypropylene-g-maleic anhydride by crosslinking with capped-end polyether diamine 111
2.2.2 Analyse chimique du gel et de la partie soluble des matériaux réticulés 124
2.2.3 Analyse DSC de la THF 100 126
2.2.4 Evolution de la longue période des matériaux CA 100 et G 3015 réticulés par la THF 100 127
2.2.5 Analyse par spectroscopie Brillouin de la gamme CA 100 + THF 100 131
2.3 Elaboration de la matrice de CA 100 réticulé par la polyether-triamine T 3000 132
2.3.1 Article dans Polymer: Resilience improvement of an isotactic polypropylene-g-maleic anhydride by crosslinking using polyether triamine agents 132
2.3.2 Analyse DMA des matrices CA 100 + T3000 142
2.3.3 Evolution de la longue période des matériaux CA 100 + T3000 142
2.4 Choix des matrices pour l'élaboration des nanocomposites 144
2.4.1 Comparaison de la réticulation des matériaux 144
2.4.2 Evolution de la microstructure des différents matériaux 146
2.4.3 Impact sur les propriétés mécaniques des matériaux 147
2.4.4 Conclusion sur le choix des matrices 148
2.5 Analyse des micromécanismes de déformation des matrices polymères 148
2.5.1 Analyse in situ par couplage Raman/VidéoTraction™ du CA 100 149
2.5.2 Développement d'un critère d'orientation des chaînes de polyéthers 150
2.5.3 Analyse des micromécanismes de déformation de la matrice CA 100 + THF 100 1:1 ... 151
2.5.3.1 Description de la déformation de la matrice CA 100 + THF 100 1:1 151
2.5.3.2 Analyse de l'orientation macromoléculaire du CA 100 + THF 100 1:1 152
2.5.3.3 Analyse de la cavitation et de l'endommagement volumique du CA 100 + THF 100 1:1 159
2.5.3.4 Évolution de la cristallinité lors de la déformation du CA 100 + THF 100 1:1 161
2.5.3.5 Conclusions sur la matrice CA 100 + THF 100 1:1 162
2.5.4 Analyse des micromécanismes de déformation de la matrice CA 100 + T3000 1:1 164
2.5.4.1 Description de la déformation de la matrice CA 100 + T3000 1:1 164
2.5.4.2 Analyse de l'orientation macromoléculaire du CA 100 + T3000 1:1 164
2.5.4.3 Analyse de la cavitation et de l'endommagement volumique du CA 100 + T3000 1:1 170
2.5.4.4 Évolution de la cristallinité lors de la déformation du CA 100 + T3000 1:1 171
2.5.4.5 Conclusions sur la matrice CA 100 + T3000 1:1 172
2.5.5 Conclusions et comparaison des matrices 173
2.5.5.1 Comparaison des micromécanismes de déformation des matrices réticulées 173
2.5.5.2 Détermination des comportements vrais intrinsèques 176

2.6 Références 177

Chapitre 3 : Elaboration et caractérisation des nano-charges de graphite et des nanocomposites 180

3.1 Elaboration et caractérisation des nano-charges de graphite par décharges plasma 183

3.1.1 Le traitement par plasma des nano-charges de carbone : montage expérimental 183

3.1.2 Caractérisation du milieu réactionnel 185

3.1.3 Caractérisation de la décharge pulsée 187

3.1.4 Caractérisation du plasma et hypothèse sur le traitement plasma 189

3.1.5 Transfert du procédé vers une production plus quantitative de nano-charges pour l'élaboration des nanocomposites 191

3.2 Caractérisation des nano-charges de graphite KNG 180 traitées et non traitées 194

3.2.1 Microscopie électronique à balayage et à transmission 194

3.2.2 Diffraction des rayons X 197

3.2.3 Spectroscopie Raman 198

3.2.4 Analyse de la fonctionnalisation (ATG et XPS) 199

3.2.4.1 ATG sous air 199

3.2.4.2 ATG sous hélium 200

3.2.4.3 Analyses XPS 203

3.2.5 Conclusions sur le traitement plasma 204

3.2.6 Perspectives : le greffage des diamines 205

3.3 Elaboration des nanocomposites 209

3.4 Etude des nanocomposites chargés de nano-charge KNG 180 non traitées 215

3.4.1 Vérification du taux de charges et stabilité thermique 215

3.4.2 Effet de la nano-charge KNG 180 non traitée sur la réaction de réticulation 217

3.4.3 Effet de la nano-charge KNG 180 non traitée sur la microstructure 218

3.4.4 Dispersion et compatibilité des nano-charges KNG 180 non traitées avec la matrice .. 221

3.4.5 Effet de la nano-charge KNG 180 non traitée sur les propriétés mécaniques des nanocomposites 230

3.4.6. Conclusions 233

3.5 Etude des nanocomposites chargés nano-charge KNG 180 traitées par plasma 234

3.5.1 Vérification du taux de charges et stabilité thermique 234

3.5.2 Effet de la nano-charge KNG 180 traitée sur la réaction de réticulation 235

3.5.3 Effet de la nano-charge KNG 180 traitée sur la microstructure 236

3.5.4 Dispersion et compatibilité des nano-charge de KNG 180 traitées avec la matrice..... 239

3.5.5 Effet de la nano-charge KNG 180 traitée sur les propriétés mécaniques des nanocomposites..... 243

3.5.6. Conclusions 245

3.6 Analyse de l'effet des nano-charges sur les micro-mécanismes de déformation des nanocomposites 246

3.6.1 Analyse post mortem des nanocomposites chargés de nano-charge KNG 180 non traitée à 1 et 3%m 246

3.6.2 Analyses Raman in situ des échantillons chargés de nano-charge KNG 180 traitées et non traitées 250

3.7 Conclusions et perspectives 252

3.7.1 Conclusions 253

3.7.2 Perspectives 254

3.8 Références.....254

Conclusion générale et Perspectives 258

Conclusion Générale 258

Perspectives 260

Annexes 264

Annexe A : Clichés SAXS/WAXS des différents matériaux 264

Annexe B : Programmation sous Matlab 7 284

Annexe C : Résultats de l'analyse diélectrique 288

Contexte et objectifs de l'étude

Depuis le début des années 2000, la question de la protection de l'environnement et de l'impact de l'Homme et de ses activités sur la nature est au centre d'un vaste débat, remettant en question les méthodes de production et de consommations modernes. Ces enjeux sont d'autant plus importants du fait de l'épuisement des ressources naturelles et du réchauffement climatique terrestre. Ce réchauffement vient, principalement, de l'accumulation en haute atmosphère, notamment la troposphère, de gaz dit à effet de serre. De nombreux pays, dont la France, suite aux accords de Kyôto en 1995 et plus récemment de la COP21 en 2015, se sont mis d'accord sur le lancement d'une politique de diminution de cet impact environnemental. L'un des plus grands enjeux industriels modernes est donc la diminution de l'impact environnemental des activités humaines. La question de la protection de l'environnement s'accompagne de problématiques économiques et de développement durable.

Bien qu'il ne soit pas le gaz à effet de serre le plus dangereux, le dioxyde de carbone, ou CO_2, de par sa production en grande quantité, représente l'un des principaux moteurs du dérèglement climatique. Par exemple en 2014, la France a produit 733 millions de tonnes de CO_2, la plaçant au quatrième rang des producteurs de CO_2 en Europe, derrière l'Italie, la Grande-Bretagne et l'Allemagne. Une part importante de ce gaz provient du secteur des transports. En effet, selon l'ADEME, l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, 27% du CO_2 produits en France provient du domaine des transports, ce qui en fait le premier producteur. Cette production est en forte augmentation, plus de 23% depuis 1990. D'ici 2020, les normes écologiques imposeront aux voitures en Europe une production maximum de 95 g de $CO_2.km^{-1}$.

De nombreuses solutions existent aujourd'hui pour permettre une diminution de l'impact environnemental et du dégagement de gaz à effet de serre par les transports, comme la conception de moteurs plus performants, l'utilisation de source d'énergie non fossile, ou l'allégement des structures. Cette dernière solution demande la conception de nouveaux matériaux présentant à la fois de bonnes propriétés mécaniques, un coût économique faible, une faible densité et une facilité de production.

Les matériaux les plus adaptés à ce genre de problématique sont les matériaux composites. Depuis leur avènement dans les années 30, ces matériaux prennent une place de plus en plus importante dans la production industrielle et dans le développement technologique. Les matériaux composites, en présentant des propriétés plus intéressantes que celles des matériaux les constituant, offrent un grand éventail en matière d'utilisation, de design et peuvent s'intégrer à l'élaboration de nombreux éléments d'un véhicule. Par exemple, le Boeing 707 développé dans les années 50 était composé à 2% de matériaux composites, contre 50% pour le Boeing 787 produit depuis 2009. Grâce à leur développement et leur place de plus en plus prédominante, la consommation énergétique des transports a déjà été diminuée.

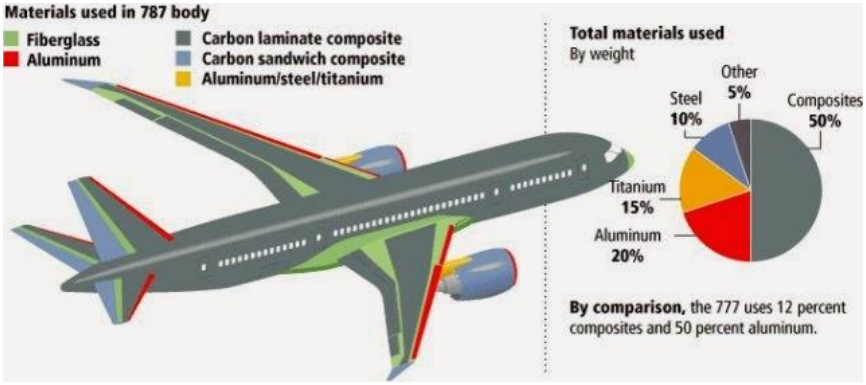


Figure 1 : Composition du Boeing 787 (source: tpeaviation.wordpress.com)

L'industrie automobile est aujourd'hui un grand consommateur de matériaux composites pour l'élaboration de nombreuses pièces, comme les pare-chocs, les ailes, les portières, certains éléments du moteur… Comme présenté en figure 2, de nombreuses autres parties seront remplacées par des pièces composites dans les prochaines années. Comme dans le domaine de l'aviation, les composites prennent une place de plus en plus prédominante. Les éléments les plus importants en matière de poids sont les éléments de structure, qui sont essentiellement en métal aujourd'hui, et sont un objectif de remplacement à plus long terme.

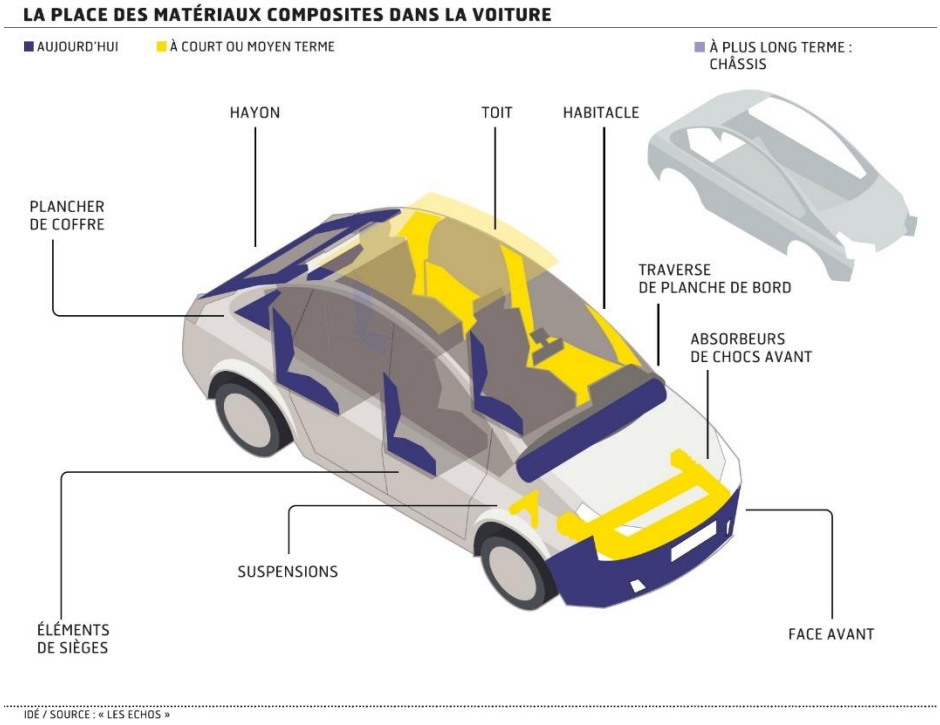


Figure 2 : Evolution future de l'emploi des composites dans l'automobile (source: lesechos.fr)

Les composites multicouches métal/polymère sont d'excellents candidats pour ce remplacement, la partie polymère permettant un allégement de la structure, et l'apport de fonctionnalité chimique particulière, protégeant les éléments métalliques de la corrosion, et donnant de bonnes propriétés d'absorption de choc. Il existe aujourd'hui dans l'industrie différents composites multicouches, mais ces matériaux présentent plusieurs problématiques les rendant difficilement utilisables. La première problématique est l'adhésion de la matrice polymère à la surface métallique, qui peut être difficile du fait de la faible compatibilité entre le polymère et le métal. L'adhésion est alors assurée par une couche supplémentaire d'un polymère fonctionnalisé assurant l'adhésion, comme une matrice greffée

d'anhydride maléique. Les matrices fonctionnalisées amènent alors d'autres problématiques, au niveau de l'élaboration du matériau, mais aussi mécaniques, car elles présentent le plus souvent de très faibles propriétés mécaniques. Le polypropylène greffé anhydride maléique, l'un des constituants de ces matrices fonctionnalisées couramment employé, est rendu cassant par le greffage de l'anhydride. Une autre problématique vient de la très faible conductivité électrique que possédent ces matrices, rendant impossible l'application de certains procédés industriels, comme le soudage à l'arc électrique. Il existe pourtant des composites Acier/PP-g-MAH/PP-EPR, qui bien que présentant un certain intérêt d'absorption de choc, possèdent cependant les différents problèmes soulevés plus tôt.

L'objectif de ce travail de thèse, réalisé dans l'équipe 304 : Physique, Mécanique et Plasticité du département Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie (SI2M) de l'Institut Jean Lamour (IJL) dans le cadre du Labex DAMAS, est l'élaboration et la caractérisation d'une matrice polymère présentant à la fois de bonnes propriété mécaniques, notamment d'absorption de choc par un grand endommagement volumique, d'adhésion aux surfaces métalliques par la présence de fonctionnalités chimiques, et de conductivité électrique suffisante pour permettre l'application des procédés industriels courants.

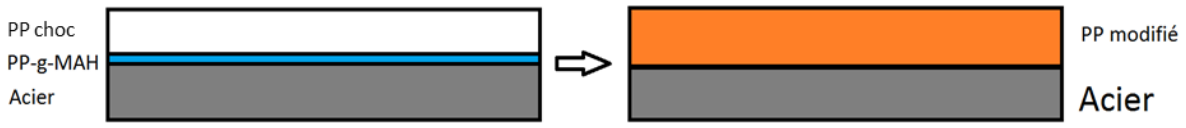


Figure 3 : remplacement des multiples épaisseurs polymères nécessaire à la structure composite (gauche) par une épaisseur unique (droite)

Le matériau de base sélectionné pour cette élaboration est le polypropylène greffé anhydride maléique, ou PP-g-MAH. Afin de modifier les propriétés mécaniques de la matrice, une nouvelle méthode de réticulation du polypropylène a été développée pour permettre la formation d'un réseau tridimensionnel au sein de la matrice. Pour compenser le caractère isolant du polypropylène, des charges de carbones, ici des nanoparticules de graphite et/ou graphène, sont dispersées dans la matrice polymère. Les différentes matrices réticulées et nanocomposites ont par la suite été caractérisées d'un point de vue chimique, microstructurale et mécanique.

La première partie de ce manuscrit regroupera un état de l'art sur la fonctionnalisation et la réticulation du polypropylène, sur les nano-charges de graphite et graphène, et sur l'élaboration/caractérisation des nanocomposites, ainsi que la présentation des techniques de caractérisation des matériaux les plus importantes. La deuxième partie sera consacrée au développement de la nouvelle méthode de réticulation du PP-g-MAH, à l'élaboration et la caractérisation de différentes matrices réticulées sous différentes conditions, à l'évolution de leurs micro-mécanismes de déformation, et au choix des matrices employées par la suite pour l'élaboration des nanocomposites. La troisième partie de cette étude sera consacrée à la mise au point d'une nouvelle méthode de fonctionnalisation/exfoliation des nano-charges de graphite, qui sera ensuite utilisée pour l'élaboration de différents nanocomposites.

Chapitre 1

Etat de l'art, matériaux et techniques expérimentales

Sommaire :

1.1 Etat de l'art 7

1.1.1 Le polypropylène et le PP-g-MAH 7

1.1.1.1 Propriété générale 7

1.1.1.2 Le greffage de l'anhydride maléique 10

1.1.1.3 La réticulation du polypropylène 13

1.1.2 Mécanismes de déformation des polymères 15

1.1.2.1 Déformation de la phase amorphe 16

1.1.2.2 Déformation de la phase cristalline 17

1.1.2.3 Interaction de la déformation des phases amorphe et cristalline, et fragmentation de la structure cristalline 18

1.1.2.4 Endommagement volumique et cavitation 20

1.1.2.5 Analyse in situ des micro-mécanismes de déformation du polypropylène 22

1.1.2.5.1 Caractérisation de l'orientation macromoléculaire des phases de l'iPP 22

1.1.2.5.2 Caractérisation de l'évolution de la cristallinité 23

1.1.2.5.3 Estimation de l'endommagement volumique 24

1.1.3 Généralités sur le graphite et le graphène 24

1.1.3.1 Le carbone et ses structures 24

1.1.3.2 Le graphite 25

1.1.3.3 Le graphène 26

1.1.3.3.1 Structures et propriétés du graphène 26

1.1.3.3.2. Les structures associées au graphène 27

1.1.3.4. Elaboration du graphène 28

1.1.3.4.1 Croissance supportée 28

1.1.3.4.2 L'exfoliation du graphite 28

1.1.3.4.3 Exfoliation des dérivés du Graphite 29

1.1.3.4.4 Décharges plasma et interactions plasma-liquide pour l'exfoliation et la fonctionnalisation des nano-charges de graphite 32

1.1.3.5 Caractérisation de la fonctionnalisation du graphène/graphite 37

1.1.4 Elaboration des nanocomposites 39

1.1.4.1 La dispersion des nano-charges 39

1.1.4.1.1 Analyse de la morphologie des matériaux nanocomposites 39

1.1.4.1.2 Polymérisation in situ 40

1.1.4.1.3 Intercalation en solution 43

1.1.4.1.4 Mélange fondu 44

1.1.4.1.5 Comparaison des méthodes d'élaboration 47

1.1.5 Influence de la nano-charge sur les propriétés du nanocomposite 48
1.1.5.1 Influence des charges sur la microstructure semi-cristalline 48
1.1.5.2 Influence des nano-charges sur les propriétés mécaniques 50
1.1.5.3 Influence de la nano-charge sur les propriétés électriques des nanocomposites 53
1.1.5.3.1 Rôle de la percolation 53
1.1.5.3.2 Evolution de la conductivité électrique des nanocomposites 54
1.1.5.4 Evolution de la résistance thermique et propriétés chimiques des matériaux 55
1.2 Les matériaux de l'étude 57
1.2.1 Les polypropylènes greffés anhydride maléique 57
1.2.2 Les polyéthers amines 57
1.2.3 La nano-charge de carbone 58
1.3 Techniques expérimentales 58
1.3.1 Détermination du taux de gel 58
1.3.2 La Spectroscopie infrarouge FTIR 60
1.3.3 L'Analyse calorimétrique différentielle DSC 61
1.3.4 La Technique de fractionnement thermique (SN/SSA) 62
1.3.5 La Diffraction des rayons X 65
1.3.5.1 Mesure du taux de cristallinité des matrices polymères 66
1.3.5.2 Mesure de la taille des cristallites 66
1.3.5.3 Caractérisation de l'orientation cristalline 67
1.3.6 L'Analyse thermogravimétrique (ATG) 68
1.3.6.1 Application à l'analyse de nano-charges de carbone 68
1.3.6.2 Application à l'analyse des nanocomposites 69
1.3.7 La Spectroscopie Raman 69
1.3.8 L'Analyse mécanique, la VidéoTraction™ 72
1.3.9 L'Analyse mécanique dynamique 74
1.3.10 La Spectroscopie d'émission optique 75
1.3.11 La Spectroscopie Brillouin 77
1.3.12 la Spectroscopie Diélectrique Dynamique 79
1.6 Conclusions 80
1.7 Références 81

1.1 Etat de l'art

1.1.1 Le polypropylène et le PP-g-MAH

1.1.1.1 Propriétés générales

Le polypropylène est une polyoléfine de grande consommation produite par la polymérisation du propyléne, que se soit radicalaire, par l'emploi de catalyseur métallocène ou par polymérisation par catalyse Ziegler Natta (1954) [1]. Cette dernière méthode permet notamment la synthèse d'un matériau présentant une très haute stéréorégularité. Dans la suite de ce manuscrit, les polypropylènes employés sont dérivés du polypropylène isotactique (iPP) avec un degré supérieur à 99%. Le niveau de tacticité de la chaîne de PP a une influence directe sur sa microstructure et détermine en grande partie ses propriétés finales, notamment son comportement rhéologique, mais aussi sa contrainte au seuil d'élasticité ou son module d'Young [2,3]. L'iPP est un polymère semi-cristallin possédant une phase amorphe et trois formes cristallines distinctes. Sa phase amorphe se caractérise par l'absence d'ordre et d'organisation à grande échelle. Les chaînes macromoléculaires sont désordonnées, et présentent un fort taux d'enchevêtrements, formant des pelotes statistiques [4,5]. La cohésion de cette phase est assurée par des interactions types Van der Waals et par enchevêtrements physiques. La phase cristalline présente quant à elle des chaînes macromoléculaires bien alignées les unes par rapport aux autres et s'arrangeant selon des mailles cristallines bien définies qui dépendent des conditions de cristallisation. L'enchaînement de la phase amorphe et des lamelles de la phase cristalline forme un motif de répétition, sa dimension est définie comme la longue période.

La phase la plus courante de l'iPP est la phase α, découverte par Natta et Corradini en 1960 [6]. Cette phase est connue pour présenter une grande vitesse de germination, mais une vitesse de croissance lente. Elle est obtenue par refroidissement lent à partir d'une température supérieure à 132°C. La maille de la phase α est une maille monoclinique. La phase β a été découverte en 1959 par Keith *et al*., et étudiée par Turner-Jones et Cobbold en 1968 [7,8], avant d'être complètement identifiée et analysée par Meille *et al*., (1994) et par Lotz *et al*., (1994) sur la même période [9,10]. La phase β, sous forme de maille hexagonale, présente une grande vitesse de croissance, mais une vitesse de germination plus lente. Elle est principalement obtenue par refroidissement rapide entre 141°C et 105°C, ou en présence de particules minérales et/ou de carbone [11, 12]. La dernière phase cristalline est la phase γ. Pour la première fois observée par diffraction des rayons X de poudre par Addink et Beintema en 1961 [13], elle est plus rarement rencontrée, et s'obtient principalement par refroidissement sous forte pression [14, 15], mais aussi en présence de copolymère en faible concentration [16]. D'autres organisations, appelées phases mésomorphes, sont possibles, mais uniquement suivant certaines conditions spécifiques, et ne seront pas détaillées dans ce manuscrit. De manière générale, les conditions de mise en forme et l'ajout de charges et/ou d'un copolymère influencent fortement la microstructure du polymère. Les paramètres principaux des différentes phases cristallines sont donnés dans le tableau I.1.

Tableau I.1: Structures et propriétés des phases cristallines de l'iPP.

	α monoclinique	β hexagonale	γ orthorhombique
Paramètres de maille	a= 6,666 Å b= 20,78 Å c= 6,495 Å α= 90° β= 99,6° γ= 90° [6]	a=b= 19,08 Å c= 6,42 Å α= 90° β= 90° γ= 120° [17]	a= 8,6 Å b=10 Å c= 43 Å α= 90° β= 90° γ= 90° [18]
T_f (°C)	160	150	140

ρ_c (g.cm^{-3})	0,936 [6, 19, 20]	0,922 [6, 19, 20]	0,939 [13, 19, 20]
$\Delta H_f°$ (J.g^{-1})	165 [21]	115 [22]	--

Lors d'un refroidissement standard (absence de contrainte) à partir d'un état fondu les structures cristallines se présentent le plus souvent sous la forme de sphérolites. Ces structures se caractérisent par une croissance radiale à partir d'un germe des lamelles cristallines (germination homogène), la germination pouvant partir d'un défaut de structure, d'une charge minérale, d'une paroi (moule) ou d'une pollution (germination hétérogène). La structure sphérolitique peut être mise en évidence par microscopie optique en lumière polarisée, avec l'apparition d'un motif en croix de Malte. Ce motif est dû à la biréfringence radiale des sphérolites et la différence des indices de réfraction des phases amorphes et cristallines, comme illustrée en figure I.1 [23, 24, 25].

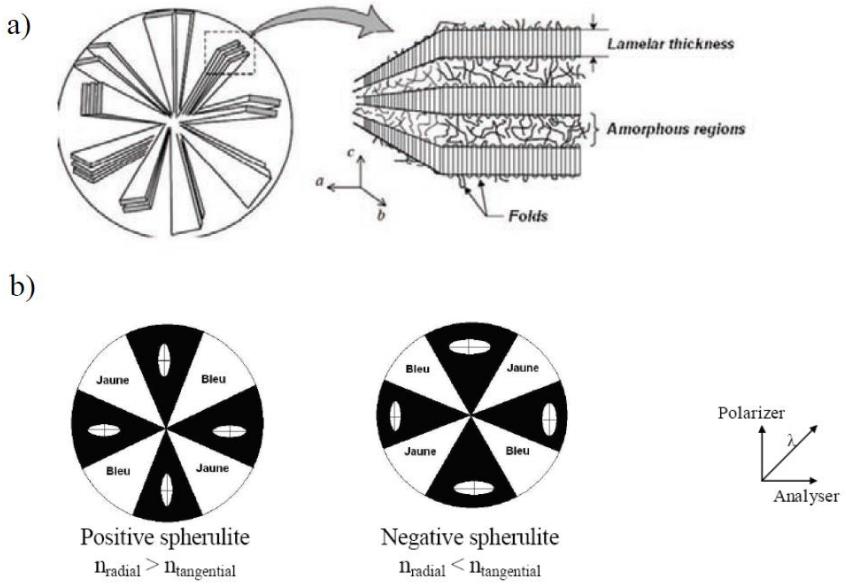


Figure I.1: a) Structure d'un sphérolite et b) représentation d'un sphérolite observé sous lumière polarisée avec lame quart d'onde jaune, n= indice de réfraction [26, 27].

Il est intéressant de regarder la structure sphérolitique des matériaux par MEB afin d'observer la topographie des différentes sphérolites, que ce soit des sphérolites α ou β. En effet, suivant le type de sphérolite une différence de contraste est visible [24, 25]. Les sphérolites β présentent un aspect plus brillant là où les sphérolites α présentent un aspect plus mat. Cette différence s'explique par une différence de morphologie des deux types de sphérolites dues à une différence de croissance. Une attaque chimique est employée pour éliminer la phase amorphe interlamellaire, et permet de mettre en évidence les structures cristallines sous microscopie électronique. Les sphérolites β, possédant plus de phase amorphe interlamellaire, présentent alors une surface plus irrégulière et rugueuse, et entraine une réflexion des électrons dans toutes les directions, augmentant le signal reçu par le détecteur secondaire délocalisé par rapport au faisceau d'électrons incident.

Les sphérolites α se forment par la croissance de lamelles cristallines à partir d'un germe central, et se propageant dans toutes les directions. Un deuxième réseau orthogonal au premier s'ajoute lors de la croissance, formant un réseau dit en treillis. Les sphérolites présentent alors deux types de lamelles cristallines, « radiales » et « transverses ». Les sphérolites β se développent d'une manière unidimensionnelle, donnant une structure en gerbe. Les deux structures sont présentées en figure I.2. La figure I.3 est un exemple montrant les différences de morphologie des deux types de sphérolites.

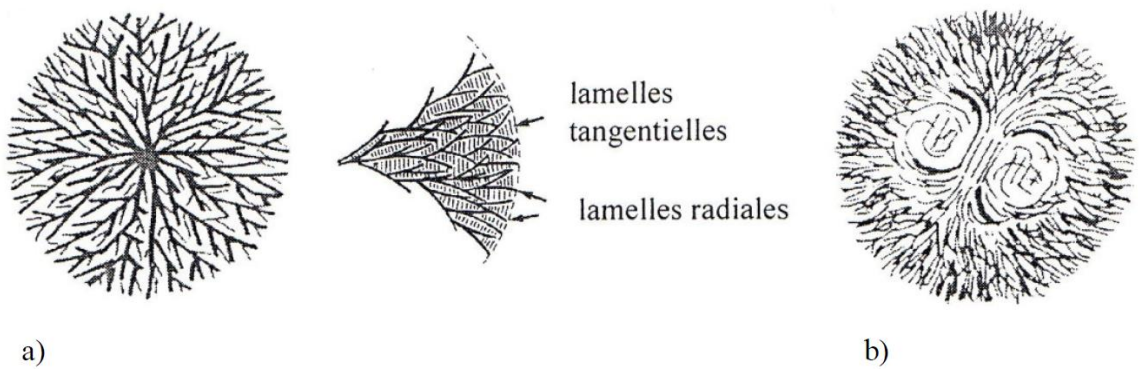


Figure I.2: Schéma descriptif des deux types de croissance lamellaire au sein des sphérolite de type a) α, avec une croissance multidirectionnelle, à partir d'un noyau central, et b) β, avec une croissance unidirectionnelle en gerbe [24].

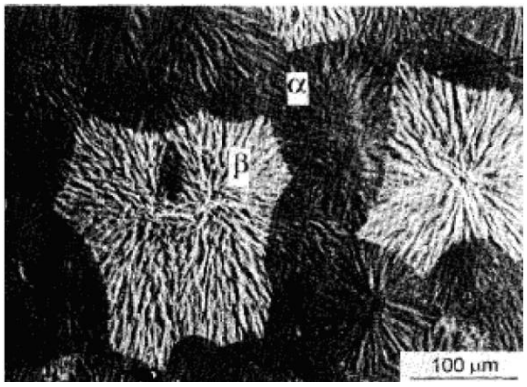


Figure I.3: Comparaison de la morphologie des sphérolites α, en sombre, et β, en clair, révélée par polissage et attaque chimique [25].

Cette croissance est impactée par les conditions de refroidissement, comme par exemple lors d'un écoulement ou d'une injection. L'application d'un écoulement va par exemple imposer une orientation aux chaînes macromoléculaires et permettre la création de structure semi-cristalline particulière [28, 29]. On note par exemple une augmentation du nombre de germes du fait de l'alignement des chaînes, mais aussi une diminution de la taille moyenne des sphérolites, car plus nombreuses. L'intensité de l'écoulement va ainsi donner différentes morphologies récapitulées en figure I.4. L'effet de l'injection sera donc à prendre en considération dans l'analyse des matériaux. Le matériau peut alors se présenter sous forme de sphérolites aplaties ou ellipsoïdes, ou sous différentes structures, en disque en forme de gerbe, ou de cylindre. Une structure particulière, fibrillaire et lamellaire, est appelée « shish-kebab ».

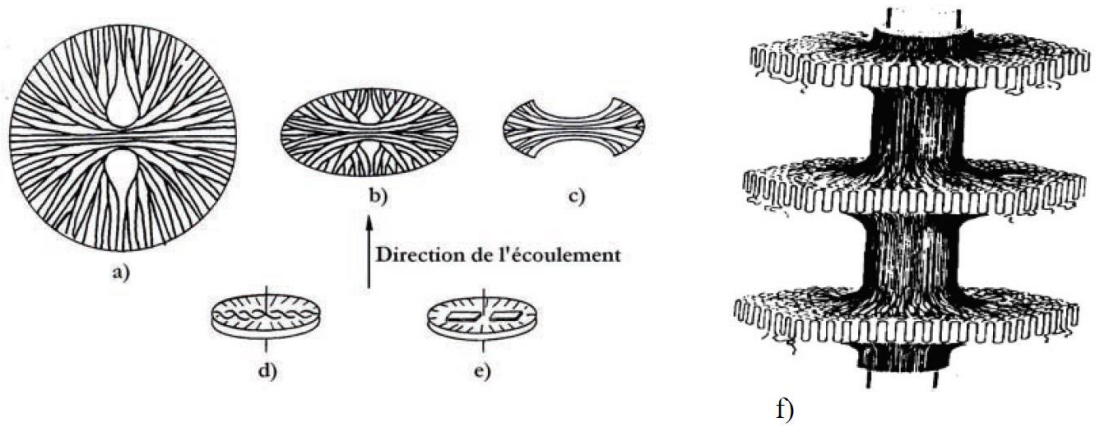


Figure I.4: Présentation des différentes formes de sphérolites du polypropylène résultant de la mise en forme, a) sphérolite, b) Sphérolite aplati en ellipsoïde, c) disque en forme de gerbe, d) et e) cylindrites et f) « Shish-kebab » [29].

La différence de morphologie des sphérolites α et β implique des changements dans les micro-mécanismes de déformation des deux sphérolites [25, 30-34]. Les shérolites α, lors d'un essai de traction, montrent des craquelures en leur centre, perpendiculairement à la direction de traction. Les sphérolites β, par l'arrangement de leurs lamelles cristallines, possède une meilleure aptitude à la déformation.

1.1.1.2 Le greffage de l'anhydride maléique

L'anhydride maléique (cf figure I.5) est une molécule couramment employée dans la chimie des polymères afin d'améliorer l'adhésion et la compatibilité d'une matrice à certaines charges minérales, à une nano-charge de carbone, voire aux oxydes présents en surface d'un métal [35-39].

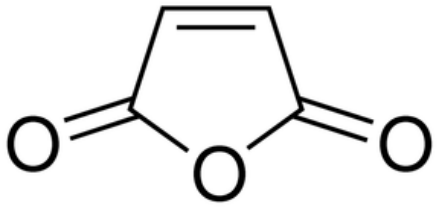


Figure I.5 : Formule chimique de l'anhydride maléique, noté MAH.

La réaction de greffage du MAH sur la chaîne macromoléculaire de l'iPP est présentée en figure I.6. Cette réaction a été proposée par Minoura *et al.,* en 1969 [40] et s'obtient par l'emploi d'un peroxyde (tel que le BPO : peroxyde de benzoyle) qui après amorçage et formation d'un radical libre active la chaîne macromoléculaire de l'iPP et permet le greffage du MAH sur l'iPP. Il est possible, lors du greffage d'une grande quantité de MAH, de former de courts segments de poly-anhydride maléique. Cette possibilité reste peu probable dans cette étude du fait des faibles concentrations en MAH employées. Un deuxième mécanisme de greffage existe, comme montré en figure I.7. Lors de cette réaction alternative, l'amorceur radicalaire sectionne la chaîne macromoléculaire de l'iPP, impliquant le greffage du MAH à la nouvelle extrémité formée.

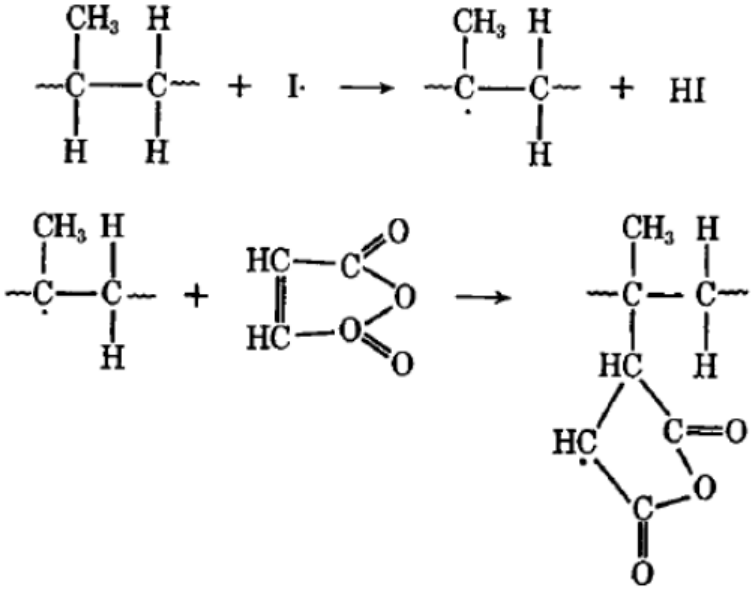


Figure I.6 : Réaction de greffage de l'anhydride maléique par attaque de peroxyde, Minoura et al., 1969 [40].

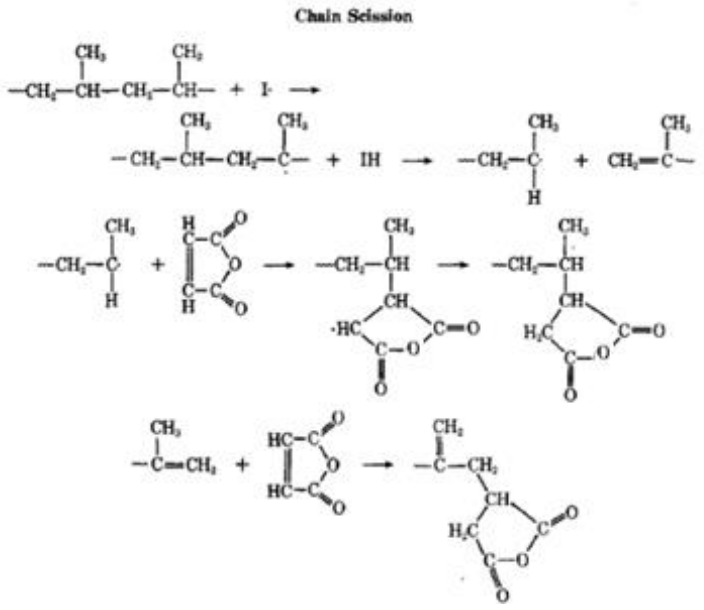


Figure I.7 : Mécanisme de scission des chaînes dû à la présence importante de radicaux libres, Minoura et al., 1969 [40].

La réaction de greffage du MAH sur l'iPP est réalisable de différentes façons, que cela soit à l'état fondu [40-44], solide ou dispersé en solution [45-50]. Il est important de noter que du fait de la réaction de rupture de chaînes, le greffage du MAH implique une diminution de la masse molaire du matériau, et donc de ses propriétés mécaniques [42-44, 50]. Shi *et al*., par exemple constate une diminution de la masse molaire moyenne en masse $\overline{M_w}$ d'un iPP de 76% suite au greffage de MAH par extrusion réactive [50]. D'autres auteurs, comme Bettini *et al.,* ou A. Pabedinskas *et al.,* constatent que cette dégradation des chaînes macromoléculaires dépend fortement de la concentration initiale en peroxyde [43, 51, 52]. D'autres auteurs, en modifiant les conditions de greffage, notamment en réalisant le procédé à l'état solide, montrent une diminution importante de la dégradation des chaînes macromoléculaires [44, 51].

Cette diminution de la masse molaire du PP-g-MAH implique une diminution importante des propriétés mécaniques du matériau, résultant en un comportement mécanique fragile. L'absence

d'allongement à la rupture et de déformation volumique rend le matériau inapte à l'absorption de choc, et est difficilement employable comme matériau de structure. D'autres travaux décrivent l'impact du greffage du MAH sur la microstructure des matériaux, un élément important à prendre en considération. Par exemple, Y. Guldogan *et al.,* dans leurs travaux sur le greffage du MAH sur les poudres et granulés d'iPP montrent dans un premier temps une augmentation du taux de cristallinité de leurs matériaux avec l'ajout de MAH en faible concentration, mais aussi une diminution de la température de fusion. A partir d'une concentration limite, à 2,5 %m en MAH dans leurs travaux, une chute du taux de cristallinité est observée. En parallèle, les auteurs observent une diminution des températures de dégradation [53]. Seo *et al.,* et Harper *et al.,* ont eux aussi, respectivement en 2000 et 2009, étudié l'impact du greffage du MAH sur la microstructure d'un iPP [54, 55]. Il est important de noter que ces travaux ont montré une grande miscibilité entre les chaînes greffées et non greffées, permettant leur co-cristallisation dans le cas des PP-g-MAH les moins dégradés. Une diminution de la température de fusion des matériaux est observée avec l'augmentation du taux de MAH, indiquant que la diminution de la longueur des chaînes macromoléculaires et l'ajout de défauts au sein de la chaîne (greffon de MAH), limitent l'épaisseur et la perfection des cristaux. Cette diminution de la taille des lamelles implique une diminution de la température de fusion des matériaux.

Seo *et al.,* montrent aussi que les groupements MAH greffés aux chaînes, du fait de leurs tailles importantes, jouent le rôle de sites de nucléation hétérogène lors de la cristallisation du matériau. Ils démontrent par exemple qu'un PP-g-MAH cristallise plus rapidement, jusqu'à 4 fois plus vite, qu'un iPP classique [54]. Cette cristallisation plus rapide, mais aussi le plus grand nombre de points de nucléation au sein de la matrice explique l'augmentation du taux de cristallinité des matériaux observée par Y. Guldogan *et al.,* [53]. Les auteurs avancent également l'idée que l'ajout de polarité aux chaînes d'iPP par les groupements MAH implique une meilleure compatibilité entre les chaînes, et ainsi faciliterait leur rapprochement lors de la cristallisation.

Bien qu'impactant négativement l'allongement à la rupture de l'iPP, par la diminution de la masse molaire du matériau, l'ajout de MAH au sein d'une matrice permet aussi d'améliorer certaines propriétés mécaniques. En effet l'augmentation du nombre de points de germination des matériaux implique une diminution de la taille des sphérolites. Comme montré par Harper *et al.,* [55], certains changements surviennent, tels qu'une augmentation du module d'Young pour de faibles concentrations en MAH révélée par des analyses mécanique dynamique en température (DMA). L'ajout de 5 %m de PP-g-MAH donne ainsi une augmentation du module de près de 30%. L'effet est inversé pour les concentrations supérieures à 5 %m.

Les chaînes macromoléculaires greffées MAH présentent alors une meilleure compatibilité avec les surfaces oxydées. Le plus souvent, les groupements MAH servent de précurseurs à la formation de fonction acide maléique par l'ouverture de leurs cycles en présence d'eau (cf figure I.8). Les acides maléiques, des groupements polaires, présentent une grande réactivité avec les surfaces polaires, comme un oxyde métallique ou une nano-charge fonctionnalisée. Dans le cas des surfaces métalliques, les différents auteurs de la littérature indiquent que les acides forment avec les oxydes des liaisons de type carboxylate, mais aussi des liaisons de type ester [36, 38, 39, 56-58].

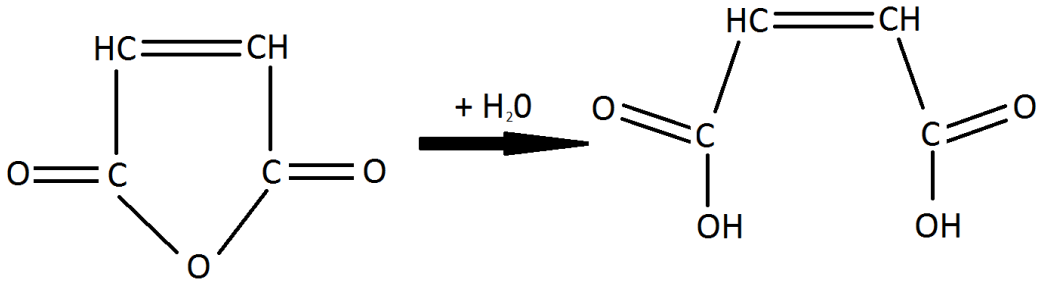


Figure I.8 : Ouverture du cycle MAH pour la formation de l'acide maléique.

1.1.1.3 La réticulation du polypropylène

Au cours des dernières années, de nombreuses recherches ont été réalisées autour de la réticulation des matériaux polyoléfines, avec plus ou moins de succès. Dans la majorité des cas, ces recherches ont été menées sur le polyéthylène (PE). Le PE réticulé, du fait de ses propriétés, peut être employé dans de nombreux secteurs industriels, comme l'isolement de câble électrique, la réalisation d'élément de plomberie [59-61], voire même dans les domaines du médical [62]. L'une des premières méthodes de réticulation a été proposé par Kumar Sen *et al.,* dès 1992, par l'emploi de silane greffé par attaque de peroxyde sur la chaîne macromoléculaire. Les groupements silanes peuvent ensuite, en présence d'eau, former un réseau de réticulation [55, 59]. D'autres méthodes courantes existent, par l'emploi de peroxyde seul [63], ou par bombardement d'électron [64, 65].

Le polypropylène a quant à lui été considéré comme non réticulable pendant de nombreuses années car beaucoup plus instable que le PE lors des divers traitements précités [66]. L'iPP par exemple, quand il est exposé à un faisceau d'électrons ou à une attaque par un peroxyde, va présenter une dégradation de sa chaîne macromoléculaire, ou β-scission, plutôt qu'une réticulation et la formation d'un réseau 3D. Ces dernières années, plusieurs méthodes de réticulation ont néanmoins été mises au point [67, 68]. Par exemple, Kubo *et al.,* ont été les premiers en 1997 à proposer une méthode de réticulation de l'iPP [66] par l'utilisation d'un hydrocarbure comme donneur d'hydrogène afin de stabiliser la matrice et limiter la scission de chaîne, tout en employant des groupements acrylates comme agent réticulant. D'autres méthodes apparaissent dans la littérature telles que l'emploi d'un monomère polyfonctionnel en tant qu'agent réticulant comme le trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) [69]. Bouhelal *et al.,* dans leurs différents travaux entre 2007 et 2010, ont réalisé la réticulation réversible de l'iPP par l'emploi de peroxyde de dicumyl comme initiateur de la réticulation ainsi que d'un mélange peroxyde/soufre/accélérateur [66, 70-72]. Le mélange est par la suite extrudé pour former la matrice réticulée, avec une importante augmentation de l'allongement à la rupture.

Bien que l'intérêt principal de la réticulation des polyoléfines soit la modification de leur propriétés mécaniques, l'impact sur la microstructure des matériaux est lui aussi particulièrement étudié. Dans le cas d'une réticulation opérée à l'état fondu, le résultat le plus courant est la diminution du taux de cristallinité et de l'épaisseur des lamelles cristallines. Cette diminution s'explique par la diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires, ainsi que de l'encombrement créé par le réseau 3D [66, 69, 71, 73, 74]. Il est aussi possible de voir une telle évolution dans le cas des matrices réticulées par irradiation, en fonction du traitement que celui-ci soit appliqué à l'état solide ou à l'état fondu [64, 74-76]. A l'état solide le changement est plus faible, car la réaction affecte principalement la phase amorphe des matériaux, alors qu'à l'état fondu, la formation du réseau 3D va impacter la cristallisation de la matrice, et donc présenter un effet plus important. Une autre conséquence courante de la réticulation est le changement des températures de relaxation de la matrice, notamment celle associée à la transition vitreuse. Par exemple, Bouhelal *et al.,* (2009) [71] observent une augmentation de la température de transition vitreuse de leurs matrices suite à leur réaction de réticulation.

Dans ce travail de thèse, la réaction de réticulation proposée se base sur l'emploi de molécules de polyéther polyaminé afin de réaliser la réticulation d'une matrice de PP-g-MAH. Le mécanisme réactionnel mis en jeu (figure I.9) est décrit, dans les travaux de Cui *et al.,* (2007) [75] portant sur la fonctionnalisation d'un PP-g-MAH en PP-g-NH_2, ou dans les travaux de Colbeaux *et al.,* (2005) [73] décrivant la compatibilisation d'une matrice PP/PE.

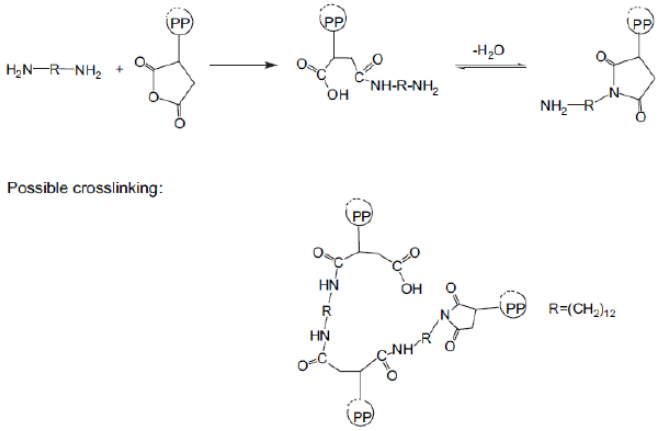


Figure I.9: Réaction de réticulation du PP-g-MAH par les molécules de polyéther-diamine proposé par Cui et al., [75].

Cui *et al.,* (2007) réalisent la fonctionnalisation d'un copolymère PP/PP-g-MAH (à 1 %m de MAH) par l'ajout de 1,12-diaminododecane, une diamine linéaire, dans un mélangeur interne afin d'obtenir une matrice PP-g-NH_2. Leur procédé se base sur la réaction possible entre un MAH et une amine [76, 77]. La réaction se divise alors en plusieurs étapes. Dans un premier temps, le cycle formé par le MAH greffé est ouvert pour former deux acides carboxyliques couplés. L'un des acides réagit alors avec une amine primaire de la molécule de diamine pour former un groupement amide. Cette étape est réalisable à température ambiante. Dans un deuxième temps le deuxième acide carboxylique réagit afin de fermer le cycle, formant un groupement imide. Cette étape est activée thermiquement et peut être réalisée à des températures supérieures à la température de fusion du PP-g-MAH, permettant une réaction complète à l'état fondu [73, 75, 78].

Comme indiqué dans la figure I.9, il est possible d'employer cette réaction pour greffer à la chaîne de PP-g-MAH une molécule de diamine, et même de réaliser une réticulation quand les deux groupements amines d'une même molécule réagissent avec les MAH de deux chaînes différentes. Cui *et al.,* (2007) dans leurs travaux ont ainsi fait varier le ratio NH_2:MAH de 1:1 à 4:1. L'évolution du couple nécessaire pour maintenir la vitesse de mélange constante (50 rpm) est présentée sur la figure I.10.

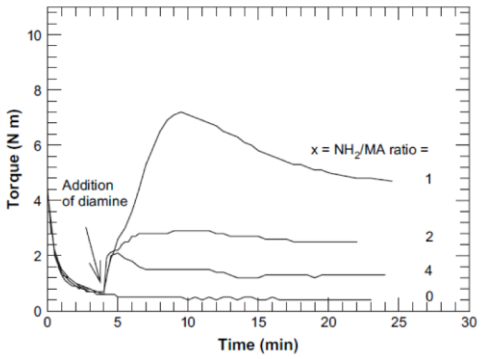


Figure I.10 : Evolution du couple appliqué lors de l'ajout de la diamine pour différents ratios NH_2:MAH, extrait de Cui et al., [75].

Une importante augmentation de la force appliquée, et donc de la viscosité du matériau, est observée au ratio 1:1, et de manière moins importante aux ratios supérieurs. Les auteurs recherchant l'optimisation du greffage de diamine afin d'obtenir un PP-g-NH_2, leurs études se sont concentrées sur les ratios supérieurs au 1:1. Malgré cela, leurs résultats indiquent qu'il est cohérent de penser que ce ratio est le plus indiqué dans un objectif de réticulation. Les auteurs supposent qu'il est possible de faire réagir deux groupements amines à un unique MAH, permettant une structure 3D plus complexe qu'un simple lien chaîne à chaîne. Cette possibilité devra être étudiée. Ces résultats se retrouvent aussi dans les travaux de Colbeaux *et al.,* (2005) [73] sur l'utilisation de molécules de diamine comme agent comptabilisant pour l'élaboration de copolymère à base de PE-g-MAH. Un résultat important de leurs travaux est la comparaison de plusieurs formes de diamine employées pour cette réaction. En effet les auteurs ont employé une molécule de 1,12-Diaminododecane, une diamine linéaire, et une molécule de (4,4'-methylene)bis(2,6-diethylaniline)(MDEA), une diamine aromatique. Leurs résultats mettent en évidence une meilleure réactivité des diamines linéaires comparée à celles des diamines aromatiques.

Cette réaction est souvent employée dans la littérature pour différentes applications. Nous l'avons vu par exemple en cas de large excès en NH_2 pour apporter de nouvelles fonctionnalités [75, 78], ou comme agent comptabilisant dans les travaux de Colbeaux *et al.,* [73] ou de F.P. Tseng *et al.,* sur les mélanges PP/PA 6 [78], ou simplement pour créer un allongement de chaînes [79-82]. L'ajout de nouvelles fonctionnalités et la création de liaisons covalentes entre la charge et la matrice permet notamment d'améliorer la dispersion d'une nano-charge [83, 84].

La grande variété d'application et les possibilités de réticulation rendent cette réaction particulièrement intéressante pour l'élaboration de nanocomposites. Malgré cela, elle est essentiellement employée dans la littérature avec un large excès d'amine afin d'optimiser le greffage simple de groupe NH_2 au détriment de la réticulation. On note malgré tout dans les travaux de Lu *et al.,* un impact important de la réaction sur les propriétés mécaniques des matrices, avec notamment une augmentation de l'allongement à la rupture des matrices en traction uniaxiale. Par exemple, pour un iPP-g-MAH à 0,55 %m de MAH, fonctionnalisé par de courtes molécules de diamines en ratio NH_2:MAH de 3:1, les auteurs observent une déformation à la rupture 5 fois supérieure à la matrice vierge, et une résistance à la rupture doublée. De la même manière, Colbeaux *et al.,* (2005) observent une diminution du taux de cristallinité et de la température de fusion de leurs matrices, résultats similaires à la plupart des autres méthodes de réticulation de l'iPP.

1.1.2 Mécanismes de déformation des polymères

Cette partie a pour objectif d'introduire les principales notions permettant de comprendre la déformation des polymères semi-cristallins, en présentant les mécanismes de déformation propres aux différentes phases composant les matériaux ainsi que leurs interactions. Il est à noter que les micro-mécanismes de déformation dépendent fortement de la température et de la vitesse de sollicitation, une déformation rapide pouvant impliquer un échauffement local du matériau. En dessous de la température de transition vitreuse d'un matériau semi-cristallin, le matériau est à l'état vitreux, la phase amorphe va principalement se déformer par la formation de bandes de cisaillement et par le cisaillement des lamelles cristallines [85-89]. Au-dessus de la T_g la phase amorphe est à l'état mobile, ainsi le glissement des lamelles cristallines est facilité [90-92]. Nos analyses mécaniques étant réalisées à température ambiante (soit au-dessus de la Tg de tous les matériaux élaborés, cf chapitre 2 partie 2.2 à 2.4 et chapitre 3 partie 3.3), seuls les mécanismes de déformation de l'état caoutchoutique sont détaillés.

1.1.2.1 Déformation de la phase amorphe

La phase amorphe d'un polymère semi-cristallin peut exister sous deux formes selon le taux de cristallinité du matériau. Dans le cas d'un matériau avec un taux de cristallinité élevé, la phase amorphe est confinée entre les lamelles cristallines et est appelée phase amorphe interlamellaire. Dans le cas d'un faible taux de cristallinité, la phase amorphe est dite indépendante. Les polypropylènes utilisés dans cette thèse, avec des taux de cristallinité entre 50 et 60 % du fait du faible encombrement stérique des chaînes et de leur grande mobilité, sont à considérer comme faisant partie de la première catégorie.

La phase amorphe interlamellaire présente à la fois des chaînes macromoléculaires enchevêtrées organisées sous la forme de pelote statistique, mais aussi des macromolécules liées aux cristallites appelées molécules de lien. Cette phase est d'une grande importance dans les mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins car elle permet la transmission de la contrainte entre lamelles cristallines. On note aussi la possibilité, en fonction du procédé de mise en forme du matériau, d'une anisotropie de cette phase, les chaînes macromoléculaires présentent alors une orientation préférentielle. Cette orientation de la phase amorphe augmente les propriétés mécaniques du matériau dans la direction de l'orientation [93, 94].

Les deux modes de déformation de la phase amorphe interlammellaire sont illustrés sur la figure I.11 et peuvent se résumer ainsi :

- Le glissement des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres sous l'effet de la contrainte créée par le cisaillement parallèle de deux lamelles cristallines [95, 96]. Ce mécanisme est facilité aux températures au-dessus de la température de transition vitreuse, donc à l'état caoutchoutique [97].
- Le deuxième mode est la séparation et/ou le rapprochement interlamellaire, suivant le type de déformation appliquée [98]. Ce mécanisme de déformation se traduit par une variation de la longue période [95, 96, 98, 99]. Une autre conséquence de cette déformation, dans le cas d'une séparation des lamelles, est la diminution de la densité de la phase amorphe, ainsi que la création de microcavités [87, 99, 100-102]. Addiego *et al.,* montre par exemple dans le cas du PE une diminution de la distance moyenne des chaînes de la phase amorphe due à l'orientation au cours de la déformation [103, 104].

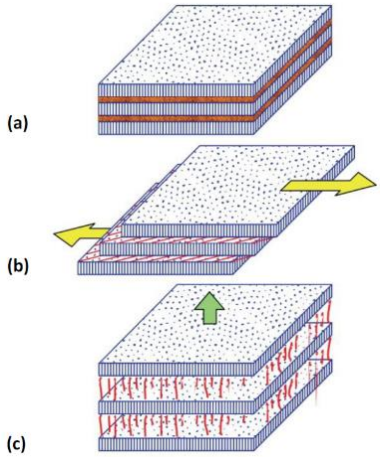


Figure I.11: Mécanismes de déformation de la phase amorphe interlamellaire : a) état initial, b) glissement interlamellaire et c) séparation interlamellaire [105].

Le mode de déformation par glissement interlamellaire est prédominant aux petites déformations et implique une variation de l'orientation des lamelles cristallines. La phase amorphe liée est

particulièrement importante dans la déformation des matériaux semi-cristallins [106]. Bowden et Young (1974) ont par exemple montré que l'extension des chaînes macromoléculaires liées aux lamelles cristallines génère une force de rappel élastique d'autant plus importante que les liaisons sont nombreuses et de grande taille. Il est intéressant de noter que du fait du greffage du MAH sur la chaîne de PP, nous avons vu qu'une réaction de rupture de chaîne implique une diminution importante de leur longueur, ce qui va impacter le nombre de liens possibles et donc les propriétés mécaniques des matériaux.

1.1.2.2 Déformation de la phase cristalline

Lors de la déformation d'un polymère semi-cristallin, la contrainte est transmise aux lamelles cristallines par l'intermédiaire de la phase amorphe et en particulier par les molécules de lien. La déformation de la phase cristalline n'apparait donc que lorsqu'un maximum de déformation est atteint par la phase amorphe interlamellaire, donc une orientation maximale dans la direction de sollicitation. La phase cristalline se déforme suivant plusieurs modes de déformation cristallographiques, pouvant être des glissements, et du maclage [98, 107-109].

Les processus de déformation cristallographiques sont prédominants lors des faibles déformations plastiques. La transition élastique/plastique est en partie due à la déformation des lamelles cristallines [110-114]. La déformation plastique macroscopique n'est donc pas uniquement liée à l'orientation et à la rupture de chaîne au sein de la phase amorphe. Le mécanisme le plus important est le glissement des plans cristallographiques [115]. Contrairement aux cristaux métalliques, seuls les plans (hk0) contenant l'axe des chaînes macromoléculaires peuvent glisser. Cette limitation est due aux liaisons covalentes le long des chaînes [116-119], alors que les plans de glissement activent les liaisons de van der Waals qui lient les chaînes macromoléculaires [109]. Les glissements des plans de type (hk0) sont rendus possibles car répondant au critère de plasticité de Tresca : le glissement se produit lorsque la contrainte de cisaillement résolue τ dans le plan de cisaillement arrive à une valeur limite τ_c. la contrainte de cisaillement résolue se calcule par :

$$\tau = \sigma \cos\phi \cos\lambda$$

Avec σ la contrainte en traction, ϕ l'angle entre la direction de traction et à la normale au plan de glissement, et λ l'angle entre la direction de traction et la direction de glissement. La figure I.12 illustre la construction de cette contrainte.

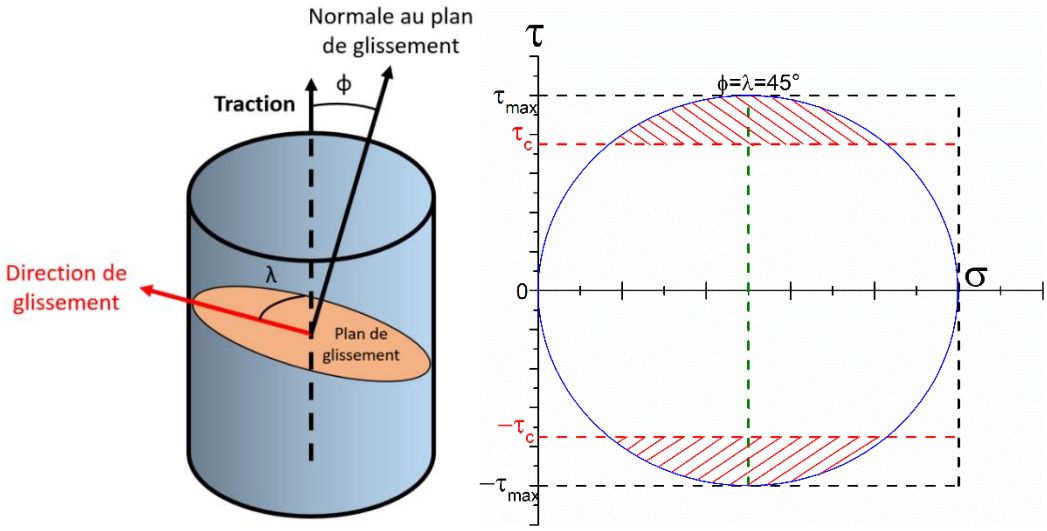


Figure I.12: Construction de la contrainte de cisaillement résolue à un plan de glissement en traction uniaxiale et cercle de Mohr associé, les zones en rouge correspondent aux configurations permettant le glissement lamellaire.

On remarque que cette contrainte est maximale quand les angles ϕ et λ sont de 45° et nulle quand l'un des deux angles est nul. Cette dernière situation correspond à une orientation des chaînes macromoléculaires parallèle et perpendiculaire à la direction de traction. Seules les lamelles présentant un angle strictement entre 0 et 90° avec la direction de traction peuvent donc se déformer. Plusieurs modes de glissement sont identifiés pour les polymères semi-cristallins [120].

Lors d'un glissement lamellaire on note une augmentation de ϕ, la normale des lamelles n'est alors plus orientée dans la direction de traction, pour des valeurs $\phi + \lambda$ constantes. Cette déformation correspond au glissement des deux surfaces des lamelles l'une par rapport à l'autre [121]. Lors de la déformation d'une lamelle cristalline par glissement de chaînes, deux directions de glissement sont possibles. Si on considère que la direction des chaînes macromoléculaires est la direction [001], les plans de glissement sont les plans possédants des indices de Miller de forme (hk0), avec des directions de glissement pouvant se réaliser dans deux directions, soit parallèle à l'axe des chaînes appelé « chain slip », soit perpendiculairement aux chaînes, appelé « transverse slip », comme observé en figure I.13 Les glissements du type « chain slip » constituent le principal mécanisme de déformation des cristaux des polymères semi-cristallins, car ils emploient les systèmes de glissement de type {hkl}<001>, qui demande une scission critique plus faible que les glissements de type {hkl}<uv0>.

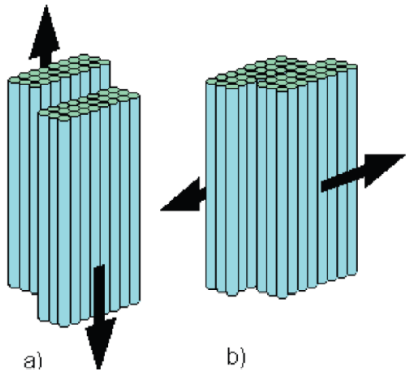


Figure I.13: Glissement suivant une direction a) parallèle aux chaînes et b) perpendiculaire aux chaînes [103, 118].

Dans le cas du polypropylène les systèmes de glissement de type « chain slip » sont (100) [001], (010) [001], (110) [001] et ($\bar{1}$10) [001], alors que les systèmes du type « transverse slip » sont (100) [010], (010) [100], (110) [110] et ($\bar{1}$10) [110], comme illustré en figure I.14 [109, 122-125].

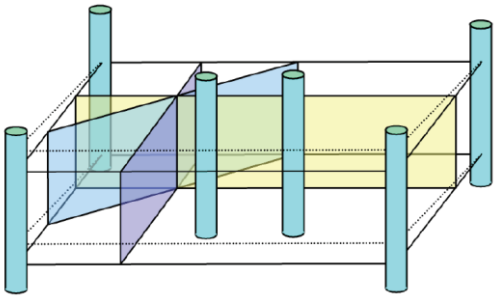


Figure I.14: Système de glissement d'une maille monoclinique du polypropylène α [122].

1.1.2.3 Interaction de la déformation des phases amorphe et cristalline, et fragmentation de la structure cristalline

Lors de la déformation en traction d'un polymère semi-cristallin, la structure semi-cristalline va être soumise à des déformations en traction, cisaillement ou compression suivant l'orientation des lamelles cristalline [100, 116, 123-125]. Lors des premières étapes de déformation le mécanisme prédominant

est la séparation et le glissement interlamellaire. Une fois l'étirement maximal des chaînes de la phase amorphe atteint, le mécanisme de cisaillement de l'empilement des lamelles cristallines et de la phase amorphe a lieu. On note alors une augmentation de la longue période des matériaux. La contrainte est ensuite transmise aux lamelles cristallines, activant les phénomènes de glissement des chaînes macromoléculaires de la phase cristalline.

Lors de cette étape les lamelles cristallines tendent à s'orienter dans la direction de sollicitation mécanique. Lorsqu'une grande déformation est atteinte le cisaillement appliqué aux lamelles implique une fragmentation de la structure cristalline, comme indiqué en figure I.15 dans le modèle de Schultz [124]. Les segments formés se déplient, formant une structure fibrillaire, comportant des fragments de lamelles cristallines reliées par une phase amorphe orientée selon l'axe de sollicitation. Les lamelles cristallines s'orientent alors pour se rapprocher de la configuration où les angles ϕ et λ sont de 45° et atteignent une contrainte de cisaillement résolue maximale. Ce mécanisme est amplifié par un effet de compression latérale des cristallites [125].

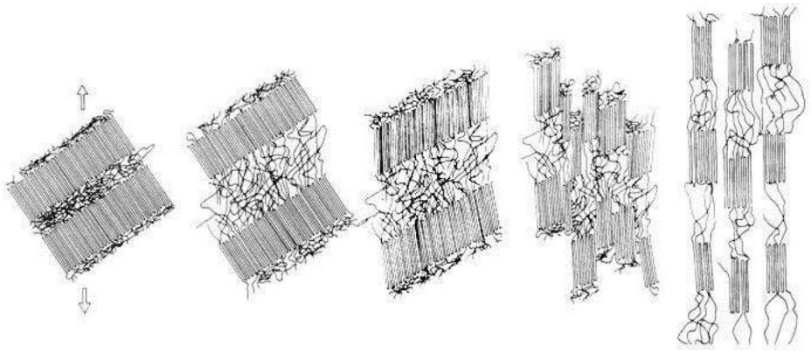


Figure I.15: Déformation d'un polymère semi-cristallin et formation d'une structure fibrillaire suivant le modèle de Schultz [124].

Lorsqu'une structure cristalline est orientée d'une manière ne permettant pas le glissement cristallographique, le modèle de Schultz ne peut être appliqué. Cette configuration correspond aux situations ou l'un des angles ϕ et λ est nul. Dans cette situation, Nitta et Takayanagi en 1999 et 2000 ont proposé un modèle de la fragmentation des lamelles cristallines. Le modèle est résumé en figure I.16. Dans un premier temps (étape a) la phase amorphe interlamellaire étirée, les molécules liant les lamelles cristallines transmettent les contraintes aux lamelles cristallines, impliquant une force de flexion sur les lamelles (étapes b). Quand une force de flexion trop grande est appliquée sur une lamelle, une fissure apparaît et amène à la formation de blocs cristallins (étape c) [126, 127].

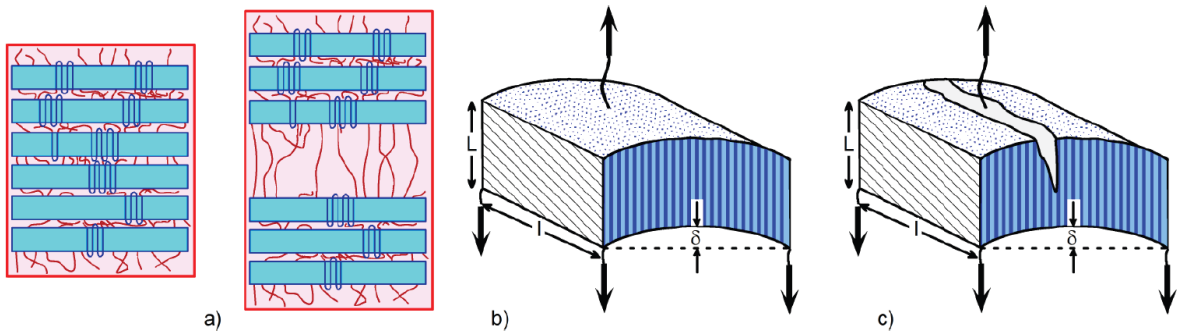


Figure I.16: Déformation et rupture de la structure semi-cristalline suivant le modèle de Nitta et Takayanagi (2000) [126, 127] avec en a) séparation interlamellaire, b) flexion des lamelles et c) rupture des lamelles.

1.1.2.4 Endommagement volumique et cavitation

La variation du volume d'un matériau lors d'une déformation mécanique est associée à une notion d'endommagement microstructurale. Castagnet (1998) définit l'endommagement comme la création de surface de décohésion au sein du matériau. Nous avons vu jusqu'à présent les différents mécanismes de déformation, d'orientation et de fragmentation des lamelles cristallines. Nous allons voir ici les mécanismes de formation de microcavités et de craquelures. Les deux phénomènes sont le plus souvent différenciés [100, 128, 129], même si une craquelure est parfois associée à un arrangement particulier de cavités à l'échelle nanométrique entre les fibrilles de matière orientées suivant la sollicitation mécanique. Ce mécanisme est responsable de la plus grande variation de densité du matériau [87, 106, 130-134].

La formation des microcavités est décrite par Friedrich en 1983 par leur ajout au modèle de Schultz [100]. Au cours de la déformation plastique, des vides se forment dans la phase amorphe interlamellaire, permettant un relâchement des contraintes lors de l'adoucissement structural, comme montré en figure I.17. Ce phénomène est bien plus important pour des températures inférieures à la transition vitreuse [87]. La formation de cavité au sein des polymères semi-cristallins a fait l'objet de synthèses bibliographiques complètes [135-137].

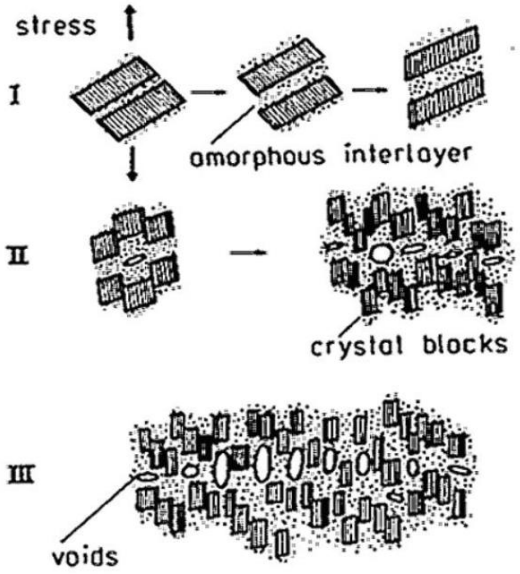


Figure I.17: Phénomène de cavitation de la phase amorphe lors d'un essai de traction [100].

La cavitation se déroule en plusieurs étapes, avec en première étape la germination des cavités au sein des matériaux lors de la déformation, due à la scission de la phase amorphe [106]. Une porosité initiale peut aussi être présente au sein de la microstructure initiale du matériau, conséquence du procédé d'élaboration/mise en forme, ou dans le cas des nanocomposites, de la présence d'agglomérats de charges. Les cavités, suite à leur formation, peuvent adopter différentes formes évoluant suivant la déformation locale. Il est intéressant de noter qu'un lien important existe entre forme des cavités et comportement mécanique macroscopique, mais surtout intrinsèque, des matériaux [138]. Cette évolution de la forme des cavités est la phase de croissance qui suit la germination. Cette évolution est observée pour de nombreux matériaux polymères [137, 139-141]. La cavitation est associée aux phénomènes macroscopiques de blanchiment et de striction, indicateur visible de la présence de cavités [142-144]. La formation et l'accumulation de cavités amènent à la formation d'une porosité de l'endommagement volumique, puis à des craquelures, ou crazes. L'analyse des crazes est particulièrement difficiles à réaliser car difficilement analysables de manière *in situ*. Les crazes

apparaissent de manière perpendiculaire à la direction de traction du matériau sous forme de deux surfaces de décohésion reliées par de courtes fibrilles de chaînes orientées séparées par des cavités.

La porosité est due à l'hétérogénéité de répartition des enchevêtrements, mais aussi à la présence d'impuretés ou de fluctuations de densité [100, 145, 146]. Les régions de faible densité d'enchevêtrements impliquent une augmentation de la contrainte appliquée aux chaînes macromoléculaires locales, pouvant monter à des valeurs 10 fois supérieures à celle du reste du matériau et même à la contrainte de rupture des liaisons covalentes [88]. D'autres sources de cavitations existent dans la littérature [100, 145, 146].

Suite à la formation de la craquelure par l'apparition des fibrilles, son allongement se produit par un mécanisme de fluage, impliquant une diminution du diamètre des fibrilles mais aussi par un mécanisme d'extraction de matière du polymère, qui va stabiliser leur diamètre [145, 146]. Un processus d'étirement local se produit en bordure de craquelure, permettant la formation de nouvelle fibrille. Le front de la craquelure avance alors au sein de la matrice par une fusion sous contrainte qui induit une instabilité de Rayleigh-Taylor, ou instabilité de ménisque [101, 145-148]. La limite d'une craquelure se produit lorsque les fibrilles commencent à se rompre, soit en milieu de fibrille, surtout aux hautes températures, soit de manière aléatoire le long de la fibrille avec une préférence pour l'une des extrémités, surtout à basse température, comme montré en figure I.18 [142, 145, 149].

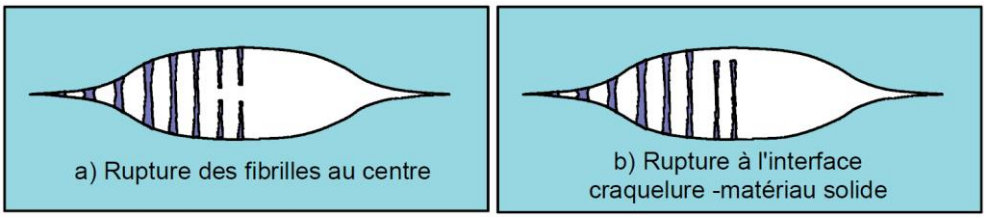


Figure I.18: Rupture des craquelures en a) centre des fibrilles [162] et b) aléatoire/interphase [145].

Dans le cas des matériaux semi-cristallins, Castagnet *et al.,* (2000) ont proposé un modèle de formation de craquelure au sein de la structure semi-cristalline comme montré en figure I.19. La cavitation est un phénomène en compétition avec l'écoulement des chaînes macromoléculaires et donc des phénomènes d'orientation. La cavitation et la formation de microvides permettent alors de relaxer les contraintes. Quand la température est au-dessus de la température de transition vitreuse, la mobilité des chaînes augmente, retardant les processus de cavitation.

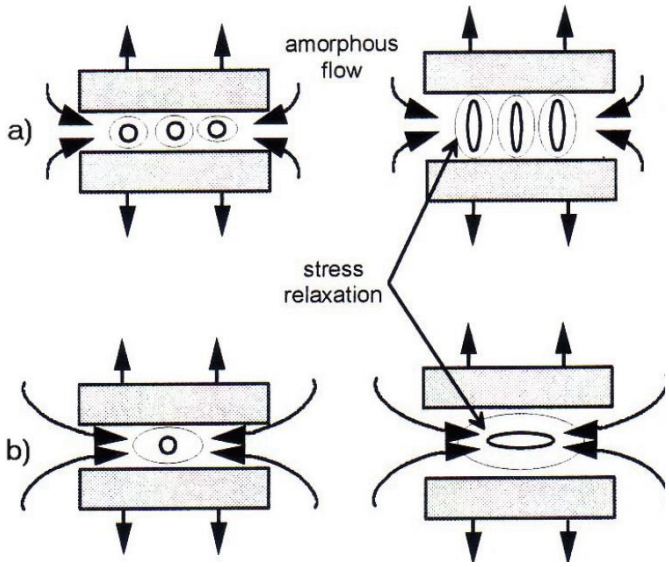


Figure I.19: Formation de cavitation dans la phase amorphe interlamellaire d'une structure semi-cristalline.

Les craquelures qui se forment ne sont pas rectilignes car influencées par la microstructure cristalline. Dans le cas du polypropylène sphérolitique α, les craquelures prennent forme au centre d'un sphérolite et se propage par un trajet interlamellaire, puis de manière perpendiculaire à la direction de traction pour se propager entre sphérolites [25, 128].

1.1.2.5 Analyse in situ et post mortem des micro-mécanismes de déformation du polypropylène

L'analyse des micro-mécanismes de déformation d'un matériau polymère peut être particulièrement compliquée à réaliser. L'une des méthodes classiques est de réaliser la déformation d'un échantillon du matériau jusqu'à un seuil de déformation donné puis d'analyser l'évolution de sa microstructure et de sa morphologie. Ces analyses, dites Post Mortem, permettent une estimation des mécanismes de déformation, mais présentent plusieurs défauts. Le principal vient de la relaxation de la structure du matériau après le retour à contrainte nulle. Afin de mieux comprendre les mécanismes de déformation, le développement de méthodes de caractérisation *in situ* à la déformation est crucial.

La méthode classique est l'utilisation de la diffraction des rayons X en synchrotron, permettant la réalisation de mesure rapide au cours de la déformation. Bien qu'apportant de nombreux résultats, cette méthode est difficile à mettre en place du fait de la rareté des synchrotrons et de leurs accès. Afin de permettre une analyse rapide et moins contraignante des micro-mécanismes de déformation d'autres méthode de caractérisation sont employées comme la spectroscopie Raman.

Comme cela sera décrit dans la partie 1.3.4, la spectroscopie Raman présente une quasi-absence de restriction sur la préparation de l'échantillon et la rapidité d'acquisition. La méthode est donc très adaptée aux mesures *in situ* au cours d'un essai mécanique ou de calorimétrie à balayage [150, 151]. La plupart des travaux réalisés sur l'analyse *in situ* de la déformation des polymères sont basés sur le déplacement des bandes vibrationnelles induites par la mise sous contrainte du matériau [152-154], mais d'autres critères, basés sur l'intensité des bandes, ont été mis au point au sein de l'IJL et sont décrits dans cette partie.

1.1.2.5.1 Caractérisation de l'orientation macromoléculaire des phases de l'iPP

Différents travaux ont été réalisés au sein de l'IJL sur l'analyse Raman du polypropylène et plusieurs critères basés sur les évolutions d'intensité caractérisant l'évolution de la microstructure de l'iPP au cours de sa déformation ont été proposés [155-164]. Les différentes bandes vibrationnelles retenues

pour l'élaboration des critères d'orientation macromoléculaire et de cristallinité sont résumées dans le tableau I.2.

Tableau I.2: attribution des bandes vibrationnelles Raman de l'iPP [155, 156, 163-168].

Position ν (cm^{-1})	Vibration associée
809	ν_s(C-C), r(CH_2)
835	ν_s(C-C)
842	r(CH_2)
973	ν_{as}(C-C), r(CH_3)
998	r(CH_3)

L'analyse des phénomènes d'orientation des chaînes nécessite l'emploi d'un polariseur orienté suivant la direction de la sollicitation mécanique. Le ratio des intensités des bandes à 973 et 998 cm^{-1} est utilisé pour caractériser l'orientation des chaînes au sein des lamelles cristallines. La bande à 973 cm^{-1} est associée à l'élongation symétrique des liaisons C-C des chaînes macromoléculaires du PP cristallin. La bande à 998 cm^{-1} est associée aux groupements méthyles latéraux de la chaîne d'iPP. Le rapport d'intensité (1.1) donne une estimation de l'orientation des chaînes macromoléculaires de la phase cristalline dans la direction de la sollicitation mécanique.

$$F_c = \frac{I_{973}}{I_{998}} \qquad (1.1)$$

Ce critère a été employé dans plusieurs études sur le polypropylène [155-164,169,170] et a été mis en corrélation avec les évolutions du facteur d'orientation d'Hermans par double analyse *in situ* en Synchrotron pour différents polypropylènes, y compris un PP renforcé par des charges minérales [160]. L'orientation des chaînes de la phase amorphe est estimée à partir de l'intensité de la bande vibrationnelle à 835 cm^{-1}. Cette bande associée à l'élongation symétrique des liaisons C-C des chaînes macromoléculaires du PP amorphe est l'une des seules bandes qui ne dépend que de la phase amorphe du PP [158-164, 169,170]. Le facteur d'orientation de la phase amorphe est alors calculé par:

$$F_{am} = \frac{I_{835}}{I_{total}} \qquad (1.2)$$

Avec I_{total} l'intensité intégrée de l'ensemble du spectre Raman du matériau.

1.1.2.5.2 Caractérisation de l'évolution de la cristallinité des échantillons

L'analyse de l'évolution du taux de cristallinité des matériaux polymères semi-cristallins lors de leurs déformations est un élément important de la caractérisation des micro-mécanismes de déformation du matériau, en mettant en évidence des phénomènes de cristallisation sous contrainte, de fragmentation ou de dé-bobinage des lamelles cristallines. Plusieurs index Raman de cristallinité du PP existent dans la littérature, employant généralement les bandes à 809, 835 et 842 cm^{-1} [159-164]. Le critère employé dans cette étude a été développé au sein de l'IJL et emploie les trois bandes vibrationnelles citées plus tôt. Il se calcule sous la forme :

$$R_c = \frac{I_{809}+I_{842}}{I_{835}+I_{809}+I_{842}} \qquad (1.3)$$

Le calcul de cet index est réalisé à partir du spectre non polarisé du matériau lors de sa déformation. Les bandes employées pour le calcul de ce critère n'étant pas des bandes purement cristallines mais pouvant être influencées par la formation de mésophase et des changements de la phase amorphe, il

n'est pas l'équivalent d'un taux de cristallinité. Seules les variations importantes de la valeur de l'indice seront ici source d'information [158-164].

1.1.2.5.3 Estimation de l'endommagement volumique

L'acquisition des spectres Raman lors d'un essai mécanique permet en plus de l'analyse des mécanismes d'orientation macromoléculaire et de modification de la phase cristalline, de mettre en évidence les phénomènes de cavitation au sein de la matrice. Les phénomènes de cavitation et d'orientation étant en compétition lors de la déformation des polymères, la possibilité de remonter à leurs évolutions par une même technique expérimentale est particulièrement intéressante. De plus, l'estimation correcte de l'endommagement volumique des matériaux est particulièrement importante dans l'estimation de leur comportement mécanique vrai intrinsèque [170].

Différents travaux réalisés au sein de l'IJL ont permis de produire une méthode de mesure de l'endommagement volumique des matériaux par spectroscopie Raman *via* l'utilisation du critère suivant [155, 156, 159] :

$$\varepsilon_v = 1 - \frac{I_{total}}{I_{Max}} \qquad (1.4)$$

Avec I_{total} l'intensité intégrée de l'ensemble du spectre Raman du matériau, et I_{MAX} l'intensité intégrée la plus élevée atteinte lors du test. En effet lors des premiers instants d'un essai de traction, une augmentation importante de l'intensité des spectres est observée. Cette évolution s'explique par la diffusion de la lumière au sein de la matrice lors du blanchiment de cette dernière à la striction. L'intensité intégrée atteint alors une valeur maximale pour l'essai mécanique avant de diminuer. Cette diminution s'explique ici par l'augmentation de l'endommagement volumique. L'intensité du spectre Raman d'un polymère est directement proportionnelle à la quantité de matière analysée [155-157, 159, 160]. La cavitation de la matrice va ainsi diminuer la quantité de matériau présent dans le volume analysé et diminuer de manière proportionnelle l'intensité intégrée du spectre. Ce critère est applicable aux déformations supérieures à la déformation correspondant à I_{MAX}, l'endommagement volumique est considéré comme négligeable pour les déformations inférieures.

1.1.3 Généralités sur le Graphite et le Graphène

1.1.3.1 Le carbone et ses structures

Le carbone est l'un des principaux éléments chimiques composant le vivant, à la base de la plupart des molécules organiques comme les protéines, mais aussi de la grande majorité des matériaux polymères. Appartenant à la famille des non-métaux, de numéro atomique Z=6, sa configuration électronique lui donne quatre électrons de valence, lui permettant différents types de liaisons et donc de structures, cristallines ou non, et de propriétés chimiques. Certaines structures, comme le diamant, le graphite ou le charbon, existent dans la nature, d'autres sont produites par l'Homme comme les nanotubes de carbone. Les différentes structures du carbone, du fait de leurs propriétés mécaniques, électriques et chimiques, constituent un vaste et important sujet de recherche. Les structures comme les nanotubes et le graphène sont aujourd'hui particulièrement étudiées.

Les structures naturelles amorphes du carbone sont souvent appelées charbons et regroupent différents matériaux comportant des teneurs en impuretés variables (oxygène, hydrogène et autres). Il est aussi possible de produire des matériaux carbones amorphes par le traitement thermique d'un précurseur dans le but d'en conserver le carbone et d'en augmenter la pureté. Les principaux carbones amorphes rencontrés sont :

- Les cokes et charbons actifs, matériaux microporeux utilisés pour la purification, la catalyse et autres domaines du fait de leurs hautes porosités et produits par traitement thermique de brais, de houille ou de bois.
- Les noirs de carbone, constitués de sphères de carbone allant d'une dizaine à une centaine de nanomètres de diamètre. Les noirs de carbone sont produits par la pyrolyse d'hydrocarbures, et s'utilisent comme additifs dans le caoutchouc ou comme support de catalyse.
  Les fibres de carbone, obtenues par pyrolyse de polyacrylonitrile, de brai ou d'hydrocarbure, sont des filaments de quelques micromètres de diamètre, mésoporeux, et sont souvent employées comme renforts dans un composite à matrice polymère.

Le carbone peut aussi être présent sous différentes formes cristallines de différentes dimensions, en fonction de la nature des liaisons chimiques mises en jeu. Les structures vont du diamant (structure en trois dimensions), au fullerite (0D). Les structures fréquemment rencontrées sont décrites ici :

- Les nanotubes de carbone sont des formes synthétiques formées par l'enroulement d'un ou de plusieurs feuillets de graphène concentriques, à une dimension. Les nanotubes mono-feuillet possèdent des propriétés mécaniques et électriques les rendant particulièrement intéressants.
- Les fullerènes sont des structures à géométrie sphérique (0D) de différentes tailles pouvant être employées pour leurs propriétés chimiques. Les fullerènes s'arrangent suivant une structure géométrique cubique à faces centrées (fullerite).
- Le graphite est la structure de référence du carbone car la plus repandue (2D).
- Le graphène est un plan d'atomes de carbone hybridés sp^2 (2D).

Les deux dernières structures énoncées sont au centre de cette étude et sont détaillées ci-après.

1.1.3.2 Le graphite

Le graphite est la structure du carbone qui possède la structure cristalline la plus commune. Cette structure bidimensionelle est un empilement de plans d'atomes de carbone selon l'axe $\vec{c}$ d'une maille hexagonale. Les plans de carbone sont reliés par des interactions dites de Van der Waals, et sont séparés d'une distance de 335 pm, alors que les atomes d'un même feuillet sont liés par des liaisons covalentes d'une longueur de 142 pm.

Trois variantes différentes de graphite coexistent en fonction de l'arrangement des plans suivant l'axe $\vec{c}$. Dans la forme la plus courante, le graphite hexagonal, deux plans consécutifs séparé d'une distance de 335 pm, présentent un décalage de 142 pm, donnant un empilement dit ABAB. Il s'agit de la forme la plus stable du graphite. Il existe une forme d'empilement où le décalage de 142 pm se produit sur trois feuillets consécutifs, donnant un empilement ABCABC, de structure rhomboédrique. Ces deux configurations sont présentées en figure I.20. La dernière configuration est dite turbostratique, lorsque l'empilement selon l'axe $\vec{c}$ est aléatoire.

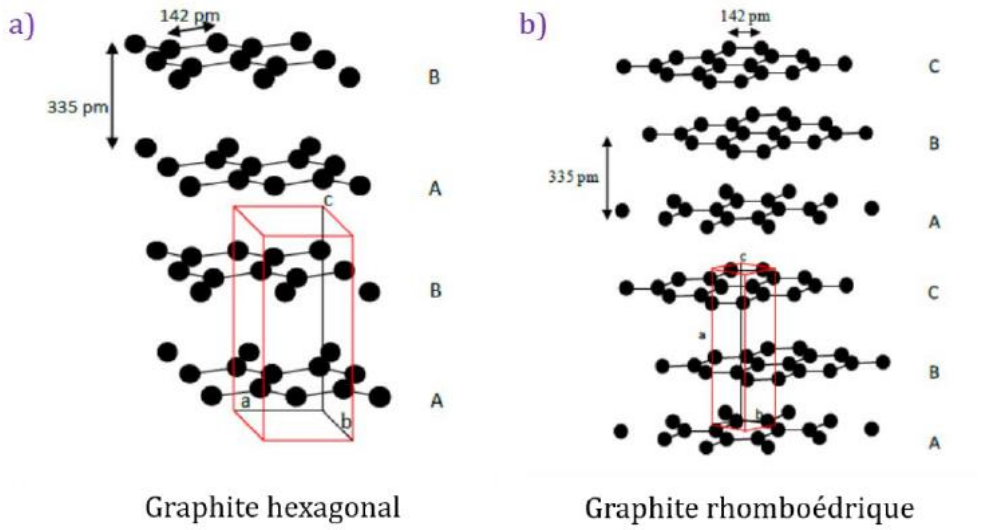


Figure I.20: Représentation des mailles et structure (a)hexagonale et (b) rhomboédrique du graphite [172]

Le graphite se trouve sous forme de paillettes polycristallines à l'état naturel, et peut également être synthétisé par traitement thermique d'un matériau carboné, appelé graphitation (entre 2000-2500°C) [171]. Un matériau graphitisable présente une structure suffisamment ordonnée pour permettre une orientation des unités structurales lors du traitement thermique. Il est par exemple possible de réaliser la graphitation de noirs de carbone. Il est aussi possible de réaliser le craquage d'hydrocarbures à haute température et pression. Le graphite produit, appelé graphite pyrolytique, présente une grande qualité cristalline.

Du fait de sa structure lamellaire, très anisotrope, les propriétés du graphite varient fortement suivant que l'on se trouve suivant l'axe $\vec{a}$ ou $\vec{c}$. Par exemple, le module d'Young est estimé à 36,5 GPa dans la direction parallèle à l'axe $\vec{c}$, et à 1060 GPa dans la direction normale à l'axe $\vec{c}$. De la même manière, les conductivités électriques et thermiques vont de 2.10^4 à 4.10^4 $S.m^{-1}$, et 5.10^2 à 9.10^2 $W.m^{-1}.K^{-1}$ respectivement dans la direction parallèle à l'axe $\vec{c}$, et vont de 10^5 à 3.10^5 $S.m^{-1}$, et 2.10^3 à 4.10^3 $W.m^{-1}.K^{-1}$ respectivement dans la direction normale à l'axe $\vec{c}$ [173,174].

Le graphite a pendant longtemps été employé comme renfort dans l'élaboration de matériaux nanocomposites, mais est peu à peu remplacé par l'un de ses dérivés, le graphène.

1.1.3.3 Le Graphène

1.1.3.3.1 Structure et propriétés du graphène

Le graphène est un plan d'atomes de carbone, hybridés sp^2. Il est l'élément de base du graphite, ainsi que des nano-tubes de carbone et des fullerènes. Un plan de graphène est présenté en figure I.21.

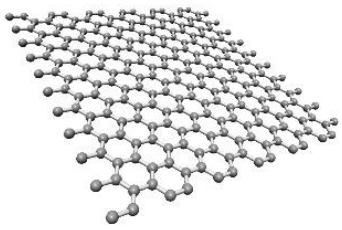


Figure I.21: Représentation d'un Feuillet de graphène [172].

Bien que la structure en 2 dimensions du plan de graphène diminue le nombre d'imperfections possibles, certains défauts de structure existent, comme la présence de défauts de Stone-Wales où

quatre hexagones se transforment en deux pentagones et deux heptagones par rotation des liaisons C-C [175]. D'autres défauts existent, comme des dislocations ou la présence d'atomes de substitution, comme l'oxygène. La présence de défauts impacte fortement les propriétés physiques du graphène, mais permet dans certaines situations une augmentation de sa réactivité chimique [175].

La structure particulière du graphène implique des propriétés calculées et mesurées originales. En 1947, Wallace a étudié la structure électronique du graphène, et notamment sa structure de bande illustrée en figure I.22. Le graphène est considéré comme un semi-conducteur à gap nul [175]. Il est important de noter que la structure électronique du graphène change rapidement avec l'empilement des plans pour revenir aux propriétés du graphite à partir de 10 plans.

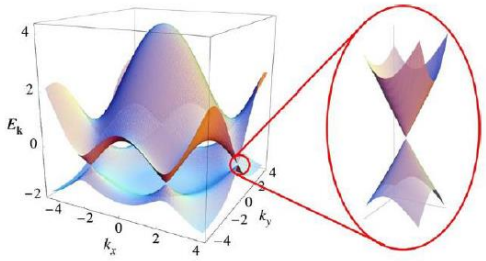


Figure I.22: Représentation de la structure de bande du graphène [176].

Le graphène étant un semi-conducteur à gap nul, la mobilité des porteurs de charges est très élevée, mesurée à 230 000 $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ [177]. Il s'agit de la plus haute valeur mesurée pour un semi-conducteur, mais cette valeur est à nuancer. Effectivement, suivant la composition du substrat utilisée pour le dépôt, ou la présence de défauts au sein de la structure qui par un phénomène de diffusion des électrons amène une diminution des propriétés de transport, les mesures réalisées peuvent grandement varier [177]. On note aussi de très bonnes propriétés de transport thermique, avec une conductivité thermique de 5300 $W.m^{-1}.K^{-1}$, supérieure au 2200 $W.m^{-1}.K^{-1}$ du diamant, valeur la plus élevée des matériaux massifs [178].

De la même manière, le réseau d'atomes en hybridation sp^2 donne au plan de graphène des propriétés mécaniques particulièrement intéressantes. Son module d'Young est par exemple égal à celui du diamant (I TPa), mais le graphène possède aussi un allongement à la rupture de 25%, et une excellente flexibilité. Sa résistance à la rupture est estimée à 48 000 $kN.m.kg^{-1}$, 300 fois supérieures aux aciers [179,180]. De la même manière, le graphène présente d'intéressantes propriétés optiques, avec une transparence de 97,7% dans le visible, qui diminue linéairement avec le nombre de plans empilés.

1.1.3.3.2. Les structures associées au graphène

Comme expliqué plus tôt, l'empilement des plans de graphène impacte fortement les propriétés du matériau final. Comme il sera montré plus tard, la plupart des méthodes d'élaboration de graphène ne permettent pas d'obtenir des plans seuls, mais le plus souvent un empilement de plusieurs plans. Il est donc utile de maintenir une terminologie spécifique [181] :

- *Le graphène bilayer ou trilayer*: Structure composée de deux ou trois plans de graphène de dimension latérale étendue maintenue en suspension libre ou reposant sur un substrat.
- *Few-layers graphene (FLG)*: une structure similaire à la précédente pour un empilement de deux à cinq plans.
- *Multi-layer graphene (MLG) :* définition identique pour les empilements de six à dix plans.

- *Nanofeuillets de graphite :* s'applique pour les matériaux graphitiques dont l'une des dimensions est inférieure à 100 nm.
- *Nanoruban de graphène* : désigne un plan de graphène dont les dimensions latérales sont, au maximum, de 100 et 10 nm.
- *Matériaux carbonés graphéniques* : englobe l'ensemble des matériaux carbonés constitués d'atomes hybridés sp^2, comme les structures définies ci-dessus, ou encore les carbones désordonnés, mais aussi le graphite.

1.1.3.4. Elaboration du graphène

De par ses propriétés mécaniques, électriques, mais aussi ses nombreuses applications possibles, de nombreuses méthodes d'élaboration ont été mises au point, donnant une large gamme de type de graphène. Les critères permettant de juger de la qualité du graphène obtenue sont la perfection structurale, la pureté chimique, le type d'échantillon obtenu (sur substrat ou en dispersion), et le coût de revient / industrialisation de la méthode. Ces dernières se divisent en deux principales catégories : les techniques de croissance supportée, coûteuses mais produisant des matériaux de bonne qualité [182], et les méthodes d'exfoliation, partant d'un graphite et séparant les plans en rompant la cohésion du cristal suivant l'axe $\vec{c}$.

1.1.3.4.1 Croissance supportée

La méthode de croissance supportée permet la croissance de plans de graphène sur un substrat. Deux types de substrats sont majoritaires, les métaux de transition, et le carbure de silicium. Dans le cas des surfaces métalliques, suivant la solubilité du carbone dans le métal du substrat, la croissance peut se réaliser par ségrégation ou par dépôt chimique en phase vapeur.

Dans le cas de la croissance par ségrégation, le support métallique est d'abord dopé en carbone, par exposition à des gaz carbonés ou par carbone solide [183-185], avant d'être chauffé à haute température, entre 800 et 900°C, puis refroidi. La solubilité du carbone dans le métal diminuant avec sa température, une précipitation du carbone en surface du métal est obtenue, impliquant la formation d'un ou plusieurs plans de graphène. La précipitation demande un substrat avec une solubilité du carbone suffisante (de l'ordre de quelque % atomique), comme le cobalt ou le palladium [183-185]. Cette méthode permet d'obtenir un graphène de très grande qualité, mais demande un très grand contrôle des températures appliquées [186].

Sur les métaux présentant une faible solubilité du carbone, la méthode employée est la CVD (Chemical Vapor Deposition). La méthode se base sur le dépôt de films minces à partir de la décomposition de précurseurs gazeux sur un métal chauffé, le plus souvent du cuivre du fait de son faible cout [187-190]. Le précurseur gazeux est absorbé par la surface du métal, et se décompose, le carbone produit se diffuse en surface du métal pour former les plans de graphène. La croissance des plans à partir de plusieurs points de la surface amène à la formation de joints de grain dans le feuillet de graphène, diminuant ses propriétés thermoélectriques [188]. La croissance sur carbure de silicium consiste à chauffer à hautes températures un cristal de carbure de silicium soit sous ultravide [191-193] ou sous atmosphère inerte [173, 194]. La chauffe, entre 1000 et 1500°C, implique la sublimation du silicium en surface du cristal, le carbone restant se réarrangeant sous forme de plan de graphène. Le graphène obtenu est de très haute qualité, avec des mobilités de porteur de charge pouvant atteindre 29 000 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.

1.1.3.4.2 L'exfoliation du graphite

L'exfoliation du graphène à partir du graphite, de par les stocks importants de graphite naturel et de synthèse, est particulièrement intéressante d'un point de vue industriel. De nombreuses méthodes ont été développées, donnant des qualités de graphène variées.

1.1.3.4.2.1 Les méthodes d'exfoliation sèche

Les méthodes sèches regroupent les exfoliations réalisées sous air ou sous atmosphère neutre. La méthode la plus connue est l'exfoliation mécanique de Novoselov et Geim [195]. La méthode consiste à appliquer un ruban adhésif sur du graphite, et de le décoller en isolant un échantillon de plusieurs plans de graphène, puis de répéter l'étape précédente jusqu'à obtenir un plan de graphène isolé par la suite transféré sur un substrat de SiO_2/S_i pour analyse. Bien que donnant la meilleure qualité de graphène, cette méthode est inadaptée à la production industrielle [196].

D'autres méthodes ont été mises au point en voie sèche, donnant des graphènes de bonne qualité, cherchant à dépasser les problèmes de production à grande échelle, comme l'ablation laser ou l'exfoliation anodique [197, 198].

1.1.3.4.2.2 L'exfoliation en phase liquide

Il est possible de réaliser l'exfoliation du graphite dispersée dans un solvant par l'emploi d'ultrasons. Les forces hydrodynamiques appliquées par les ultrasons créent un phénomène dit de cavitation, donc la formation de bulles qui vont rompre les liaisons de Van der Waals entre les feuillets de graphène. L'une des principales difficultés réside dans le choix du solvant employé, sa caractéristique principale étant sa tension de surface. Un solvant avec une tension de surface adaptée va ainsi minimiser la tension interfaciale entre les feuillets de graphène séparés, et empêcher leur ré-agrégation. La valeur de tension de surface idéale est estimée dans la littérature entre 40 et 50 $mJ.m^{-2}$.

La méthode classique consiste à disperser la charge de graphite dans un solvant, puis à réaliser une étape de centrifugation pour isoler et éliminer les charges les plus épaisses. La suspension obtenue est ensuite traitée aux ultrasons pour obtenir une dispersion de particules d'une épaisseur entre 1 et 5 plans de graphènes, et un rendement final de 1% de monofeuillet, pouvant monter à 4% dans le cas de traitement long (supérieur à 300 h). De nombreux solvants ont été employés, comme le N-méthylpyrrolidone ou le diméthylformamide, qui présente des problèmes de toxicité, mais aussi l'isopropanol et le chloroforme [199, 200]. L'eau ne présentant pas une tension de surface adaptée, l'ajout de surfactant comme le chlorate de sodium est nécessaire pour réaliser une exfoliation en milieux aqueux [201-203]. L'emploi de solvants organiques ou d'eau permet la séparation de mono-feuillets sans introduire de défauts structuraux. D'autres méthodes employant des liquides ioniques existent, amenant à une bonne exfoliation des feuillets, mais impliquent une fonctionnalisation des feuillets, et demandent l'emploi de composés plus chers que les solvants organiques [204, 205].

1.1.3.4.3 Exfoliation des dérivés du Graphite

Comme vu précédemment il est possible de réaliser l'exfoliation du graphène à partir du graphite, mais les différentes opérations demandent soit des temps de réalisation longs, et/ou impliquent une production en très faible quantité. Une solution pour permettre la production en quantité industrielle est de passer par un dérivé du graphite.

1.1.3.4.3.1 Le graphite intercalé

Le graphite intercalé, parfois écrit GIC, est une charge de graphite présentant des atomes ou des molécules entre les feuillets de graphène le constituant. Cette possibilité vient de la structure lamellaire du graphite autorisant l'introduction de ces espèces, appelées insérats, dans les espaces interplanaires. Les insérats les plus fréquents sont des molécules d'acides ou des métaux alcalins [206, 207]. L'introduction des insérats entraine une augmentation de la distance entre les feuillets de graphènes, et diminue l'interaction entre ces derniers. Plusieurs niveaux de GIC sont réalisables, suivant l'élément intercalé, allant du « first stage GIC », enchainement de plan de graphène et de l'agent intercalant, à des paquets de deux à cinq plans séparés, appelés « higher-stage GIC » [206-210]. L'intercalation est une réaction d'oxydoréduction, un transfert de charge entre les plans de graphène

et les éléments d'insérats. Le GIC dispose d'une conductivité électrique élevée, ainsi qu'une structure fortement anisotropique [211]. L'exfoliation des charges de GIC s'effectue en deux étapes. La première consiste en un choc thermique rapide qui permet d'augmenter rapidement la température de la charge sans laisser le temps à l'insérat de se diffuser hors des feuillets. Celui-ci est alors vaporisé au sein du matériau, impliquant une augmentation locale de la pression, et une séparation des plans de graphène suivant l'axe $\vec{c}$ [211-215]. L'utilisation de micro-ondes existe aussi dans la littérature pour réaliser l'exfoliation. La charge obtenue après traitement est appelée graphite exfolié (EG). L'EG présente une très faible densité et une distance élevée entre les feuillets de carbone ainsi qu'une structure en accordéon, comme observée en figure I.23 [214-218].

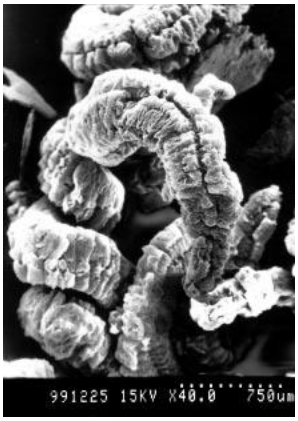


Figure I.23: Micrographie MEB d'une structure en accordéon d'un graphite exfolié [214]

Il est alors possible de réaliser l'exfoliation de l'EG sur un principe similaire à l'exfoliation du graphite en phase liquide. L'augmentation de la distance entre les feuillets de graphène permet de diminuer l'énergie nécessaire à la séparation des plans [219]. Dans le cas d'un GIC intercalé par des métaux alcalins, il est possible de réaliser une exfoliation par dispersion dans un solvant polaire. La séparation des charges est assurée par les interactions électrostatiques entre le solvant polaire et les plans de graphène chargés négativement. Différents solvants sont employés comme la N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) ou le tétrahydrofurane (THF). La principale difficulté de cette méthode est la grande sensibilité des métaux alcalins à l'oxygène, ce qui implique de travailler en atmosphère inerte.

1.1.3.4.3.2 Le graphite oxydé

L'oxyde de graphite est le dérivé le plus courant du graphite, souvent employé dans l'élaboration de nanocomposite. La charge est produite par l'introduction de groupement oxygène polaire en surface des plans de carbone. Cet apport en oxygène implique une augmentation de la distance entre les plans de graphène.

Les graphènes et graphites oxydés sont le plus souvent obtenus par traitement chimique d'une charge de graphite avec l'introduction de groupements oxygénés polaires en surface des feuillets, augmentant la distance entre plans et donc leur exfoliation. De nombreuses méthodes existent dans la littérature donnant différentes qualités d'oxydation et de charge [220-224]. Les méthodes les plus connues sont les méthodes de Staudenmaier, Hofmann, Hummers et Tour. La méthode de Staudenmaier [222] se base sur l'utilisation d'un mélange d'acide nitrique fumant, d'acide sulfurique concentré et de chlorure de potassium ($KClO_3$). La méthode d'Hofmann [223] est légèrement différente, remplaçant l'acide nitrique concentré par de l'acide nitrique fumant. La méthode de Hummers se base sur un mélange d'acide sulfurique concentré, de permanganate de potassium et de nitrate de sodium ($NaNO_3$). Finalement la méthode de Tour [224] est basée sur une méthode de Hummers avec un mélange d'acide sulfurique, d'acide phosphorique et de permanganate de potassium.

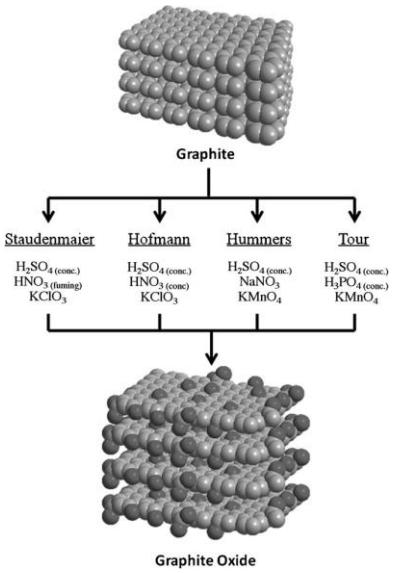


Figure I.24: Les différents chemins de production du graphite oxydé [221]

Plusieurs auteurs ont réalisé la comparaison des GO obtenus par ses différentes méthodes comme résumé en figure I.24 [220, 215]. Ainsi, selon Kiang chua C. *et al*., [220] en 2012, les méthodes de Hummers et Tour, qui emploient le $KMnO_4$ comme agent oxydant, introduisent une plus grande quantité de groupements oxygénés, surtout sous la forme de fonction carbonyles et carboxyles, comparées aux méthodes de Staudenmaier et de Hofmann, basées sur le $KClO_3$. Ling Poh *et al*., [221] la même année, ont montré une différence dans l'espacement des plans des charges de GO obtenues par les méthodes de Staudenmaier, de Hofmann et de Hummers. Selon leurs travaux, la méthode présentant la meilleure exfoliation est la méthode de Hummers.

Des nombreuses versions modifiées de cette méthode existent dans la littérature [223-227]. Par exemple, Marcano *et al*., [224] ont utilisé la méthode de Tour en augmentant la concentration de leurs mélanges en $KMnO_4$ et en ajoutant l'acide phosphorique à l'acide sulfurique, ont amélioré l'exfoliation d'un graphite oxyde. Panwar *et al*., [225, 226] proposent dans leurs travaux une version modifiée basée sur un mélange d'acide sulfurique, phosphorique et nitrique et de $KMnO_4$. Encore une fois, une amélioration de l'exfoliation est observée. Le GO obtenu se présente sous la forme d'un solide jaune.

L'exfoliation de l'oxyde de graphite en oxyde de graphène est réalisée par traitement thermique [228]. Le GO est chauffé rapidement au-dessus de 1000°C en atmosphère neutre, permettant la décomposition en CO et CO_2 des fonctions oxygènes, la pression générée par le traitement assure l'exfoliation des plans de graphène. Les feuillets obtenus sont des feuillets de graphène froissés qui peuvent être récupérés après dispersion dans un solvant [228-230]. Une autre méthode est de réaliser la sonication de la charge de GO dans un solvant afin de séparer les plans de graphène oxydé [217, 219, 226]. Du fait de la présence de groupements hydroxyle et époxy en surface et de groupements carboxylique et carbonyle sur les bords des plans de carbone, les charges de GO présentent une dispersion améliorée dans l'eau, permettant de réaliser la sonication en milieu aqueux plutôt qu'un autre solvant [229]. L'un des défauts de cette méthode est la diminution de la largeur des plans de graphène pouvant être observée [228, 229]. Les charges en suspension colloïdale après sonication demandent à être réduites par des agents tels que l'hydrazine afin de retrouver un niveau de conductivité proche du feuillet de graphène pur. Il est aussi possible d'exfolier les charges par agitation mécanique, mais les quantités produites et les temps de traitement sont beaucoup plus importants que ceux des méthodes de sonication [230].

Il est important de noter que le traitement d'oxydation perturbe le réseau sp^2 et diminue les propriétés, notamment électriques. Même si une partie des groupements oxygénés sont éliminés par le traitement thermique, une autre partie, notamment les carbonyles et époxy très stables, ne seront pas éliminés. De plus, la suppression des fonctions amène à la création de lacunes atomiques et de défauts au sein des plans [226, 233]. La restauration des propriétés du graphène passe par une étape de réduction. Les méthodes les plus courantes utilisent l'hydrazine (N_2H_4) ou l'acide ascorbique qui permettent d'éliminer l'oxygène résiduel [234-239]. Le graphène oxydé réduit par traitement thermique est souvent noté TRGO.

1.1.3.4.4 Décharge plasma et interactions plasma-liquide pour l'exfoliation et la fonctionnalisation des nano-charges de graphite

Les décharges plasma à l'interphase des liquides sont aujourd'hui un sujet de recherche particulièrement intéressant que ce soit en recherche fondamentale ou appliquée. Les interactions d'un plasma en surface d'un liquide permettent différentes réactions pouvant être employées dans un grand nombre de domaines, comme les domaines de l'environnement, du médical, mais aussi dans le domaine des matériaux. L'un des premiers travaux sur les interactions plasma/liquide sont les travaux de Cavendish *et al*., en 1785 [240]. Durant les dernières décennies, la recherche sur les décharges plasma s'est principalement orientée autour des décharges en électrolyse, ou sur la décomposition de liquide diélectrique sous haute tension [241, 242]. Les décharges plasmas sont une excellente source d'oxydation, rendant possible la dégradation d'éléments organiques et non organiques dans l'eau [243].

Les applications des décharges plasmas vont du traitement de l'eau [244], à l'analyse chimique [245, 246], la synthèse de nanoparticule [247] ou le traitement de surface [248, 249]. Dans un premier temps nous allons voir les bases de la physique de la décharge plasma, puis nous regarderons la possibilité d'employer ces décharges dans la création et la fonctionnalisation de nano-charges de graphite. Cette partie du chapitre sera moins développée car le procédé employé reste nouveau et peu de résultats ont été obtenus pour le moment.

1.1.3.4.4.1 Plasma, définition

Le plasma, souvent considéré comme le quatrième état possible de la matière se définit comme un gaz partiellement ou totalement ionisé. Il s'agit donc d'un ensemble d'électrons et d'ions, ainsi que de molécules et d'atomes excités. Un atome est ionisé lorsque suffisamment d'énergie lui est apporté pour permettre à l'un de ses électrons de quitter sa couche électronique et de devenir un électron libre.

L'ionisation complète d'un gaz implique la production d'un « plasma chaud », alors qu'une ionisation faible donne la production d'un « plasma froid ». Les plasmas chauds sont dits à l'équilibre thermodynamique, présentent des températures extrêmement élevées, et se retrouvent surtout en fusion nucléaire. Les plasmas froids ne sont pas à l'équilibre thermodynamique. Différentes sources d'énergie sont utilisables en laboratoire pour la production de plasma, celle principalement employée pour les décharges dans les liquides est le claquage électrique.

Ces plasmas sont produits notamment par application d'un champ électrique avec le passage d'un flux d'électrons qui transmettent leurs énergies aux particules plus lourdes par collision. Si le temps et l'énergie apportée ne sont pas suffisants les électrons et les autres particules ne peuvent pas équilibrer leurs températures.

1.1.3.4.4.2 La décharge plasma en surface d'un liquide

Nous invitons le lecteur à voir l'état de l'art de Bruggeman *et al.*, de 2016 sur les interactions plasma liquide pour une vision plus complète du sujet. Dans cette partie ne seront vus que les points les plus importants pour la suite de ce manuscrit [250].

Dans le cas des plasmas produits par décharges électriques, plusieurs formes de décharges permettent la production d'un plasma froid, impliquant la création de différentes formes de plasma. Les paramètres de la décharge font ainsi varier la température, la densité électronique, d'atomes et des molécules excités. De nombreuses formes de plasma existent, allant des décharges par arcs électriques aux décharges micro-ondes.

Comme indiqué en figure I.25, de nombreuses interactions plasma/liquide sont possibles suivant le montage réalisé :

- Décharge directement au sein du liquide.
- Interaction d'un plasma gazeux avec le liquide :
    - Sans contact direct avec le liquide
    - Avec contact, par couplage électrique, le liquide joue le rôle d'électrode
    - Par décharge à l'interphase (décharge de surface)
- Plasma multi phase :
    - Plasma gazeux avec présence d'une phase liquide, aussi appelé aérosol
    - Plasma liquide avec dispersion de bulle de gaz

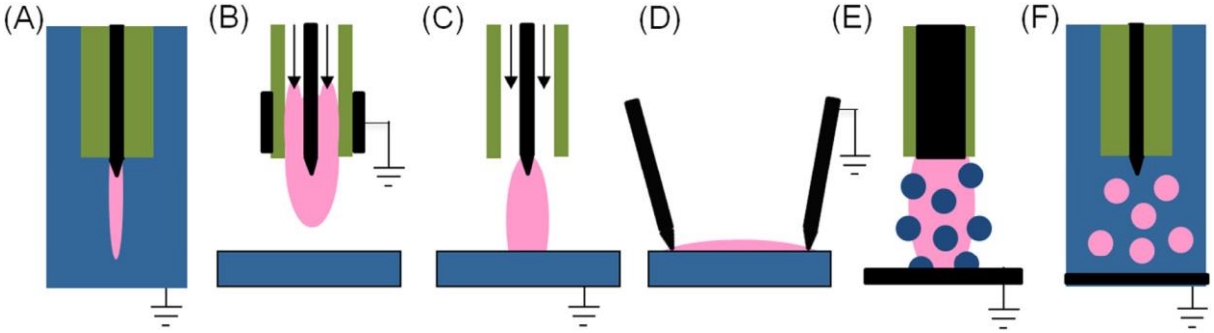


Figure I.25: Les différents type de décharges, par Bruggeman et al., (2016) avec en : a) décharge directe, b), c) et d) décharge d'un plasma gazeux, et e) et f), décharge multi phase. Repris de Bruggeman et al., de 2016 [250]

Bien que certains résultats obtenus par d'autres formes de décharges seront présentés dans la partie suivante sur l'application des plasmas à l'élaboration et fonctionnalisation des nano-charges, nous nous concentrerons surtout sur les décharges par plasma gazeux en contact direct avec le liquide par couplage électrique. Ce type de décharge se fait classiquement à pression atmosphérique et ont fait l'objet de plusieurs synthèses bibliographique [251-255].

Le cas qui nous concerne ici est la réalisation d'un plasma en extrémité d'une électrode métallique, la surface de l'eau constituant la deuxième électrode. Cette configuration est bien présentée dans la littérature [256]. Dans cette configuration, l'écart entre l'électrode et le liquide est de l'ordre du mm, avec application d'une intensité entre 5 et 50 mA et des tensions de l'ordre du kV [257]. Une grande partie de l'énergie de la décharge est dissipée dans le liquide, ce qui conduit à son évaporation, ainsi qu'à sa dégradation. La décharge se présente alors sous forme de couronne (faible puissance) ou d'arcs (haute puissance).

L'interaction du plasma gazeux avec le liquide permet la production et l'introduction dans le liquide de différentes espèces chimiques. Ce phénomène est décrit par différentes théories [258-260]. Par exemple, une réaction possible dans le cas de l'eau est la production de groupement OH par la

dégradation des molécules d'H_20, amenant à la formation de peroxyde d'hydrogène pouvant être employée pour différents traitements chimiques :

$$2 * OH \rightarrow H_2O_2$$

Les espèces produites dans le plasma vont alors par solvatation progressive à l'interphase pénétrer dans le liquide et en modifier sa composition [260, 261].

Un autre effet intéressant de la réalisation d'une décharge en surface des liquides est la déformation de la surface du liquide par l'application du plasma [262-279]. L'application d'un champ électrique à l'interphase plasma/liquide implique la déformation de la surface de ce dernier, voire même dans le cas de décharges pulsées à la formation d'onde acoustique et d'onde de choc au sein du liquide. Ces ondes se rapprochent des ultrasons employés dans de nombreuses méthodes d'exfoliation des nano-charges de graphite comme vu précédemment. Certains auteurs notent par exemple lors d'une décharge en surface d'un liquide une pression locale pouvant atteindre 10^7 Pa [268-279].

1.1.3.4.4.3 Utilisation de la décharge plasma dans l'élaboration et fonctionnalisation des nano-charges

Comme nous avons pu le voir, l'emploi d'un plasma en surface ou dans un liquide implique la production d'un grand nombre d'espèces chimiques possible par la dégradation du milieu. Une des solutions possibles pour la formation de nano-charges par plasma est de réaliser l'érosion d'une électrode métallique par la décharge. Les conditions extrêmes de la décharge (température, pression, espèces chimiques oxydantes…) érodent les électrodes et impliquent la production de différentes formes de nano-charges métalliques, comme observé en figure I.26 et I.27.

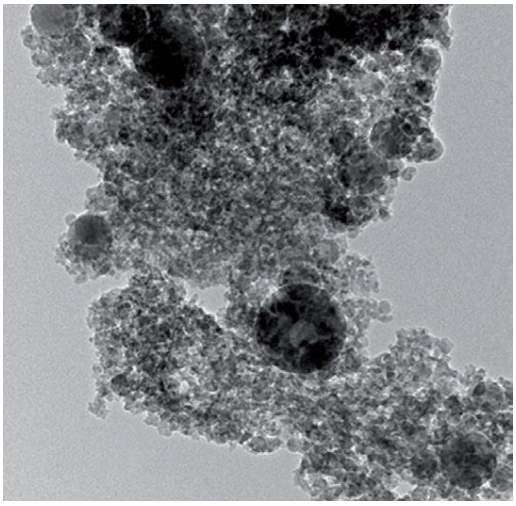


Figure I.26: Nanoparticules d'alumine, produits dans l'eau entre deux électrodes d'aluminium. [272]

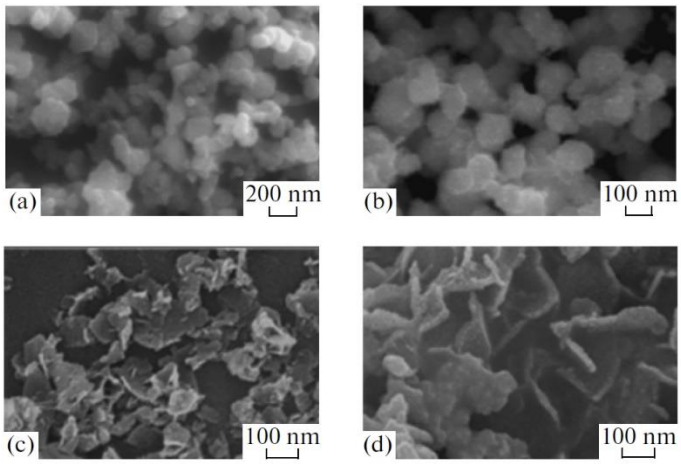


Figure I.27: Nanoparticules de a) Ni, b) FePt, c) CoPt et d) $CoPt_3$ produit par décharge plasma en électrolyse [273].

Hamdan *et al*., montrent ainsi que la décharge dans différents liquides (heptane, azote liquide et dans l'eau), permet la production de nano-charges d'alumine par la dégradation d'une électrode d'aluminium [270-272]. Les auteurs remarquent que le liquide choisi impacte la forme et la taille des particules. De la même manière Tokushigea *et al*., ont montré qu'il est possible de produire une vaste gamme de nanoparticules métalliques suivant le type d'électrode employée et les conditions de réalisation du plasma [273]. Il est aussi possible de produire des nano-charges non métalliques, comme des nanostructures de silicone [274] ou de carbone. Des auteurs ont par exemple montré que la décharge dans un liquide comme de l'heptane forme des nanoparticules de carbone, ce dernier provenant soit de la dégradation du liquide lui-même, soit de l'électrode. Il est possible d'obtenir des nanotubes [275, 276], des nano-charges sous forme de cornets [277], de sphères [278] ou nano-charges de carbone amorphe [279], en fonction des conditions de décharges.

D'autres auteurs travaillant sur l'utilisation du plasma dans le domaine des nano-charges de carbone ont concentré leurs attentions sur l'exfoliation du graphène à partir du graphite. La méthode la plus répandue est similaire aux méthodes d'élaboration des nanoparticules métalliques, et passe par l'érosion d'une électrode de graphite. Lee *et al*., réalise par exemple l'exfoliation de feuillet de graphène à partir de deux électrodes de graphite suivant le montage dessiné en figure I.28 [280].

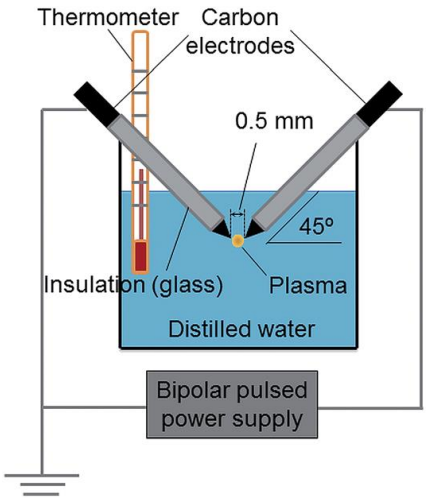


Figure I.28: Montage expérimental pour l'exfoliation du graphène à partir d'électrodes de graphite par Lee et al., 2014 [280].

Dans leurs travaux, deux électrodes de graphite de haute pureté taillées en cônes sont placés à une distance de 3 mm. Les décharges sont alors réalisées dans de l'eau distillée pour des tensions entre 1

à 2 kV et des fréquences de décharge entre 10 et 60 kHz. Les auteurs constatent, suivant les conditions de la décharge, la formation dans l'eau de feuillets de graphène exfoliés provenant des électrodes, ou de nano-oignons de carbone. Les feuillets de graphène provenant de l'exfoliation du graphite des électrodes, alors que les structures en oignons sont associées à la vaporisation des électrodes sous effet joules et de sa recombinaison due au plasma. Dang Van Thanh *et al*., ont travaillé avec un plasma gazeux en surface d'une solution électrolytique comme montré en figure I.29, mais en conservant les électrodes de graphite [281]. Dans leurs travaux, une seule électrode est immergée dans le milieu liquide qui est exfolié par le traitement plasma. Les auteurs suspectent que l'exfoliation est due à la formation au sein du liquide de bulle d'hydrogène au niveau de l'électrode. La formation de ces bulles crée un écart entre les feuillets de graphite, puis à l'intercalation de l'hydrogène. L'échauffement rapide impliqué par effet joule lors de la formation du plasma permet une expansion rapide des bulles et l'exfoliation du graphène. Le mécanisme est proposé en figure I.30.

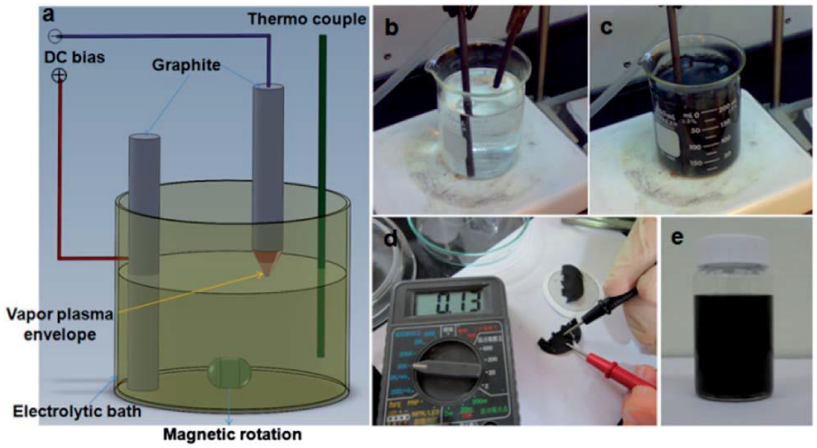


Figure I.29: a) Montage employé pour l'exfoliation du graphite par plasma, b) et c) début et fin d'expérimentation, d) mesure de conductivité du graphène formé et e) dispersion de la nano-charge en solution, tiré de Dang Van Thanh et al., [281].

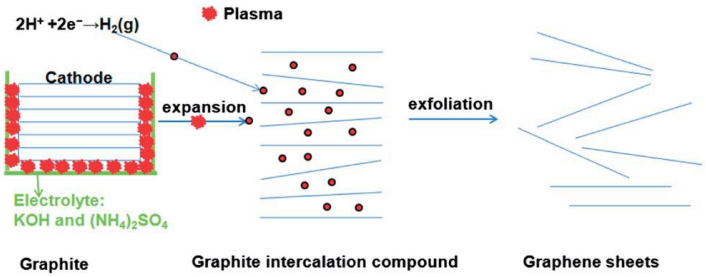


Figure I.30: Mécanisme d'exfoliation du graphène par traitement plasma propose par Thanh et al., [281].

Rao K.S. *et al*., ont réalisé l'exfoliation électrochimique du graphite dans une solution de sodium hydroxide/peroxyde d'hydrogène/eau [282]. Leurs analyses ont mis en évidence le rôle important du peroxyde d'hydrogène, H_2O_2, dans l'exfoliation de leurs graphites sous la forme de graphène. Comme représenté en figure I.31, Le peroxyde, en réagissant avec les ions HO^- présents dans la solution sous l'effet du plasma, va permettre la production et l'intercalation d'ions O_2^{2-}. L'écart de potentiel appliqué au graphite lors de la décharge amène alors l'exfoliation des feuillets de graphène légèrement oxydés.

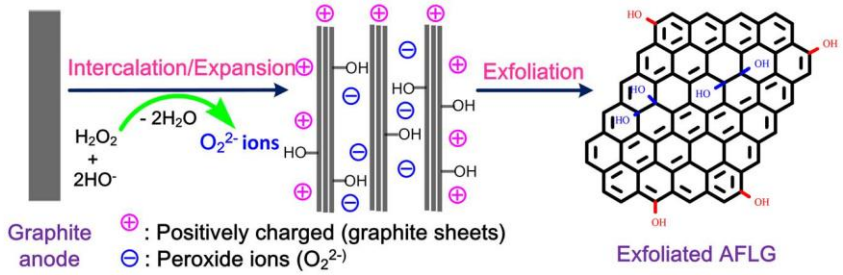


Figure I.31: Chemin d'exfoliation propose par Rao K.S. et al., [282]

Nous l'avons vu plus tôt, l'application d'un plasma pulsé en surface de l'eau permet l'introduction dans le milieu de peroxyde d'hydrogène, ainsi que d'autres espèces oxydantes, et la création d'onde de choc s'apparentant à des ultrasons. L'ensemble de ses éléments seront employés dans le chapitre 3 pour l'élaboration d'une nano-charge fonctionnalisée. Pour plus de détails sur les possibilités d'emploi des décharges plasmas dans l'élaboration et la fonctionnalisation des nanoparticules métalliques ou/et carbone, nous invitons le lecteur à consulter certaines des revues bibliographiques sur le sujet [283, 284].

1.1.3.5 Caractérisation de la fonctionnalisation du graphène/graphite

Comme cela sera abordé en partie 1.4 sur les techniques expérimentales, de nombreuses méthodes de caractérisation des nano-charges de graphite/graphène existent. Les deux caractéristiques les plus importantes à étudier sont la présence de défauts au sein des feuillets de carbones, et la présence de fonctionnalités, comme des groupements oxygène, en surface des charges.

La méthode classique de caractérisation des défauts d'une nano-charge de graphite/graphène est la spectroscopie Raman. Dans le cas d'une nano-charge de graphite et/ou graphène, plusieurs bandes caractéristiques sont attendues, comme montré en figure I.32. La bande G (vers 1580 cm^{-1}) représente les vibrations des atomes dans le plan. Il s'agit d'un mode toujours actif. La bande D (vers 1335 cm^{-1}) n'apparait pas dans le cas d'un graphite (ou graphène) monocristallin, et ne s'observe qu'en cas de joints de grain, de bords de particule ou de défauts au sein des feuillets de carbone [285-287]. Le rapport d'intensité des deux bandes I_D/I_G est un excellent indicateur de la création de défauts au sein du graphite/graphène.

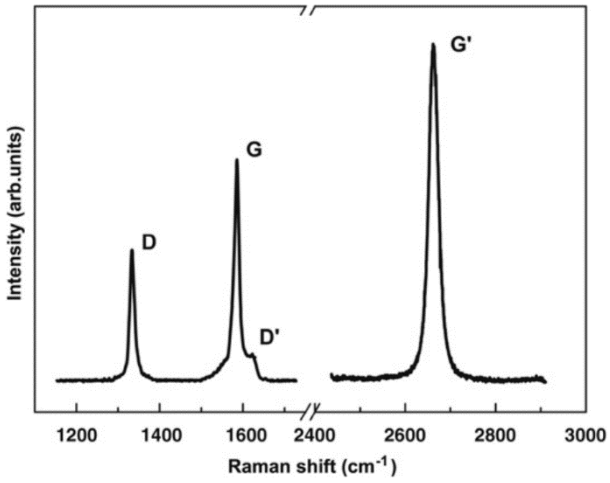


Figure I.32: Spectre Raman d'un bord Feuillet de graphène [285].

La troisième bande est la bande D' vers 1620 cm^{-1}. Cette bande caractérise aussi la présence de défauts, est d'une intensité directement proportionnelle à l'intensité de la bande D. La dernière bande, la bande

2D (aussi appelée G') vers 2700 cm^{-1}, est une harmonique de la bande D, et apporte différentes informations sur le type d'empilement de feuillet de carbone [285]. Le graphite hexagonal présente une bande 2D double, à 2675 et 2720 cm^{-1}, alors que l'empilement turbostratique présente une bande 2D unique vers 2700 cm^{-1} [287-290]. Il est aussi possible dans le cas d'un empilement entre 1 et 5 feuillets d'estimer le nombre de plans suivant la forme de la courbe 2D.

L'analyse de la fonctionnalisation des nano-charges est classiquement réalisée grâce à l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la spectrométrie de masse. Lors de la chauffe d'une nano-charges de graphite/graphène sous atmosphère inerte on suppose que les feuillets de carbone ne présentent pas de dégradation, et que seules les fonctions chimiques en surface sont émises. Les groupements chimiques présents en surface des feuillets de carbone vont ainsi se dégrader en différents gaz suivant leurs natures. Par exemple les différents groupements oxygénés vont se dégrader soit en CO, soit en CO_2, soit les deux, à des plages de températures associées aux groupements chimiques [291]. Une augmentation de l'intensité du canal m/z associé à l'un de ces gaz à une température donnée met ainsi en évidence le dégagement du gaz correspondant par l'échantillon et la présence de certains groupements chimiques. Les différentes fonctions pouvant être présentes en surface d'une charge de graphite sont résumées en figure I.33.

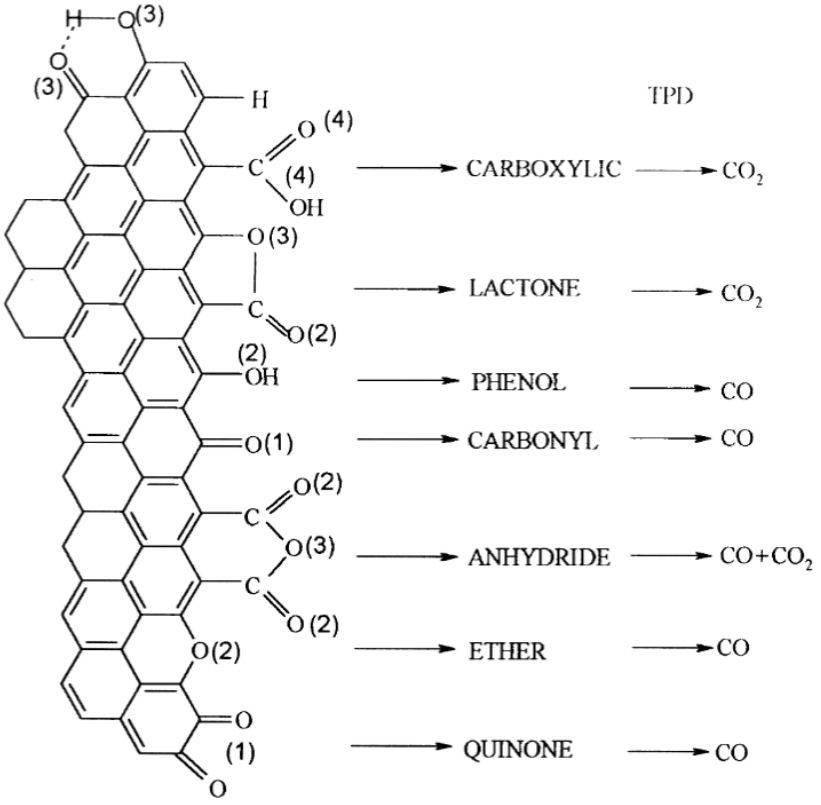


Figure I.33: les différentes fonctions oxygénées pouvant être retrouvées sur une nano-charge de graphite/graphène et les gaz d'émissions associés [291]

Les analyses de spectrométrie de masse sont réalisées à l'aide d'un spectromètre de masse connecté au système de thermobalance, les gaz émis lors de sa décomposition sont conduits dans la chambre d'analyse sous ultravide. Les gaz sont alors ionisés par bombardement électronique et sont triés en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z) et collectés pour obtenir un spectre de masse, représentant le courant ionique détecté pour les différentes valeurs de m/z (canal 28 pour le CO et 44 pour le CO_2)

1.1.4 Elaboration des nanocomposites

L'élaboration de nanocomposites polymère/carbone est une piste de recherche intéressante dans le développement de nouveaux matériaux pour l'industrie, notamment par l'amélioration des propriétés mécaniques, de stabilité thermique et de conductivité électrique. De nombreux paramètres influencent les propriétés finales du matériau, comme le choix de la matrice, de la charge, de la compatibilité entre les deux… La méthode de dispersion de la nano-charge au sein de la matrice polymère est tout aussi impactant sur les propriétés finales. Dans cette partie, les différentes méthodes de dispersion des nano-charges de carbone au sein des matrices polymères seront décrites ainsi que leur effet sur la dispersion des nano-charges. Dans une deuxième partie, l'impact des nano-charges sur les propriétés finales en fonction des différentes conditions (taux de charge, taille des feuillets, niveau d'exfoliation…) sera présenté.

1.1.4.1 La dispersion des nano-charges

De nombreuses méthodes ont été mises au point suivant la matrice polymère employée et les propriétés visées. Celles-ci, pour la grande majorité, se divisent en trois catégories : les préparations par polymérisation *in situ*, les mélanges en solution et les mélanges par voie fondue. Il est important de noter que ces méthodes se divisent souvent entre celles dites non covalentes, avec une nano-charge dispersée dans la matrice, et celles dites covalentes, présentant des liaisons chimiques entre la charge et la matrice.

1.1.4.1.1 Analyse de la morphologie des matériaux nanocomposites

Un lien important existe entre la qualité de la dispersion de la nano-charge au sein de la matrice et les propriétés mécaniques et de conductivité thermoélectrique. De ce fait, l'analyse de la morphologie des nanocomposites est une étape importante de leur caractérisation. Il est donc nécessaire de comprendre les différentes méthodes de caractérisation de la dispersion du graphite et graphène afin de comparer la qualité de la dispersion obtenue par les différentes méthodes d'élaboration.

Les techniques expérimentales les plus souvent employées dans l'analyse des nanocomposites sont les microscopies électroniques à transmission (MET) et à balayage (MEB), mais aussi la diffraction des rayons X aux grands et aux petits angles (WAXS et SAXS, respectivement). La diffraction WAXS permet par exemple de mettre en évidence la présence de larges agglomérats par l'évolution de l'intensité des pics de diffraction caractérisant les nano-charges dérivées du graphite, mais aussi de remonter à l'exfoliation des feuillets de carbone [292]. Un parallèle intéressant est réalisable entre la dispersion des nano-charges dérivées du graphite et les nano-charges de silicates déjà largement étudiées dans la littérature [293-296]. Une grande variété de morphologies et de qualités de dispersion peut être obtenue selon les conditions d'élaboration et de la compatibilité matrice/charge (figure I.34).

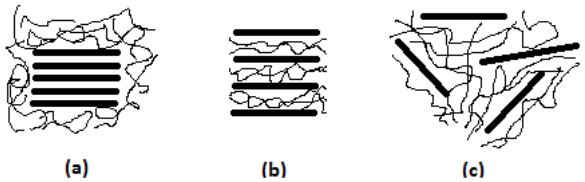


Figure I.34: Représentation des différentes morphologies de nanocomposites possibles pour les nano-charges de silicates pouvant s'appliquer au graphite : a) phases séparées, b) intercalées, c) exfoliées [294]

Certaines morphologies restent malgré tout difficilement observables, notamment dans le cas des charges parfaitement exfoliées sous la forme de feuillets de graphène séparés par la matrice polymère, que ce soit par diffraction des rayons X (absence des pics de diffraction suite à la disparition de la structure cristalline du graphite), ou par analyse TEM (contraste charge matrice faible) [293, 298].

Par exemple, dans leurs travaux de 2010, Huang *et al*. emploient à la fois les imageries MEB et MET, pour caractériser la morphologie de leurs nanocomposites PP/GO réalisés par polymérisation *in situ* et greffage de catalyseurs Ziegler-Natta en surface des feuillets oxydés de graphène [297]. La polymérisation des chaînes macromoléculaires de PP se fait alors en surface de ces derniers. La figure I.35 présentes certaines micrographies tirées de leurs travaux qui mettent en évidence la présence des nano-charges, ainsi que de caractériser leur dispersion, leur exfoliation, d'estimer le nombre de plans composant ces charges après élaboration, et d'apprécier l'adhésion de la matrice au carbone. Les auteurs montrent ainsi une tendance à l'agglomération de leurs charges de graphène oxydés lors de l'élaboration (clichés c, d et f), et notent une amélioration de la dispersion des charges suite au traitement chimique proposé dans leurs travaux (clichés g et h).

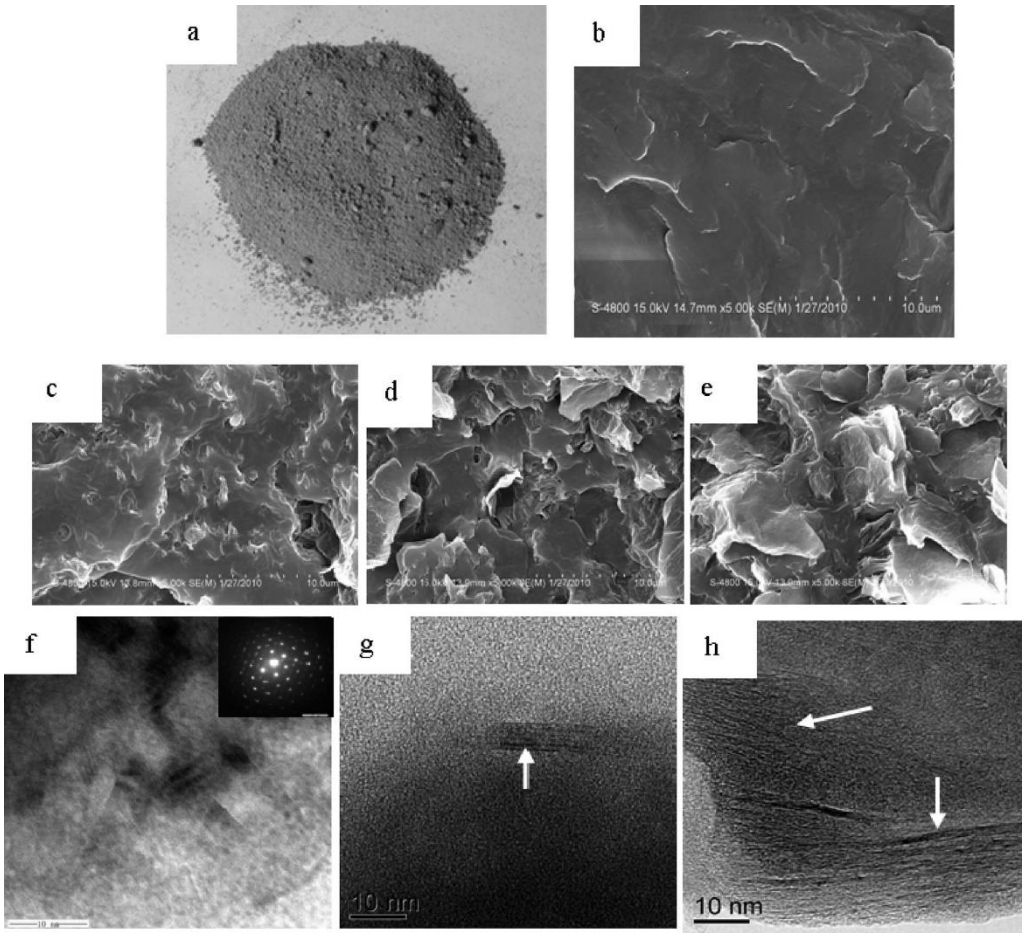


Figure I.35: a) nanocomposite PP/GO sous forme de poudre après élaboration, b) micrographies MEB d'une surface cryo-fracturée de PP vierge, c-e) du composite à respectivement 0,42, 1,52, et 4,9 %m. f-h) Micrographies TEM des composites chargés respectivement à 0,42, 1,52, et 4,9 %m[297].

1.1.4.1.2 Polymérisation in situ

La méthode de dispersion par polymérisation *in situ* est sans doute la méthode s'appliquant à la plus grande gamme de matrices polymères, comme des polyoléfines [299], les polyamides [300], les polystyrènes [301], le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [302] mais aussi au sein de matrices thermodurcissables, comme les matrices époxy [303, 304]. Cette méthode est particulièrement indiquée pour les matrices polymères ne pouvant être employées dans un mélange fondu dû à une instabilité thermique, ou être dispersées en solution, dans le cas des polymères insolubles. La dispersion se réalise généralement en deux étapes. Dans un premier temps le/les monomères sont mélangés sous forme de poudre ou dans un solvant avec la nano-charge, permettant d'obtenir un

mélange homogène des composants, puis la polymérisation est réalisée pour produire le nanocomposite final.

La polymérisation *in situ* pouvant être employée pour de nombreuses configurations matrice/charges, un grand nombre de travaux ont été réalisés par cette méthode. Par exemple, Cromer *et al.,* en 2015 ont réalisé la polymérisation *in situ* d'un polypropylène (PP) en présence de charges de graphène exfolié [305]. Dans leurs travaux, un réacteur en acier de 9,5L est employé. La charge de xGnP y est ajoutée avant d'être chauffée à 90°C pendant 12h, l'atmosphère du réacteur est alors purgée à l'argon pour éviter toute pollution gazeuse. Le réacteur est alors placé à 30°C, puis du toluène et du methylaluminoxane (MAO) sont ajoutés sous agitation pour obtenir un mélange homogène. Le mélange est ensuite saturé en propylène gazeux sous 3 bars de pression et forte agitation. La polymérisation est amorcée par l'ajout d'une quantité contrôlée de catalyseur métallocène, tout en maintenant une température de 30°C et une pression en propylène de 3 bars. Dans la deuxième méthode, un réacteur en verre de 100 ml est employé. Le toluène, le catalyseur métallocène ainsi que le MAO sont mélangés sous atmosphère contrôlée d'azote pendant 10 min. Le réacteur est alors scellé et connecté à un collecteur de gaz et placé dans un bain d'eau maintenue à 30°C. Puis du propylène gazeux est employé pour purger le réacteur par 15 cycles de 0 à 3 bars, puis la pression est maintenue à 3 bars. Les matériaux produits par polymérisation *in situ* montrent de meilleures propriétés mécaniques qu'un nanocomposite équivalent produit par mélange fondu, avec notamment un allongement à la rupture supérieur. De plus, Cromer *et al*., constatent le besoin d'un excès de MAO pour empêcher la contamination des catalyseurs métallocènes par les nano-charges de xGnP lors de la polymérisation. Leurs travaux mettent en évidence l'impact que les nano-charges peuvent avoir sur la polymérisation, et la nécessité d'en modifier les conditions afin de maintenir la réaction de polymérisation.

En 2013, Pol'shchikov *et al*., ont comparé deux nanocomposites obtenus par polymérisation *in situ*, mais par deux méthodes légèrement différentes. Dans les deux cas, la nano-charge employée est un graphène 'nanoplatelets' (GNP) produit à partir de graphite oxydé par la méthode de Hummers (voir partie précédente). Lors de la première élaboration la nano-charge est placée dans le réacteur après avoir été chauffée à 200°C, avec du propylène dissout et le catalyseur métallocène. Dans la deuxième méthode la nano-charge est d'abord dispersée dans du toluène et passée aux ultrasons pendant 10 ou 30 minutes avant d'être ajoutée au réacteur. Une analyse par spectroscopie infrarouge a montré que la stéréorégularité de l'iPP obtenue n'est pas influencée par l'ajout de la nano-charge, mais que l'ajout de l'étape de sonication a grandement influencé la dispersion du carbone au sein de la matrice. La figure I.36 présente les micrographies MET des matériaux et de la dispersion de la nano-charge. Le cliché b) présente une diminution de la taille des charges de GNP suite à l'étape de sonication sur un temps cumulé de 20 minutes, alors que les clichés c) et d) montrent qu'un temps cumulé de 60 minutes implique une augmentation de l'agglomération des charges. Les deux gammes de matériaux présentent un seuil de percolation proche (entre 2 et 3 %vol.), mais les matériaux traités par ultrasons présentent une conductivité électrique supérieure et un plus grand impact de la charge sur les propriétés mécaniques avec un meilleur allongement à la rupture, et sur la cristallisation du matériau, avec une température de cristallisation supérieure [306].

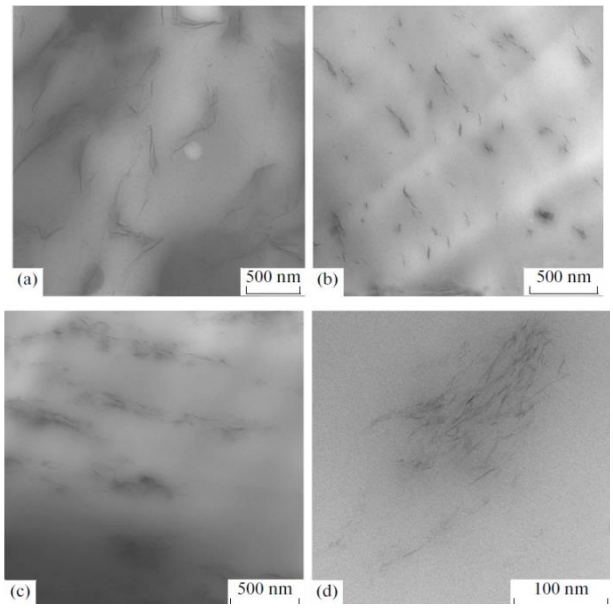


Figure I.36: Micrographies MET de nanocomposites iPP/GNP produits par polymerisation in situ avec : (a) ajout simple de la charge GNP (1,1 %vol.), (b) charge GNP traitée par ultrasons pendant 20 min (0,9 %vol.) et (c) et (d) pendant 60 min (0,1 %vol.) [306].

Comme dit en début de partie, il est possible lors de l'étape de polymérisation, d'introduire des liaisons covalentes entre la nano-charge de carbone et la matrice polymère. Huang *et al.*, en 2010 ont par exemple réalisé la polymérisation *in situ* d'un polypropyléne avec du graphène oxydé s'assurant de la création de liaisons covalentes (figure I.37 [297]). En effet, la nano-charge de graphène oxydé avait été traitée par des réactifs de Grignard ce qui a permis le greffage des catalyseurs Ziegler-Natta en surface des feuillets. Ces liaisons covalentes contournent la possible incompatibilité entre la nano-charge, ici polaire (GO), et la matrice polymère non polaire, conduisant ainsi à une meilleure exfoliation et dispersion de la nano-charge.

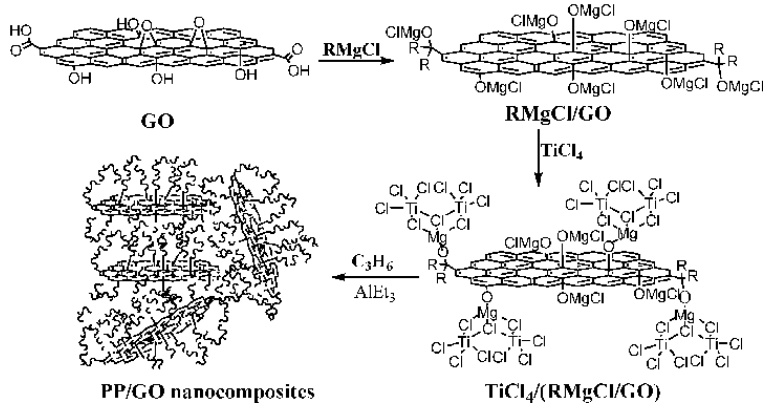


Figure I.37: Fabrication d'un nanocomposite PP/GO par polymérisation Ziegler-Natta in situ [297].

La polymérisation *in situ* peut être aussi employée pour obtenir un très haut niveau d'exfoliation des feuillets de carbone d'une charge de graphite intercalé (GIC), ou de graphite expansé (EG) grâce à l'intercalation de molécules de monomère entre les feuillets. Cette méthode est parfois appelée dans la littérature « polymérisation par intercalation » et se rapproche de précédents travaux réalisés sur les composites polymères/argiles [293]. Les molécules de monomère sont alors intercalées en plus des métaux alcalins pour les charges de GIC ou dans les feuillets en accordéons des EG [307]. Il est intéressant de noter que dans le cas des charges de GO, la distance entre les feuillets de graphène oxydé est estimée entre 0,6 et 0,8 nm, soit supérieure à celle d'une charge de graphite classique (0,34

nm). Cette distance permet l'intercalation de molécules de monomère, voire de chaînes de polymères [297, 308]. Cette possibilité est particulièrement vraie dans le cas des polymères polaires, comme le polyvinylalcool (PVA) [309-310].

La principale difficulté de l'élaboration par polymérisation *in situ* est la grande complexité de sa mise en œuvre, ainsi que sa grande consommation en énergie, ce qui la rend difficilement applicable à la production de grands tonnages [311, 312].

1.1.4.1.3 Intercalation en solution

La deuxième méthode d'élaboration est l'intercalation en solution. Elle permet elle aussi d'obtenir d'excellents résultats de dispersion mais aussi d'exfoliation. Cette méthode est applicable dès que la matrice polymère est soluble dans un solvant, comme par exemple les polyéthylènes (PE) [313, 314] ou les PS [315, 316]. Cette méthode se déroule en deux étapes simples. Dans un premier temps, le polymère et la nano-charge sont dispersées dans un même solvant. La faible viscosité du mélange, permet d'obtenir une bonne homogénéité de dispersion avant la seconde étape qui consiste en l'extraction du solvant.

Cette méthode est excellente dans le cas où le solvant de la matrice polymère est l'eau. La fonctionnalité des feuillets de carbone GO autorise alors une bonne dispersion des charges au sein de l'eau et par sonication, leur exfoliation. Cette méthode est par exemple employée par Salavagione *et al*., qui en 2009 ont produit un nanocomposite de PVA / graphite oxydé réduit (RGO) par intercalation en solution [317]. Dans ces travaux, trois configurations ont été réalisées : PVA/graphite, PVA/GO et PVA/RGO. Les charges oxydées ont été produites par la méthode de Hummers. Les résultats mettent en évidence une importante diminution de l'agglomération des charges en passant du graphite simple au GO puis au RGO. La meilleure dispersion est atteinte pour la configuration PVA/RGO, avec un seuil de percolation électrique de 1 %m.

Dans le cas d'une configuration charge/matrice/solvant optimale, il devient possible d'obtenir d'excellents résultats de dispersion, ainsi que des seuils de percolation électrique très bas, inférieurs à 0,07 %vol [313]. Dans les travaux de Pang *et al.* en 2010, des particules de PEHD sont enrobées de GO fonctionnalisées par la méthode de Hummers modifiée, ce qui a permis de créer un réseau percolé même à faibles taux de carbone (Figure I.38). Ce résultat est aussi visible avec l'évolution de la conductivité représentée en figure I.39 avec une importante augmentation entre les matériaux à 0,005 %vol et 0,076 %vol, et un seuil de percolation estimé à 0,070 %vol.

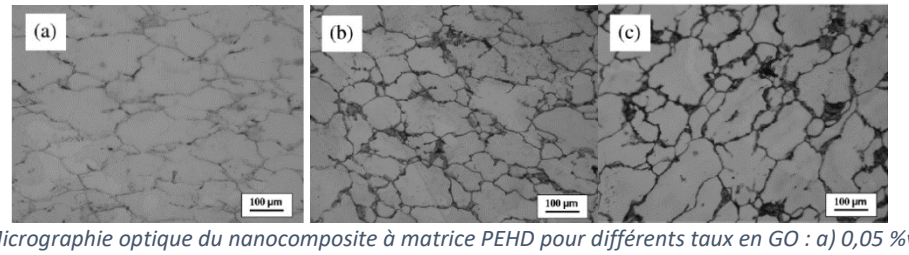


Figure I.38: Micrographie optique du nanocomposite à matrice PEHD pour différents taux en GO : a) 0,05 %vol., b) 0,076 %vol. et c) 0,15 %vol. [313]

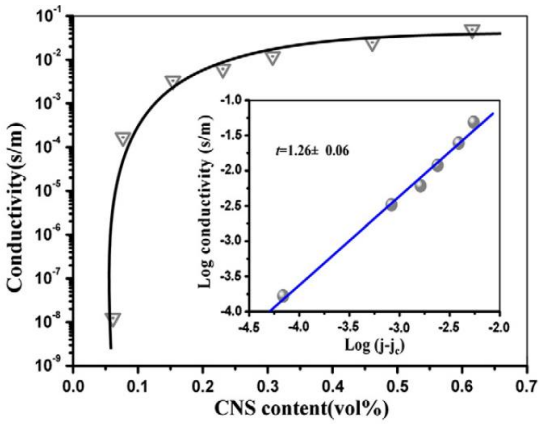


Figure I.39 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique en GNP d'un nanocomposite à matrice PEHD. [313]

La principale difficulté de cette méthode d'intercalation en solution est le nombre limité des solvants utilisables. De plus, seules les matrices polymères possédant une solubilité permettant l'homogénéisation du mélange peuvent être employées. De plus, dans le cas de certains polymères difficilement solubles comme le PP, l'utilisation de solvant polluant tel que le xylène est nécessaire. La méthode d'intercalation en solution nécessite alors d'évaporer de grandes quantités de solvant organique rendant la méthode peu écologique et difficilement adaptable à la production industrielle de nano-composite [318].

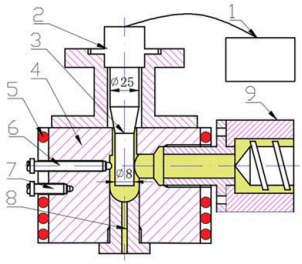
1.1.4.1.4 Mélange fondu

L'élaboration par mélange fondu est la méthode la plus souvent rencontrée dans la littérature pour l'élaboration des nano-composites polymère/GNP, car elle reste la plus facile à mettre en œuvre et autorise la production d'une grande quantité de polymère. Il s'agit aussi de la méthode d'élaboration la plus respectueuse de l'environnement car elle ne nécessite pas l'utilisation de solvant. L'extrusion est donc la méthode privilégiée pour une production à l'échelle industrielle. Elle permet une production en continu, la nano-charge pouvant soit être ajoutée en entrée ou en sortie d'extrudeuse, et est adaptative, le profil des vis et la température pouvant être ajustés.

Tout comme la méthode d'intercalation qui ne peut être employée dans le cas de polymères peu ou non solubles, le mélange fondu n'est pas utilisable pour un matériau présentant une instabilité thermique trop prononcée. Malgré cette difficulté, cette dernière reste applicable pour de très nombreuses matrices telles que le PP [319], le PET [320], le PA [321, 322] et le PS [323]. Le principal défaut reste la moins bonne qualité de dispersion des charges ce qui induit des seuils de percolation généralement plus élevés qu'avec les méthodes précédentes. Cet état de fait est essentiellement dû à la haute viscosité du mélange.

Le paramètre le plus évident à modifier pour améliorer la dispersion des nano-charges au sein d'une extrudeuse est la vitesse rotation des vis. Dans leurs travaux, Khanam *et al.* ont montré en 2016 une amélioration des propriétés mécaniques et de la conductivité électrique de nano-composites PEBD/GNP avec l'augmentation de la vitesse de rotation des vis [324]. Il est à noter que l'amélioration des propriétés est très limitée aux hautes concentrations en carbone.

Une seconde piste d'amélioration est, comme dans les autres méthodes d'élaboration, l'utilisation d'ultrasons qui peuvent soit être employés en amont de l'extrusion pour assurer le mélange homogène d'un polymère sous forme de poudre et de la nano-charge de carbone, soit lors de l'extrusion [325, 326]. Cette dernière solution a été employée en 2018 par He *et al*. pour produire un nanocomposite présentant un taux élevé de carbone entre 9 et 15%m. La figure I.40 présente le procédé d'extrusion à vis simple utilisé couplé à un système d'ultrasons [325].



1.Ultrasonic generator 2.Piezoelectric transducer
3.Amplitude transformer horn 4.Barrel 5.Heater 6.Pressure sensor
7.Temperature sensor 8. Die 9.Single screw extruder

Figure I.40: Schéma du montage pour l'élaboration par extrusion utilisant les ultrasons [325]

Les auteurs constatent que l'augmentation de la concentration en carbone sans application d'ultrasons amène à l'augmentation du nombre et de la taille des agrégats. L'emploi d'ultrasons implique une amélioration de la dispersion et même de l'exfoliation des charges à partir d'une puissance appliquée de 300 W comme observé sur la figure I.41. Un dernier résultat intéressant observé par les auteurs est qu'une augmentation de la vitesse de rotation de l'extrudeuse durant le traitement par ultrasons diminue la dispersion de la charge.

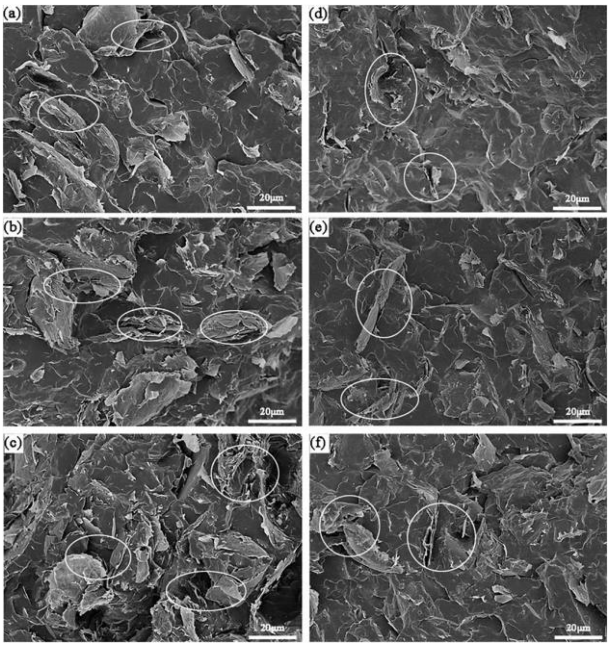


Figure I.41: Micrographies MEB de différents composites PP/GNP sans ultrason (a) à 9 %m., (b) 12 %m., (c) 15 %m., et avec ultrasons (100 W) (d) à 9 %m., (e) 12 %m., (f) 15 %m. [325]

Cette évolution se retrouve aussi dans les travaux de Zhong *et al*. en 2016 sur la production de nanocomposites PP/nano-charge de carbone [326]. Dans leurs travaux, trois nanocomposites à base polypropylène ont été réalisés en faisant varier la nature des charges : GNP, nano-tubes de carbone (CNT), et noir de carbone (CB). Dans les trois situations, une extrudeuse bis-vis équipée d'une zone de traitement par ultrasons est utilisée pour l'élaboration. Les résultats montrent une réponse différente suivant la nano-charge employée. Alors que les nanocomposites PP/GNP présentent une légère amélioration de la dispersion, les nanocomposites PP/CNT et PP/CB donnent une amélioration de leur dispersion plus importante. De la même manière, une diminution de la résistivité électrique est observée pour chaque matériau, mais de manière plus importante pour les matériaux PP/CNT et PP/CB. Chaque nano-charge montre donc une réaction différente à l'emploi d'ultrasons. L'explication proposée par les auteurs est que les vibrations créées par ultrasons interagissent avec les cavités

présentes en surface et à l'intérieur des agglomérats, permettant leur séparation. Leurs estimations de la porosité au sein des agrégats, 0,98 cm^3/g, 0,45 cm^3/g et 0,04 cm^3/g, respectivement pour les charges de CNT, CB et GNP, sont en accord avec ce postulat.

Une troisième solution est le passage par la préparation de masterbatchs qui consiste en un premier mélange polymère/charges à haute concentration pouvant dépasser les 75 %m. Ce premier mélange est ensuite dilué lors de l'extrusion pour atteindre la composition du mélange visé. Cette méthode est une solution pour l'élaboration de nanocomposite employant une matrice à faible compatibilité avec les nano-charges de carbone comme le polypropylène. Il est, par exemple, possible d'employer une matrice proche pour l'élaboration du masterbatch, mais disposant d'une meilleure compatibilité. Rosehr *et al.* ont en 2018, employé un polypropylène atactique (aPP) pour faciliter la dispersion d'un graphite dans une matrice d'iPP [327]. Un masterbatch de aPP allant de 50 à 80%m en carbone a été réalisé par intercalation en solution dans du toluène. Le mélange est ensuite employé lors de l'extrusion pour produire le nanocomposite final. Une amélioration de la dispersion de la nano-charge est atteinte avec la disparition des agglomérats habituellement obtenue pour un composite élaboré sans masterbatch. Une excellente compatibilité charge/matrice existe grâce à l'aPP resté à la surface des charges limitant la réagglomération des plans de carbone. Niveau morphologie semi-cristalline, comparé avec un mélange iPP/graphite élaboré par mélange fondu sans étape de masterbatch, une diminution de la cristallinité avec l'augmentation de la fraction d'aPP au sein du mélange est mesurée.

Dans le cas du polypropylène, la matrice la plus souvent employée pour améliorer la compatibilité avec les nano-charges carbonées est le polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique (PP-g-MAH). L'anhydride maléique est un groupement chimique pouvant être greffé aux chaines macromoléculaires de nombreux polymères pour y apporter de nouvelles fonctionnalités. Pour l'élaboration du nanocomposite, la polarité des molécules de MAH qui fait défaut aux polyoléfines améliore la dispersion de la nano-charge quelle que soit la méthode d'élaboration choisie [38, 328, 329, 330]. Une autre possibilité amenée par l'ajout de MAH à l'élaboration de nanocomposites est la création de liaisons covalentes entre la matrice et la nano-charge en particulier lorsque l'un ou l'autre présente des groupements azotés telles que des amines et des amides. Cette réaction va par exemple apporter de nouvelles fonctionnalités au polymère [75], améliorer le mélange d'un copolymère [69], ou réaliser la réticulation d'une matrice [331]. Hsiao *et al*. utilisent cette réactivité de manière à transformer leurs charges de TRGO (thermally reduced graphene oxide) en nœuds de réticulation chimique [84] par le chemin réactionnel indiqué en figure I.42. Comparé à un composite réalisé sans opération de greffage, les matériaux finaux présentent une meilleure dispersion, une meilleure compatibilité matrice/charge, mais aussi une augmentation du taux de cristallinité et de la température de fusion. D'autres variantes existent dans la littérature sur des principes proches pour créer les liaisons covalentes matrices/charges [328, 332, 333]. Yuang B. *et al*. utilisent dans leurs travaux de l'octadecylamine (ODA) et montrent une amélioration de la résistance aux chocs de 100% et de la résistance à la traction de 30%.

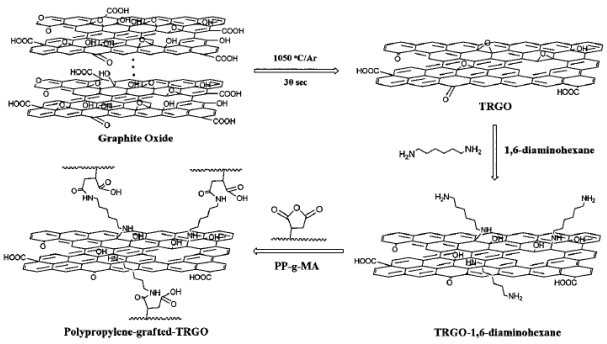


Figure I.42: Elaboration d'un polypropylène greffé TRGO [84].

1.1.4.1.5 Comparaison des méthodes d'élaboration

De nombreux auteurs ont réalisé la comparaison des différentes méthodes d'élaboration des nanocomposites polymères/carbone [293, 305, 311, 312, 315, 334, 335, 336] et, de manière générale, la méthode par polymérisation *in situ* apparaît comme la plus intéressante du point de vue du seuil de percolation et des propriétés finales du matériau. Kalaitzidou *et al.* en 2007 et 2008 ont comparé trois méthodes d'élaboration de nanocomposites base PP : l'intercalation en solution classique, l'enrobage de la matrice par la charge, et le mélange fondu [335, 336]. D'après leurs résultats, l'intercalation en solution, par ses variantes avec enrobage, donne de meilleures propriétés mécaniques, ce qui s'explique par une meilleure dispersion et des différences de morphologie des matériaux finaux. Les figures I.43 illustre la différence de dispersion, avec la présence d'agrégats pour les matériaux par mélange fondu.

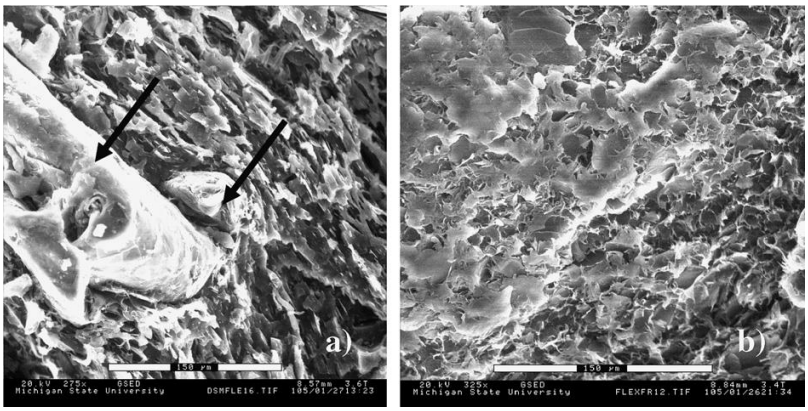


Figure I.43: Imagerie MEB de la surface de fracture d'un composite PP-EG réalisée par (a) mélange fondu et par (b) enrobage [335]

Bien qu'apparemment moins intéressante que les autres méthodes, l'élaboration par mélange fondu reste l'une des plus privilégiées car finalement la plus simple à mettre en place sans l'utilisation de solvant chers et polluants. Plusieurs variantes des différentes méthodes, comme l'emploi de masterbatch ou l'enrobage de la matrice par la charge avant l'élaboration sont de bonnes pistes d'amélioration pour obtenir les propriétés souhaitées.

La tableau I.3 résume les avantages et les inconvénients des trois méthodes principales d'élaboration développées précédemment.

Tableau I.3: Récapitulatif des avantages et inconvénients des principales méthodes d'élaboration des nano-composites

Méthodes d'élaboration	Avantages	Inconvénients
Polymérisation *in situ*	Faible taux de percolation et haut niveau de dispersion de la nano-charge	Demande une installation plus lourde que les autres techniques

	Hautes propriétés électriques et mécaniques Applicable à de nombreuses matrices insolubles ou thermiquement instables	Implique une consommation de grande quantité d'énergie. Difficilement applicable à grande échelle
Mélange en solution	Présente une meilleure dispersion que les méthodes fondues ainsi que de meilleures propriétés mécaniques	Demande l'évaporation de grandes quantités de solvant et l'emploi de méthode de dispersion longue (ultrasons) Difficilement applicable à la production industrielle Limitée par le nombre de solvants possibles
Mélange fondu	La méthode la plus simple pour la production en quantité industrielle Dispose d'un important jeu de paramètres permettant de faire varier les conditions d'élaboration.	Grande difficulté pour obtenir de faibles taux de percolation et améliorer la dispersion, ce qui impacte grandement les propriétés finales

1.1.5 Influence de la nano-charge sur les propriétés du nanocomposite

1.1.5.1 Influence des charges sur la microstructure semi-cristalline

Dans le cas de l'élaboration d'un nanocomposite employant une matrice polymère semi-cristalline, la/les nano-charges de carbone sont connues pour impacter la cristallinité du matériau, que cela soit sur le taux de cristallinité, l'épaisseur des lamelles cristallines et/ou de la cinétique de cristallisation [317, 332, 336, 337]. C'est par exemple le cas du PP pour lequel les plans de carbone se comportent comme des agents nucléants, mais aussi comme un élément limitant la mobilité macromoléculaire, et donc la taille des lamelles cristallines [306, 325, 326, 336, 338]. Zhao *et al.* en 2014 observent par exemple que la présence des charges de graphite permet la nucléation en surface mais surtout en bord des feuillets de graphène à des températures plus élevées que les matériaux purs, même à des concentrations très faibles. Cette localisation de la cristallisation en bord des feuillets de graphène s'explique par la présence d'un plus grand nombre de défauts dans la structure de la charge, offrant un plus grand nombre de points de nucléation possible. Les auteurs montrent de la même manière une diminution de la taille des structures cristallines du fait de l'espace limité entre les plans de carbone.

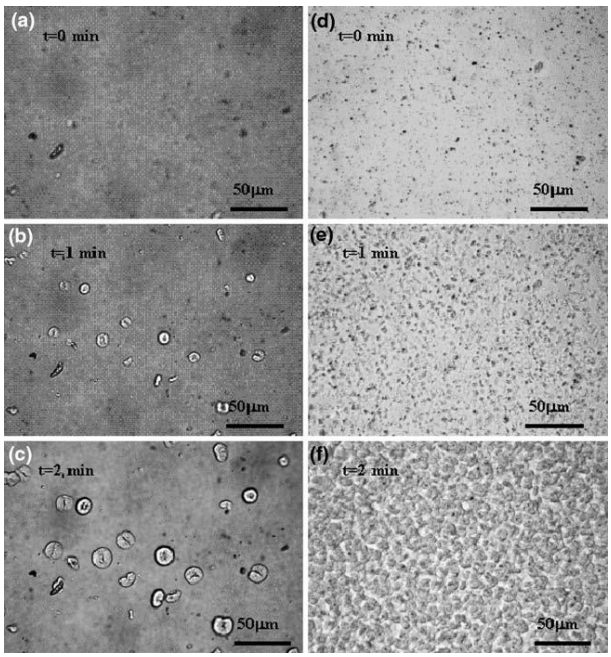


Figure I.44: Cristallisation isotherme à 130°C d'un iPP vierge (a) à (c), et d'un composite PP/GNP à 0,01 %m. (d) à (f) en fonction du temps (t=0 min, 1 min et 2 min)[336].

Les travaux de Kalaitzidou *et al.*, 2008 confirment ces résultats sur la cristallisation d'un PP chargé par différentes nano-charges de graphite, une d'un diamètre de 1 µm, l'autre de 15 µm. La figure I.44 démontre que la vitesse de cristallisation du PP augmente significativement avec l'ajout de graphite, triplant entre un PP vierge et un PP chargé à 0,01 %m, celle-ci est multipliée par 6 pour des concentrations de 1 %m. Comme montré sur la figure I.45, l'augmentation de la vitesse de cristallisation implique une diminution de la taille finale des sphérolites [336].

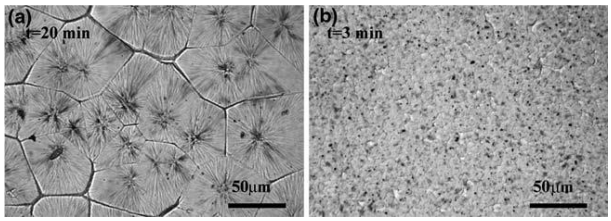


Figure I.45: Morphologie semi-cristalline a) d'un iPP vierge 20 min et b) d'un PP/GNP à 0,01 %m, 3 min après cristallisation isotherme complète à 130°C [336].

D'une manière générale, on note une augmentation de la température de cristallisation avec l'augmentation de la concentration en carbone. Cette augmentation est d'autant plus importante que les feuillets de graphite/graphène présentent un faible diamètre [336, 339, 340, 341, 342]. De la même manière certains auteurs constatent une augmentation de la température de fusion et du taux de cristallinité de leurs polymères. Cette évolution n'est pas systématiquement observée, et dépend en grande partie de la taille des charges employées. De manière générale, une charge présentant un grand aspect de surface (le rapport du diamètre sur l'épaisseur) va fortement limiter la mobilité des chaînes macromoléculaires, et ne permet pas l'augmentation du taux de cristallinité ou de l'épaisseur des lamelles cristalline [38, 326, 333, 336, 339-344]. L'effet de la nano-charge va aussi dépendre des conditions d'élaboration du nanocomposite. Dans leur travail de comparaison des méthodes d'élaboration, Cromer *et al.* en 2015 comparent une méthode de mélange fondu et de polymérisation *in-situ*, et montrent que dans les deux situations une augmentation de la température de fusion de leurs iPP donne lieu à un taux de cristallinité plus élevé en fonction de la fraction massique croissante en particules de carbone. Cette augmentation est deux fois plus importante pour les matériaux obtenus par mélange fondu [305]. Bafana *et al.* en 2017 ont quant à eux montré une diminution du taux de cristallinité ainsi qu'une faible variation de la température de fusion de leurs matériaux élaborés par intercalation en solution [318].

De la même manière, Hsiao *et al.* en 2011, dans leurs travaux sur le greffage des nano-charges de graphène oxydé réduit thermiquement (TRGO), montrent qu'il existe une forte différence entre les matériaux PP/TRGO sans liaisons covalentes et les matériaux PP/PP-g-TRGO pour lesquels des liaisons covalentes entre matrice et nano-charges sont créées assurant une meilleure compatibilité [84]. La figure I.46 présente le thermogramme de cristallisation de leurs différents matériaux. La charge de TRGO non traitée montre tout d'abord (à 0,1 %m) un impact négatif sur la cristallinité avec une diminution de son taux et de la température de cristallisation T_C, puis un léger effet nucléant à plus forte concentration (à 0,5 %m) avec une augmentation de T_C de 0,6°C. Cette évolution, plutôt négligeable confirme la très faible interaction entre le PP et la charge de référence. La faible compatibilité entre la charge de TRGO et la matrice iPP limite le rôle nucléant de la nano-charge en bloquant la diffusion des chaînes d'iPP en surfaces des feuillets de carbone [345, 346]. Au contraire, les composites iPP/PP-g-TRGO montrent un effet positif de la charge même à faible concentration (0,5 %m) avec une augmentation finale de T_C de l'ordre de 3°C et du taux de cristallinité de 7%. Les auteurs associent cette différence de comportement à la création de liaisons covalentes entre les charges et la matrice et par la présence de groupements maléiques n'ayant pas réagi amenant à la formation de liaisons non covalentes avec les présents en surface des feuillets de carbone. Ces liaisons, en diminuant

l'énergie interfaciale entre iPP et TRGO, facilitent l'alignement des chaînes macromoléculaires de l'iPP et leurs cristallisations en surface du TRGO.

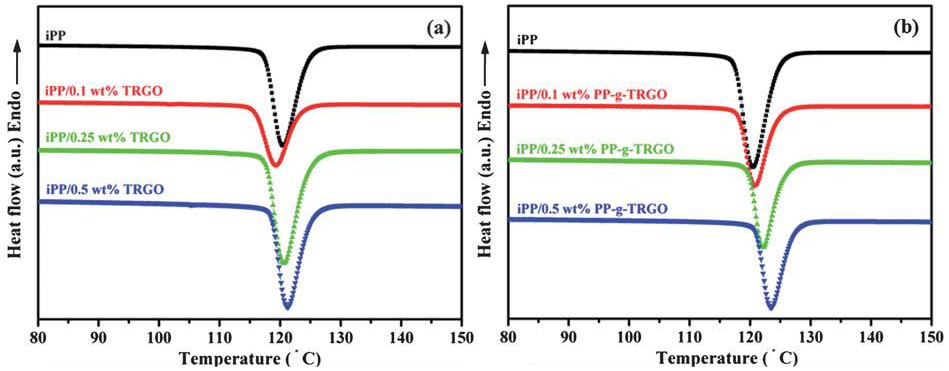


Figure I.46: Thermogrammes DSC en refroidissement contrôlé (10°C/min) illustrant la cristallisation du a) iPP/TRGO et du b) iPP/PP-g-TRGO en fonction de la fraction massique de charges [84].

Cette différence de comportement met en évidence l'importance de la compatibilité entre la matrice et la charge à la fois dans la qualité de la dispersion obtenue, comme cela a été vu dans la partie 1.2.4, mais aussi sur l'évolution de la morphologie semi-cristalline, en augmentant l'effet nucléant de la nano-charge.

Dans le cas du polypropylène, d'autres effets sont parfois observés. Certains auteurs constatent par diffraction des rayons aux grands angles une augmentation de l'intensité relative des pics de type (0x0), qui est généralement associée à un alignement des chaînes de PP en surface des feuillets. Un autre effet observé est l'augmentation de la cristallisation du matériau sous sa phase β. En effet, l'augmentation de la viscosité du matériau impliquée par l'ajout de la nano-charge et le cisaillement impliqué par la présence du carbone permet de réunir les conditions nécessaires à la cristallisation du PP sous sa phase β [38, 87, 325, 327, 332, 333, 336, 339, 344, 347]. Par exemple, Kalaitzidou *et al.*, constate que leurs charges de 1 µm de diamètre, à faible concentration (0,01 % m), implique la cristallisation du matériau sous sa phase β, mais pas à des concentrations supérieures (1 % m), alors que l'ajout de la charge de 15 µm, même à des concentrations supérieures (10 % m) le permettent [336]. Les auteurs expliquent cette évolution par le nombre de points de nucléation, trop grand pour le matériau à 1 % m de charge 1 µm, impliquent une cristallisation trop rapide du matériau pour permettre la cristallisation de la phase β.

1.1.5.2 Influence des nano-charges sur les propriétés mécaniques

L'une des conséquences de l'ajout d'une charge à une matrice polymère, particulièrement pour une nano-charge de carbone, est la modification des propriétés mécaniques de la matrice. Comme dans la partie précédente consacrée à l'évolution de la microstructure, de nombreux éléments vont impacter les propriétés mécaniques, comme le taux de charge ou la compatibilité entre charge et matrice. De manière générale, les résultats de la littérature indiquent que l'ajout d'une charge de graphite/graphène va fortement impacter le module d'Young des matériaux polymères, avec une augmentation suivant la concentration en charge. Cette évolution s'accompagne d'une amélioration de la résistance à la traction des matériaux et d'une augmentation de l'endommagement volumique, au détriment de l'allongement à la rupture. Cette évolution est expliquée par la diminution de la mobilité macromoléculaire du polymère, et par la transmission de la contrainte de la matrice à la nano-charge [292, 305, 310, 311, 321, 326, 328, 333, 335, 339-355]. De manière intéressante, certains auteurs constatent une diminution des valeurs de modules au-delà d'une concentration en nano-charge dépendant fortement des conditions d'élaboration [311, 333, 327, 348, 353]. Cette diminution s'explique par la tendance des charges à l'agglomération aux grandes concentrations, favorisant la décohésion matrice/charge. Ce phénomène est attribué à une « percolation mécanique » de la charge

[349] ce qui indique que plus les qualités de dispersion et d'exfoliation sont élevées plus les propriétés mécaniques obtenues sont améliorées [305, 335, 336, 354].

D'autres auteurs ont cherché à déterminer l'importance de la taille des nano-charges sur les propriétés mécaniques finales des nanocomposites, au travers du diamètre des charges, ou de leurs surfaces libres [311, 336, 340, 342, 356, 357]. Jun *et al.* montrent par exemple que l'ajout d'une charge de type GNP de large diamètre (>150 µm) à 1,3 %m ne va pas permettre une augmentation importante du module d'Young d'un PP, seulement de 514 MPa à 540 MPa, mais diminue fortement son allongement à la rupture de 908% à seulement 17% et n'apporte pas d'amélioration significative des autres propriétés mécaniques. Dans une autre étude ces mêmes auteurs ont comparé 4 types différents de GNP, se différenciant par leur diamètre, mais aussi par leurs facteurs de forme, définis comme le rapport du diamètre de la charge par son épaisseur, entre 0,4 et 10. L'évolution de ces deux paramètres implique une variation de la surface libre des charges. Ce paramètre permet de mettre en évidence l'importance de la surface de contact entre la charge et la matrice leurs descriptions sont données dans le tableau I.4. Les concentrations massiques en nano-charges de leurs nanocomposites vont de 1 à 10%m [339].

Tableau I.4: Dimensions et propriétés physiques des différentes GNP étudiées par Jun *et al.*, (2018) [339]

Nomenclature	H100	M25	M5	C300
Diamètre, D (µm)	>150	>25	>5	>2
Epaisseur, e (nm)	~15	~6-8	~6-8	~5
D/e (x10^{-3})	10	3,6	0,7	0,4
Surface libre (m^2/g)	50-80	120-150	120-150	300

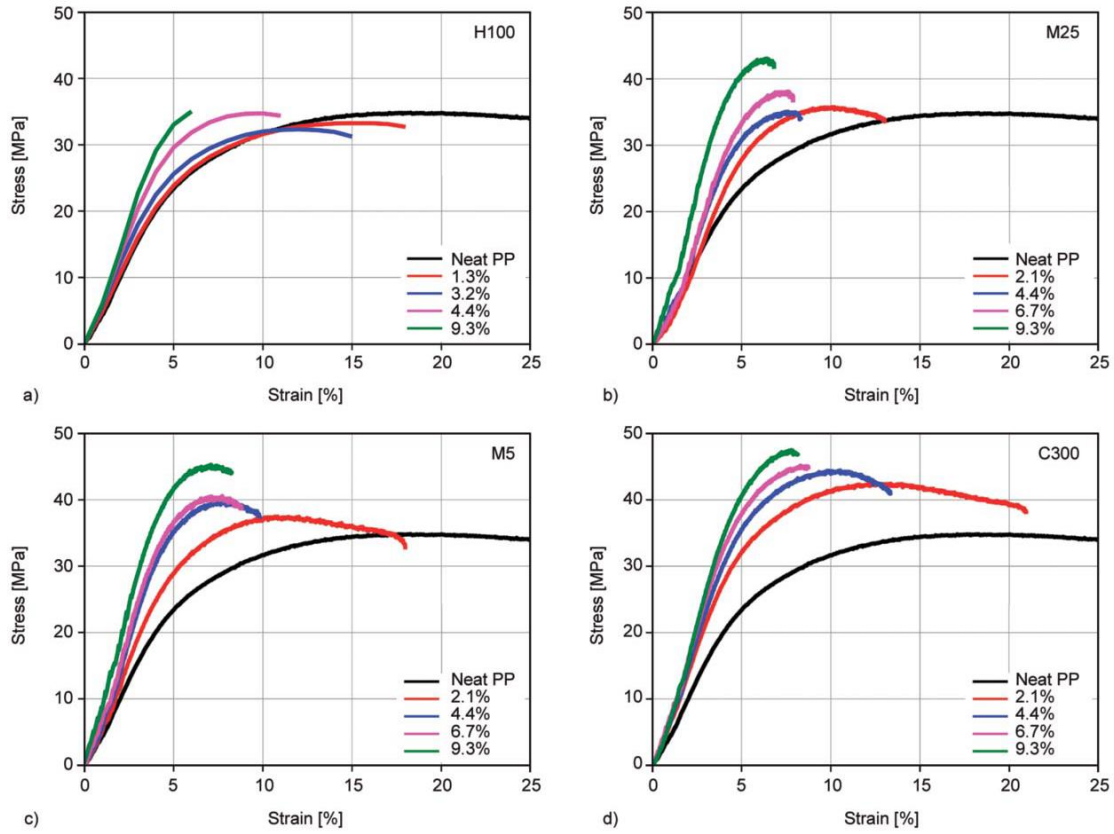


Figure I.47: Evolution contrainte/déformation de différents composites PP/GNP avec a) H100, b) M25, c) M5, et d) C300, pour une concentration volumique allant de 2,1 à 9,3%, des travaux Jun et al., [339]

La figure I.47 récapitule l'évolution des propriétés mécaniques des différents nanocomposites. On remarque que les matériaux de la gamme GNP H100 montrent une augmentation du module d'Young avec l'augmentation de la concentration en carbone, mais une diminution importante de la résistance à la traction, là où les trois autres matériaux montrent une amélioration des deux paramètres. Dans toutes les configurations, ces évolutions se font au détriment de l'allongement à la rupture. La grande taille des charges de H100 explique leur effet sur la résistance à la traction des nanocomposites. Les feuillets de carbone sont plus sujets aux replis lors de l'élaboration et à l'agglomération. À contrario, les charges de plus petite taille impliquent une amélioration de la résistance à la traction, le maximum étant atteint pour les nanocomposites chargés par le GNP du type C300, la charge la plus petite, mais présentant la plus grande surface libre. Par conséquent, à taux de charge équivalents, il apparait dans leurs études qu'une charge de plus petite taille va impliquer un meilleur transfert de la contrainte mécanique appliquée.

D'une manière plus générale, plus une charge va présenter une surface libre importante, plus le renfort des propriétés mécaniques sera important [311, 335, 339, 342, 356-359]. Cette importance de la surface libre permet d'expliquer la chute des propriétés mécaniques en cas de mauvaise dispersion des nano-charges, et surtout en cas d'agglomération de ces dernières : une mauvaise dispersion des charges diminue la surface libre offerte par ses derniers à la matrice et donc leur rôle de renfort. De plus, la formation de gros agglomérats implique la création d'une porosité initiale accélérant les mécanismes de rupture décrit en partie 1.2.2, et diminue encore une fois l'allongement à la rupture. Cette importance de la surface libre est l'une des raisons de l'utilisation de nano-charge de graphène, qui semble plus indiquée à l'amélioration des propriétés mécaniques que les charges plus classiques comme le noir de carbone ou les nano-tubes, car présentant une surface libre supérieure, mais aussi comparer à d'autres charges minérales [297, 301, 308].

Pour d'autres auteurs, le transfert de la contrainte de la matrice vers la nano-charge, ainsi que le module d'Young des nanocomposites, sont indépendants des propriétés mécaniques intrinsèques de la nano-charge car dépendent directement du facteur de forme de la charge, et donc de sa surface libre, mais aussi de la compatibilité charge/matrice [304]. Effectivement la modification de la compatibilité entre charge et matrice influence grandement l'effet des nano-charges sur les propriétés mécaniques des nanocomposites. Les polymères présentant une forte compatibilité, comme les matrices polaires (PVA, PMMA, PAN) ou les matrices époxy, sont connus pour les importantes augmentations de leurs modules d'Young lors de l'ajout d'une charge mais aussi de leurs températures de transition vitreuse. Cette évolution est particulièrement visible dans le cas des nano-charges de GO, du fait de la création de liaisons physiques (comme des liaisons hydrogènes) entre la matrice et les fonctionnalités présentent en surface du carbone [310, 311, 321, 349, 350, 351]. Dans le cas d'une matrice comme le PP, présentant une faible compatibilité avec les nano-charges de carbones, l'emploi d'une matrice intermédiaire permet d'augmenter cette compatibilité ainsi que le transfert de la contrainte à la charge. C'est par exemple le cas dans les travaux de Rosehr *et al*. sur l'emploi de chaînes d'aPP dans l'élaboration de masterbatchs aPP/GNP [327]. Les auteurs constatent que le greffage de courte chaîne d'aPP en surface de leurs nano-charges permet d'augmenter de manière significative la compatibilité entre charge et matrice, et ainsi l'allongement à la rupture de leurs nanocomposites. Il est intéressant de constater que l'allongement à la rupture est d'autant supérieur que la fraction massique en aPP est grande. La présence des chaînes d'aPP en surface du carbone assure un meilleur transfert de la contrainte et limite le phénomène de décohésion charge / matrice au sein du nanocomposite. D'autres auteurs emploient différents groupements chimiques tels que l'anhydride maléique (le plus couramment rencontré dans le cas du PP) qui assurent une meilleure dispersion des nano-charges ainsi que de meilleures propriétés mécaniques par la formation de liaisons physiques entre la matrice et la charge [329].

1.1.5.3 Influence de la nano-charge sur les propriétés électriques des nanocomposites

Le principal avantage des nano-charges de carbone comparé à la plupart des autres nano-charges employées dans l'élaboration des nanocomposites provient de leurs excellentes propriétés intrinsèques de conductivité électrique [329]. Cependant, du fait de leur forte tendance à l'agglomération lorsque leur concentration augmente, les propriétés notamment mécaniques (cf. partie 1.2.5.2), mais aussi électriques sont fortement altérées. Il est donc nécessaire d'obtenir les meilleures conductivités électriques possibles aux faibles concentrations. La meilleure méthode consiste à améliorer la dispersion de la nano-charge afin de limiter au maximum l'agglomération. Cet impact de la dispersion sur les propriétés électriques s'explique par les difficultés rencontrées dans l'obtention d'un réseau percolé [360, 361].

1.1.5.3.1 Rôle de la percolation

Suite à l'élaboration du nanocomposite, trois configurations sont possibles selon la concentration en carbone et la qualité de la dispersion. À concentration suffisamment faible, les nano-charges sont séparées par un important volume de matrice isolante ne permettant pas la création d'un chemin de percolation, la conductivité du matériau est alors proche de celle de la matrice vierge. Avec l'augmentation du taux de charge, le contact de charge à charge devient possible jusqu'à la formation d'un réseau continu au travers du matériau. La concentration limite de cet état est appelé seuil de percolation, on parle alors de réseau percolé. La conductivité électrique du nanocomposite subit alors une brusque augmentation. Au-dessus de ce seuil, la conductivité du matériau se stabilise à des valeurs proches de la conductivité de la nano-charge. Au réseau percolé s'ajoute un phénomène dit de « tunneling » se produisant dans le cas de charges proches (pour des distances <10 nm), permettant la conductivité électrique avant la formation du réseau percolé par contact [361-364]. La figure I.48 représente les différentes configurations possibles. La configuration (a) correspond au cas d'une mauvaise dispersion des charges, avec la formation d'agglomérats, et une mauvaise distribution, les charges n'étant pas correctement réparties au sein de la matrice, cette configuration ne permet pas la percolation électrique. Dans le cas de la configuration (b), les nano-charges présentent une meilleure distribution au sein de la matrice, en se répartissant mieux au sein de la matrice, mais la dispersion reste insuffisante pour permettre la percolation électrique. La configuration (c) présente l'évolution inverse, avec une meilleure dispersion des charges, mais aussi une distribution autorisant un contact charge à charge permettant la percolation. Cette configuration est optimale à faible concentration. Finalement, la configuration (d) présente une configuration extrême en cas de parfaite distribution et dispersion des nano-charges. Dans cette configuration, la trop grande distance entre les charges ne permet pas la formation du réseau de percolation.

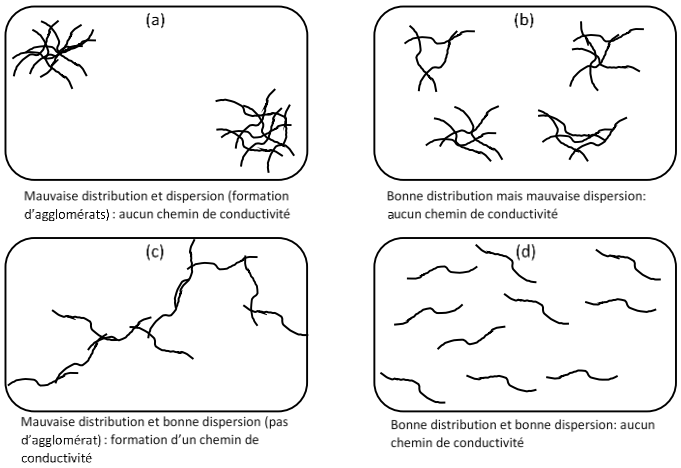


Figure I.48: Représentation schématique des possibles distributions et dispersions des charges au sein d'une matrice polymère [362]

Le phénomène de percolation est influencé par de nombreux paramètres, allant du choix de la matrice polymère à la compatibilité charge/matrice, en passant par la méthode d'élaboration, mais aussi le facteur de forme de la charge employée. Par exemple Potts *et al.* en 2011 ont comparé les seuils de percolation électrique les plus bas obtenus dans la littérature pour différentes configurations polymère/charge toutes dérivées du graphène. Leurs principales conclusions sont reproduites dans le tableau I.5 [311]. Il est intéressant de noter que le plus bas seuil de percolation rapporté est atteint pour une valeur de 0,15%m de GO dispersés dans une matrice de polyéthylène [306].

Tableau I.5: Comparaison de différents taux de percolation obtenus en fonction des configurations matrice/charge [308].

Matrice polymère	Nano-charge	Seuil de percolation (%m)	Référence
Epoxy	Funct. EG	1.0	[304]
Nylon-6	GO	0.5	[365]
Poly aniline (doped)	GNP	0.7	[366]
Polycarbonate	TE-GO	0.3	[324]
Polyéthylène	R GO	0.15	[306]
Polyéthylène téréphtalate	TEGO	1.0	[320]
Poly méthyl méthacrylate	GNP	0.7	[302]
Polypropylène	GNP	0.7	[335]
Polystyrène	Funct. GO	0.2	[315]
Poly vinyle alcool	R GO	0.5	[317]
Poly vinyle chloride	GNP	1.4	[367]
Poly vinylidene fluoride	TE-GO	2.0	[368]
Polyuréthane	TE-GO	0.6	[293]

1.1.5.3.2 Evolution de la conductivité électrique des nanocomposites

De nombreux paramètres influencent les propriétés électriques d'un nano-composite, comme par exemple la taille de la charge, mais aussi sa dispersion [326, 335], la compatibilité charge/matrice, ainsi que la cristallinité du matériau en cas de matrice semi-cristalline. Dans certaines configurations il est ainsi possible d'obtenir des conductivités électriques de l'ordre du $S.cm^{-1}$ [330, 339, 344]. Dans les

travaux de Kalaitzidou *et al*. en 2008, plusieurs niveaux de dispersion ont été obtenus par mélange fondu mais aussi par élaboration en solution. Une forte différence du seuil de percolation est observée : à 5 %vol pour le mélange fondu, et entre 0 et 3 %vol pour le mélange en solution (figure I.49) [335].

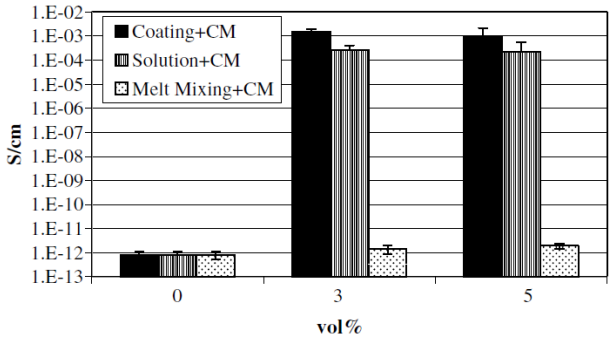


Figure I.49: Evolution de la conductivité électrique au sein de nanocomposites PP/GNP suivant la méthode d'élaboration utilisée [335].

De nombreux auteurs montrent également l'effet déterminant de la taille des charges sur le phénomène de percolation [335, 336, 334, 369-371]. Certains constatent que les charges de petites tailles n'impliquent pas de modification des propriétés électriques. Plus la charge présente un grand aspect de surface, plus le seuil de percolation est atteint à des faibles concentrations. Il est intéressant de noter ici que cette évolution en faveur des charges de grand diamètre va à contre-sens des évolutions des propriétés mécaniques et de la microstructure, préférant des charges de petits diamètres. Pour l'élaboration d'un nano-composite, un compromis doit donc être trouvé suivant les propriétés électriques et mécaniques visées.

Enfin, la morphologie semi-cristalline des nanocomposites impacte aussi les seuils de percolation électrique. En effet, Kalaitzidou *et al*. ont montré qu'un seuil de percolation 4 à 5 fois plus petit est atteint pour un même matériau mis en forme par un refroidissement lent (0,3°C.min^{-1}) comparé à un matériau refroidi rapidement (20°C.min^{-1}). Cette variation importante s'explique à l'échelle microstructurale par la formation des sphérolites qui en cas de refroidissement rapide seront nombreux et de petite taille et vont se former en surface des nano-charges et ainsi compromettre la formation du réseau de percolation, là ou un refroidissement lent impliquera la formation de gros sphérolites entre les charges, plus favorables à la percolation. De la même manière, la création de liaisons covalentes entre la charge et la matrice apportant une meilleure dispersion, une diminution du seuil de percolation peut être attendue [84, 329, 347]. Li et al,. divisent par deux le seuil de percolation de leurs nanocomposites par l'emploi d'un compatibiliseur.

1.1.5.4 Evolution de la résistance thermique et propriétés chimiques des matériaux

Une autre conséquence de l'ajout d'une nano-charge de carbone, notamment pour les charges de graphites/graphènes et leurs dérivées est l'amélioration de la stabilité thermique de la matrice polymère. Les phénomènes physiques à l'origine de la dégradation thermique des matériaux dépendent en grande partie de leurs natures. Dans le cas des polymères, de nombreux éléments peuvent ainsi influencer la dégradation d'une matrice, comme la perméabilité à certain gaz, le taux de cristallinité, la présence d'une réticulation… La dégradation thermique des polymères se traduit le plus souvent par une réaction d'oxydation de la matrice et de rupture de chaînes dues à l'échauffement thermique. Les mécanismes d'oxydation étant majoritaires, la dégradation thermique des polymères se produit à plus basse température en atmosphère contenant de l'oxygène qu'en atmosphère neutre, comme l'hélium [372-377]. Par exemple Gijsman *et al.* ont montré que l'oxygène peut pénétrer au sein

la structure macromoléculaire d'un polypropylène sur plusieurs millimètres et ainsi influencer grandement la décomposition thermique de la matrice [378, 379].

La dégradation thermique des polymères peut prendre plusieurs formes suivant la structure des chaînes macromoléculaires. Les principaux mécanismes sont la rupture aléatoire de la chaîne associée à une rupture et une oxydation aléatoire le long de la chaîne macromoléculaire, la rupture en extrémité de chaîne associée à la séparation/oxydation d'un monomère en extrémité de chaîne, la séparation de groupements latéraux, comme par exemple les groupements méthyles du PP, et la réticulation des chaînes sous l'effet de la chaleur. Du fait de la présence des groupements méthyles latéraux, le polypropylène est moins stable thermiquement que le polyéthylène. Les principaux mécanismes de dégradation du PP sont la rupture aléatoire de chaîne et la séparation de groupes latéraux. Cette dégradation est amplifiée par la concentration en oxygène au sein de la matrice [378, 380].

Les nano-charges de graphite et de graphène, du fait de leur faible perméabilité au gaz, et notamment à l'oxygène, limite la diffusion des gaz de combustion au sein du nanocomposite, retardant les phénomènes de dégradation, et augmentant la stabilité thermique du matériau. Il est facile d'observer cette évolution par analyse thermogravimétrique sous air (ATG) par une augmentation de la température de dégradation du matériau avec le taux de charge. Comme montré sur la figure I.50, Bafana *et al*. en 2017 obtiennent ainsi une augmentation de la température de dégradation d'un iPP par l'ajout de graphène [318].

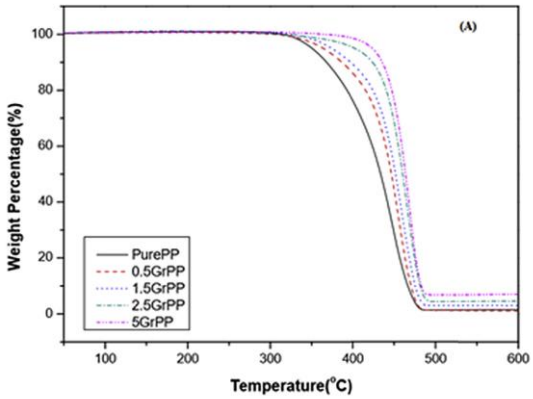


Figure I.50: Evolutions des pertes de masses mesurées par ATG sous air d'un iPP pur et de ses nanocomposites chargés à différents taux de charges graphène [318].

Il est à noter que cette augmentation de la température de dégradation ne suit pas une augmentation linéaire avec le taux de charge, mais plutôt de manière importante aux faibles concentrations pour atteindre rapidement une limite [313, 340, 343, 351, 353, 359]. Cette évolution s'explique par l'effet des charges sur la perméabilité aux gaz du nanocomposite, surtout à l'oxygène. Les feuillets de graphène quand exempts de défauts sont parfaitement imperméables aux molécules gazeuses, et bloquent la diffusion au sein de la matrice [371]. Les nanocomposites sont donc d'excellents candidats en tant que matériaux de protection contre la corrosion, sous forme de film protecteur [381]. On note aussi ici une variation de l'effet de la charge en fonction de sa taille (Cf. figure I.51) [316, 367, 382, 383]. La diminution de l'épaisseur de la nano-charge permet une augmentation de la surface d'interaction entre charge et matrice et augmente l'effet sur la résistance thermique. Il est aussi intéressant de noter que la création d'une meilleure compatibilité matrice/charge implique une meilleure diffusion de l'énergie thermique dans la matrice et améliore également la résistance thermique du composite. Hsiao *et al*., 2011 constatent que l'ajout de 0,1 %m. d'une charge de TRGO induit une augmentation de la température de dégradation thermique d'un iPP. Cette propriété n'est favorisée que si la charge est greffée à la matrice.

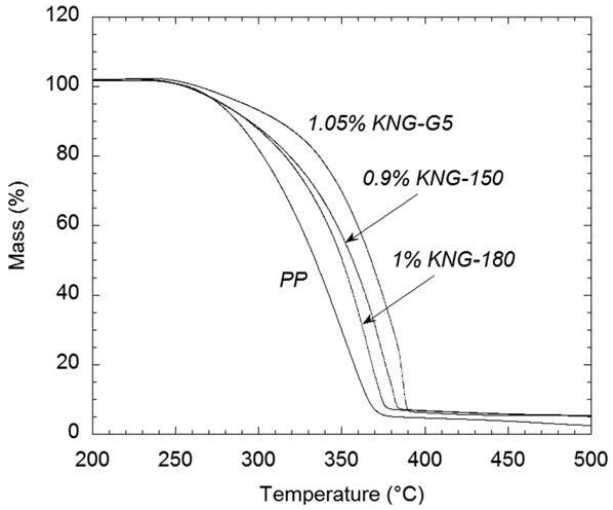


Figure I.51: Analyses ATG sous air de différents composites PP/GNP pour des GNP de tailles différentes (ordre croissante de taille : G5, KNG 150, KNG 180) (Beuguel et al., 2018) [367].

Notons finalement que la grande différence entre les températures de dégradation du polymère et de la nano-charge donne accès, après élaboration, au taux massique de charge en regardant le pourcentage de masse restant après dégradation complète de la matrice polymère.

1.2 Les matériaux de l'étude

1.2.1 Les polypropylènes greffés anhydride maléique

Dans cette étude, deux polypropylènes greffés anhydride maléique (PP-g-MAH) ainsi que deux molécules de polyéther-amines ont été employées.

Le premier PP-g-MAH est l'Orevac® CA 100, fourni par l'entreprise Arkema, un PP-g-MAH greffé à 1 %m. Ce matériau sera noté CA 100 dans les différents chapitres de cette étude. Dans la fiche technique fournie par Arkema pour ce matériau, un allongement à la rupture de 12% et une résistance à la traction de 22 MPa sont indiqués [384]. Ces propriétés mécaniques, largement inférieures à un iPP classique, confirment le comportement mécanique fragile de ce PP-g-MAH. De la même manière, plusieurs auteurs estiment sa masse molaire moyenne en nombre à $\overline{Mn}$ = 25 000 g.mol^{-1} [385, 386]. Cette masse molaire, 2 à 4 fois inférieure à un iPP classique, confirme la dégradation des chaînes macromoléculaires suite au greffage du MAH. Son taux de cristallinité est estimé par DSC à 55% (± 3%), composé uniquement de la phase α du PP. La concentration en MAH est calculée à 1,16 %m à partir de la teneur en oxygène du matériau mesurée par analyse élémentaire.

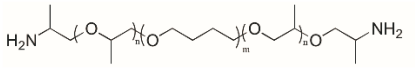
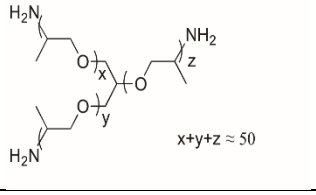
Le deuxième PP-g-MAH employé dans cette étude est le Eastman™ G-3015 de l'entreprise Eastman™. Ce PP-g-MAH sera noté G 3015, et présente une concentration en MAH théorique de 3 %m. Contrairement au CA 100, la fiche technique fournie par Eastman™ ne donne aucune information sur les propriétés mécaniques du matériau [387]. Sa masse molaire moyenne en nombre est estimée à $\overline{Mn}$ = 24 000 g.mol^{-1} [388, 389]. Son taux de cristallinité est mesuré par DSC à 55% (± 3%), et sa concentration en MAH est estimée à 2.9 %m.

1.2.2 Les polyéthers amines

Les deux molécules employées comme agent réticulant sont toutes deux fournies par l'entreprise Huntsman. La première est une polyétherdiamine formée d'un copolymère de tétrahydrofurane (THF) et de propyléne glycol (PPG), nommée Jeffamine® THF 100. La deuxième molécule est une polyéthertriamine nommée Jeffamine® T3000 composée de propylène glycol (PPG). Le tableau I.6 présente les différentes propriétés des deux agents réticulants. Ces deux molécules ont été

sélectionnées pour leurs compositions et structures. Comme montré par Colbeaux *et al.,* les molécules linéaires permettent une meilleure réactivité des amines avec les groupements MAH [73]. De plus, la valeur élevée de masse molaire des molécules employées implique une plage de stabilité thermique large, assurant l'emploi de ces molécules lors de l'extrusion sans risquer d'évaporation ou de dégradation de l'agent réticulant.

Tableau I.6: Propriétés des différents agents réticulants.

Molécule :	Formule chimique	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Température de dégradation (°C)	Masse Volumique ($g.ml^{-1}$)	
THF 100		1000	238	0.976	[390]
T 3000		3000	235	0.996	[391]

1.2.3 La nano-charge de carbone

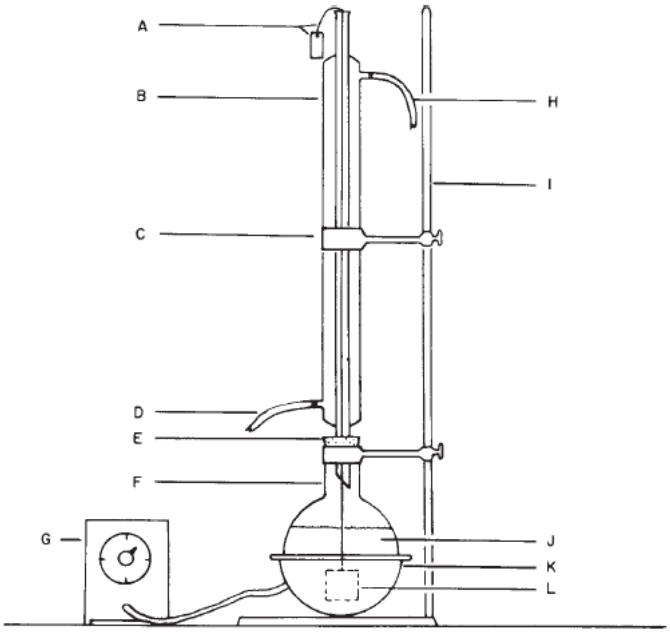
La nano-charge de carbone employée est un graphite GNP fournie par la compagnie Knano (Xianen, China), vendue sous le nom commercial KNG-180. Ce GNP est obtenu par l'intercalation d'un graphite par de l'acide sulfurique et traitement thermique pour obtenir un graphite expansé qui est ensuite exfolié par ultrasons pour former les nano-charges finales. Les informations fournies par le fabricant indiquent un diamètre des nano-charges compris entre 8 et 100 µm de diamètre, pour une épaisseur inférieure à 100 nm, et une densité de 2,25. La caractérisation de cette nano-charge sera réalisée en chapitre 3.

1.3 Technique expérimentale et matériaux de l'étude

Afin de caractériser les différents matériaux (nano-charges, matrices réticulées, nano-composites) de cette étude, de nombreuses techniques de caractérisation ont été déployées. D'autres travaux réalisés au sein de l'Institut Jean Lamour ayant déjà présenté ces techniques, que cela soit dans la caractérisation des matériaux polymères ou des nano-charges de carbone, nous invitons le lecteur à les consulter pour une description plus détaillée [155-157, 172, 320, 392, 393]. Dans ce chapitre seront surtout présentées certaines techniques expérimentales nouvellement employées du fait des particularités des matériaux et nanocomposites élaborés.

1.3.1 Détermination du taux de gel

La mesure du taux de gel est une analyse normalisée (ASTM D2765 [394]) fréquemment rencontrée dans l'étude des polyéthylènes réticulés. La méthode a été scrupuleusement appliquée dans cette étude afin de caractériser la réticulation des différentes matrices de polypropylène réticulées. Le montage expérimental est décrit sur la figure I.52.



A—Identification tag and fine wire attached to cage.
B—Reflux condenser.
C—Ring stand clamp.
D—Water inlet.
E—Ground-glass or cork joint.
F—Large-mouth round-bottom flask.
G—Variable transformer.
H—Water outlet.
I—Ring stand.
J—Decahydronaphthalene or xylene.
K—Heating mantle.
L—120-mesh wire cage containing the specimen.

Figure I.52: Montage expérimental de la détermination du taux de gel, selon la norme ASTM D2765 [394]

L'extraction de la fraction soluble a été réalisée dans du xylène. Ce solvant a été sélectionné car permettant une dissolution efficace de la fraction soluble du polypropylène et permet une dissolution complète des matrices vierges et de l'agent réticulant (cf partie 1.4). De plus sa température d'ébullition (140°C) est suffisamment faible pour éviter la fusion des échantillons de polymères.

Le protocole de la mesure comporte plusieurs étapes :

- Dans un premier temps, un rectangle de tissu métallique (cuivre) est replié de manière à former un sac qui est scellé sur deux côtés afin d'obtenir un cube d'environ 1 cm de côté. Le sac est pesé et sa masse est notée W_1.
- Un échantillon du matériau à caractériser, d'environ 300 mg, est placé dans le sac. La masse globale du sac et de l'échantillon est notée W_2.
- Le dernier côté ouvert du sac est finalement plié et puis scellé par une agrafe, pour refermer la cage autour de l'échantillon. La masse finale du sac est notée W_3.
- La cage est ensuite placée dans un ballon rempli de suffisamment de solvant pour assurer une complète immersion de l'échantillon. L'échantillon est suspendu par un fil de cuivre permettant d'éviter qu'il ne tombe au fond du ballon, ce qui limiterait la séparation des fractions soluble et insoluble. Le solvant est alors porté à ébullition pendant 8 h. Une colonne à refroidissement assure l'immersion du sac.
- Après extraction de la fraction soluble de l'échantillon, ce dernier est placé dans une étuve à 150°C pour permettre l'évaporation du solvant piégé dans la fraction insoluble. Sa masse finale, après séchage, est notée W_4.

La fraction soluble du matériau est alors estimée par la formule :

$$E = \frac{W_3 - W_4}{(1-F)(W_2 - W_1)} \text{ X } 100 \qquad (1.5)$$

Avec F la fraction massique du matériau non organique, c'est-à-dire les charges minérales où charge de carbone (dans notre cas F est le taux massique en graphite/graphène). Le taux de gel est alors égal à 100-E. Son évolution permet de mettre en évidence le niveau de réticulation des différentes matrices suivant les conditions d'élaboration.

Il est important de ne placer dans les sachets de cuivre que des échantillons monobloc, et de laisser dans le sac un volume disponible plusieurs fois supérieur au volume initial de l'échantillon. Lors de l'extraction, ce dernier va gonfler du fait de l'absorption du solvant et si le volume du sachet est insuffisant, sortir du sac de cuivre faussant l'estimation du taux de gel.

1.3.2 La Spectroscopie infrarouge FTIR

La spectroscopie infrarouge est souvent utilisée dans la caractérisation des polymères du fait des informations qu'elle fournit pour l'analyse chimique des molécules. Ces fréquences correspondent aux fréquences de vibrations fondamentales des différents groupes et liaisons atomiques des molécules organiques. Dans cette étude, un spectromètre IRAffinity-1S de SHIMADZU a été utilisé. Le spectre IR a été réglé sur 64 accumulations pour la gamme longueurs d'onde 400 à 4000 cm^{-1}, avec une résolution de 4cm^{-1}. La lumière, lors de la mesure, est envoyée depuis une source vers un interféromètre, ici de type Michelson. La lumière plus ou moins absorbée par l'échantillon en fonction de la composition chimique sera détectée par un détecteur IR. Les mesures sont réalisées sur des échantillons de 50 à 200 µm d'épaisseur mis en forme sous presse.

L'interférogramme est analysé par transformée de Fourier pour finalement obtenir un spectre IR. La présence d'un groupe chimique dans un matériau est identifiable par la présence des bandes vibrationnelles du spectre lui correspondant. Dans le cas de l'iPP, les pics caractéristiques, que cela soit de sa configuration de chaîne, la présence potentielle de polyéthylène… a été particulièrement étudiée [395].

Le tableau I.7 donne les bandes vibrationnelles attendues dans l'étude de la réaction de fonctionnalisation. Les spectres obtenus sont normés par l'intensité de la bande à 998 cm^{-1} du polypropylène.

Tableau I.7 : Attribution des bandes vibrationnelles pour les différents groupements chimiques de la réaction [73, 75, 82, 395-397]

Band location (cm^{-1})	Group assignment
1550	-NH2 amine
1650	Amide -C=O strech
1670	-NH2 amine
1700	Imide –C=O asymmetrical stretching
1715	Acid –C=O stretching
1735	-C=O carbonyl associated with OH group
1770	Imide –C=O symmetrical stretching
1780	Anhydride –C=O symmetrical stretching
1860	Anhydride –C=O symmetrical stretching

1.3.3 L'Analyse Calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

La technique de Calorimétrie différentielle à balayage, ou DSC (pour differential scanning calorimetry) est une technique employée pour caractériser les changements de microstructure d'un polymère par l'étude des phénomènes thermiques accompagnant ces transitions. Parmi les changements observables, les plus importants sont la fusion (transition endothermique du premier ordre), la cristallisation (transition exothermique du premier ordre), et la température de transition vitreuse (transition cinétique et thermodynamique).

L'instrument utilisé dans cette thèse est une DSC Q200 de la marque TA Instruments possédant un four unique. Deux creusets sont placés au sein de l'appareil, un vide servant de référence, et un contenant l'échantillon à analyser (entre 5 et 20 mg). La différence de flux de chaleur entre les deux creusets est mesurée par l'appareil lors d'un cycle thermique, permettant de remonter à différentes informations sur la microstructure de l'échantillon. Les variations de flux thermiques en fonction de la température, aussi appelé thermogramme, sont étudiés, le flux thermique est exprimé en $W.g^{-1}$.

La calibration de la machine est réalisée par un échantillon d'indium. Les mesures sont réalisées sous flux d'azote (50 $mL.min^{-1}$) pour assurer la stabilité de l'échantillon. Le cycle thermique employé est comme suit :

- Une première chauffe allant de 30°C à 200°C à une vitesse de chauffe constante de 10°C.min^{-1}.
- Un maintien de l'échantillon à 200°C pendant 5 min afin d'assurer une température homogène.
- Un refroidissement de 200°C à 30°C à une vitesse de 10°C.min^{-1}.
- Un maintien de l'échantillon à 30°C pendant 5 min.
- Une deuxième chauffe allant de 30°C à 200°C à une vitesse de chauffe constante de 10°C.min^{-1}.

La première chauffe permet l'étude de la microstructure initiale du matériau qui dépend de l'histoire thermomécanique du matériau, notamment des conditions de mise en forme. Le refroidissement permet l'étude de la cristallisation du matériau et d'obtenir un état cristallin standard permettant une comparaison des différents matériaux. La seconde chauffe le comportement standard du polymère est étudié. Dans le cas de l'étude d'un matériau semi-cristallin, comme le polypropylène, les températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c) sont estimées au sommet des pics endo et exotherme. Le taux de cristallinité χ_c est estimé grâce à la valeur de l'enthalpie de fusion ΔH_f, par l'intégration de la courbe du flux de chaleur en fonction de la température lors de la fusion. Le taux de cristallinité est calculé suivant la formule suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \qquad (1.6)$$

Avec ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion du matériau 100% cristallin.

L'épaisseur des cristallites est déterminée par la température du pic de fusion selon la formule de Gibbs-Thomson :

$$T_f = T_f^0\left(1 - \frac{2\sigma_e}{\rho_c \Delta H_f^0 L_c}\right) \qquad (1.7)$$

Avec T_f la température de fusion mesurée par DSC, T_f^0 la température de fusion d'un cristal infinie, estimé à 460°K pour la phase α du PP, σ_e l'énergie de l'interphase liquide cristal estimé à 0.0496 $J.m^{-2}$, ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion du matériau 100% cristallin, à 165 $J.g^{-1}$ pour la phase α du PP, L_c l'épaisseur

des lamelles cristallines et ρ_c la densité de la phase cristalline, 0.9361g.cm^{-3}. Il s'agit ici de mesurer l'épaisseur majoritaire, des lamelles d'épaisseurs variables autour de cette valeur moyenne [21, 398].

1.3.4 La Technique de fractionnement thermique (SN/SSA)

La technique SSA, ou fractionnement thermique par recuits successifs a été développée par Arnal *et al.* pour permettre la caractérisation de la microstructure semi-cristalline des polymères [399, 400]. Elle permet l'étude de la capacité à cristalliser des chaînes macromoléculaires lorsque celles-ci présentent des irrégularités ou des défauts tels que des co-monomères, une réticulation, un greffage de groupements latéraux… [331, 401-404]. Dans cette thèse, le protocole SSA est employé afin d'étudier l'effet de la réticulation et des nano-charges de carbone sur la cristallinité des différentes matrices.

La SSA se base sur un traitement thermique permettant la séparation des lamelles cristallines en populations de différentes tailles. Tout d'abord, une température de départ doit être sélectionnée grâce au protocole d'auto nucléation SN (Self-Nucleation) développée par Fillon *et al.* [404]. Le protocole SN est la répétition d'un même cycle thermique montré en figure I.53 et détaillé ci-après:

- L'histoire thermomécanique du matériau est effacée par une chauffe à une température supérieure d'au moins 25°C à la température de fusion du matériau (200°C pour les différents polypropylènes) et est maintenue pendant 5 minutes. L'échantillon est ensuite refroidi à 10°C.min^{-1} à une température de 60°C maintenue pendant 3 minutes.
- Le matériau est ensuite chauffé à 10°C.min^{-1} jusqu'à une température définie T_s supérieure à la température de fusion du matériau d'au moins 10°C (180°C pour les polypropylènes de cette étude). Cette température est maintenue pendant 5 minutes.
- Le matériau est de nouveau refroidi à 60°C à une vitesse de refroidissement de 10°C.min^{-1}.
- Ces trois étapes sont répétées en diminuant la température T_s de 1°C par cycle. La première chauffe de chaque cycle permet l'analyse de la microstructure obtenue lors du cycle précédent.

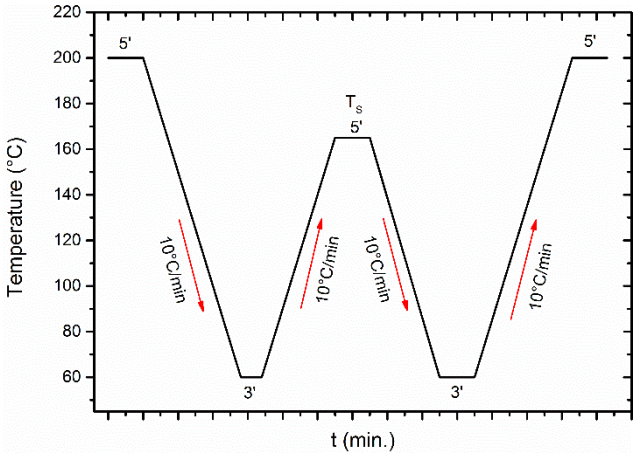


Figure I.53: profil de température d'un cycle du protocole SN [331]

Les résultats obtenus par le protocole SN permettent d'étudier la fusion d'un polymère semi-cristallin en la divisant en trois différents domaines (figure I.54) [331, 404]. Chaque domaine est caractérisé par une microstructure finale, homogène ou hétérogène. Les températures limitant ces domaines sont notées T_{s1} et T_{s2}.

- Domaine 1 (D_1) : T_S>T_{S1}. Dans ce domaine, une fusion complète du matériau est obtenue, sans cristallinité ou germe de nucléation résiduel. Lors du traitement d'auto-nucléation, les étapes

réalisées pour une T_s comprise dans ce domaine présenteront toujours les mêmes exothermes de cristallisation.

- Domaine 2 (D_2) : $T_{S1}>T_S>T_{S2}$. Dans ce domaine, le polymère est partiellement fondu et un décalage de la cristallisation vers les hautes températures est observé avec la diminution de T_s ainsi qu'une diminution des enthalpies de cristallisation et de fusion des microstructures obtenues après traitement [402, 404]. Ce domaine se traduit par une cristallisation purement homogène lors de l'étape de recuit.
- Domaine 3 (D_3) : $T_{S2}>T_S$. Dans ce domaine, le matériau est partiellement fondu et les lamelles cristallines restantes sont sujettes à des phénomènes de recuit. On note notamment l'apparition d'un second pic de fusion pour l'endotherme de fusion de fin de cycle. Ce domaine présente donc à la fois une cristallisation homogène et hétérogène lors de l'étape de refroidissement.

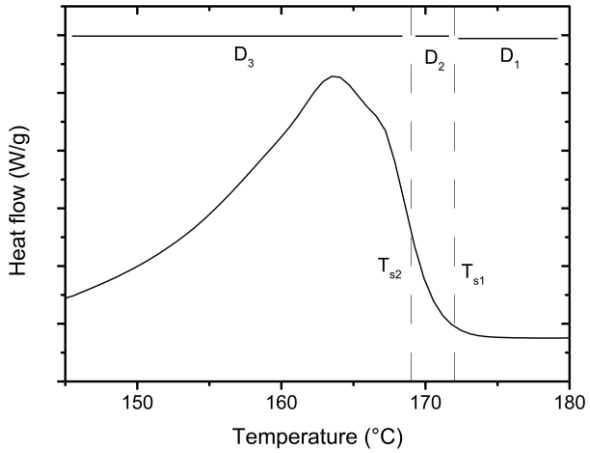


Figure I.54: Schéma représentant les différents domaines de fusion déterminés par le protocole SN pour le matériau CA 100 [331].

Grâce au changement observé, il est possible de déterminer les températures T_{s1} et T_{s2} permettant de réaliser le protocole SSA. L'évolution observée pour le matériau CA 100 est montrée en figure I.55 à titre d'exemple. On observe le décalage vers les hautes températures de cristallisation lors du passage des domaines 1 à 2, puis de l'apparition d'un second pic de fusion lors du passage des domaines 2 à 3. Les températures T_{s1} et T_{s2} sont estimées respectivement à 170 et 167°C pour le CA 100, 171 et 165°C pour le G 3015.

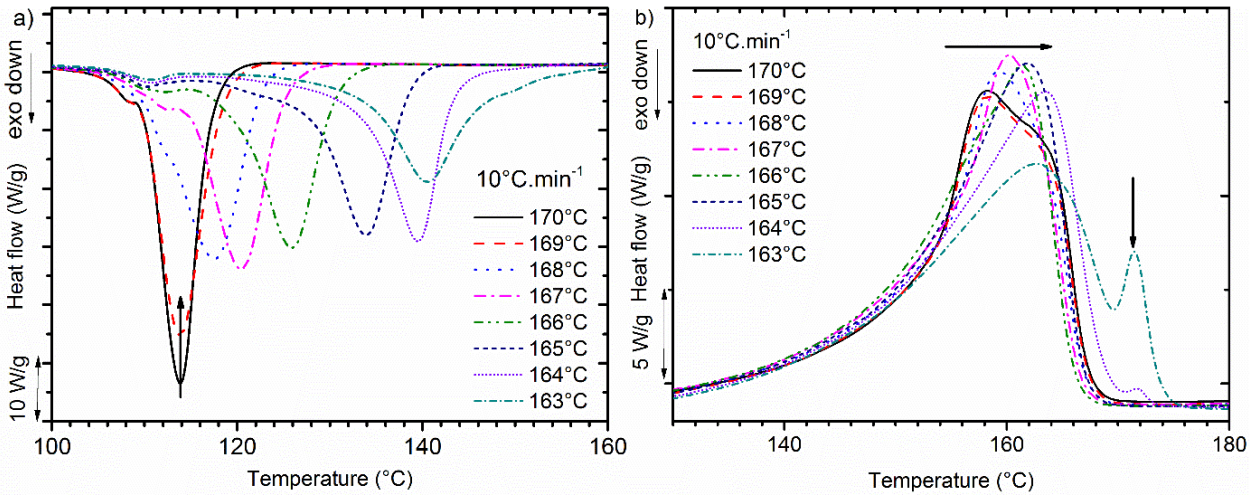


Figure I.55 : Thermogrammes de a) cristallisation et b) de fusion en seconde chauffe des cycles SN appliqué au matériau CA 100 [331].

Le protocole SSA, comme indiqué en figure I.56 est divisé en plusieurs étapes :

- L'historique thermomécanique du matériau est effacé par une chauffe rapide de l'échantillon à 200°C pendant 5 minutes. Le matériau est ensuite refroidi à 60°C à une vitesse de 10°C.min^{-1}, permettant d'obtenir un état semi-cristallin standard équivalent pour chaque échantillon avant fractionnement thermique.
- L'échantillon est chauffé à 10°C.min^{-1} jusqu'à la température T_s fixée à 1°C au-dessus de T_{s2} puis est maintenue à cette température pendant 5 minutes.
- L'échantillon est ensuite refroidi à 10°C.min^{-1} à une température de 60°C.
- L'échantillon est chauffé à 10°C.min^{-1} jusqu'à la température T_s-5 °C puis est maintenue à cette température pendant 5 minutes.
- Les deux dernières étapes précédentes sont répétées en diminuant la température de recuit de 5°C à chaque cycle jusqu'à atteindre une température en dessous du début de l'endotherme de fusion du matériau (7 cycles au total dans le cas des matériaux de cette étude).
- La dernière étape est une chauffe à 10°C.min^{-1} jusqu'à 200°C permettant la fusion des différentes populations cristallines créées par les différents cycles de fractionnement thermique.

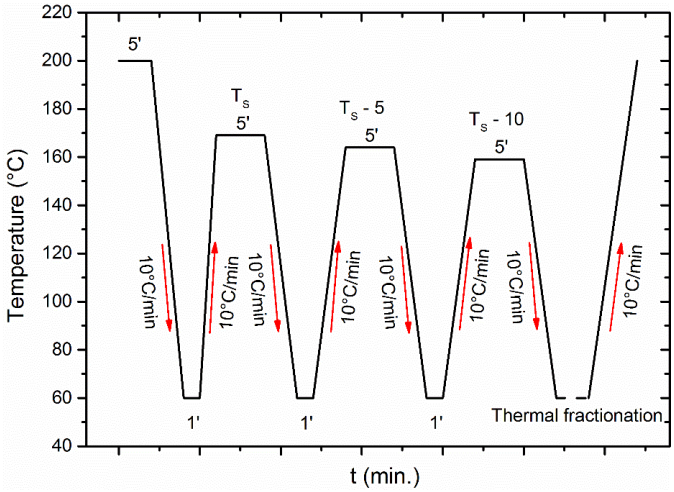


Figure I.56: Profil de température du protocole SSA [331].

Le thermogramme de la dernière chauffe permet l'analyse des différentes populations de lamelles cristallines obtenues. Après déconvolution des différents pics de fusion grâce au logiciel Fityk, la répartition de la cristallinité entre ces populations est déterminée par les enthalpies de fusion correspondantes, ainsi que les épaisseurs de lamelles cristallines grâce à l'équation de Gibbs-Thomson.

1.3.5 La Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X aux grands angles, ou WAXS, est une technique de caractérisation des matériaux non destructive, permettant l'étude de leur microstructure. La méthode d'analyse se base sur l'application d'un faisceau de rayon X sur un échantillon, et se caractérise par une diffusion élastique, permettant l'analyse de la microstructure du matériau. L'analyse WAXS permet notamment l'analyse d'éléments de l'ordre du nanomètre ou inférieur, pour identifier le taux de cristallinité d'un matériau polymère, mais aussi l'état initial de la texture des échantillons.

Lors de cette analyse, par l'emploi de rayon X, la diffraction est un cas particulier de la diffusion par les plans cristallins de la phase cristalline suivant la loi de Bragg. Suivant cette loi, quand un faisceau de rayon X rencontre un plan cristallin d'indice de Miller (hkl), de distance interréticulaire d_{hkl}, et suivant un angle incident θ, ce plan diffracte s'il est en position de Bragg, Ce qui signifie que la valeur de ses facteurs de structures est non nul et qu'il vérifie la relation suivante :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \qquad (1.8)$$

Avec n l'ordre de diffraction (entier naturel) et λ la longueur d'onde du faisceau incident.

Trois dispositifs expérimentaux ont été employés au cours de cette étude. Dans un premier temps, les matrices polymères réticulées mais non chargées ont été analysées par le dispositif expérimental de l'équipe 304 de l'IJL. Le rayonnement employé est celui de la raie du cuivre Kα1, correspondant à une énergie de 8 keV, à une longueur d'onde de λ=0.154 nm. Le système, comme montré en figure I.57, permet l'analyse des matériaux suivants deux modes. Le premier utilise un compteur courbe 1D ainsi qu'un porte-échantillon permettant la rotation de l'échantillon. Ce mode permet l'analyse des matériaux en s'affranchissant des effets de texture, et donne une représentation moyenne de la diffraction des cristaux. Le deuxième mode est muni d'un film plan 2D de la marque Fujifilm d'une résolution de 25µm, avec un porte-échantillon fixe. L'échantillon est placé à 75 mm de l'échantillon permettant une analyse d'une valeur de 2θ allant 5 à 45°, et il est scanné par un scanner de la marque Fujifilm BAS 5000, puis analysé par le logiciel Tina 2.0. Ce mode permet l'analyse de la texture des matériaux et de l'orientation des lamelles cristallines.

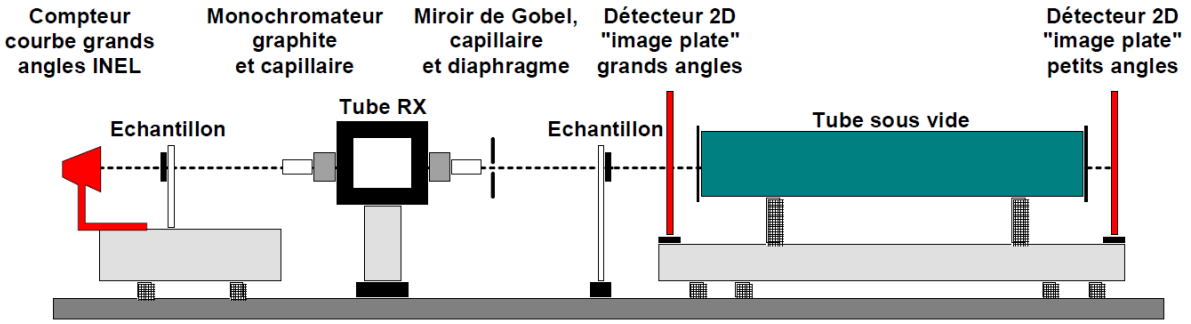


Figure I.57: Dispositif expérimental de diffusion de rayons X de l'institut Jean Lamour [155]

Le deuxième dispositif expérimental est réalisé sur un diffractomètre Bruker® D8 Advance monté selon une configuration Bragg-Brentano θ/2θ. Il est équipé d'une anticathode en molybdène générant un

faisceau de rayon X d'une longueur d'onde λ=0.70930 Å ainsi que d'un détecteur Lynweye. Le système peut être monté suivant deux portes-échantillons, le premier est un plateau rotatif permettant une analyse similaire au compteur courbe 1D. Ce dispositif a été employé pour l'analyse des matériaux nano-composites. Le deuxième est une tête goniométrique permettant l'analyse des nano-charges. Les échantillons sont introduits dans un capillaire en verre de Lindermann, de diamètre de 1,5 mm. Le capillaire, placé sur la tête goniométrique, tourne sur son axe permettant de supprimer les phénomènes d'orientations des nano-feuillets, la rotation est fixée à 10 rpm. Le troisiéme dispositif expériemental est celui de l'Unité Matériaux et Transformations de la Faculté des Sciences et technologies de l'Université de Lille.

1.3.5.1 Mesure du taux de cristallinité des matrices polymères

L'indice de cristallinité est calculé à partir des diffractogrammes 1D des matériaux polymère semi-cristallins suivant la méthode de Hermans et Weidinger [405, 406]. La déconvolution des pics de diffraction est réalisée, après suppression du fond continu, par une distribution lorenzienne pour les pics cristallins, par une distribution Gaussienne pour la phase amorphe, sous la forme du halo amorphe. L'indice de cristallinité est calculé comme suit :

$$X_c = \frac{C}{A+C} \qquad (1.9)$$

Avec C et A la somme des aires intégrées respectivement des pics de diffraction de la phase cristalline, et du halo amorphe. Si plusieurs phases cristallines coexistent au sein du matériau, il est possible de calculer la proportion volumique des différentes phases.

1.3.5.2 Mesure de la taille des cristallites

L'élargissement à mi-hauteur, ou largeur à mi-hauteur, des pics de diffractions de la phase cristalline aux grands angles permet de remonter à la taille des cristaux de cette phase. La dimension d'une cristallite dans une direction perpendiculaire à un plan cristallin (hkl), noté L_{hkl}, est déterminée grace à la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction de ce plan et par l'équation Debye-Scherrer [407,408] :

$$L_{hkl} = \frac{K.\lambda}{\Delta 2\Theta.\cos\theta} \qquad (1.10)$$

Avec λ la longueur d'onde du faisceau employé, Δ2θ la largeur à mi-hauteur du pic (hkl), θ le demi angle de diffraction du pic correspondant et K la constante de Scherrer, égal 0.9 [409]. La mesure de la largeur à mi-hauteur des plans diffractant de type (h00), (0k0) et (00l) permet l'estimation des dimensions des lamelles cristallines dans les directions $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Dans le cas classique de la phase α du polypropylène, la longueur des lamelles cristallines est déterminable par le pic de diffraction du plan (040). Il est aussi possible d'estimer la largeur des lamelles par le plan (130). L'angle entre la direction $\vec{a}$ et le plan (130) n'étant que de 6°, l'erreur commise par l'utilisation de ce plan est extrêmement faible, et est facilement corrigée en divisant la largeur à mi-hauteurs de ce pic par le facteur $\cos 6° = 0.99$.

Dans le cas des nano-charges de graphite, l'équation de Debye-Scherrer permet l'estimation de la taille moyenne des cristallites en utilisant la largeur à mi-hauteur du pic (002) du graphite. Afin de s'affranchir de la contribution de l'appareil à l'élargissement des pics, un facteur correctif est ajouté. L'équation deviens alors :

$$L_{hkl} = \frac{0.91*\lambda}{\cos\theta_{hkl}\sqrt{(\beta_{mes}^2-\beta_{ins}^2)}} \qquad (1.11)$$

Avec λ la longueur d'onde du faisceau de rayon X, θ_{hkl} l'angle de Bragg du pic utilisé, β_{mes} la largeur à mi-hauteur du pic, β_{ins} est le facteur correctif, qui correspond à la largeur à mi-hauteur du pic de

réflexion (100) de l'hexaborure de lanthane LaB_6. La correction appliquée permet de s'affranchir de la contribution de l'appareil à l'élargissement des pics. L'élargissement instrumental sera pris égal à $\beta_{ins}=7.10^{-4}$ rad [172].

1.3.5.3 Caractérisation de l'orientation cristalline

Il est important lors de la caractérisation des matériaux polymères, de déterminer l'effet de la mise en forme, comme dans le cas de cette étude par injection, des effets de textures. Il est donc nécessaire de décrire quantitativement l'orientation cristalline du matériau par l'analyse des résultats de diffraction de rayons X aux grands angles (WAXS) lors de l'analyse 2D. Le but est de caractériser la distribution de l'orientation des cristallites dans la direction d'injection qui est aussi la direction de traction des essais mécaniques. La méthode employée est celle du facteur d'Hermans développée par Hermans *et al.* en 1946 [410] pour l'étude de l'orientation des fibres de cellulose avant d'être généralisée à l'étude des chaînes macromoléculaires de polymères déformés [408, 411, 412].

La méthode demande le calcul de la fonction d'orientation $F_{\vec{u}/\vec{X}}$, avec $\vec{u}$ une direction cristallographique de la structure cristalline étudiée, et $\vec{X}$ la direction de référence choisie, ici la direction d'injection. La fonction est définie par la relation :

$$F_{\vec{u}/\vec{X}} = \frac{3\langle\cos^2\left(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}\right)\rangle - 1}{2} \qquad (1.12)$$

Avec $\langle\cos^2\left(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}\right)\rangle$ la valeur moyenne du carré du cosinus de l'angle ($\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}$) entre l'axe $\vec{X}$ et les vecteurs $\vec{u}$ du même type. Cette valeur se calcule par :

$$\langle\cos^2\left(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}\right)\rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I_{hkl}.\cos^2\varphi\sin\varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I_{hkl}.\sin\varphi d\varphi} \qquad (1.13)$$

Avec I_{hkl} l'intensité maximale diffractée par le plan (hkl) pour l'angle azimutal φ. Suivant la valeur de $F_{\vec{u}/\vec{X}}$, différentes textures peuvent être mise en évidence, les valeurs remarquables et leurs textures associées sont données dans le tableau I.8 :

Tableau I.8

$\langle\cos^2\left(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}\right)\rangle$	$F_{\vec{u}/\vec{X}}$	Textures
0	-1/2	Toutes les directions $\vec{u}$ sont perpendiculaires à l'axe $\vec{X}$
1/3	0	Répartition isotrope des directions $\vec{u}$ dans l'espace
1/2	1/4	Répartition isotrope des directions $\vec{u}$ dans le plan parallèle à $\vec{X}$
1	1	Toutes les directions $\vec{u}$ sont parallèles à l'axe de référence $\vec{X}$

Seule l'orientation de la phase cristalline α du polypropylène sera étudiée ici car largement majoritaire.

Du fait de la forme particulière de la maille de la phase α, il est nécessaire de développer une méthode permettant le calcul des facteurs d'orientation des axes cristallographiques $\vec{a}$, $\vec{b}$ *et* $\vec{c}$. En effet les paramètres cristallographiques de cette maille sont :

$$a\neq b\neq c\ ,\ \alpha=(\vec{b},\vec{c})=\gamma=(\vec{a},\vec{b})=90°\text{ et }\beta=(\vec{c},\vec{a})\neq 90°$$

La principale difficulté provient du fait que la maille monoclinique n'est pas orthogonale, ce qui complique le calcul de $\langle\cos^2\left(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}\right)\rangle$, l'expression possède alors 4 inconnues et donc nécessite 4 familles de plans (hkl) distinctes. Or seuls trois plans possèdent à la fois un facteur de structure non

nul permettant leurs diffractions, les plans (110), (040) et (130), et ainsi qu'une intensité suffisamment forte et une bonne définition pour être employés.

Afin de réduire le nombre d'inconnues, une deuxième maille orthogonale formée par les directions $\vec{b}\ et\ \vec{c}$, ainsi qu'une nouvelle direction, $\vec{A}$, perpendiculaire aux deux autres, de module égale $\vec{a}$ ($|\vec{a}|\ et\ |\vec{A}|$) est introduite. Le système orthogonal ($\vec{A}, \vec{b}, \vec{c}$) donne :

$$\langle\cos^2\left(\alpha_{\vec{A}/\vec{X}}\right)\rangle + \langle\cos^2\left(\alpha_{\vec{b}/\vec{X}}\right)\rangle + \langle\cos^2\left(\alpha_{\vec{c}/\vec{X}}\right)\rangle = 1$$

$$\langle\cos^2\left(\alpha_{\vec{A}/\vec{X}}\right)\rangle . \langle\cos^2\left(\alpha_{\vec{c}/\vec{X}}\right)\rangle = 0$$

Ainsi le calcul de $\langle\cos^2\left(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}\right)\rangle$ ne comporte plus que deux inconnues, $\langle\cos^2\left(\alpha_{\vec{A}/\vec{X}}\right)\rangle$ et $\langle\cos^2\left(\alpha_{\vec{b}/\vec{X}}\right)\rangle$, et ne nécessite plus que l'utilisation des plans (110) et (040). Les facteurs $F_{\vec{A}/\vec{X}}$, $F_{\vec{b}/\vec{X}}$ et $F_{\vec{c}/\vec{X}}$ des axes $\vec{A}, \vec{b}\ et\ \vec{c}$ peuvent alors être calculés avec [413,414]:

$$\langle\cos^2\left(\alpha_{\vec{A}/\vec{X}}\right)\rangle = \frac{(b^2+a^2\sin^2(\beta))\langle\cos^2\left(\alpha_{110/\vec{X}}\right)\rangle - a^2\sin^2(\beta)\langle\cos^2\left(\alpha_{040/\vec{X}}\right)\rangle}{b^2} \quad (1.14)$$

$$\langle\cos^2\left(\alpha_{\vec{b}/\vec{X}}\right)\rangle = \langle\cos^2\left(\alpha_{040/\vec{X}}\right)\rangle \quad (1.15)$$

$$\langle\cos^2\left(\alpha_{\vec{c}/\vec{X}}\right)\rangle = 1 - \frac{(b^2+a^2\sin^2(\beta))\langle\cos^2\left(\alpha_{\frac{110}{\vec{X}}}\right)\rangle - (a^2\sin^2(\beta)-b^2)\langle\cos^2\left(\alpha_{040/\vec{X}}\right)\rangle}{b^2} \quad (1.16)$$

Avec a= 0,666 nm, b=2,078 nm, c=0,649 nm et β=99,6°[415-418].

Ces expressions permettent le calcul des facteurs d'orientation des trois axes de la maille orthogonale $F_{\vec{A}/\vec{X}}$, $F_{\vec{b}/\vec{X}}$ et $F_{\vec{c}/\vec{X}}$. L'erreur commise par le calcul du facteur $F_{\vec{A}/\vec{X}}$ par rapport au facteur $F_{\vec{a}/\vec{X}}$ est négligeable car l'angle entre les deux axes n'est que de 9,6°. La texture des matériaux est alors caractérisée par les valeurs de $F_{\vec{A}/\vec{X}}$, $F_{\vec{b}/\vec{X}}$ et $F_{\vec{c}/\vec{X}}$.

1.3.6 L'Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est l'étude de la variation de la masse d'un échantillon en fonction de sa température sous une atmosphère contrôlée. Cette méthode de caractérisation permet d'analyser la stabilité thermique et la composition chimique des matériaux à partir des températures de dégradation et des espèces chimiques formées. Les différentes analyses ont été réalisées sur une thermobalance Setsys Evolution 1750 Setaram®.

1.3.6.1 Application à l'analyse de nano-charges de carbone

L'ATG est une méthode de caractérisation classique des nano-charges de carbone, que cela soit sous air ou sous hélium. Les analyses sous air sont réalisées sur des échantillons entre 5 et 15 mg placés dans un creuset en platine. Les échantillons sont balayés sous flux d'air pendant une heure à 20°C, puis chauffés jusqu'à 1000°C à une vitesse de 2°C.min^{-1}. Le test est réalisé sous flux d'air (Air Liquide Alphagaz 14) de 20 mL.min^{-1}. Cette analyse permet d'observer les variations de masse et donc les températures de dégradation thermique des différentes nano-charges suivant les traitements de fonctionnalisation appliqués. Ce test permet l'estimation du taux d'impureté présent au sein de la charge grâce à la proportion massique de cendre récupérée dans le creuset après dégradation complète du carbone.

Les analyses réalisées en atmosphère neutre sont réalisées sous hélium sur des échantillons entre 5 et 15 mg dans un creuset en platine. La chambre est purgée à deux reprises à l'hélium afin d'éliminer de

potentielle impureté gazeuse. Le flux d'hélium est maintenu à 20 mL.min^{-1} pendant 1 heure à 20°C, puis l'échantillon est chauffé à 2°C.min^{-1} jusqu'à 1000°C. Les analyses de spectrométrie de masse sont réalisées à l'aide d'un spectromètre de masse Pfeiffer® GSD 301C Vaccum Omnistar connecté au système de thermobalance. Les gaz émis lors de la décomposition de l'échantillon sont conduits dans une chambre d'analyse à 170°C sous ultravide. Les gaz sont alors ionisés par bombardement électronique à partir d'un filament d'iridium yttrié.

Les gaz ionisés sont triés en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z) et collectés pour obtenir un spectre de masse, représentant le courant ionique détecté pour les différentes valeurs de m/z. Lors de ces analyses le spectromètre de masse fonctionne en mode MID. Ce mode permet de sélectionner différentes valeurs m/z à analyser, permettant une acquisition de spectres plus précis que par un scan de l'ensemble des canaux. Les canaux sélectionnés sont associés aux gaz CO, CO_2, H_2O et aux gaz caractérisant les groupements azotés.

1.3.6.2 Application à l'analyse des nanocomposites

L'ATG est une méthode permettant la caractérisation de la stabilité thermique des matériaux, mais aussi une méthode d'estimation du taux de charge d'un nanocomposite. Les essais d'ATG sur les matrices polymères sont réalisés sur des échantillons entre 10 et 15 mg placés dans un creuset en platine. Les analyses sont réalisées à 20°C.min^{-1} de 20 à 1000°C sous flux d'air. L'analyse de la perte de masse de l'échantillon permet de remonter à différentes informations sur les matrices.

Comme abordé dans la partie 1.2.5.4.3, les nano-charges de graphite et de graphène, du fait de leur perméabilité au gaz, et notamment à l'oxygène, limite leur diffusion et celle des gaz de combustion au sein du nanocomposite, retardant les phénomènes de dégradation, et augmentant la stabilité thermique du matériau. Dans le cas des nanocomposites de cette étude plusieurs températures sont employées pour caractériser la stabilité thermique des matrices.

La température T_{onset} représente la température de début de la perte de masse de la matrice. Une autre température employée pour caractériser le début de la dégradation est la $T_{5\%}$, représentant la température lorsque 5 % de perte de masse est atteinte, cette température est parfois considérée comme le début de la dégradation thermique du matériau [419, 420]. Les températures $T_{50\%}$ et T_{max} représentent respectivement la température lorsque 50 % de perte de masse est atteinte, et la température avec la plus grande vitesse de dégradation, estimée à l'extremum de la courbe dTG. Ces deux températures permettent de mettre en évidence l'évolution de la vitesse de dégradation des matériaux.

Finalement, le taux de charges massique des nanocomposites est estimé par la masse de matériaux non dégradés à 475°C. Cette température a été sélectionné car elle est supérieure à la température de dégradation complète du polypropylène, mais avant que la dégradation de la nano-charge ne devienne significative.

1.3.7 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse vibrationnelle qui présente la particularité d'être non destructive. Cette analyse se base sur l'interaction entre une onde lumineuse monochromatique intense et le nuage électronique des liaisons chimiques, ou « Effet Raman » (Prix Nobel de physique de 1930). Cet effet est la conséquence de la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Pour plus d'informations sur les phénomènes à l'origine de la spectroscopie Raman et de l'application à l'analyse des polymères nous invitons à la lecture des nombreux ouvrages de référence [421-433] et les travaux précédents réalisés au sein de l'IJL [155-164].

Dans le cadre de l'analyse des polymères, la spectroscopie Raman permet l'étude de la composition chimique et de la microstructure des matériaux (orientation des phases amorphe et cristallines, taux de cristallinité, endommagement volumique…). Un changement de microstructure, que cela soit à l'échelle nano ou micro, impliquera des variations à l'échelle des liaisons chimiques et donc du spectre Raman. Il est alors possible de mettre en évidence les états conformationnels, les mises sous contraintes, et les interactions inter et intramoléculaires. Ces variations permettent de définir différents critères caractérisant les paramètres microstructuraux, comme le taux de cristallinité, l'orientation macromoléculaire des différentes phases ou de l'endommagement volumique.

La plupart de ces critères se basent sur l'intensité, largeur à mi-hauteur et la position de certaines bandes vibrationnelles du spectre Raman. La déconvolution des différents spectres est assurée par différents programmes développés sous MATLAB®, afin d'obtenir les intensités, la largeur à mi-hauteur, la position et l'aire des différentes bandes vibrationnelles. L'un des avantages de la spectroscopie Raman est la quasi-absence de restriction sur la préparation de l'échantillon, et la rapidité d'acquisition. La méthode est donc très adaptée aux mesures *in situ* d'une déformation mécanique. Deux spectromètres Raman ont été employés pour les analyses in situ aux essais de déformation mécanique. Le premier est un spectromètre portable RXN1 de la marque Kaiser Optical System, avec une longueur d'onde laser de 785 nm. Le spectromètre est présenté en figure I.58.



Figure I.58: Spectromètre Raman RXN1-785 nm de la marque Kaiser Optical Systems.

Ce spectromètre dispose d'une résolution spectrale de 1 cm^{-1}, sur un intervalle de 100 cm^{-1} à 3500 cm^{-1}. La puissance du laser est réglable de 0 à 400 mW. Une lentille de focale f=5 cm est utilisée pour réaliser le focus du faisceau laser sur la surface de l'échantillon. Comme indiqué précédemment, deux types de mesures sont réalisées, avec et sans polariseur dans le chemin optique, en fonction des informations recherchées.

Le deuxième spectromètre employé est un LabRam HR Jobin Yvon. Ce système permet l'utilisation de plusieurs lasers de différentes longueurs d'ondes, permettant d'adapter la longueur d'onde employée au phénomène d'absorption/fluorescence du matériau analysé. Deux lasers ont été employé, l'un à 488 nm et l'un à 532 nm. Le faisceau laser est focalisé sur la surface de l'échantillon grâce à un objectif de microscope (X50 pour les matériaux polymères, et X100 pour les nano-charges). Une géométrie confocale est employée pour amener la lumière diffusée inélastiquement vers le système de détection. Le dispositif possédant une polarisation naturelle des lasers employés, la direction de déformation est donc choisie pour correspondre à la direction de cette polarisation, un analyseur est placé en sortie du système pour permettre l'analyse des mécanismes d'orientation.

Quelle que soit la machine employée, il est possible de déterminer le diamètre d et la profondeur L d'analyse, en fonction des propriétés du matériau et de la distance focale de la lentille, comme montré en figure I.59. Dans le cas des essais réalisés à l'aide d'une lentille convergente, les caractéristiques d et L se calculent par les équations (6) et (7) [157].

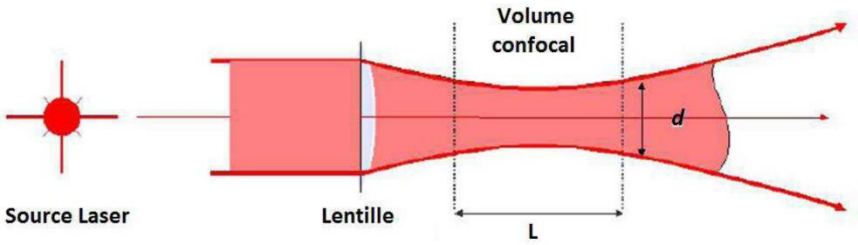


Figure I.59: Schéma du volume analyse par spectroscopie Raman [157].

$$d = \frac{4\lambda f}{\pi \phi} \qquad (1.17)$$

$$L = \frac{16\lambda n f^2}{\pi \phi^2} \qquad (1.18)$$

Avec λ la longueur d'onde employée, f la distance focale de la lentille, ϕ le diamètre du faisceau incident avant la lentille, et n l'indice de réfraction du matériau.

Pour les essais réalisés via le RXN1, nous avons λ = 785 nm, f = 50 mm, ϕ = 2.6 mm [157]. Comme cela sera montré dans le chapitre 3, l'indice de réfraction des matériaux est estimé entre 1,2 et 1,3. Dans ces conditions d= 19.2 µm et L est entre 1.7 et 1.9 cm. On remarque que la profondeur d'analyse L est inférieure à l'épaisseur des échantillons employés pour l'analyse mécanique. Cette configuration n'est pas optimale pour l'analyse de l'endommagement volumique des matériaux, et s'explique par l'utilisation d'une lentille d'une distance focale de 5 cm au lieu d'une lentille de 20 cm, comme cela a pu être réalisé dans les études précédentes. Ce choix de lentille est nécessaire, et s'explique par l'impossibilité d'obtenir un spectre Raman correctement exploitable avec une lentille de distance focale 20 cm, dû à l'importante fluorescence des matrices réticulées.

Pour les essais réalisés avec le LabRam, à l'aide d'un objectif de microscope, les caractéristiques du volume analysé d et L sont données comme :

$$d = \frac{1{,}22 * \lambda}{N.A.} \qquad (1.19)$$

$$L = \frac{4n\lambda}{N.A.^2} \qquad (1.20)$$

Avec N.A. l'ouverture numérique de l'objectif employé. Dans le cas de l'analyse des matériaux polymères, l'objectif est un objectif de microscope X 50 avec une ouverture numérique N.A.= 0,5, la longueur d'onde employée est 532 nm. On obtient alors d = 1,2 µm et L = 11 µm. On constate que le volume analysé ne permet pas une estimation correcte de l'endommagement volumique des matériaux, donc seuls les mécanismes d'orientation seront analysés pour les matériaux nanocomposites.

Les essais mécaniques *in situ* sont réalisés en traction uni-axiale par une micro-machine de traction Kammrath & Weiss. La machine est présentée en figure I.60. La machine dispose d'une cellule de force de 5 kN, et peut-être programmée pour appliquer une vitesse de traverse allant de 0,1 µm.s^{-1} à 20 µm.s^{-1}. Les vitesses appliquées sont sélectionnées pour reproduire une déformation équivalente à un

essai mécanique de VidéoTraction™. Le déplacement des deux mors de la mini-machine est symétrique, ce qui permet de maintenir l'analyse de la même zone de l'échantillon au cours de la déformation. Les éprouvettes employées sont les mêmes que celle des analyses par VidéoTraction™.

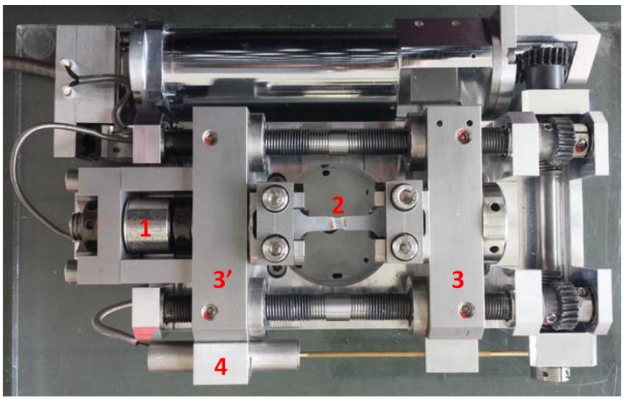


Figure I.60 : Mini-machine de traction pour analyse in-situ : 1) cellule de force, 2) échantillon, 3) et 3') traverses symétriques, 4) capteur de déplacement [157].

Les analyses Raman réalisées sur les nano-charges de carbone ont été réalisées via le spectromètre Labram, avec un laser de longueur d'onde 488 nm et un objectif X100. Afin d'obtenir un spectre correctement exploitable, les nano-charges sont d'abord dispersées dans de l'éthanol absolu par ultrason afin d'obtenir une suspension homogène. Une goutte de la solution est déposée sur une lame de verre et est laissée à sécher. Les nano-charges en suspension sont alors parfaitement séparées sur la surface de la lame de verre et peuvent être analysées.

1.3.8 Analyse mécanique aux grandes déformations, la VidéoTraction™

La principale méthode de caractérisation des propriétés mécaniques de cette étude utilise le système de suivi vidéo métrique de la déformation plastique, le système VidéoTraction™. Cette méthode repose sur le suivi et la mesure en direct de la déformation axiale d'un échantillon, localisée dans un volume élémentaire représentatif, appelé VER, localisé au centre de l'éprouvette. Les échantillons employés sont des éprouvettes de tractions uniaxiales usinées, comme montré en figure I.61, dans les plaques injectées. L'usinage est réalisé par une fraiseuse numérique de marque CHARLYROBOT, de modèle CR.A4, pilotée grâce à un ordinateur équipé d'un logiciel de type CAO.

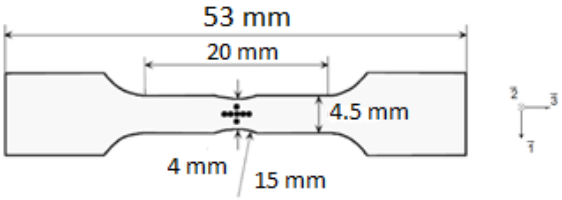
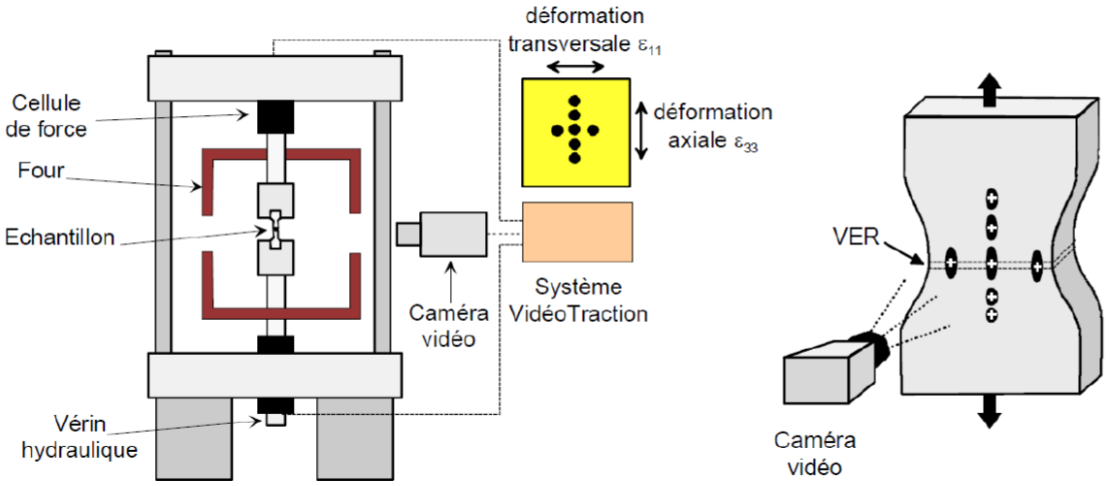


Figure I.61 : Dimensions des éprouvettes pour VidéoTraction™

La forme des éprouvettes, comme montré en figure I.61, a été choisie afin de permettre d'optimiser le nombre d'essais mécaniques réalisables pour un nombre d'éléments injectés donnés. Elle présente une longueur totale de 53 mm, une épaisseur de 3 mm, et est amincie à son centre servant de défaut géométrique permettant la localisation de la déformation dans le VER. Chaque éprouvette après usinage est polie pour retirer les possibles imperfections de surface et limiter les risques de rupture en dehors du défaut géométrique.

La VidéoTraction est une technique de caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux permettant la réalisation d'essai de traction à vitesse de déformation vraie constante. Le suivi

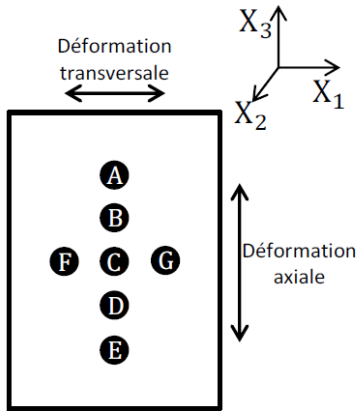
vidéométrique de l'essai permet la détermination du comportement vrai des matériaux. La technique est commercialisée par Provisys Engineering (Campus Aiguillettes, Vandoeuvre les Nancy), et a été développée dans le département SI2M de l'Institut Jean Lamour par G'sell et al [434] puis par la suite breveté par G'sell et Hiver en 2001 [435]. La méthode de caractérisation permet la détermination du comportement vrai par le suivi du déplacement d'un motif de points imprimés au niveau du volume élémentaire. Le dispositif expérimental est décrit par la figure I.62.



FigureI.62 : Montage expérimental de la VidéoTraction™ [436]

La déformation au sein de la VER est mesurée par l'analyse vidéo du déplacement des marqueurs placés en surface de l'éprouvette, (Cf figures I.61 et I.62). Ces taches sont appliquées sous loupe binoculaire au niveau du VER. La peinture employée est une peinture de modélisme, noir ou blanche, de la marque CITADELLE. Durant l'essai, le logiciel de suivi vidéométrique détermine à chaque instant le barycentre de chaque tache, et évalue les déplacements relatifs entre ces points, permettant de remonter aux déformations axiale et transverse. Ces mesures, réalisées de manière continue lors de l'essai, alliées à l'auto-asservissement de la machine de traction, permet le maintien d'une vitesse de déformation vraie constante.

La machine de traction employée est de la marque MTS (réf 810), la caméra CCD de résolution 800 par 600 pixels est employée pour suivre les taches en temps réel. Le signal mesuré est traité à une fréquence de 50 Hz par un micro-ordinateur, équipé d'une carte d'acquisition d'images Genesis de marque Matrox, ainsi que d'une carte de conversion analogique – Digitale National Instrument [436].



FigureI.63 : Motif de tache pour traction uniaxiale

La figure I.63 présente le motif du marquage employé en traction uniaxiale définissant le VER. Le VER est décrit comme le plus petit élément contenant les barycentres des trois transversaux (F, C, G). Durant un essai, le logiciel enregistre la force axiale appliquée ainsi que les positions des taches (de A à G). Les déformations axiales et transverses sont calculées par interpolation lagrangienne des déplacements du barycentre des taches. Les marqueurs A, B, C, D, E permettent d'obtenir une grande précision sur l'estimation de la déformation vraie axiale. De la même manière les points F, C et G permettent le calcul de la déformation transverse.

La contrainte vraie axiale, aussi appelé contrainte de Cauchy, est calculée en prenant en considération la réduction de la section de l'éprouvette durant l'essai. Suivant le mode de déformation choisi une hypothèse forte doit être réalisée pour permettre le calcul de cette réduction de section. Dans le cas de la traction uniaxiale employée dans cette étude, l'hypothèse est que la déformation transverse dans la largeur de l'éprouvette (axe X1) est égale à la déformation selon l'épaisseur (axe X2). Cette hypothèse, largement décrite dans la littérature, est nommée principe d'isotropie transverse [436-442].

Suite à cette hypothèse d'isotropie transverse permet le calcul de la troisième dimension du tenseur de Hencky, le calcul de la déformation volumique durant l'essai, à partir du tenseur de Hencky est réalisé :

$$\varepsilon_v = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \qquad (1.21)$$

La contrainte vraie axiale, est calculée grâce à :

$$\sigma_{33} = \frac{F}{S_0} e^{-2\varepsilon_{11}} \qquad (1.22)$$

Plusieurs vitesses de déformation vraie constante ont été employées suivant le type de caractérisation. La première vitesse est de 5.10^{-3} s^{-1}, employée pour les caractérisations mécaniques standards, et de 5.10^{-4} s^{-1} employée pour les analyses *in situ*. Ces vitesses permettent d'éviter les phénomènes d'auto échauffement des matériaux lors de la déformation [441, 442]. Dans le cas de l'étude des propriétés mécaniques des matériaux, les essais mécaniques ont été reproduits trois fois dans un souci de répétabilité. Les courbes présentées sont le résultat de la fusion d'au moins trois courbes expérimentales obtenues.

1.3.9 L'analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique ou DMA est un éssai mécanique aux petites déformations permettant la détermination de l'évolution du module d'élasticité noté E', ainsi que la dissipation visqueuse tan δ

des matériaux, en fonction de la température et pour diverses fréquences de sollicitation. Elle permet notamment la détermination de la relaxation associée à la transition vitreuse, T_g, déterminée via l'étude à 1 Hz de sollicitation.

Lors d'un essai de DMA, la réponse mécanique du matériau est étudiée lors d'une sollicitation mécanique oscillant sur une gamme de températures donnée. La contrainte appliquée étant sinusoïdale, une réponse en déformation du même type est enregistrée dans le cas des matériaux viscoélastiques comme le polypropylène.

Sont mesurés la contrainte, la déformation résultante ainsi que la valeur de déphasage δ, ces valeurs permettant de retrouver le module complexe du matériau, notée E*, qui dépend de la géométrie de l'éprouvette. Selon la loi de Hooke aux petites déformations, on obtient :

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} \qquad (1.23)$$

Avec σ_A et ε_A l'amplitude de la contrainte et de la déformation.

E* peut être séparé en deux termes :

- Une partie décrivant la rigidité du matériau en fonction de la fréquence appliquée, appelée module d'élasticité ou de conservation, notée E'(w)
- Une partie proportionnelle à la quantité d'énergie dissipée dû au caractère visqueux du polymère, aussi appelé module de pertes, notée E''(w)

$$|E'(\omega)| = |E^*| \cos\delta \qquad (1.24)$$

$$|E''(\omega)| = |E^*| \sin\delta \qquad (1.25)$$

Un paramètre indépendant de la géométrie de l'éprouvette peut ainsi être mesuré, appelé coefficient d'amortissement tan δ. Il représente l'amortissement mécanique du matériau, et dépend de la fréquence appliquée lors d'un essai DMA.

$$\tan\delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \qquad (1.26)$$

L'appareil utilisé est un appareil DMA de marque NETZSCH, référence DMA 242C. L'étude se fait de -150°C à 130°C, ce qui se trouve suffisamment en dessous de la fusion du matériau. La vitesse de chauffe choisie ici est 2°C/min, l'étude se réalise avec trois fréquences distinctes, 1, 5 et 10 hz. L'amplitude de l'oscillation est de 50 µm pour une force maximale de 6 N. Les échantillons sont ici des barreaux rectangulaires de 20X4X3 mm³, la sollicitation est en flexion 3 points.

1.3.10 La Spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique est l'une des méthodes classiques de l'étude des plasmas [443]. De ce fait de nombreux auteurs ont déjà longuement présenté cette technique, nous invitons notamment à lire l'article de U. Fantz (2006) ainsi que les nombreux articles qu'il présente [444]. Nous regarderons ici les éléments les plus importants pour permettre la compréhension de cette méthode de caractérisation.

La spectroscopie d'émission permet l'analyse de l'émission lumineuse produite par le plasma dans le domaine du visible, ce qui permet de remonter à de nombreuses informations sur la composition et caractéristique de ces derniers. Lors de la production d'un plasma, certaines espèces (comme les atomes, les molécules ou les ions) vont pouvoir être excitées dans un niveau énergétique supérieur *u*. Ces différentes espèces excitées vont pouvoir céder leur énergie par collision avec les espèces voisines

mais elles vont également pouvoir se désexciter vers un niveau inférieur l en émettant un photon, suivant l'équation (1.27) :

$$\left(\frac{dN_u}{dt}\right)_{ul} = -A_{ul}.N_u \qquad (1.27)$$

L'équation (1.28) devient, si on prend en considération les différents niveaux inférieurs :

$$\left(\frac{dN_u}{dt}\right)_{ul} = -\sum_{l<u}(A_{ul}).N_u \qquad (1.28)$$

Avec N_u la densité du niveau u (notée en m^{-3}), t le temps en s, et A_{ul} le coefficient d'Einstein d'émission spontanée, parfois appelé probabilité de transition d'émission spontanée, du niveau u vers le niveau l (en s^{-1}). Dans le cas d'un plasma isotrope, l'émissivité du plasma peut s'écrire comme :

$$\varepsilon_{ul} = \frac{h.\upsilon_{ul}}{4\pi} A_{ul}.N_u \qquad (1.29)$$

Avec h la constante de Planck et ν_{ul} la fréquence du photon émis en s^{-1}. ν_{ul} est reliée aux énergies des niveaux supérieurs et inférieurs de la transition avec l'équation (1.30) :

$$\Delta E = E_u - E_l = h.\nu_{ul} \qquad (1.30)$$

La longueur d'onde du photon émis est alors :

$$\lambda_{ul} = \frac{c}{\nu_{ul}} \qquad (1.31)$$

Avec c la vitesse de la lumière.

Les équations (1.29) et (1.31) permettent alors, à partir du spectre émis par le plasma, de remonter à des informations concernant les niveaux supérieurs des transitions et donc de la composition du plasma.

Les spectres sont enregistrés par un monochromateur du type Jobin-Yvon TRIAX 550, présenté en figure I.64 [445]. Ce système dispose d'une tourelle munie de trois réseaux de diffraction, un de 100 traits.mm^{-1} pour une acquisition globale à faible résolution spectrale dans le visible, le deuxième réseau de 1200 traits.mm^{-1} et le troisième à 1800 traits.mm^{-1} permettent une acquisition avec une résolution spectrale plus importante.

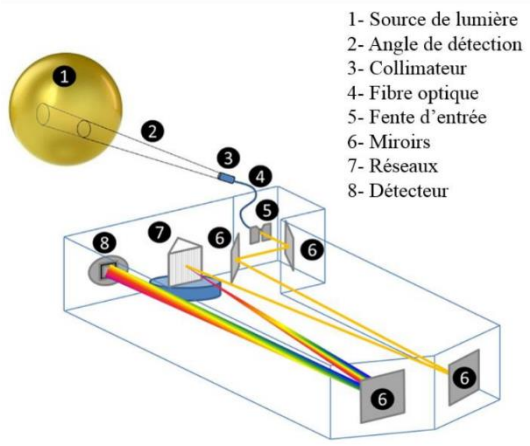


Figure I.64: Structure du monochromateur Jobin-Yvon TRIAX 550 [445].

Deux types de mesures ont été réalisés :

- En intégrant les spectres sur plusieurs périodes de la décharge plasma (c'est-à-dire avec un temps d'acquisition pour un spectre supérieur à la durée de plusieurs périodes de la décharge) pour en comparer l'évolution au fur et à mesure du traitement et mettre en évidence des changements dans la composition du plasma
- En faisant des mesures résolues en temps sur une période de la décharge pour observer l'évolution des émissions sur le temps d'une période décharge.

1.3.11 La Spectroscopie Brillouin

La spectroscopie Brillouin, nommée ainsi suivant Léon Brillouin, qui a découvert l'effet de vibration Brillouin en 1914, est une méthode de caractérisation des matériaux par diffusion inélastique de la lumière, dont le principe est proche de celui de la spectroscopie Raman. Alors que la spectroscopie Raman permet la caractérisation de la structure au travers notamment des phonons optiques, la spectroscopie Brillouin permet la caractérisation des phonons acoustiques, et donc des propriétés optiques et élastiques des matériaux. Du fait de l'absence de contact direct et du mode de caractérisation employée, la spectroscopie Brillouin est particulièrement intéressante pour la caractérisation des matériaux mous, vu que les propriétés optomécaniques couplées aux photons et au phonon acoustiques sont bien plus importantes que pour les matériaux durs [446,447].

La spectroscopie Brillouin permet l'analyse des propriétés acoustiques, optiques et élastiques des oligomères [448, 449], polymères [450] et nanocomposites [451-455]. C'est aussi un outil de caractérisation des polymères permettant de suivre une polymérisation ou une réticulation. Couplé à la microscopie confocale ou d'autres outils de focalisation du faisceau laser, il est possible d'obtenir des propriétés locales, avec une résolution de l'échelle du micromètre.

La spectroscopie Brillouin se base sur l'interaction entre les photons incidents du faisceau laser et des phonons acoustiques se propageant dans le matériau à des fréquences hypersonique (généralement dans la gamme 1–10 GHz) qui conduit à un décalage de la fréquence de la lumière diffusée. Deux lois sont suivies par les photons et phonons employés dans le procédé :

- La conservation de l'énergie, s'appliquant aux fréquences des photons incidents et diffusés et des phonons sous la forme d'une équation scalaire:

$$\hbar\varpi_s = \hbar\varpi_i \pm \hbar\Omega \qquad (1.32)$$

- La conservation de la quantité de mouvement, qui s'exprime par une équation vectorielle sur les vecteurs d'onde des photons incidents k_i et diffusés k_s et des phonons q:

$$\hbar k_s = \hbar k_i \pm \hbar \mathrm{q} \qquad (1.33)$$

Le symbole ± représente les phénomènes de création et annihilation du phonon, appelé raies Stokes/anti-Stokes dans le spectre de la lumière diffusée, comme en spectroscopie Raman. Par contre dans le cas de la spectroscopie Brillouin l'énergie transférée entre le photon et le phonon est beaucoup plus faible qu'en spectroscopie Raman, ce qui donne des décalages en fréquences par rapport au pic Rayleigh central plus faibles de plusieurs ordres de grandeur. De même les vecteurs d'onde $\overrightarrow{k_s}$ et $\overrightarrow{k_i}$ sont de même longueur si l'on néglige l'atténuation acoustique.

La relation reliant la vitesse du son dans le matériau v, la fréquence du phonon acoustique f et le vecteur d'onde q peuvent être calculés à partir des équations (1.32) et (1.33) sous la forme :

$$v = \frac{2\pi f}{q} = \frac{\lambda_0 f}{2n\sin\frac{\theta_i}{2}} \qquad (1.34)$$

où λ_0 est la longueur d'onde du faisceau incident, et θ_i l'angle entre le faisceau incident et les vecteurs d'ondes $\overrightarrow{k_s}$ et $\overrightarrow{k_i}$. La constante élastique du matériau est reliée à la vitesse du son par l'équation (1.35) :

$$c(\vec{q}) = \rho . v^2(\vec{q}) \qquad (1.35)$$

Un spectre Brillouin classique peut présenter autour de la diffusion Rayleigh trois bandes associés aux modes de propagation longitudinale (un mode) et transverse (deux modes). Un spectre Brillouin obtenu pour une matrice polymère de cette étude est présenté en figure I.65.

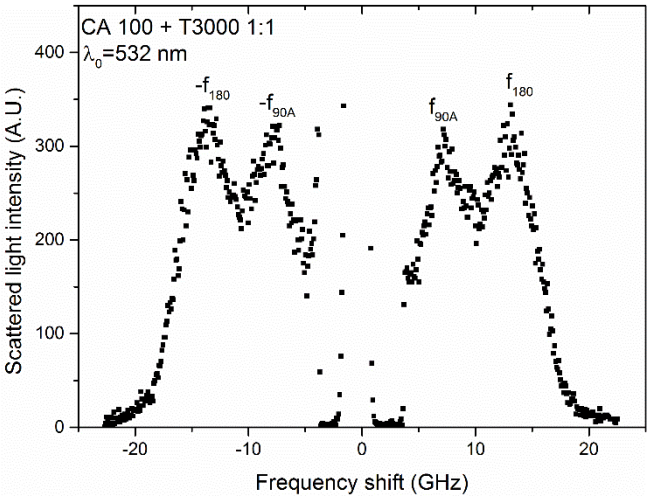


Figure I.65: Réponse Brillouin typique des matrices PP-g-MAH réticulées [455].

Les essais de spectroscopie Brillouin ont été réalisés avec un laser de longueur d'onde λ_0 = 532 nm, le faisceau présente une puissance de 100 mW. L'échantillon de la matrice analysé est un film de 20 µm d'épaisseur placé entre deux lames de verre. L'échantillon est placé en configuration de diffusion dite « RITA ». Dans cette configuration le laser incident arrive sur la surface de l'échantillon avec un angle de 45°. Comme présenté en figure I.66, cette configuration permet la mesure de la fréquence en mode transmission (f_{90A}). La réflexion du laser sur la deuxième lame de verre permet en un seul essai de mesurer aussi la fréquence du mode rétrodiffusé f_{180} [457].

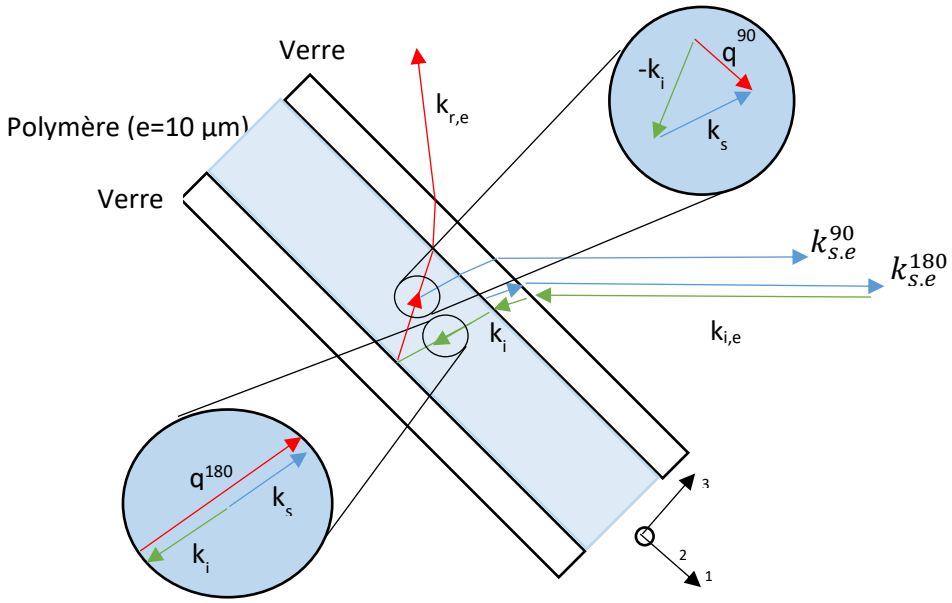


Figure I.66: Test Brillouin en configuration Rita employé pour caractériser les matériaux polymères.

Le signal des phonons est collecté par un jeu de miroirs et envoyé vers un interféromètre Fabry-Perot. Du fait de la grande proximité des fréquences analysées par spectroscopie Brillouin avec la diffusion Rayleigh, une séparation des signaux est nécessaire, ce qui est réalisé grâce à l'interféromètre Fabry-Perot. L'interféromètre se compose de deux jeux de deux miroirs plans parallèles écartés d'une distance L_1 et L_2, ces distances déterminent les longueurs d'onde transmissent par l'interféromètre. Le système en modifiant les écarts L va ainsi sélectionner les longueurs d'onde analysées [458]. Le fait d'employer deux jeux de miroirs permet de sélectionner de manière précise les longueurs d'onde scannées. L'interféromètre Fabry-Perot employé dans cette étude est un « Tandem FP interferometer AMT-1 » de la marque JRS Scientific Instruments.

Cette configuration est parfaitement adaptée à la détermination des propriétés élastiques des polymères ou des matériaux cristallins sous forme de films. Dans notre cas, l'équation (1.34) donne :

$$V_{90A} = f_{90A}\frac{\lambda_0}{\sqrt{2}} \qquad (1.36)$$

$$V_{180} = f_{180}\frac{\lambda_0}{2.n} \qquad (1.37)$$

$$n = \frac{f_{180}}{\sqrt{2}.f_{90A}} \qquad (1.38)$$

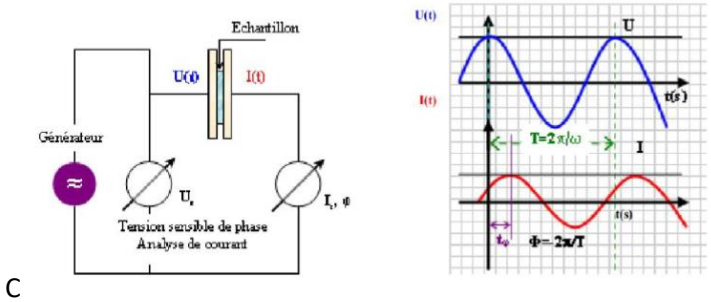
Il est alors possible à partir des résultats de l'analyse de déterminer la vitesse de propagation du son longitudinal et transverse au sein du matériau mais aussi l'indice optique n du matériau en plus des propriétés élastiques [447]. Ceci permet de déterminer notamment la constante élastique C_{11} définis comme la première constante du tenseur élastique de la loi de Hooke. Cette constante se calcule comme :

$$C_{11} = \rho.v_{90A}^2 \qquad (1.39)$$

1.3.12 La Spectroscopie Diélectrique Dynamique

La spectroscopie diélectrique est une technique de mesures des propriétés diélectriques d'un matériau, en fonction de la fréquence, mais aussi de la température. Cette technique de caractérisation est particulièrement utile pour l'analyse de la dynamique moléculaire à courte et longue distance, ainsi que le transport de charge au sein des matrices polymères. Il s'agit donc d'une méthode de caractérisation particulièrement utile à l'analyse des nanocomposites.

Cette technique permet de couvrir une large gamme de fréquence d'analyse, pouvant aller de 10^{-6} à 10^{12} Hz [459-462]. La spectroscopie diélectrique se repose sur l'application d'une tension sinusoïdale sur l'échantillon du polymère placé entre eux électrodes métalliques. L'amplitude et le déphasage de la réponse de l'échantillon sont analysés pour mettre en évidence les relaxations moléculaires liées à la polarité du matériau [463].



C

Figure 1: Principe de la mesure en analyse diélectrique [464]

Les essais de spectroscopie diélectrique ont été réalisé à l'aide d'un un système Novocontrol, employant un Alpha Analyzer et un système de contrôle de la température Novocontrol quatro system controller BDS 1330. Les essais sont réalisés sur des fréquences allant de 0,1 Hz à 1 MHz, et pour des températures allant de 20°C à 140°C. Les échantillons sont positionnés entre deux électrodes de 20 mm de diamètre dans le système de contrôle de la température, les mesures sont de permittivité diélectrique sont récoltés et analysées par le logiciel WinDETA impedance.

La réponse du matériau au champ électrique est donnée par la permittivité complexe par [465-469] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \qquad (1)$$

Avec $\varepsilon'_{(\omega)}$ et $\varepsilon''_{(\omega)}$ respectivement la permittivité relative et l'indice de perte. A partir de ces valeurs est calculé le facteur de dissipation $\tan\delta = \frac{\varepsilon''_{(\omega)}}{\varepsilon'_{(\omega)}}$.

La conductivité AC des échantillons est calculé à partir du facteur de perte par :

$$\sigma^*(\omega) = j\varepsilon_0\omega\varepsilon^*(\omega) = j\varepsilon_0\omega(\varepsilon' - j\varepsilon'') = \varepsilon_0\omega\varepsilon'' + j\varepsilon_0\omega\varepsilon' \qquad (2)$$

La partie réelle de $\sigma^*(\omega)$ est donnée par:

$$\sigma_{AC}(\omega) = \varepsilon_0\omega\varepsilon''(\omega) \qquad (3)$$

Avec ε_0 la permittivité du vide (8.85×10^{-12} F·m^{-1}) et ω la fréquence angulaire.

L'évolution de la permittivité complexe exprimée en fonction de la fréquence de sollicitation permet de mettre en évidence les possibles relaxations impliquées par la mobilité des dipôles composant le matériau, mais aussi au déplacement des charges dans le système, comme décrits par Havriliak–Negami (HN) [467] suivant l'équation :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_i \left[\frac{\Delta\varepsilon_i}{(1+[\![(j\omega\tau_{HNi})^{\alpha_i})]\!]^{\beta_i}}\right] - j\frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0\,\omega} \qquad (4)$$

α_i et β_i [0 < α_i; $\alpha_i\beta_i \leq 1$] se définissent comme l'élargissement symétrique et asymétrique de l'élargissement de la distribution du temps de relaxation. τ_{HN_i} est le temps de relaxation caractéristique et $\Delta\varepsilon_i$ est l'incrément diélectrique de la relaxation. $(-j\sigma_{dc}/\varepsilon_0\omega)$ est la conductivité DC, l'indice i représente les différentes relaxations composant le spectre diélectrique.

1.4 Conclusions

Ce chapitre a fourni une synthèse bibliographique nécessaire à la compréhension des résultats discutés dans ce manuscrit, ainsi que des techniques expérimentales employées. L'analyse de la littérature sur la problématique de l'élaboration des nanocomposites a mis en évidence plusieurs points importants à prendre en considération.

La nécessité d'une bonne compatibilité entre les nano-charges et la matrice est observée. Pour cette raison, le matériau de base choisi pour l'élaboration des nanocomposites de ce manuscrit est le PP-g-MAH. Une nouvelle méthode de réticulation est proposée afin d'en améliorer les propriétés mécaniques, et contrebalancer les conséquences de la réaction de greffage du MAH. De la même manière, la nécessité de mettre au point une méthode de traitement des nano-charges de graphite permettant leurs exfoliations et leurs fonctionnalisations en grande quantité, sans impliquer de dégradation importante de leurs structures a été constatée. La piste d'un traitement plasma par décharge électrique pulsée, peu exploré dans la littérature, est suivie ici.

Finalement, bien que cette méthode ne soit pas la plus efficace pour la dispersion d'une nano-charge de carbone, le mélange fondu a été selectionné comme méthode de préparation des nanocomposites, car c'est la méthode la plus adaptée à l'élaboration de nanocomposites à l'échelle industrielle. La principale difficulté sera donc d'adapter l'extrusion réactive pour permettre une dispersion efficace des nano-charges.

1.5 Références

[1] Natta G., Pino P., Mazzanti G., United States Patent, 26 November 1963, N° 3.112.300, 1954.

[2] Arranz-Andrés J., Pena B., Benavente R., Pérez E. et Cerrada M.L., *"Influence of isotacticity and molecular weight on the properties of metallocenic isotactic polypropylene"*, European Polymer Journal, 43 (6), 2357-2370, (2007).

[3] Gahtleitner M., Wolfschenger J., Bachner C., Bernreitner K., Neibl W., *" Crystallinity and mechanical properties of PP homopolymers as influenced by molecular structure and nucleation*", Journal of applied polymer science, 61 (4), 649-657, (1996).

[4] Bueche F., *"Physical properties of polymers"* John Wiley & Sons, New York, 1962.

[5] Hallary J.L., Lauprêtre F., *"De la macromolecule au M&tériau Polymère: Synthèse et propriétés des chaînes*" Edition Belin, Collection Echelles, Paris, 2004.

[6] Natta G. et Corradini P., *"Structure and properties of isotactic polypropylene"*, Il Nuovo Cimento, 15 (1), 40-51, 1960.

[7] Keith H.D., Padden F.D., Walter N.M., Wycoff H.W., *"Evidence for a second crystal form of polypropylene"* Journal of Applied Physics, 30, 1485, 1959.

[8] Turner-Jones A. et Cobbold A.J., *"The β crystalline form of isotactic propylene"*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Letters, 6 (8), 539-546, 1968.

[9] Meille S.V., Ferro D.R., Bruckner S., Lovinger A.J. et Padden F., *"Structure of β isotactic polypropylene: a long-standing structural puzzle"*, Macromolecules, 27 (9), 2615-2622, 1994.

[10] Lotz B., Kopp S. et Dorset D., *"Sur une structure cristalline originale de polymères en conformation hélicoïdale 3_1 ou 3_2 = An original crystal structure of polymers with ternary helices"*, Comptes rendus de l'Académis des Sciences. Série II, Mécanique, physique, chimie, astronomie, 319 (2), 187-192, 1994.

[11] Lotz B., Wittmann J.C. et Lovinger A.J., *"Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis"*, Polymer, 37 (22), 4979-4992, 1996.

[12] Jun Y-S., Um J. G., Jiang G., Yu A., "*A study on the effects of graphene nano-platelets (GnPs) sheet sizes from a few to hundred microns on the thermal, mechanical, and electrical properties of polypropylene (PP)/GnPs composites"*, eXPRESS Polymer Letters 12 (2018) 885–897.

[13] Addink E.J. et J. Beintema, *"polymorphism of crystaliine polypropylene"*, polymer, 2, 185-193, 1961.

[14] Mezghani K. et Phillips P.J., *"The γ phase of high molecular weight isotactic polypropylene. II: The morphology of the γ form crystallized at 200 MPa"*, Polymer, 38 (23), 5725-5733, 1997.

[15] Angelloz C., Fulchiron R., Douillard A. et Chabert B., *"Crystallization of isotactic polypropylene under high pressure (γ phase)*", Macromolecules, 33 (11), 4138-4145, 2000.

[16] Mezghani K. et Phillips P.J., *"γ phase in propylene copolymers at atmospheric pressure"*, Polymer, 36 (12), 5725-5733, 1995.

[17] Samuels R.J., *"structure polymer properties: the identification, interpretation and application of crystalline polymer structure"*, John Wiley and Sons, New York, 1974.

[18] Meille S.V., Brückner S., Lando J.B., *"The structure of γ-polypivalolactone: a combined analysis of single-crystal electron diffraction data and powder X-ray diffraction profiles with the Rietveld method"*, 30 (5), 786-792, 1989.

[19] Basset D.C., Olley R.H., *"on the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites"*, Polymer, 25, 935-943, 1984.

[20] Chatani Y., Ueda Y., Tadokoro H. - Rep Prog Polym Phys Jpn, 1977.

[21] Wunderlich B., *"Macromolecular Physics, Volume 3: Crystal melting*", Academic Press, New York, 1980.

[22] Monasse B. et Haudin J.M., *"Growth transition and morphology change in polypropylene"*, Colloid & Polymer Science, 263 (10), 822-831, 1985.

[23] Olley R.T. et Bassett D.C., *"On development of polypropylene spherulites"*, Polymer, 30 (3), 399-409, 1989.

[24] Norton D.R. et Keller A., *"The spherulitic and lamellar morphology of melt-cristallized isotactic polypropylene"*, polymer, 26 (5), 704-716, 1985.

[25] Aboulfaraj M., G'sell C., Ulrich B. et Dahoun A., *"In situ observation of the plastic deformation of PP spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope"*, Polymer, 36 (4), 731-742, 1995.

[26] Riande E., Diaz-Calleja R., Prolongo M., Masegosa R. et Salom C., *"Polymer viscoelasticity: stress and strain in practice"*, Marcel Dekker inc. (New York), 29-83, 1999.

[27] Ponçot M., *"Caracterisation termica y mecanica del EVOH puro procesado por extrusion"*, Center Catala des Plastic, Universitat Politecnica de Catalunya (Espagne), 2006.

[28] Keller A. et Machin M.J., *"orientation crystallisation in polymers"* , Journal of Macromolecular science – Part B, 1 (1), 41-91, 1967.

[29] Pennings A.J., Van der Mark J.M.S.S., et Booji H.C., *"Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution"*, Kolloid Zeitschrift & Zeitschrift Polymere, 236, 99, 1970.

[30] Dahoun A., *"Comportement plastique en textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple"*, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Nancy – INPL, Spécialité « Science et Génie des Matériaux », 1992.

[31] Karger-Kocsis J. et Varga J., "*Effects of β-α transformation on the static and dynamic tensile behavior of isotactic polypropylene"*, Journal of Applied Polymer Science, 62 (2), 291-300, 1996.

[32] Li J.X. et Cheung W.L., *"On the deformation mechanisms of β-PP: I: Effect of necking on β-PP crystals"*, Polymer, 39 (26), 6935-6940, 1998.

[33] Labour A., Gauthier C., Séguela R., Vigier G., Bomal Y. et Orange G., *"Influence if the β crystallinephase on the mechanical properties of CaCO3-filled polypropylene : I. Structural and mechanical characterization"*, Polymer, 42, 7127-7135, 2001.

[34] Xu W., Martin D.C., et Arruda E.M., *"Finite strain response, microstructal evolution and β→α phase transformation of crystalline isotactic polypropylene"*, Polymer, 46, 455-470, 2005.

[35] Szumilo C., *"Etude par spectroscopie vibrationelle de l'interaction de molecules organiques (époxydes, anhydrides, acides) avec des substrats de zinc polycristallins"*, these de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Spécialité : Spectrochimie, Analyses Biologiques et Organiques, 1994.

[36] Thery S., Jaquet D., Mantel M., *"Chemical interactions at the stainless stell/polymer interface by IR spectroscopy. Part I. Interaction mechanisms between between succinic anhydride and 304 stainless steel"*, Journal of Adhesion, 56 (1-4), 1996.

[37] Schneider B., Hennemann O.D. et possart W., *"The adhesion of maleic anhydride on native aluminium axide : an approach by infrared spectroscopy and quantum mechanical modeling"*, The journal of Adhesion, 78, 779-797, 2002.

[38] Robert A. Shanks, Frances T. Cerezo, *"Preparation and properties of poly(propylene-g-maleic anhydride) filled with expanded graphite oxide*", Composites: Part A 43 (2012) 1092–1100.

[39] Ryu S.H., Shanmugharaj A.M., *"Influence of long-chain alkylamine-modified graphene oxide on the crystallization, mechanical and electrical properties of isotactic polypropylene nanocomposites"*, Chemical Engineering Journal 244 (2014) 552–560.

[40] Minoura Y., Ueda M., Mizunuma S. and Oba M., *"The Reaction of Polypropylene with Maleic Anhydride"*, Journal of Applied Polymer Science, 13, 1625–1640, 1969.

[41] Ho R.M., Su A.C., Wu C.H. and Chen S.I., *"Functionalization of polypropylene via melt mixing"*, Polymer, 34, 3264–3269, 1993.

[42] Zhang R., Zhu Y., Zhang J., Jiang W. and Yin J., *"Effect of the Initial Maleic Anhydride Content on the Grafting of Maleic Anhydride onto Isotactic Polypropylene"*, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 43, 5529–5534, 2005.

[43] Bettini S.H.P. and Agnelli J.A.M., *"Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Extrusion"*, Journal of Applied Polymer Science, 85, 2706–2717, 2002.

[44] Cao K., Shen Z., Yao Z., Qu B., Pang X., Lu Z., Li Y., Chen Z., *"New insight into the action of supercritical carbon dioxide for grafting of maleic anhydride onto isotactic polypropylene by reactive extrusion"* , Chemical Engineering Science, 65, 1621–1626, 2010.

[45] Rengarajan R., Parameswaran V.R., Vicic M., Lee S. and Rinaldi P.L., *"N.rn.r. analysis of polypropylene-maleic anhydride copolymer"*, Polymer, 31, 1703–1706, 1990.

[46] Khunova V. and Zamorsky Z., *"Studies on the Effect of Reactive Polypropylene on the Properties of Filled Polyolefin Composites. Part 1. Advantages of Solid-Phase-Grafted Maleated Polypropylene Over Melt-Phase-Modified Polymers"*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 32, 289–296, 1993.

[47] Garcia-Martinez J.M., Laguna O. and Collar E.P., "*Chemical Modification of Polypropylenes by Maleic Anhydride: Influence of Stereospecificity and Process Conditions"*, Journal of Applied Polymer Science, 68, 483–495, 1998.

[48] Ide F. and Hasegawa A., *"Studies on Polymer Blend of Nylon 6 and Polypropylene or Nylon 6 and Polystyrene Using the Reaction of Polymer"*, Journal of Applied Polymer Science, 18, 963–974, 1974.

[49] Diop M.F., Torkelson J.M., *"Maleic anhydride functionalization of polypropylene with suppressed molecular weight reduction via solid-state shear pulverization"*, Polymer, 54, 4143–4154, 2013.

[50] Shi D., Yang J., Yao Z., Wang Y., Huang H., Jing W., Yin J., Costa G., *"Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting"*, Polymer, 42, 5549–5557, 2001.

[51] A. Pabedinskas, W.R. Cluett, S.T. Balke, "Process Control for Polypropylene Degradation During Reactive Extrusion", Polymer Engineering and Science, 29 (15), 993-1003, 1989.

[52] De Roover B., Sclavons M., Carlier V., Devaux J., Legras R., Momtaz A., *"Molecular Characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene"*, Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, 33, 829-842, 1995.

[53] Guldogan Y., Egri S., Rzaev Z.M.O., Piskin E., *"Comparison of Maleic Anhydride Grafting onto Powder and Granular Polypropylene in the Melt by Reactive Extrusion"*, Journal of Applied Polymer Science, 92, 3675–3684, 2004.

[54] Seo Y., Kim J., Kim K.U., Kim Y.C., *"Study of the crystallization behaviors of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene"*, Polymer, 41, 2639-2646, 2000.

[55] Harper D.P., Laborie M.G., Wolcott M.P., *"The Impact of Polypropylene-graft-Maleic Anhydride on the Crystallization and Dynamic Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene"*, Journal of Applied Polymer Science, 111, 753–758, 2009.

[56] Comien P., "Mécanisme d'Adhésion de polyoléfines Greffées », Thèse de Doctorat en Chimie-Physique de l'Université de Haute Alsace, France, (1987).

[57] Bistac S;, Vallat M.F., Schultz J., "Investigation of Chemical Interactions at the Steel/polymer Interface by FT-IR Diffuse Reflectance Spectroscopy", Applied Spectroscopy, 51 (12), 1823-1825, (1997).

[58] Van der Brand J., "On the Adhesion betwwen Aluminium and Polymers" Thesis of delft University of technology, Netherland, (2004).

[59] Sen A.K., Mukherjee B., Bhattacharyya A.S., De P.P., Bhowmick A.K., *"Kinetics of silane grafting and moisture crosslinking of polyethylene and ethylene propylene rubber"*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 44, 1153-1164, 1992.

[60] Shah G.B., Fuzail M., Anwar J., *"Aspects of the crosslinking of polyethylene with vinyl silane"*, Journal of Applied Polymer Science, 92, 3796–3803, 2004.

[61] Khellaf B.S, Khoffi F., Tabet H., Lallam A., Bouhelal S., Cagiao M.E., Benachour D., Baltá Calleja F.J., *"Study of iPP crosslinking by means of dynamic and steady rheology measurements"*, Journal of Applied Polymer Science, 124, 3184–3191, 2012.

[62] Martell J.M., Verner J.J., Incavo S.J, *"Clinical performance of a highly cross-linked polyethylene at two years in total hip arthroplasty: a randomized prospective trial"*, The Journal of Arthroplasty, 18, 55-59, 2003.

[63] Smedberga A., Hjertberga T., Gustafsson B., *"Effect of molecular structure and topology on network formation in peroxide crosslinked polyethylene"*, Polymer, 44, 3395–3405, 2003.

[64] Khonakdar H.A., Jafari S.H., Taheri M., Wagennecht U., Enichen D., Häussler L., *"Thermal and wide angle X-ray analysis of chemically and radiation-crosslinked low and high density polyethylenes"*, Journal of Applied Polymer Science, 100, 3264-3271, 2006.

[65] Gheysari D., Behjat A., *"Radiation crosslinking of LDPE and HDPE with 5 and 10 MeV electron beams"*, European Polymer journal, 37, 2011-2016, 2001.

[66] Bouhelal S., Cagiao M.E., Benachour D., Baltá Calleja F.J., "*Structure modification of isotactic polypropylene through chemical crosslinking: Toughening mechanism"*, Journal of Applied Polymer Science, 103, 2968–2976, 2007.

[67] Romani F., Corrieri R., Braga V., Ciardelli F., *"Monitoring the chemical crosslinking of propylene polymers through rheology"*, Polymer, 43, 1115-1131, 2002.

[68] Kubo J., Otsuhata K., Ikeda S., Seguchi T., *"Electron-induced crosslinking of polypropylene with the addition of hydrogen-donating hydrocarbons"*, Journal of Applied Polymer Science, 64, 311-319, 1998.

[69] An Y., Zhang Z., Wang Y., Qiu J., Tang T., *"Electron-induced crosslinking of polypropylene with the addition of hydrogen-donating hydrocarbons"*, Journal of Applied Polymer Science, 116, 1739–1746, 2010.

[70] Bouhelal S., Cagiao M.E., Bartolotta A., Di Marco G., Garrido L., Benachour D., Baltá Calleja F.J., *"On polyethylene chain generation through chemical crosslinking of isotactic polypropylene"*, Journal of Applied Polymer Science, 116, 394–403, 2009.

[71] Bouhelal S., Cagiao M.E., Benachour D., Djellouli B., Rong L., Hsiao B.S., Baltá Calleja F.J., *"Nanostructure and micromechanical properties of reversibly crosslinked isotactic polypropylene/clay composites"*, Journal of Applied Polymer Science, 117, 3262–3270, 2009.

[72] Bouhelal S., Cagiao M.E., Khellaf S., Tabet H., Djellouli B., Benachour D., Baltá Calleja F.J., *"Nanostructure and micromechanical properties of reversibly crosslinked isotactic polypropylene/clay composites"*, Journal of Applied Polymer Science, 115, 2654–2662, 2010.

[73] Colbeaux A., Fenouillot F., Gerard J.F., Taha M., Wautier H., *"Diamine coupling of maleic-anhydride- modified polyethylene"*, Polymer international, 54, 692-697, 2005

[74] Lazfir M., Rado R., Rychl J., *"Mechanism of co-agent in crosslinkable peroxide system",* Journal of Advance Polymer Science, 95, 149, 1990.

[75] Cui L., Paul D.R., *"Evaluation of amine functionalized polypropylenes as compatibilizers for polypropylene nanocomposites",* Polymer, 48, 1632-1640, 2007.

[76] Padwa A.R., Sasaki Y., Wolske K.A. and Macosko C.W., *"Kinetics of amine-cyclic anhydride reactions in moderately polar solutions"*, Journal Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry, 33, 2165–2174, 1995.

[77] Song Z. and Baker W.E., *"Chemical reactions and reactivity of primary, secondary, and tertiary diamines with acid functionalized polymers"*, Journal Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry, 30, 1589–1600, 1992.

[78] Lu Q.W., Macosko C.W. and Horrion J., *"Melt amination of polypropylenes"*, Journal Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry, 43, 4217–4232, 2005.

[79] Tseng F.P., Lin J.J., Tseng C.R. and Chang F.C., *"Poly(oxypropylene)-amide grafted polypropylene as novel compatibilizer for PP and PA6 blends"*, Polymer, 42, 713–725, 2001.

[80] Kim K.Y. and Kim S.C., *"Side Chain Extension of Polypropylene by Aliphatic Diamine and Isocyanate"*, Macromolecular Symposia, 214, 289–297, 2004.

[81] Köster M. and Hellmann G.P., *"Chain Extension of Maleinated Poly(propylene) by Reactive Extrusion"*, Macromolecular Materials and Engineering, 286, 769–773, 2001.

[82] Lu B.and Chung T.C., *"Synthesis of Long Chain Branched Polypropylene with Relatively Well-Defined Molecular Structure"*, Macromolecules, 32, 8678–8680, 1999.

[83] Novais R.M., J.A. Covas and M.C. Paiva, *"The effect of flow type and chemical functionalization on the dispersion of carbon nanofiber agglomerates in polypropylene"*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 43, 833–841, 2012.

[84] Hsiao M.C., Liao S.H., Lin Y.F., Wang C.A., Pu N.W., Tsai H.M., Ma C.C.M., "*Preparation and characterization of polypropylene-graft-thermally reduced graphite oxide with an improved compatibility with polypropylene-based nanocomposite"*, Nanoscale 3 (2011) 1516–1522.

[85] Perez J. *"Physique et Mécanique des Polymères Amorphes"* Lavoisier, Collection Technique et Documentation, Paris, (1992).

[86] Escaig B., *"Kinetics and Thermodynamics of Plastic Flow in Polymeric Glasses"*, Dans Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Material, Les Editions de Physique, Escaig B. et G'Sell C., Les Ulis, 187-225, (1982).

[87] Castagnet S., Gacougnolle J.L., Dang P., "*Correlation between macroscopical viscoelastic behavior and micromechanisms in strained α-polyvinylidene fluoride (PVDF)*", Materials Science and Engineering, 276 A, (2000), 152-159.

[88] Rault J., *"Les Polymères Solides"*, Edition CEPADUES, Toulouse, 2002.

[89] Allison S.W., Ward I.M., *"The cold-drawing of polyethylene terephthalate"*, British Journal of Applied Physics, 18, 1967, 1151-1164.

[90] Corneliussen R., Peterlin A., "The influence of temperature on the plastic deformation of polyethylene", Die Makromolekulare Chemie, 105, 1967, 192-203.

[91] Gaucher-Miri V., Séguéla R., "*Tensile yield of polyethylene and related copolymers: mechanical and structural evidences of two thermally activated processes",* Macromolecules, 30, 1997, 1158-1167.

[92] Séguéla R., Gaucher-Mini V., Elkoun S., "*Plastic deformation of polyethylene and ethylene copolymers, Part 1. Homogeneous crystal slip and molecular mobility"*, Journal of materials Science, 33, 1998, 1273-1279.

[93] Hamonic F., Miri V., Saiter A., et Dargent E., *"Rigid amorphous fraction versus oriented amorphous fraction in uniaxially drawn polyesters"*, European Polymer Journal, 58, 1996, 233-244.

[94] Rastogi R., Vellinga W.P., Rastogi S., Schick C., et Meijer H.E.H., *"The three-phase structure and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)"*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 42, 2004, 2092-3016.

[95] Petermann J., Schultz J., "*Lamellar separation during the deformation of high-density polyethylene"*. Journal of Materials Science 13 (1), 1978, 50-54.

[96] Keller A., Pope D., *"Identification of structural processes in deformation of oriented polyethylene"*. Journal of Materials Science 6 (6), 1971, 453-478.

[97] Treloar L.R.G., *"The Physics of Rubber Elasticity"*, Clarendon, 3rd Edition, Oxford, (1975).

[98] Haudin JM., G'sell C., *"Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semicristallins"*, Introduction à la mécanique des polymers, Edité par G'sell C. et Haudin J.M., Institut National polytechnique de Lorraine, (Nancy, France), 251-273, 1995.

[99] Balta-Calleaja F.J. et Peterlin A., *"Plastic deformation of polypropylene: VI: Mechanisms and properties"*, journal of Macromolecular Science – Physics, B4-3, 519-540, 1970.

[100] Friedrich K., *"Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics. Crazing in Polymers"*, 225-274, 1983.

[101] Kramer E.J., "Microscopic and molecular fundamentals of crazing", Advances in Polymer Science, Crazing in polymers, 52/53, Edited by Kaush H.H., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany, 1983, 1-56.

[102] Tijssen M.G.A., Van der Giessen E., Sluya L.J., *"Simulation of mode I crack growth in polymers by crazing"*, International Journal of Solids and Structures, 37, 2000, 7307-7327.

[103] Addiego F., Dahoun A., G'Sell C., Hiver J.M., *"Characterization of volume strain at large deformation under uniaxial tension in high-density polyethylene"*. Polymer, 47 (12), 2006, 4387-4399.

[104] Butler M.F., Donald A.M., Ryan A.J.,"*Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation: 2. Cold drawing of linear polyethylene"* Polymer, 39, 1998, 39-52.

[105] G'Sell C., Dahoun A., *"Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation"*, Materials Science and Engineering, 175 A, 1994, 183-199.

[106] Castagnet S., *"Comportement mécanique du PVDF: compétition entre cavitation et écoulement visqueux"*, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, Science des Matériaux, Poitiers, 1998.

[107] Bowden P.B., Young R.J., *"Review: Deformation mechanisms in crystalline polymers"*, Journal of Materials Science, Letters, 9, 1974, 2034-2051.

[108] Haudin J.M., "Plastic Deformation of Semi-Crystalline Materials", Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials, Les Editions de Physique, Escaig B. and G'Sell C., Les Ullis, 291-311, 1982.

[109] Lin L., Argon A.S., "Structure and plastic deformation of polyethylene", Journal of Materials Science, 29, 1994, 294-323.

[110] Crist B., Fisher C.J., Howard P.R. *"Mechanical properties of model polyethylenes: tensile elastic modulus and yield stress"*, Macromolecules, 22, 1989, 1709-1718.

[111] Kennedy M.A., Peacock A.J., Failla M.D., Lucas J.C. et Mandelkern L., "Tensile properties of crystalline polymers: random copolymers of ethylene." Macromolecules, 28, 1995, 1407-1421.

[112] O'Kane W.J., Young R.J., "The role of dislocations in the yield of polypropylene", Polymer Engineering and science, 42 2002, 1493-1508.

[113] Brooks N.W., Ghazali M., Duckett R.A., Unwin A.P., Ward I.M. "effets of morphology on the yield stress of polyethylene", Polymer, 40, 1999, 821-825.

[114] Xiong B., Lame O., Chenal J.M., Men Y., Seguela R., Vigier G., *"Critical stress and thermal activation of crystal plasticity in polyethylene: influence of crystal microstructure and chain topology"* polymer, 118, 2017, 192-200.

[115] Seguela R., *"plasticity of semi-crystalline polymers: crystal slip versus melting recrystallization"*, E-Polymers, 32, 2007, 1.

[116] Peterlin A., "Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene". Journal of materials science 6 (6), 1971, 490-508.

[117] Frank F.C., Keller A., O'connor A., *"Deformation processes in polyethylene interpreted in terms of crystal plasticity"*, Philosophical Magazine, 3, 1958, 64-74

[118] Young R.J., Bowden P.B., Ritchie J.M., Rider J.G., "Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene", Journal of Materials Science, 8, 1973, 23-26.

[119] Shadrake L.G., Guiu F., "Dislocation in polyethylene crystals: lines energies and deformation modes", Philosophical Magazine, 34, 1976, 565-581.

[120] Pope D.P. et Keller A., *« Deformation of oriented polyethylene »*, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 13, 1975, 533-566.

[121] Burnay S.G., Groves G.W., « Deformation mechanisms in oriented high density polyethylene », Journal of Materials Science, 13, 1978, 639-646.

[122] Dahoun A., "Comportement plastique et textures de déformation dans les polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple", Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Science et Génie des Matériaux, Nancy, 1992.

[123] Balta-Calleja F.J. et Peterlin A., *"The limiting axial long period of drawn polyethylene"*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 7, 1969, 1275-1278.

[124] Schultz J., "*Polymer Materials Science*", Printice-Hall, Englewood Cliffs, 1974.

[125] Fond C., G'Sell C., *"Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphasés",* Mécanique et Industries, 3, 2002, 431-438.

[126] Nitta K.H., Takayanagi M., *"Role of tie molecules in the yielding deformation of isotactic polypropylene"*, Journal of Polymer Science, 37 B, 1999, 357-368

[127] Nitta K.H., Takayanagi M., *"Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of lamellar cluster model"*, Journal of Polymer Science, 38 B, 2000, 1037-1044

[128] Plummer C.J.G., Cudre-Mauroux N., Kausch H.H., *"Deformation and entanglement in semi-crystalline polymers"*, Polymer Engineering and Science, 34, 1994, 318-329.

[129] Schirrer R., "Les craquelures dans les polymers", Introduction à la mécanique des polymers, Edité par G'sell C. et Haudin J.M., Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1995, 395-411.

[130] Kausch H.H., *Polymer fracture*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany, 1978.

[131] Heikens D., Sjoerdsma S.D., Coumans W.J., *"A mathematical relation between volume strain, elongational strain and stress in homogeneous deformation"*, Journal of Materials science, 16, 1981, 429-432.

[132] Naqui S.I., Robinson I.M., *"Reviw tensile dilatometric studies of deformation in polymeric materials and their composites"*, Journal of Materials Science, 28, 1993, 1421-1429.

[133] Quatravaux T., Elkoun S., G'Sell C., Cangemi L., Meimon Y., *"Experimental characterization of the volume strain of poly(vinylidene fluoride) in the region of homogeneous plastic deformation"*, journal of Polymer Science, 40, 2002, 2516-2522.

[134] Bucknall C.B., Clayton D., *"Rubber-Toughening of plastics, part 1:Creep mechanisms in HIPS, Journal of Materials Science"*, 7, 1972, 202-210

[135] Boisot G., "*Mécanismes et modélisation mécanisme de la déformation, de l'endommagement et de la rupture du PolyAmide 11 puret renforcé choc*, 2009, Doctoral dissertation", Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

[136] Pawlak A., Galeski A., et Rozanski A., "Cavitation during deformation of semicrystalline polymers". Progress in polymer science, 39(5), 2014, 921-958.

[137] Poulet P.A., Hochstetter G., King A., Proudhon H., Joannès S., et Laiarinandrasana L., "*Observation by in-situ X-Ray synchrotron computed tomography of the microstructural evolution of semi-critalline Polyamide 11 during deformation"*, Polymer Testing, 56, 2016, 245-260.

[138] Ponçot M., Addiego F., and Dahoun A., *"True intrinsic mechanical behavior of semi-crystalline and amorphous polymers: influences of volume deformation and cavities shape"*, Inte-rnational Journal of Plasticity, 40, 2013, 126-139.

[139] Men Y., Rieger J., et Strobl G., *"Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of amorphous polymers"*, Physical Review Letters, 91, 2003, 9-29.

[140] Cangemi L., Elkoun S., G'Sell C., et Meimon Y., *"Volume strain changes of plasticized poly(vinylidene fluoride) during tensile and creep tests"*, Journal of applied polymer science, 91(3), 2004, 1784-1791.

[141] G'Sell C., Hiver J.M., Dahoun A., *"Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension and its interrelation with necking"*, International journal of Solids and Structures, 39, 2002, 3857-3872.

[142] Schirrer R., Fond C., Lobbrecht A., *"Volume change and light scattering during mechanical damage in polymethylmethacrylate toughened with core-shell rubber particules"*, Journal of materials science, 31(4), 1996, 6409-6422.

[143] Challier M., Besson J., laiarinandrasana L., piques R., *"Damage and fracture of polyvinylidene fluoride (PVDF) at 20°C : experiments and modelling Engineering Fracture Mechanics"* , 73(1), 2006, 79-90.

[144] Laiarinandrasana L., Selles N., Klinkova O., Morgeneyer T.F., Proudhon H., Helfen L., *"Stuctural versus microstructural evolution of semi-crystalline polymers during necking under tension : Influence of the skin-core effects, the relative humidity and the strain rate"*, Polymer Testing, 55,n 2016, 297-309.

[145] Kramer E.J., Berger L.L., *"Craze growth and fracture"*, Advances in Polymer Science, Crazing in polymers, 91/92, Edited by Kaush H.H., Springer-Verlag, Berlin-

[146] Argon A.S., Hannoosh J.G., "Initiation of crazes in polystyrene", Philosophical Magazine, 36, 1977, 1195-1216.

[147] Van Melick H.G.H., Bressers O.F.J.T., den Toonder J.M.J., Govaert L.E., Meijer H.E.H., *"A micro-indentation method for probing the craze-initiation stress in glassy polymers"*, Polymer, 44, 2003, 2481-2491.

[148] Argon A.S., "A theory for the low-temperature plastic deformation of glassy polymers", Philosophical Magazine, 28, 1973, 839-865.

[149] Döll W., *"Optical interference measurement and fracture mechanics analysis of crack tip craze zones"*, Advances in polymer Science, Crazing in polymers, 52/53, Edited by Kausch, H.H., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany, 1983, 105-168.

[150] K. Ben Hafsia, M. Ponçot, D. Chapron, I. Royaud, A. Dahoun, P. Bourson, *"A novel approach to study the isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of Poly(Ethylene Terephthalate) by Raman spectroscopy"* Journal of Polymer Research (2016) 23:93.

[151] Ponçot M., Martin J., Bourson P., et Dahoun A., « Dispositif de détermination du comportement mécanique local d'une éprouvette de matériau » Brevet n°FR-1159297, 14/10/2011, 201

[152] C. Galiotis "Laser Raman Spectroscopy; A New Stress/Strain Measurement Technique for the Remote and On-Line Nondestructive Inspection of Fiber Reinforced Polymer Composites", Materials Technology, 8, 203–209, 1993.

[153] P. J. Hendra, W.F. Maddams, in Polymer Spectroscopy, (Eds: A. H. Fawcett), John Wiley & Sons, Chichester, 1996.

[154] J. C. Rodriguez-Cabello, J. C. Merino, J. M. Pastor, J. Raman Spectrosc. 1996, 27, 463–467.

[155] M. Ponçot, « *Comportement Thermomécaniques de Polymères chargés selon Différents Chemins de déformation et traitement thermiques* », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2009.

[156] J. Martin, « *Etude par spectroscopie Raman du polypropylène isotactique au cours de sa déformation uniaxiale*», Thèse de Doctorat, Université Paul-Verlaine de Metz.

[157] S. Chaudemanche «*Caractérisation in Situ de l'endommagement volumique par spectroscopie Raman et rayon X de différents polypropylènes déformés en traction uniaxiale* », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2013.

[158] R. J. Young, S. J. Eichorn, Polymer 2007, 48, 2–18.

[159] Martin J., Ponçot M., Hiver J.M., Boursona P. and Dahoun A*., "Real-time Raman spectroscopy measurements to study the uniaxial tension of isotactic polypropylene: a global overview of Microstructural deformation mechanisms"*, Raman Spectroscopy, 44, 2013, 776-784.

[160] Chaudemanche S., Ponçot M., André S., Dahouna A. and Bourson P., « Evolution of the Raman backscattered intensity used to analyze the micromechanisms of deformation of various polypropylene blends in situ during a uniaxial tensile test", Raman Spectroscopy, 45, 2014, 369-376.

[161] Ponçot M., Martin J., Chaudemanche S., Ferry O., Schenk T., Tinnes J.P., Chapron D., Royaud I., Dahoun A., Bourson P., "*Complementarities of high energy WAXS and Raman spectroscopy measurements to study the crystalline phase orientation in polypropylene blends during tensile test"*, Polymer, 80, 2015, 27-37.

[162] J. Martin, S. Margueron, M. Fontana, M. Cochez, P. Bourson, « Study of the molecular orientation heterogeneity in polypropylene injection-molded parts by Raman spectroscopy", Polymer Engineering and Science, 2010, 50, 138–143.

[163] J. Martin, P. Bourson, A. Dahoun, J. M. Hiver , "The β-Spherulite Morphology of Isotactic Polypropylene Investigated by Raman Spectroscopy", Applied Spectroscopy, 2009, 63, 1377–1381.

[164] M. Ponçot, J. Martin, J. M. Hiver, D. Verchère, A. Dahoun, "Study of the dimensional instabilities of laminated polypropylene films during heating treatments", Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125, 3385–3395.

[165] R.G. Snyder, J.H. Schachtschneider, *"Valence force calculation of the vibrational spectra of crystalline isotactic polypropylene and some deuterated polypropylenes"*, Spectroehimica Acta, 1964. vol. 20, pp. 853 to 869.

[166] H. Tadokoro, M. Kobayashi, M. Ukita, K. Yasufuku, S. Murahashi, "Normal Vibrations of the Polymer Molecules of Helical Conformation. V. Isotactic Polypropylene and Its Deuteroderivatives" T. Torii, Journal of Chemical Physics, 1965, 42, 1432–1448.

[167] G. Zerbi, L. Piseri, *"Dispersion Curves and Frequency Distributions of Isotactic Polypropylene"* Journal of Chemical Physics, 1964, 49, 3840.

[168] M. Arruebarrena de B~ez, P.J. Hendra, M. Judkins, "The Raman spectra of oriented isotactic polypropylene", Spectrochimica Acta Part A 51 (1995) 2117-2124.

[169] J. Martin, M. Ponçot, P. Bourson, A. Dahoun, J. M. Hiver, "Study of the crystalline phase orientation in uniaxially stretched polypropylene by Raman spectroscopy: Validation and use of a time-resolved measurement method", Polymer Engineering and Science, 2011, 51, 1607–1616

[170] M. Ponçot, J. Martin, J.M. Hiver, D. Verchere, A. Dahoun, Study of the dimensional instabilities of laminated polypropylene films during heating treatments,J. Appl. Polym. Sci. 125 (5) (2012) 3385e3395.

[171] Rouzaud J. N., Oberlin A., "*Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons*", Carbon 27 (4) 517-29 (1989).

[172] Speyer L. "Elaboration de mousses de graphene par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimique", Thése de doctorat, Université de Lorraine, 2016.

[173] Lipson H., Stokes A. R., *"The structure of graphite"*, Proceedings of the Royal Society of London 181 (984) 101-5 (1942).

[174] Slack G. A., "*Anisotropic thermal conductivity of pyrolytic graphite*", Physical Review 127 (3) 694-700 (1962).

[175] Banhart F., Kotakoski J., Krasheninnikov A. V. *et al*., "*Structural defects in graphene*", ACS Nano 5 (1), 2011, 26-41.

[176] Wallace P. R., "*The band theory of graphite*", Physical Review 71 (9), 1947, 622-34.

[177] Rutter G. M., Crain J. N., Guisinger N. P. *et al*., "*Scattering and interference in epitaxial graphene*", Science 317 (5835), 2007, 219-22.

[178] Balandin A. A., Ghosh S., Bao W. *et al*., "*Superior thermal conductivity of single-layer graphene*", Nano Letters 8 (3), 2008, 902-7.

[179] Lee C., Wei X., Ksyar J. W. *et al*., "*Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*", Science 321 (5887), 2008, 385-7.

[180] Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S., "*Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications*". Advanced materials, 22(35), 2002, 3906–3924.

[181] Bianco A., Cheng H. M., Enoki T. et al., "*All in the graphene family – A recommended nomenclature for twodimensional carbon materials*", Carbon 65, 2013, 1-6.

[182] Bae S., Kim H., Lee Y., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. Nature Nanotechnology, 5(8), 2010, 574–578.

[183] Shelton J. C., Patil H. R., Blakely J. M., "*Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: a surface phase transition*", Surface Science 43 (2), 1974, 493-520.

[184] Kim K. S., Zhao Y., Jang H. et al., "*Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*", Nature 457 (7230), 2009, 706-10.

[185] Hamilton J. C., Blakely J. M., "*Carbon segregation to single crystal surfaces of Pt, Pd and Co*", Surface Science 91 (1) 199-217 (1980).

[186] Liu N., Fu L., Dai B. et al., "*Universal segregation growth approach to wafer-size graphene from non-noble metals*", Nano Letters 11 (1) 297-303 (2011).

[187] Morgan A. E., Somorjai G. A., "*Low energy electron diffraction studies of gas adsorption on the platinum (001) single crystal surface*", Surface Science 12 (3), 1968, 405-25.

[188] Gao L., Guest J. R., Guisinger N. P., "*Epitaxial graphene on Cu(111)*", Nano Letters 10 (9), 2010, 2512-6.

[189] Wofford J. M., Nie S., McCarty K. F. et al., "*Graphene islands on Cu foils: the interplay between shape, orientation and defects*", Nano Letters 10 (12), 2010, 4890-6.

[190] Yan Z., Lin J., Peng Z. et al., "*Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils*", ACS Nano 6 (10), 2012, 9110-7.

[191] Van Bommel A.J., Crombeen J.E., Van Tooren A., "*LEED and Auger electron observation of the SiC(0001) surface*", Surface Science 48, 1975, 463-72.

[192] Berger C., Song Z., Li T. et al., "*Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward grahene-based nanoelectronics*", Journal of Physical Chemistry B 108 (52), 2004, 19912-6.

[193] Berger C., Song Z., Li X. et al., "*Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene*", Science 312 (5777), 2006, 1191-6.

[194] Emtsev K. V., Bostwick A., Horn K. et al., "*Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide*", Nature Materials 8 (3), 2009, 203-7.

[195] Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., "A roadmap for graphene", Nature, 490(7419), 2012, 192–200.

[196] Novoselov K. S., Geim A. K., Mozorov S. V. et al., "*Electric field effect in atomically thin carbon films*", Science 306 (5696), 2004, 666-9.

[197] Dhar S., Barman A. R., Ni G. X. et al., "*A new route to graphene layers by selective laser ablation*", AIP Advances 1 (2), 2011, 022109.

[198] Shukla A., Kumar R., Mazher J. et al., "*Graphene made easy : high quality, large area samples*", Solid State Communications 149 (17-18), 2009, 718-21.

[199] Khan U., O'Neill A., Lotya M. et al., "*High-concentration solvent exfoliation of graphene*", Small 6 (7), 2008, 864-71.

[200] O'Neill A., Khan U., Nirmalraj P.N. et al., "*Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents*", Journal of Physical Chemistry C 115 (13), 2011, 5422-8.

[201] Lotya M., Hernandez Y., King P. J. et al., *"Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions"*, Journal of the American Chemical Society 131 (10), 2009, 3611-20.

[202] Green A.A., Hensen M.C., "*Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation*", Nano Letters 9 (12), 2009, 4031-6.

[203] Notley S.M., "*Highly concentrated aqueous suspensions of graphene through ultrasonic exfoliation with continuous surfactant addition*", Langmuir 28 (40), 2012, 14110-3.

[204] Wang X., Fulvio P.F., Baker G.A. et al., "*Direct exfoliation of natural graphite into micrometer size few layers graphene sheets using ionic liquids*", Chemical Communications 46 (25), 2010, 4487-9.

[205] Nuvoli D., Valentini L., Alzari V. et al., "*High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid*", Journal of Materials Chemistry 21, 2011, 3428-31.

[206] Dresselhaus M.S. et Dresselhaus G., "*Intercalation compounds of graphite, Advances in Physics*", 51:1, 2002, 1-186,

[207] Boehm H.P., Setton R., Stumpp E., "*Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (IUPAC Recommendations 1994)*", Pure and Applied Chemistry, Volume 66, Issue 9, Pages 1893–1901, ISSN (Online) 1365-3075, ISSN (Print) 0033-4545.

[208] Viculis L.M., Mack J.J., Mayer O.M., Hahnb H.T., Kaner R.B., "*Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets*", J. Mater. Chem., 2005, 15, 974–978.

[209] Chen G.H., Wu D.J., Weng W.G., Yan W.L., "*Dispersion of graphite nanosheets in a polymer matrix and the conducting property of the nanocomposites*", Polymer Engineering and science, 42:12, 2001, 2148-2151.

[210] Chen G.H., Wu D.J., Weng W.G., Yan W.L., "Preparation of Polymer/Graphite Conducting Nanocomposite by Intercalation Polymerization", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 82, 2001, 2506–2513.

[211] Stevens R.E., Ross S., Wesson S.P., "*Exfoliated Graphite From The Intercalate With Ferric Chloride*", Carbone, Vol. II, 1973, 525-530.

[212] Chen G., Weng W., Wu D., Wu C., "PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties", Polymer Journal 39, 2003, 2329–2335.

[213] Yoshida A., Hishiyama Y., *"Exfoliated graphite from various intercalation compounds"*, Carbone Vol. 2Y. No. 8, 1991, 1227-1231.

[214] Chen G.H., Wu D.J., Weng W.G., He B., Yan W., "*Preparation of polystyrene–graphite conducting nanocomposites via intercalation polymerization*", polym. Int. 50, 2001, 980-985.

[215] Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Velamakanni A., Piner R.D., Ruoff R.S., *"Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors"*, Carbon 48, 2010, 2106–2122.

[216] Furdin G., "*Exfoliation process and elaboration of new carbonaceous materials*", Fuel 77 (6), 1998, 479-85.

[217] Inagaki M., Tashiro R. et al., "*Exfoliation process of graphite via intercalation compounds with sulfuric acid*", Journal of Physics and Chemistry of Solids 65, 2004, 133-7.

[218] Afanasov I.M., Shornikova O.N., Kirilenko D.A. et al., "*Graphite structural transformations during intercalation by HNO_3 and exfoliation*", Carbon 48 (6), 2010, 1862-5.

[219] Zhu L., Zhao X., Li Y. et al., "*High-quality production of graphene by liquid-phase exfoliation of expanded graphite*", Materials Chemistry and Physics 137 (3), 2013, 984-90.

[220] Chua C.K., Sofer Z., Pumera M., "*Graphite Oxides: Effects of Permanganate and Chlorate Oxidants on the Oxygen Composition*", Chem. Eur. J. 18, 2012,13453 – 13459.

[221] Poh H.L., Sanek F., Ambrosi A., Zhao G., Soferb Z., Pumera M., "*Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties*", Nanoscale, 4, 2012, 3515.

[222] Staudenmaier L., "*Verfahren zur Darstellung der Graphitslure*", Journ. f. prakt. Chem. 95, 311, 1898.

[223] Hofmann U., Konig E., "*Untersuchungen iiber Graphitoxyd, Zeitschrift fur anorganische und allgemeine*", Chemie. Band 234. 1937

[224] Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M., "*Improved Synthesis of Graphene Oxide*", ACS Nano, 4:8, 2010, 4806-4814.

[225] Panwar V., Park J., Park S., Kumar S., Mehra R.M., "*Electrical, Dielectric, and Electromagnetic Shielding Properties of Polypropylene-Graphite Composites*", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 115, 2010, 1306–1314.

[226] Panwar V., Chattree A., Pal K., "*A new facile route for synthesizing of graphene oxide using mixture of sulfuric–nitric–phosphoric acids as intercalating agent*", Physica E 73, 2015, 235–241.

[227] Figuereido J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A. et al., *"Modification of the surface chemistry of activated carbons"*, Carbon 37 (9), 1999, 1379-89.

[228] Boehm H.P., Clauss A., Fischer G. et al., "*Surface properties of extremely thin graphite lamellae*", Fifth Conference on Carbon 73-80, 1962.

[229] Schniepp H.C., Li J.L., McAllister M.J., "Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide", Journal of Physical Chemistry B 110 (17), 2006, 8535-9.

[230] McAllister M.J., Li J.L., Adamson D.H. et al., "*Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite*", Chemistry of Materials 19 (18), 2007, 4396-404.

[231] Furdin G., Marêché J.F., Hérold A., "Graphite micronique plat, procédé pour sa préparation et ses applications", Brevet français n° 91-12663, 1991.

[232] Celzard A., McRae E., Marêché J.F. et al., "*Composites based on micron-sized exfoliated graphite particles: electrical conduction*", critical exponents and anisotropy, Journal of Physics and Chemistry of Solids 57 (6-8), 1996, 715-8.

[233] Peigney A., Laurent C., Flahaut E. et al., "*Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes*", Carbon 39 (4), 2001, 507-14.

[234] Cateline A., Peigney C., allés C., Drummond et al., "Graphene solutions", Chemical Communications 47 (19) 2011, 5470-2.
[235] Furdin G., Marêché J.F., Hérold A., "Graphite micronique plat, procédé pour sa préparation et ses applications", Brevet français n° 91-12663, 1991.
[236] Bagri C., Matteri C., Acik M. et al., "*Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide*", Nature Chemistry 2 (7), 2010, 581-7.
[237] Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D. et al., "*Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*", Carbon 45 (7), 2007, 1558-65.
[238] Gomez-Navarro C., Weitz R.T., Bittner A.M. et al., "Electronic transport properties of individual chemically reduced oxide graphene sheets", Nano Letters 7 (11), 2007, 3499-503.
[239] Fernandez-Merino M.J., Guardia L., Paredes J.I. et al., "*Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions*", Journal of Physical Chemistry C 114 (14), 2010, 6426-32.
[240] Cavendish H., *"Experiments on air"*, Philosophical Trans., 75, 1785, 372-384.
[241] Gubkin J., *"Elektrolytische Metallabscheidung an der freien Oberfläche einer Salzlösung",* Ann., 32, 1887, 114.
[242] Hickling A. et Ingram M.D., *"Contact glow-discharge electrolysis"*, Trans. Faraday Soc., 60, 1964, 783-93.
[243] Martin J.C., 1996, *"J.C. Martin on pulsed Power"* (New York: Plenum).
[244] Foster J.E., Sommers B.S., Guker S.N., Blankson I.M., Adamovsky G., *"Perspectives on the Interaction of Plasmas With Liquid Water for Water Purification"*, IEEE trans. Plasma Science, 40, 2012, 1311-1323.
[245] Webb M.R., and Hieftje G.M., *"Spectrochemical analysis by using discharges devices with solution electrodes"*, Anal. Chem., 81, 2009, 862-867.
[246] Smoluch M., Mielczarek P. et Silberring J., *"Plasma-based ambient ionization mass spectrometry in bioanalytical sciences"*, Mass Spectrometry Reviews, 35, 2016, 22-34.
[247] Mariotti D., Patel J., Svrcek V., Maguire P., *"Plasma-Liquid Interactions at Atmospheric Pressure for Nanomaterials Synthesis and Surface Engineering"*, Plasma Proc. Polym., 9, 2012, 1074-85.
[248] Ishijima T., Nosaka K., Tanaka Y., Uesugi Y., Goto Y., and Horibe H., *"A high-speed photoresist removal process using mutibubble microwave plasma under a mixture of multiphase plasma environment"*, Applied Physics letters, 103, 2013, 142101.
[249] Friedrich J.F., Mix N., Schulze R.D., Meyer-Plath A., Ranjit joshi R., Wettmarshausen S., *"New plasma techniques for polymer surface modification with monotype functional groups"*, Plasma proc. Polymer., 5, 2008, 407-423.
[250] Bruggeman P.J., Kushner M.J., Locke B.R., Gardeniers J.G.E., Graham W.G., Graves D.B. et al., *"Plasma-Liquid Interactions: A review and Roadmap"*, Plasma Scources Science and Technologies, 25, 2016, 053002.
[251] Becker K.H., Schoenbach K.H., Eden J.G., *"Microplasmas and applications"*, Journal of Physique D: Appl. Phys., 39, 2006, R55-70.
[252] Kogelschatz U., *"Dielectric-Barrier discharges: Their history, discharge physics and industrial applications"*, plasma Chemistry and Plasma processing, 23, 2003, 1-46.
[253] Fridman A., Plasma Chemistry, 2008, Cambridge: Cambridge University press.
[254] Tendero C., Tixier C., Tristant P., Desmaison J., Leprince P., *"Atmospheric pressure plasmas : A review"*, Spectrochim. Acta, part B, 61, 2006, 2-30.
[255] Lu X., Laroussi M., Puech V., *"On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets"*, Plasma Source Sci. Technol., 21, 2012, 034005.
[256] Mezei P., Cserfalvi T., *"Electrolyte cathode atmospheric glow discharges for direct solution analysis"*, Appl. Spectros. Rev., 42, 2007, 573-604.
[257] Bruggerman P.J., Ribezl E., Maslani A., Degroote J., Malesevic A., Rego R., Vierendeels J., Leys C., *"Characteristics of atmospheric pressure air discharges with a liquid cathode and a metal anode"*, Plasma Scource Science and Technologie, 17, 2008, 025012.

[258] Deen W.M., *"Analysis of transport phenomena"* 2012, New York: Oxford University press.
[259] De Groot S.R., Mazur P., *"Non-equilibrium thermodynamics"*, New York : Dover Publications, Inc.
[260] Garette B.C., Schenter G.K., and Morita A., *"Molecular simulations of the transport of molecules across the liquid/vapor interface of water",* Chemistry Review, 106, 2006, 1355-74.
[261] Lukes P., Dolezalova E., Sisrova I., Clupek M., *"Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H_2O_2 and HNO_2",* Plasma Sources Science and Technology 23, 2014, 015019.
[262] Zeleny J., *"Instability of Electrified Surfaces"*, Physical Review, 10, 1917, 1-6.
[263] Melcher J.R. and Smith C.V., *"Electrohydrodynamic charge relaxation and interfacial perpendicular field instability"*, Phys. Fluids, 12, 1969, 778.
[264] Jones T.B. et Bliss G.W., "Bubble dielectrophoresis", Journal of Applied Physics, 48, 1977, 1412.
[265] Waston P.K., *"Electrostatic and hydrodynamic effects in electrical in electrical breakdown of liquid dielectrics"*, IEEE Trans. Ind. Appl., EI-20, 1985, 396.
[266] Hase M., Watannabe S.N. et Yoshikawa K., *"Rhythmic Motion of a Droplet under a DC Electric Field"*, Physical Review, E74, 2006, 046301.
[267] Korobeinikov S., Melekhov A.V., Sinikh Y.N. et Soloveichik Y.G., *"Effect of Strong Electric Fields on the Behavior of Bubbles in Water"*, High Temperature, 39, 2001, 368.
[268] Bruggenam P.J., Graham L.M., Degroote J., Vierendeels J. et Leys C., *"Water surface deformation in strong electrical fields and its influence on electrical breakdown in a metal pin-water electrode system"*, J. Phys. D: Appl. Phys, 40, 2007, 4776-86.
[269] Sugimoto T. et Higashiyama Y., *"Production of water drops and corona due to rupture of air bubbles at water surface under a positive dc electric field"*, J. electrostat., 2009, 2001, 219.
[270] Hamdan A ;, Noel C., Kosior F., Henrion G., et Belmonte T., "*Dynamics of bubbles created by plasma in heptane for micro-gap conditions. The journal of the Acoustical Society of America*", 134, 2013, 991-1000.
[271] Hamdan A., Marinov I., Rousseau A., Belmonte T., *"Time-resolved imaging of nanosecond-pulsed micro-discharges in heptane"*. Journal of applied physics D: Applied physics, 47, 2013, 055203.
[272] Hamdan A., Noel C., Ghanbaja J., Belmonte T., "*Comparison of Aluminium nanostructures created by discharges in various dielectric liquids*", Plasma Chem. Plasma Process. 34, 2014, 1101-1114.
[273] Tokushige M., T. Nishikiori et ito Y., *"Plasma-induced Cathodic Discharge Electrolysis to Form Various Metal/Alloy Nanoparticules",* Russian Journal of Electrochemistry, 46, 2010, 619-626.
[274] Barwe B., Stein A., Cibulka O.E., Pelant I., Ghanbaja J., Belmonte T., Benedikt J., *"Generation of Silicon Nanostructures by Atmospheric Microplasma Jet: The Role of Hydrogen Admixture"*, Plasma processes and polymers, 12, 2015, 132-140.
[275] Hamdan A., Noel C., Belmonte T., *"Synthesis of carbon fibres by electrical discharges in heptane"*, Materials Letters, 135, 2014, 115–118.
[276] Charinpanitkul T., Tanthapanichakoon W., Sano N., *"Carbon nanostructures synthesized by arc discharge between carbon and iron electrodes in liquid nitrogen"*, Current Applied Physics, 9-3, 2009, 629–32.
[277] Švrček V., Mariotti D., and Kondo M., *"Microplasma-induced surface engineering of silicon nanocrystals in colloidal dispersion"*, Appl. Phys. Lett., 97, 2010, 161502.
[278] Guo J., Wang X., Yao Y., Yang X., Liu X., Xu B., *"Structure of nanocarbons prepared by arc discharge in water"*, Materials Chemistry and Physics, 105, 2007, 175-178.

[279] Kroushawi F., Latifi H., Hosseini S.H., Peysokhan M., Nikbakht H., Silani Y., Ghomi H., *"Characterization of RF Discharge in Liquid n-Hexane and its Application to Synthesize Carbon Nano-Particles"* Plasma Chemistry and Plasma Processing, 32, 2012, 959-968.

[280] Lee H., Bratescu M.A., Ueno T., Saito N., *"Solution plasma exfoliation of graphene flakes from graphite electrodes"*, RSC Advances, 93, 2014, 51758-51765.

[281] Thanh D.V., Li L., Chu C.W., Yena P. et Wei K., *"Plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite for rapid production of graphene sheets"*, RSC Advances, 4, 2014, 6946.

[282] Rao K.S., Senthilnathan J., Liu Y.F. et Yoshimura M., "*Role of Peroxide Ions in Formation of Graphene Nanosheets by Electrochemical Exfoliation of Graphite*", Scientific reports, 4, 2014, 4237.

[283] Dey A., Chroneos A., Braithwaite N.S.J., Gandhiraman R.P., Krishnamurthy S., *"Plasma engineering of graphene"*, Applied Physics Reviews, 3, 2016, 021301.

[284] Saito G., Akiyama T., "*Nanomaterial Synthesis Using Plasma Generation in Liquid*", Journal of Nanomaterials, 2015, 123696.

[285] Tuinstra F., Koenig L., "Raman spectrum of graphite", The journal of Chemical physics, 53, 1970, 1126-30.

[286] Nemanich R.J., Solin S.A., "First and second order Raman scattering from finite-size crystals of graphite", Physical review, 20, 1979, 392-401.

[287] Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V. et al., *"Raman spectrum of graphene and graphene layers"*, Physical Review Letters, 97, 2006, 187401.

[288] Vidano R.P., Fischbach D.B., Willis L.J. et al,. "observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites", Solid State Communications 39, 1981, 341-3.

[289] Malard L.M., Pimenta M.A., Dresslhaus G. *et al., "Raman spectroscopy in graphene"* , Physics Reports, 473, 2009, 51-87.

[290] Lespade P., Marchand A., Couzi M. et al., "*Caractérisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman"*, Carbon, 22, 1984, 375-85.

[291] Figuereido J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A. et al., "Modification of the surface chemistry of activated carbons", Carbon 37 (9), 1999, 1379-89.

[292] Kim H., Macosko C.W., "*Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites"*, Polymer 50, 2009, 3797–3809.

[293] Ray S.S., Okamoto M., "*Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing"*, Progress in Polymer Science, 28, 2003, 1539–1641.

[294] Kim H., Miura Y., Macosko C.W., "*Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity"*, Chemistry of Materials 22, 2010, 3441–3450.

[295] Bhattacharya M., "*Polymer Nanocomposites—A comparison between carbon nanotubes", graphene, and clay as nanofillers*, Materials 9, 2016, 262.

[296] Chen B., Evans J.R.G., Greenwell H.C., Boulet P., Coveney P.V., Bowdenf A.A., Whiting A., "*A critical appraisal of polymer–clay nanocomposites"*, Chemical society reviews 37, 2008, 568–594.

[297] Paul D.R., Robeson L.M., "*Polymer nanotechnology: Nanocomposites*", Polymer 49, 2008, 3187–3204.

[298] Huang Y., Qin Y., Zhou Y., Niu H., Yu Z.Z., Dong J.Y., "*Polypropylene/graphene oxide nanocomposites prepared by In Situ Ziegler-Natta polymerization"*, Chemistry of Materials, Vol. 22, 2010.

[299] Fim F. C., Guterres J.M., Basso N.R.S., Galland G.B., "*Polyethylene/Graphite Nanocomposites Obtained by In Situ Polymerization",* Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 48, 2010, 692–698.

[300] Pan Y.X., Yu Z.Z., Ou Y.C., Hu G.H., "*A new process of fabricating electrically conducting nylon 6/graphite nanocomposites via intercalation polymerization"*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 38, 2000, 1626–1633.

[301] Chen G., Wu C., Weng W., Wu D., Yan W., "*Preparation of polystyrene/graphite nanosheet composite"*, Polymer 44, 2003, 1781–1784.

[302] Chen G., Weng W., Wu D., Wu C., "*PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties"*, European Polymer Journal 39, 2003, 2329–2335.

[303] Kernina A., Wana K., Liu Y., Shi X., Kong J., Bilotti E., Peijs T., Zhang H., "*The effect of graphene network formation on the electrical, mechanical, and multifunctional properties of graphene/epoxy nanocomposites",* Composites Science and Technology 169, 2019, 224–231.

[304] Miller S.G., Bauer J.L., Maryanski M.J., Heimann P.J., Barlow J.P., Gosau J.M., Allred R.E., "*Characterization of epoxy functionalized graphite nanoparticlesand the physical properties of epoxy matrix nanocomposites"*, Composites Science and Technology 70 (2010) 1120–1125.

[305] Cromer B.M., Scheel S., Luinstra G.A., Coughlin E.B., Lesser A.J., "*In-situ polymerization of isotactic polypropylene-nanographite nanocomposites"*, Polymer 80, 2015, 275-281.

[306] Pol'shchikov S.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Krashenninikov V.G., Aladyshev A.M., Shchegolikhin A.N., Shevchenko V.G., Sinevich E.A., Monakhova T.V., and Muradyan V.E., "*Composite Materials Based on Graphene Nanoplatelets and Polypropylene Derived via In Situ Polymerization"*, Rossiiskie Nanotekhnologii Vol. 8 (2013)

[307] Shioyama H., "*The interactions of two chemical species in the interlayer spacing of graphite"*, Synthetic Metals 114, 2000, 1–15.

[308] Jang B.Z., Zhamu A., "*Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review"*, Journal of Material Science 43, 2008, 5092–5101.

[309] Matsuo Y., Hatase K., Sugie Y., "*Preparation and characterization of Poly(vinyl alcohol) and Cu(OH)2-Poly(vinyl alcohol) intercalated graphite oxides"*, Chemistry of Materials, Vol. 10, 1998, No. 8.

[310] Ma J., Li Y., Yin X., Xu Y., Yue J., Bao J., Zhou T., "*Poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposites prepared by in situ polymerization with enhanced mechanical properties and water vapor barrier properties"*, RSC Advances, 6, 2016, 49448–49458.

[311] Potts J.R., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Ruoff R.S., "*Graphene-based polymer nanocomposites"*, Polymer 52, 2011, 5-25.

[312] Gulrez S.K.H., Mohsin M.E.A., Shaikh H., Anis A., Pulose A.M., Yadav M.K., Qua E.H.P., Al-Zahrani S.M., "*A review on electrically conductive polypropylene and polyethylene"*, Polymer Composites 35, 2013, 900-914.

[313] Pang H., Chen T., Zhang G., Zeng B., Li Z.M., "*An electrically conducting polymer/graphene composite with a very low percolation threshold"*, Materials Letters 64, 2010, 2226–2229.

[314] Haggenmueller R., Fischer J.E., and Winey K.I., "*Single Wall Carbon Nanotube/Polyethylene Nanocomposites: Nucleating and Templating Polyethylene Crystallites"*, Macromolecules 39, 2006, 2964-2971.

[315] Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., Ruoff R.S., "*Graphene-based composite materials*", Nature volume 442, 2006, 282–286.

[316] Fang M., Wang K., Lu H., Yang Y., Nutt S., "*Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites"*, Journal of Materials Chemistry, 2009, 19, 7098–7105.

[317] Salavagione H.J., Martınez G., Gomez M.A., "*Synthesis of poly(vinyl alcohol)/reduced graphite oxide nanocomposites with improved thermal and electrical properties"*, Journal of Materials Chemistry, 19, 2009, 5027–5032.

[318] Bafana A.P., Yan X., Wei X., Patel M., Guo Z., Wei S., Wujcik E.K., "*Polypropylene nanocomposites reinforced with low weight percent graphene nanoplatelets"*, Composites Part B 109, 2017, 101-107.

[319] Kalaitzidou K., Fukushima H., Drzal L.T., "*Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets"*, Carbon 45, 2007, 1446–1452.

[320] Zhang H.B., Zheng W.G., Yan Q., Yang Y., Wang J.W., Lu Z.H., Ji G.Y., Yu Z.Z., "*Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding"*, Polymer 51, 2010, 1191–1196.

[321] Mayoral B., Harkin-Jones E., Noorunnisa Khanam P., AlMaadeed M. A., Ouederni M., Hamilton A.R., Suna D., "*Melt processing and characterisation of polyamide 6/graphene nanoplatelet composites"*, RSC Advances, 5, 2015, 523-95.

[322] Canales J., Fernandez M., Pena J.J., Munoz M.E., Santamarıa A., "*Rheological methods to investigate graphene/amorphous polyamide nanocomposites: aspect ratio, processing, and crystallization"*, Polymer engineering and science 55 (2015) 1142-1151.

[323] Oxfall H., Rondin J., Bouquey M., Muller R., Rigdahl M., Rychwalski R.W., "*Elongational Flow Mixing for Manufacturing of Graphite Nanoplatelet/Polystyrene Composites",* Journal applied polymer science 128, 2013, 2679-2686.

[324] Khanam P.N., AlMaadeed M.A., Ouederni M., Harkin-Jones E., Mayoral B., Hamilton A., Sun D., "*Melt processing and properties of linear low density polyethylenegraphene nanoplatelet composites"*, Vacuum 130, 2016, 63-71.

[325] He S., Zhang J., Xiao X., Hong X., "*Effects of ultrasound vibration on the structure and properties of polypropylene/graphene nanoplatelets composites"*, Polymer Engineering and Science 58, 2018, 377-386.

[326] Zhong J., Isayev A.I., Zhang X., "*Ultrasonic twin screw compounding of polypropylene with carbon nanotubes, graphene nanoplates and carbon black"*, European Polymer Journal 80, 2016, 16–39.

[327] Rosehr A., Griebe D., Luinstra G.A., "*Graphite nanosheets - polypropylene composites from in toluene delaminated graphite using atactic polypropylene as dispersant"*, Composites Science and Technology 156, 2018, 28-38.

[328] Li X., Bandyopadhyay P., Nguyen T.T., Park O., Lee J.H., "*Fabrication of functionalized graphene oxide/maleic anhydride grafted polypropylene composite film with excellent gas barrier and anticorrosion properties"*, Journal of Membrane Science 547, 2018, 80–92.

[329] Li C.Q., Zha J.W., Long H.Q., Wang S.J., Zhang D.L., Dang Z.M., "*Mechanical and dielectric properties of graphene incorporated polypropylene nanocomposites using polypropylene-graft-maleic anhydride as a compatibilizer"*, Composites Science and Technology 153, 2017, 111-118.

[330] Shen W.J., Huang W.Y., Zuo S.W., Hou J., "*Polyethylene/grafted polyethylene/graphite nanocomposites: preparation, structure, and electrical properties"*, Journal of Applied Polymer Science 97, 2005, 51–59.

[331] Létoffé A., García-Rodríguez S.M., Hoppe S., Canilho N., Godard O., Pasc A., Royaud I., Ponçot M., "*Switching from brittle to ductile isotactic polypropylene-g-maleic anhydride by crosslinking with capped-end polyether diamine"*, Polymer 164, 2019, 67–78.

[332] Yuan B., Bao C., Song L., Hong N., Liew K.M., Hua Y., "*Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties"*, Chemical Engineering Journal 237, 2014, 411–420.

[333] Bao R., Cao J., Liu Z.Y., Yang W., Xie B.H., Yang M.B., "*Towards balanced strength and toughness improvement of isotactic polypropylene nanocomposites by surface functionalized graphene oxide"*, Journal Materials Chemistry A 2, 2014, 3190–3199.

[334] Rajatendu S., Bhattacharya M., Bandyopadhyay S., Bhowmick A.K., "*A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites"*, Progress in Polymer Science 36, 2011, 638–670.

[335] Kalaitzidou K., Fukushima H., Drzal L.T., "*A new compounding method for exfoliated graphite–polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold"*, Composites Science and Technology 67 (2007) 2045–2051.

[336] Kalaitzidou K., Fukushima H., *"The nucleating effect of exfoliated graphite nanoplatelets and their influence on the crystal structure and electrical conductivity of polypropylene nanocomposites"*, Journal of Materials Science 43, 2008, 2895–2907.

[337] Ansari S., Kelarakis A., Estevez L., Giannelis E.P., "*Oriented Arrays of Graphene in a Polymer Matrix by in situ Reduction of Graphite Oxide Nanosheets"*, small 6, 2010, 205–209.

[338] Chen Y., Li H., "*Effect of ultrasound on the morphology and properties of polypropylene/inorganic filler composites"*, Journal of Applied Polymer Science 97, 2005, 1553–1560.

[339] Jun Y-S., Um J.G., Jiang G., Yu A., "*A study on the effects of graphene nano-platelets (GnPs) sheet sizes from a few to hundred microns on the thermal, mechanical, and electrical properties of polypropylene (PP)/GnPs composites"*, eXPRESS Polymer Letters 12, 2018, 885–897.

[340] Ahmad S.R., Xue C., Young R.J., *The mechanisms of reinforcement of polypropylene by graphene nanoplatelets*, Materials Science and Engineering B 216, 2017, 2–9.

[341] Lin S., Anwer M.A.S., Zhou Y., Sinha A., Carson L., Naguib H.E., "*Evaluation of the thermal, mechanical and dynamic mechanical characteristics of modified graphite nanoplatelets and graphene oxide high-density polyethylene composites"*, Composites Part B 132, 2018, 61-68.

[342] Vallés C., Abdelkader A.M., Young R.J., Kinloch I.A., "*Few layer graphene–polypropylene nanocomposites: the role of flake diameter"*, Faraday Discussions 173, 2014, 379-390.

[343] Zhao S., Chen F., Huang Y., Dong J.Y., Han C.C., "*Crystallization behaviors in the isotactic polypropylene/graphene composites*", Polymer 55, 2014, 4125-4135.

[344] Jun Y.S., Um J.G., Jiang G., Lui G., Yu A., "*Ultra-large sized graphene nano-platelets (GnPs) incorporated polypropylene (PP)/GnPs composites engineered by melt compounding and its thermal, mechanical, and electrical properties"*, Composites Part B 133, 2018, 218-225.

[345] Lu K., Grossiord N., Koning C.E., Miltner H.E., van Mele B., Loos J., "*Carbon Nanotube/Isotactic Polypropylene Composites Prepared by Latex Technology: Morphology Analysis of CNT-Induced Nucleation"*, Macromolecules 41, 2008, 8081-8085.

[346] Xu J.Z., Chen T., Yang C.L., Li Z.M., Mao Y.M., Zeng B.Q., Hsiao B.S., "*Isothermal crystallization of poly(L-lactide) induced by graphene nanosheets and carbon nanotubes: a comparative study"*, Macromolecules 43, 2010, 5000–5008.

[347] Ryu S.H., Shanmugharaj A.M., "*Influence of long-chain alkylamine-modified graphene oxide on the crystallization, mechanical and electrical properties of isotactic polypropylene nanocomposites",* Chemical Engineering Journal 244, 2014, 552–560.

[348] Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W., "*Graphene/Polymer Nanocomposites",* Macromolecules 2010, 43, 6515–6530.

[349] Ramanathan T., Abdala A.A., Stankovich S., Dikini D.A., Herrera-Alonso M., Piner R.D., Adamson D.H., Schniepp H.C., Chen X., Ruoff R.S., Nguyen S.T., Aksay I. A., Prud'Homme R. K., Brinson L.C., "*Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites"*, Nature Nanotechnology 3, 2008, 327–331.

[350] Rafiee M.A., Rafiee J., Wang Z., Song H., Yu Z.Z., Koratkar N., "*Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content"*, ACS Nano12, 2009, 3884–3890.

[351] Ren Y., Zhang Y., Fang H., Ding T., Li J., Bai S.L., "*Simultaneous enhancement on thermal and mechanical properties of polypropylene composites filled with graphite platelets and graphene sheets"*, Composites Part A 112, 2018, 57–63.

[352] Du F., Fischer J.E., Winey K.I., "*Coagulation Method for Preparing Single-Walled Carbon Nanotube/Poly(methyl methacrylate) Composites and TheirModulus, Electrical Conductivity, and Thermal Stability"*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics Vol. 41, 2003, 3333–3338.

[353] Song P., Cao Z., Cai Y., Zhao L., Fang Z., Fu S., "*Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties"*, Polymer 52, 2011, 4001-4010.

[354] Zhao X., Zhang Q., Chen D., "*Enhanced mechanical properties of graphene-based poly(vinyl alcohol) composites"*, Macromolecules 43, 2010, 2357–2363.

[355] Robert J. Young, Mufeng Liu, Ian A. Kinloch, Suhao Li, Xin Zhao, Cristina Vallés, Dimitrios G. Papageorgiou, *The mechanics of reinforcement of polymers by graphene nanoplatelets*, Composites Science and Technology 154 (2018) 110-116.

[356] Liang J.Z., Du Q., Tsui G.C.P., Tang C.Y., "*Tensile properties of graphene nano-platelets reinforced polypropylene composites"*, Composites Part B 95, 2016, 166-171.

[357] Fu S.Y., Feng X.Q., Lauke B., Mai Y.W., "*Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites"*, Composites: Part B 39, 2008, 933–961.

[358] Cadek M., Coleman J. N., Ryan K. P., Nicolosi V., Bister G., Fonseca A., Nagy J. B., Szostak K., Be´guin F., Blau W. J., "*Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of nanotube surface area"*, NANO LETTERS 4, 2004, 353-356.

[359] Kuvardina E.V., Novokshonova L. A., Lomakin S. M., Timan S. A., Tchmutin I. A., "*Effect of the graphite nanoplatelet size on the mechanical, thermal, and electrical properties of polypropylene/exfoliated graphite nanocomposites"*, Journal of Applied Polymer Science 128, 2013, 1414-1424.

[360] Kirkpatrick S., "*Percolation and Conduction"*, Reviews of Modern Physics 45, 1973, 574-588.

[361] Lux F., "*Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials"*, Journal of Materials Science 28, 1993, 285-301.

[362] Al-Saleh M.H., Sundararaj U., "*A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites"*, Carbon 47, 2009, 2-22.

[363] Stauffert D., Adlerts J., Aharony A., "*Universality at the three-dimensional percolation threshold"*, Journal of Physics A: Mathematical and General 27, 1994, 475-480.

[364] Gordeyev S.A., Macedo F.J., Ferreira J.A., van Hattum F.W.J., Bernardo C.A., "*Transport properties of polymer-vapour grown carbon fibre composites"*, Physica B 279 (2000) 33-36.

[365] Ning D., Chao-yue Z., Qiao C., Gang W., Rong L., "*Preparation and characterization of nylon 6/graphite composite"*, Materials Chemistry and Physics 120, 2010, 167–171.

[366] Wu X., Qi S., He J., Duan G., "*High conductivity and low percolation threshold in polyaniline/graphite nanosheets composites"*, Journal of Materials Science 45, 2010, 483-489.

[367] Vadukumpully S., Paul J., Mahanta N., Valiyaveettil S., "*Flexible conductive graphene/poly(vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability"*, Carbon 49, 2011, 198–205.

[368] Ansari S., Giannelis E.P., "*Functionalized graphene sheet-poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites"*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 47,2009 ,888–897.

[369] Jun Y.S., Sy S., Ahn W., Zarrin H., Rasen L., Tjandra R., Amoli B.M., Zhao B., Chiu G., Yu A., "*Highly conductive interconnected graphene foam based polymer composite",* Carbon 95, 2015, 653-658.

[370] Calvert P., "*Nanotube composites: A recipe for strength"*, Nature 399, 1999, 210–211.

[371] Bunch J.S., Verbridge S.S., Alden J.S., van der Zande A.M., Parpia J.M., Craighead H.G., McEuen P.L*., "Impermeable atomic membranes from graphene sheets"*, NANO LETTERS 8, 2008, 2458-2462.

[372] Stuetz D.E., DiEdwardo A.H., Zitomer F., Barnes B.F., *"Polymer Flammability II"* Journal of Polymer Science, Polym. Chem. Ed., 18, 1980, 987-1009.

[373] Kashiwagi T., Ohlemiller T.J., *"A study of Oxygen effects on Flaming Transient Gasification of PMMA and PE during Thermal Irradiation"*, Nineteenth Sump. (Int.) on combustion, The Combustion Institute, Pittsburght, 1982, 1647-54.

[374] Kashiwagi T., Hirata T., Brown J.E., *"Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylate), Molecular Weight"*, Macromolecules, 18, 1985, 131-138.

[375] Hirata T., Kashiwagi T., Brown J.E., *"Thermal and Oxidative degradation of Poly(methyl methacrylate), Weight Loss"*, Macromolecules, 18, 1985, 1410-1418.

[376] Kashiwagi T., Inabi A., Brown J.E;, Hatada K., Kitayama T., Masuda E, "Effects of Weak Linkages on the Thermal and Oxidative Degradation *of Poly(methyl methacrylate)",* Macromolecules, 19, 1986, 2160-2168.

[377] Kashiwagi T., Inabi A., *"Behavior of Primary Radicals during Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate)"* 26, 1988, 2160-2168.

[378] Gijsman P., Hennekens J., Vincent J., "The Mechanism of the Low-Temperature Oxidation of Polypropylene", Polymer Degradation and Stability, 42, 1993, 95-105.

[379] Brauman S.K., "Polymer Degradation during Combustion", Journal Polymer Science B, 26, 1988, 1159-71.

[380] DiNenno P.J., Drysdale D., Beyler C.L., Walton W.D., Custer R.L.P., Hall J.R., Watts J.M.,*" Handbook of Fire Protection Engineering",* Published by the National Fire Protection Association, National Fire Protection Association, Inc, 2002.

[381] Wu H., Drzal L.T., "*High thermally conductive graphite nanoplatelet/polyetherimide composite by precoating: effect of percolation and particle size"*, Polymer composites 34, 2013, 2148-2153.

[382] Yang Y.H., Bolling L., Priolo M.A., Grunlan J.C., "*Super gas barrier and selectivity of graphene oxide-polymer multilayer thin films"*, Advanced Materials 25, 2013, 503–508.

[383] Beuguel Q., Mija A., Vergnes B., Peuvrel-Disdier E., "*Structural, thermal, rheological and mechanical properties of polypropylene/graphene nanoplatelets composites: effect of particle size and melt mixing conditions"*, Polymer Engineerind and Science 58, 2018, 1937-1944.

[384] Orevac® CA100, Technical Specifications Sheet by Arkema.

[385] Novais R.M., J.A. Covas and M.C. Paiva, *"The effect of flow type and chemical functionalization on the dispersion of carbon nanofiber agglomerates in polypropylene"*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 43, 833–841, 2012.

[386] Butylina S., Hyvärinen M., Kärki T., *"A study of surface changes of wood-polypropylene composites as the result of exterior weathering",* Polymer Degradation and Stability, 97 (2012) 337–345.

[387] Eastman™ G-3015 Polymer, Technical Data Sheet by Eastman.

[388] Nayak S.K., Mohanty S., Samal S.K., *"Influence of short bamboo/glass fiber on the thermal, dynamic mechanical and rheological properties of polypropylene hybrid composites"*, Materials Science and Engineering: A, 523 (2009) 32–38.

[389] Wong K.H., Mohammed D.S., Pickering S.J., Brooks R., Compos. Sci. Technol. 72 (2012) 835–844.

[390] Jeffamines®THF 100 Polyetheramines, Technical Specifications Sheet by Hunstman.

[391] Jeffamines®T 3000 Polyetheramines, Technical Specifications Sheet by Hunstman.

[392] Martin Donnay, « Etude des mécanismes de déformation de Membranes polymères poreuses pour applications Biomédicales », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2017.

[393] Khaoula Ben Hafsia, « *Identification des micro-mécanismes de déformation de PET amorphe et Semi-Cristallin In Situ au cours d'un essai mécanique »,* Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2016.

[394] ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

[395] E. Andreassen, Polypropylene: an A-Z Reference, Edit by J. Karger-Kocsis, Kluwer Publishers, Dordrecht, 1999. ISBN 0 412 80200 7

[396] Z. Song and W.E. Baker, "Chemical reactions and reactivity of primary, secondary, and tertiary diamines with acid functionalized polymers", Journal of Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry, 1992, 30, 1589–1600.

[397] Q.W. Lu, C.W. Macosko, J. Horrion, "Melt amination of polypropylenes", Journal of Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry, 2005, 43, 4217–4232.

[398] D.C. Bassett and R.H. Olley, "On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites", Polymer, 1984, 25, 935–943.

[399] A.J. Müller, Z.H. Hernandez, M.L. Arnal and J.J. Sanchez, "Miscibility of linear and branched polyethylene blends by thermal fractionation: use of the successive self-nucleation and annealing (SSA) technique", Polymer, 1997, 39, 465–472.

[400] M.L. Arnal, V. Balsamo, G. Ronca, A. Sanchez, A.J. Müller, E. Canizales et al., "Applications of Successive Self-Nucleation and Annealing (SSA) to Polymer Characterization", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2000, 59, 451–470.

[401] A.J. Müller, R.M. Michell, R.A. Pérez and A.T. Lorenzo, "Successive Self-nucleation and Annealing (SSA): Correct design of thermal protocol and applications", European Polymer Journal, 2015, 65, 132–154.

[402] S. Ogier, C. Vidal, D. Chapron, P. Bourson, I. Royaud, M. Ponçot, et al., « A comparative study of calorimetric methods to determine the crosslinking degree of the ethylene-Co-vinyl acetate polymer used as a photovoltaic encapsulant", Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2017, 55, 866–876.

[403] H. Chang, Y. Zhang, S. Ren, X. Dang, L. Zhang, et al., "Study on the sequence length distribution of polypropylene by the successive self-nucleation and annealing (SSA) calorimetric technique", Polymer Chemistry, 2012, 3, 2909-2919,

[404] B. Fillon, J.C. Wittmann, B. Lotz and A. Thierry, "Self-nucleation and recrystallization of isotactic polypropylene (α phase) investigated by differential scanning calorimetry", Journal of polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1993, 31, 1383–1393.

[405] Galeski A., Argon A.S. et Cohen R.E., *"Deconvolution of X-Ray diffraction data to elucidate plastic deformation mechanisms in the uniaxiale extension of bulk nylon 6"*, Macromolecules, 24, 3945-3952, 1991.

[406] Hermans P.H., Weidinger A., *"On the determination of the crystalline fraction of isotactic polypropylene from X-ray diffraction",* Makromolekulare Chemie, 50, 98, 1961.

[407] Alexander E., "X-ray diffraction methods in polymer science", Wiley (New-York), 1969.

[408] Kakuko M. et Kasai N., "X-ray diffraction by polymers", Kodansha Scientific Books (Tokyo, Japan) et Elsevier Publishing Company (Amsterdam, The Netherlands; New York, USA), 1972.

[409] Smole M. et Zipper P., "The influence of different treatment media on the structure of PET fibers", Materials Research Innovations, 6 (2), 55-64, 2002.

[410] Hermans J.J., Hermans P.H., Vermaas D. et Weidinger A., "Quantitative evaluation of orientation in cellulose fibres from the X-Ray fibre diagram", Recueil des Travaux Chimiques, Amsterdam (Pays-Bas), 65, 427-447, 1946.

[411] Stein R.S. "The X-Ray birefringence an infrared dichoïsm of stretched polyethylene. II Generalised uniaxial crystal orientation", Journel of Polymer science, 31, 327-334, 1958.

[412] Baltá-Calleja F.J. et Vonk C.K., « X-ray scattering of synthetic polymers », Jenkins H.D., Polymer Science Library 8, Elsevier (Amsterdam), 1989.

[413] Samuels R.J., "Structured polymer properties: the identification, interpretation and application of crystalline polymer structure", John Wiley and Sons, New York, 1974.

[414] Wilchinsky Z.W, "Orientation in crystalline polymers related to deformation", Polymer, 5, 271-281, 1964.

[415] Natta G., Corradini P., Cesari M., "Sulla structura cristallina del polipropiline isotactiso" Atti. Accad. Naz. Lincei., 21, 365-374, 1956.

[416] Natta G., Corradini P.,"Structure and properties of isotactic polypropylene", Nuovo Cimento, 1, 40-51, 1960.

[417] Turner-Jones A., Aizlewood J.M., Beckett D.R., "Cristalline forms of isotactic polypropylene", Die Makromolekulare Chemie, 75, 134-158, 1964.

[418] Lovinger A.J., Chua J.O., Gryte C.G., "Studies on the α and β forms of isotactic polypropylene by crystallization in a temperature gradient", Journal of Polymer Science, 15, 641-656, 1977.

[419] Liang Z.M., Yin J., Xu H.J., *"Polyimide/montmorillonite nanocomposites based on thermally stable, rigid-rod aromatic amine modifiers"*, Polymer, 44, 2003, 1391-1399.

[420] Sun T., Dong X., Du K., Wang K., Fu Q., Han C.C., *"Structural and thermal stabilization of isotactic polypropylene/organo-montmorillonite/poly(ethylene-co-octene) nanocomposites by an elastomer component"* , Polymer, 49, 2008, 588-598.
[421] Szymanski H.A., *"Raman Spectroscopy, Theory and Practice",* Plenum Press, 2nd Edition, New York, 1970.
[422] Hendra P.J., Gilson T.R., *"Laser Raman Spectroscopy"*, Wiley, London, 1970.
[423] Loader J., *"Basic Laser Raman Spectroscopy"*, Heyden, London, 1970.
[424] Tobin M.C., *"Laser Raman Spectroscopy"*, In Chemical Analysis Wiley-Interscience, Elving P.J, Kolthoff I.M., New York, 1971.
[425] Koningstein J.A., *"Introduction to the Theory of the Raman Effects"*, Reidel, Dordrecht, 1972.
[426] Sherwood P.M.A., *"Vibrational Spectroscopy of Solids*", Cambridge University Press, Cambridge, 1972.
[427] Turrell G., "Infrared and Raman Spectra of Crystals", Academic Press, New York, 1972.
[428] Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E., "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, 2nd Edition, New York, 1974.
[429] Long D.A., "Raman Spectroscopy", In The Characterization of Chemical Purity, Organic Compounds Butterworths, Staveley L.A.K., London, 1971.
[430] Long D.A., "Raman Spectroscopy", McGraw-Hill, New York, 1977.
[431] Ferraro J.R., Nakamoto K., "Introductory Raman Spectroscopy", Academic Press, Boston, 1994.
[432] Barbillat J., Bougeard D., Buntinx G., Delhaye M., Dhamelincourt P., Fillaux F., "Spectrométrie Raman", Technique de l'Ingénieur, Analyse et Caractérisation, 9, 1999, 1-31.
[433] I. Royaud, R. Carles, M. Fontana, « Spectroscopie Vibrationnelle », Editions des archives contemporaines, EAC, publication en **2020**. ISBN: 97828130002556
[434] C. G'Sell, J.M. Hiver, A. Dahoun, A. Souahi, and J. Mater. Sci., 1992, 27, 5031–5039
[435] C. G'sell et Hiver J.M., "Dispositif de caractérisation optique du comportemebt mécanique local d'une structure pouvant présenter des déformations finies non homogènes ». Brevet français déposé à l'INPI (France), 23 avril 2001 sous le numèro 010542100.
[436] C. G'Sell, J.M. Hiver and A. Dahoun, Int. J. Solids Struct., 2002, 39, 3857–3872.
[437] F. Addiego, A. Dahoun, C. G'Sell, and J.M. Hiver, Polym., 2006, 47, 4387–4399
[438] Castagnet S., "Comportement mlécanique du PVDF: competition entre cavitation et écouleùment visqueux", Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers, Spécialité "Science des matériaux", 1998.
[439] S.I. Naqui, I.M. Robinson, « Tensile dilatometric studies of deformation in polymeric materials and their composites », Journal of Materials Science, 1993, 28, 1421–1429.
[440] C.B. Bucknall, D. Clayton, W. Keast, "Rubber-toughening of plastics", Journal of Materials Science, 1973, 8, p.514–524
[441] B. Pukánszky, M. Vanes, F.H.J. Maurr, and G. Vörös, "Micromechanical deformations in particulate filled thermoplastics: volume strain measurements", Journal of Materials Science, 1994, 29, 2350–2358.
[442] N. Billon, « Effet de couplage thermomécanique dans la caractérisation du comportement de polymères solidesThermal effects during mechanical characterisation of solid polymers », Mécanique & Industries, 2003, 4, 357–364.
[443] U. Fantz.Plasma Sources Sci. Technol. 2006, Vol. 15, pp. S137-S147.
[444] H. R. Griem.Plasma Spectroscopy. New York : McGraw-Hill, 1964
[445] T. Belmonte, C. Noël, T. Gries, J. Martin and G. Henrion, Theoretical background of optical emission spectroscopy for analysis of atmospheric pressure plasmas, Plasma Sources Sci. Technol.24 (2015) 064003 (29pp).
[446] J. K. Krüger, Brillouin Spectroscopy and its Application to Polymers. HEINZ, B. (ed.) Optical Techniques to Characterize Polymer Systems. Amsterdam: Elsevier, (1989).

[447] D. Rouxel, C. Thevenot, V.S. Nguyen, B.Vincent, Brillouin spectroscopy of polymer nanocomposites, Spectroscopy of Polymer Nanocomposites, pp362-392, ISBN: 9780323401838 Elsevier (2016).
[448] R. Bactavatchalou, P. Alnot, J. Bailer, M. Kolle, U. Müller, M. Philipp, W. Possart, D. Rouxel, R. Sanctuary, A. Tschöpe, C. Vergnat, B. Wetzel, J. K. Krüger 40 (2006) 111-117.
[449] J. K. Krüger, U. Müller, R. Bactavatchalou, D. Liebschner, M. Sander, W. Possart, C. Wehlack, J. Baller, D. Rouxel, Mechanical Interphases in Epoxies as seen by Nondestructive High-Performance Brillouin Microscopy. POSSART, W. (ed.) Adhesion. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
[450] V.S. Nguyen, D. Rouxel, M. Meier, B. Vincent, A. Dahoun, S. Thomas, F.D. Dos Santos, Pol. Eng. and Sci. 54 (2014) 1280-1288.
[451] D. Rouxel, J. Eschbach, B. Vincent, Int. J. of Surf. Sci. and Eng. 4 (2010) 322-336.
[452] G. Maurice, D. Rouxel, B. Vincent., R. Hadji, J.F. Schmitt, B. Taghite, R. Rahouadj, Polym. Eng. Sci. 53 (2013) 1502-1511.
[453] R. Hadji, V.S. Nguyen, B. Vincent, D. Rouxel, F. Bauer, Ieee Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control 59 (2012) 163-167.
[454] B. Vigolo, B. Vincent, J. Eschbach, P. Bourson, J.F. Mareche, E. Mcrae, A. Muller, A. Soldatov, J.M. Hiver, A. Dahoun, D. Rouxel, J. Phy. Chem. C 113 (2009) 17648-17654.
[455] S. Rouabah, B. Vincent, A. Chaabi, D. Rouxel, S. Girard, Eur. Phys. J. Appl. Phys., Volume 77, Issue: 3 (2017) 30701.
[456] Létoffé A., Hoppe S., Lainé R., Canilho N., Pasc A., Rouxel D., Jiménez Riobóo R.J., Hupont S., Royaud I., Ponçot M., Polymern 179, 2019, 121655.
[457] Sui l., Huang L., Pdosiadlo P., Kotov N.A., kieffer J., "Brillouin light scattering investigation of the mechanical properties of layer-by-layer assembled cellulose nanocrystal films", Macromolécules, 2010, 43, 9541-8.
[458] Sandercock J.R., Fabry-Perot interferometer, 1980.
[459] Runt J.P., Fitzgerald J.L., "Dielectric spectroscopy of polymeric materials: fundamentals and applications, American Chemical Society, 1997.
[460] Kremer F., "dielectric spectroscopy- yesterday, today and tomorrow", Journal of non-crystalline solids, 2002, 305 (1), 1-9.
[461] F. Kremer, A. Schönhals, "Broadband Dielectric Spectroscopy", Springer, 2003.
[462] Perter Hedvig, "Dielectric spectroscopy of Polymers", First Edition, 1977. ISBN-10 : 0470367474.
[463] Williams G., Thomas D.K., Thomas, "Phenomenological and molecular theories of dielectric and electrical relaxation of materials", Novocontrol Application Note Dielectrics, 1998, 3: 1-29
[464] Kaholi A., "Etude des propriétés physico-chimiques et (di)-électriques du parylène C en couche mince", 2011, Université de Grenoble.
[465] H. Rekik, Z. Ghallabi, I. Royaud, M. Arous, G. Seytre, G. Boiteux, A. Kallel, Dielectric relaxation behaviour in semi-crystalline polyvinylidene fluoride (PVDF)/TiO2 nanocomposites, Compos. Part B 45 (2013) 1199–1206
[466] Ersel Ozkazanc, Sibel Zor, Hatice Ozkazanc, H. Yuksel Guney, Ufuk Abaci, Synthesis, characterization and dielectric behavior of (ES)-form polyaniline/cerium(III)- nitrate-hexahydrate composites, Mater. Chem. Phys. 133 (2012) 356–362
[467] A. Sarkar, P. Ghosh, A.K. Meikap, S.K. Chattopadhyay, S.K. Chatterjee, P. Chowdhury, K. Roy, B. Saha, Electrical-transport properties of iodine-doped conducting polyaniline, J. Appl. Polym. Sci. 108 (2008) 2312
[468] Y.-N. Qi, F. Xu, H.-J. Ma, L.-X. Sun, J. Zhang, T. Jiang, Thermal stability and glass transition behavior of PANI/MWNT composites, J. Therm. Anal. Calorim. 91 (2008) 219] [M. Arous, I. Ben Amor, S. Boufi, A. Kallel, Experimental study on dielectric relaxation in alfa fiber reinforced epoxy composites, J. Appl. Polym. Sci. 106 (2007) 3631–3640

[469] A. Ladhar, M. Arous, H. Kaddami, M. Raihane, A. Kallel, M.P.F. Graça, L.C. Costa, Molecular dynamics of nanocomposites natural rubber/cellulose nanowhiskers investigated by impedance spectroscopy, J. Mol. Liq. 196 (2014) 187–191

[470] S. Havriliak, S. Negami, A complex plane analysis of a-dispersions in some polymer systems, J. Polym. Sci. Part C 14 (1966) 99e117] [S. Havriliak, S. Negami, A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers, Polymer 8 (1967) 161-210

Chapitre 2:

Etude de la réticulation du PP-g-MAH par une polyéther-amine.

Sommaire :

2.1 Procédé d'extrusion réactive 107
2.2 Elaboration des matrices de PP-g-MAH réticulé par la polyether-diamine THF 100 111
2.2.1 Article dans Polymer: Switching from brittle to ductile isotactic polypropylene-g-maleic anhydride by crosslinking with capped-end polyether diamine 111
2.2.2 Analyse chimique du gel et de la partie soluble des matériaux réticulés 124
2.2.3 Analyse DSC de la THF 100 126
2.2.4 Evolution de la longue période des matériaux CA 100 et G 3015 réticulés par la THF 100 127
2.2.5 Analyse par spectroscopie Brillouin de la gamme CA 100 + THF 100 131
2.3 Elaboration de la matrice de CA 100 réticulé par la polyether-triamine T 3000 132
2.3.1 Article dans Polymer: Resilience improvement of an isotactic polypropylene-g-maleic anhydride by crosslinking using polyether triamine agents 132
2.3.2 Analyse DMA des matrices CA 100 + T3000 142
2.3.3 Evolution de la longue période des matériaux CA 100 + T3000 142
2.4 Choix des matrices pour l'élaboration des nanocomposites 144
2.4.1 Comparaison de la réticulation des matériaux 144
2.4.2 Evolution de la microstructure des différents matériaux 146
2.4.3 Impact sur les propriétés mécaniques des matériaux 147
2.4.4 Conclusion sur le choix des matrices 148
2.5 Analyse des micromécanismes de déformation des matrices polymères 148
2.5.1 Analyse in situ par couplage Raman/VidéoTraction™ du CA 100 149
2.5.2 Développement d'un critère d'orientation des chaînes de polyéthers 150
2.5.3 Analyse des micromécanismes de déformation de la matrice CA 100 + THF 100 1:1 ... 151
2.5.3.1 description de la déformation de la matrice CA 100 + THF 100 1:1 151
2.5.3.2 Analyse de l'orientation macromoléculaire du CA 100 + THF 100 1:1 152
2.5.3.3 Analyse de la cavitation et de l'endommagement volumique du CA 100 + THF 100 1:1 159
2.5.3.4 Évolution de la cristallinité lors de la déformation du CA 100 + THF 100 1:1 161
2.5.3.5 Conclusion sur la matrice CA 100 + THF 100 1:1 162
2.5.4 Analyse des micromécanismes de déformation de la matrice CA 100 + T3000 1:1 164
2.5.4.1 description de la déformation de la matrice CA 100 + T3000 1:1 164
2.5.4.2 Analyse de l'orientation macromoléculaire du CA 100 + T3000 1:1 164
2.5.4.3 Analyse de la cavitation et de l'endommagement volumique du CA 100 + T3000 1:1 170
2.5.4.4 Évolution de la cristallinité lors de la déformation du CA 100 + T3000 1:1 171
2.5.4.5 Conclusion sur la matrice CA 100 + T3000 1:1 172
2.5.5 Conclusions et comparaison des matrices 173
2.5.5.1 Comparaison des micromécanismes de déformation des matrices réticulées 173
2.5.5.2 Détermination des comportements vrais intrinsèques 176

2.6 Références.....177

Ce chapitre constitue une synthèse de l'ensemble des travaux menés sur le sujet de la réticulation d'un polypropylène isotactique greffé anhydride maléique (PP-g-MAH) par des molécules fonctionnelles possédant un ou plusieurs groupements aminés. Il s'articule autour de trois gammes de matériaux, tous élaborés par extrusion réactive au sein du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) :

- Le CA 100 réticulé par la polyéther-diamine THF 100 (CA 100 + THF 100)
- Le G 3015 réticulé par la polyéther-diamine THF 100 (G3015 + THF 100)
- Le CA 100 réticulé par la polyéther-triamine T3000 (CA 100 + T3000)

La première partie de ce chapitre décrit de la manière la plus exhaustive possible le procédé d'extrusion réactive mis en place pour l'élaboration des matrices réticulées. L'étude de la réticulation des trois gammes de matériaux obtenus et de son effet sur la microstructure et les propriétés mécaniques, a fait l'objet de deux publications dans la revue Polymer. Ainsi, ces dernières font l'objet des parties 2.2.1 et 2.3.2. A ces deux articles sont ajoutés des résultats expérimentaux complémentaires qui ont pour objectif de répondre à plusieurs interrogations soulevées. La quatrième partie présente un comparatif entre les différentes gammes de matériaux synthétisés afin de sélectionner la/les matrices présentant les caractéristiques optimales pour l'élaboration de nanocomposites chargés par des particules de carbone, finalité visée de cette thèse. Enfin, la dernière partie de ce chapitre présente l'analyse des micromécanismes de déformation des matrices les plus intéressantes afin de comprendre plus en détail l'effet de la réticulation sur les propriétés mécaniques, et comparer l'effet des agents réticulants.

2.1 Procédé d'extrusion réactive

La méthode d'élaboration des matrices réticulées choisis dans ce travail de recherche, mais aussi des nanocomposites, est l'extrusion réactive bis-vis. En effet, l'analyse de la littérature met en évidence que le mélange fondu est la seule méthode permettant la production de nanocomposites à l'échelle industrielle, et permet au travers de l'extrusion réactive, de réaliser un grand nombre de réaction en un seul procédé. L'élaboration des matériaux a été réalisée au LRGP, sur une extrudeuse bis-vis Benchtop Compounding line de la compagnie Rondol Technology Ltd. Cette extrudeuse présente un ratio L:D de 40:1, ainsi qu'un fourreau d'extrusion de 10 mm de diamètre.

L'introduction du PP-g-MAH est assurée par un système de vis sans fin en entrée d'extrudeuse, comme présenté en figure II.1. La vitesse de rotation appliquée est calibrée pour une arrivée en PP-g-MAH entre 1 et 2 $g.min^{-1}$, selon le matériau de départ sélectionné (CA 100 ou G 3015).



Figure II.1: Trémie d'alimentation permettant le contrôle du débit massique entrant du PP-g-MAH.

Le montage du système d'extrusion employé pour produire les différentes matrices réticulées est donné en figure II.2. L'écran digital (1) est l'interface autorisant la programmation des paramètres d'extrusion (vitesse de rotation des vis, profil de température, débit d'entrée en PP…). Le PP-g-MAH est introduit *via* une trémie automatique en (2). Un pousse seringue (3) est installé au-dessus des vis de convoyage en (4) et permet l'introduction de l'agent réticulant à l'état liquide (THF 100 ou T3000). Le débit volumique en polyéther amine est calculé en fonction du débit massique en PP-g-MAH afin d'atteindre les ratios NH_2:MAH désirés entre 0,33:1 et 2:1. Le matériau est obtenu en sortie de filière (5) sous la forme d'un fil. Le refroidissement s'effectue à l'air ambiant.

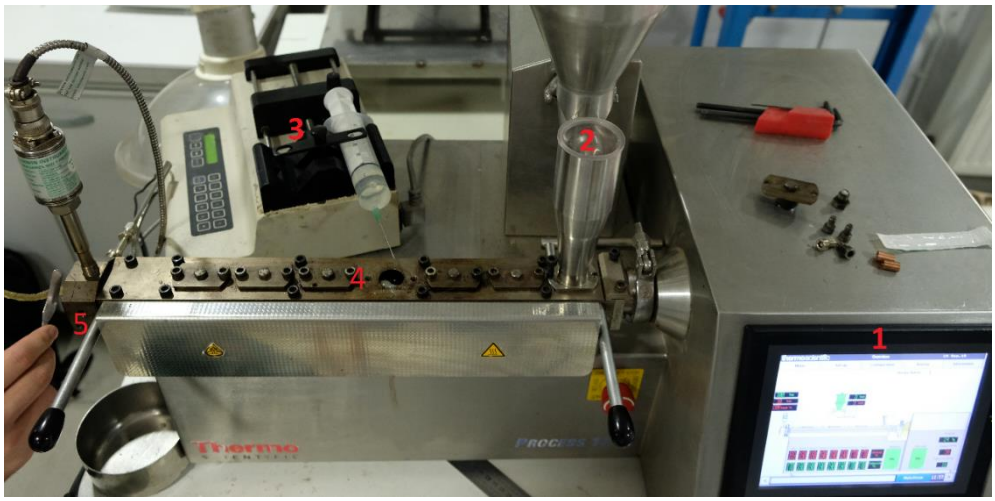


Figure II.2: Processus d'extrusion des matrices réticulées avec en : 1) panneau de contrôle des paramètres d'extrusion, 2) trémie d'alimentation, 3) pousse seringue, 4) zone d'introduction de l'agent réticulant et 5) filière.

Les profils des vis d'extrusion et la température des différentes zones du fourreau sont regroupés sur la figure II.3. La première partie du profil des vis d'extrusion comporte 12 éléments de convoyage. Cette zone assure la montée en température et la fusion des granulés de PP-g-MAH pour atteindre une température finale de 190°C. La deuxième est une zone de mélange composée de 9 palets de mélange placés en alternance à 90° pour l'homogénéisation du PP-g-MAH fondu. La zone de mélange se termine par une demi-vis d'anti-convoyage. Le pas inversé de la demi-vis bloque la matrice en zone de mélange jusqu'à ce qu'un niveau de polymère suffisant soit atteint dans la chambre d'extrusion,

permettant l'augmentation du temps de résidence et d'atteindre une homogénéité parfaite. Cette zone de mélange sert aussi à l'élimination des bulles de gaz potentiellement piégé dans les granulés (air, vapeur d'eau…).

La troisième partie de l'extrudeuse, à une température constante de 190°C, se compose de 8 vis de convoyage. L'ouverture réalisée dans la chambre d'extrusion pour l'injection de l'agent réticulant se trouve au centre de cette zone. Après l'introduction de l'agent réticulant se trouve une deuxième zone de mélange de même structure que la première. Encore une fois la demi-vis d'anti-convoyage placer en fin de zone maintient la matrice fondue et le polyéther liquide en zone de mélange jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. La réaction de réticulation est initiée dans cette zone par le mélange des deux composants. Les dernières bulles piégées dans la matrice, notamment de vapeur d'eau produite par la réaction de réticulation, sont séparées de la matrice fondue. La partie finale de l'extrusion se compose de 12 vis de convoyage conduisant le matériau vers la filière de sortie. Cette zone s'accompagne d'une diminution de la température de 190°C à 170°C pour obtenir un fil de qualité satisfaisante en sortie de filière.

La vitesse de rotation des vis de mélange de l'extrudeuse est fixée à 20 rpm. Cette vitesse a été choisie pour assurer un temps de résidence du matériau compris entre 5 et 7 min après introduction de la polyéther amine, qui est le temps de réaction idéal observé dans la littérature [1,2]. L'objectif est d'obtenir une réaction de réticulation optimale en sortie d'extrudeuse tout en limitant la dégradation de la matrice par cisaillement.

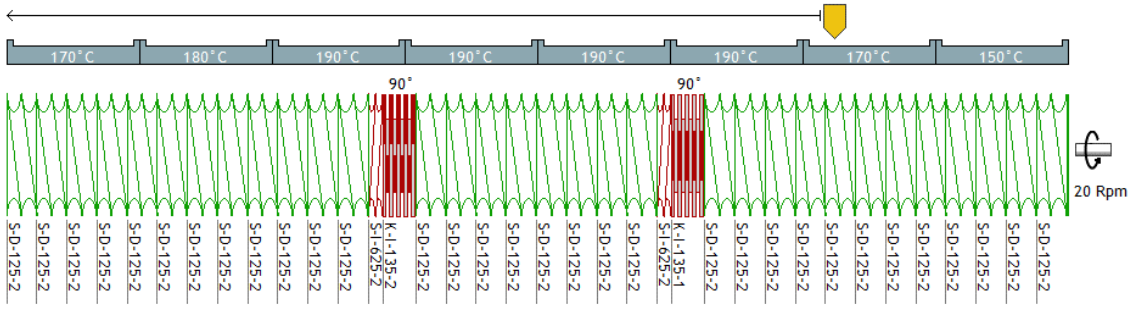


Figure II.3 : Profil d'extrusion utilisé pour l'élaboration des matrices réticulées

Les matériaux produits sous la forme de jonc sont ensuite découpés en granulés d'environ 1 mm de diamètre pour permettre leur prochaine injection. Plusieurs méthodes de mise en forme ont été envisagées au cours de cette étude, comme la mise en forme par presse chauffante. La mise en forme par injection a été retenue du fait de la plus grande homogénéité des échantillons obtenue, de la faible quantité de matériaux perdue lors du procédé et de sa bonne transposition à l'échelle industrielle. La mise en forme a été réalisée au LRGP sur un Micro 12 cc injection Moulding Machine de la compagnie DSM Xplore comme montré sur la figure II.4.



Figure II.4: Micro 12 cc injection Moulding Machine de la compagnie DSM Xplore employé pour l'injection des matrices réticulées.

Le système se compose d'une double vis placée dans une chambre de mélange thermo-régulée. Un levier permet d'orienter le matériau fondu soit vers une filière de sortie, soit pour être réinjecté en amont des vis. Il est tout d'abord basculé dans le sens permettant la réintroduction de la matrice arrivée en fin du système. Le matériau sous forme de granulés est introduit dans la chambre préchauffée à 190°C en quantité suffisante pour remplir la chambre. Une fois le matériau complétement fondu, le levier est rebasculé pour orienter la matrice en sortie de machine. Le matériau en filière est récupéré dans une cellule chauffante (figure II.5 (1)). Le volume de la cellule correspond au volume du moule d'injection. Cette dernière est placée dans le système d'injection comme illustré en figure II.5. Le moule est placé dans un système de chauffe (2), le maintenant à 110°C. Un vérin sous air comprimé (3) vient injecter la matrice présente dans la cellule chauffante dans le moule chauffé. La température du moule, inférieure à la température de cristallisation des matrices, permet la solidification des échantillons. L'injection se déroule en trois étapes. Dans un premier temps, le matériau est injecté depuis la cellule chauffante dans le moule sous une pression de 8 bars en 10 secondes. La pression est alors augmentée en 10 secondes jusqu'à 10 bars. Cette pression finale est maintenue pendant 10 secondes supplémentaires. La plaque injectée est alors retirée du moule pour finir de refroidir à l'air. La chambre du « compounder » est de nouveau remplie pour recommencer l'opération.



Figure II.5: Système d'injection pour la mise en forme des échantillons polymère avec en : 1) cellule chauffante, 2) moule et système de chauffage du moule et 3) vérin sous air comprimé.

Afin d'assurer une bonne homogénéité des pièces injectées, un moule a été spécifiquement usiné pour cette étude. Les pièces injectées se présentent sous la forme de plaques de 3 mm d'épaisseur, pour une longueur de 55 mm et une largeur de 30 mm. Cette géométrie est précédée d'une forme triangulaire assurant le remplissage du volume et de limiter les phénomènes d'orientation lors de la cristallisation. L'injection des matrices sous la forme de plaque plutôt que directement sous forme d'éprouvettes limite les phénomènes d'orientation, et permet une meilleure adaptation de la forme des échantillons. Les plaques injectées sont ensuite découpées à l'aide d'un CharlyRobot afin de produire les échantillons nécessaires aux différentes analyses.

2.2 Elaboration des matrices de PP-g-MAH réticulé par la polyether-diamine THF 100

Cette première partie concerne les gammes réticulées par la polyéther-diamine THF 100. L'impact de la réaction de réticulation sur les deux PP-g-MAH, le CA 100 et le G 3015, est étudié pour plusieurs ratios NH_2/MAH ainsi que l'évolution de la microstructure des matériaux. Finalement, l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux est étudiée, notamment la transition de comportement mécanique de fragile à ductile. La plupart de ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans le journal Polymer, donnée dans cette partie.

2.2.1 Article dans Polymer: Switching from brittle to ductile isotactic polypropylene-g-maleic anhydride by crosslinking with capped-end polyether diamine

Polymer 164 (2019) 67–78

Contents lists available at ScienceDirect

Polymer

journal homepage: www.elsevier.com/locate/polymer

Switching from brittle to ductile isotactic polypropylene-*g*-maleic anhydride by crosslinking with capped-end polyether diamine

Adrien Létoffé[a,b], Santiago M. García-Rodríguez[a,b], Sandrine Hoppe[c], Nadia Canilho[d], Olivier Godard[a], Andreea Pasc[d], Isabelle Royaud[a], Marc Ponçot[a,b,*]

[a] Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000, Nancy, France
[b] Université de Lorraine, CNRS, LabEX "DAMAS", F-57000, Metz, France
[c] Université de Lorraine, CNRS, LRGP, F-54000, Nancy, France
[d] L2CM UMR CNRS 7053, Université de Lorraine, F-54506, Vandœuvre-lès-Nancy, France

HIGHLIGHTS

- A capped-end triblock polyetherdiamine is used as a linker of different iPP-*g*-MAH by twin-screw reactive extrusion.
- The three-dimensional networks are characterized by FTIR and by the determination of gel content.
- The semi-crystalline microstructure is thermally described applying the Self-Successive Auto nucleation technique.
- A switch from brittle to ductile mechanical properties is observed studying the intrinsic true mechanical behaviours.

ARTICLE INFO

Keywords:
Isotactic polypropylene grafted maleic anhydride
Polyether diamine
Crosslinking
Microstructure
Molecular architecture
Mechanical properties

ABSTRACT

Ductile functionalized polypropylene is of great interest in multi-layer composites development. A capped-end triblock polyether diamine (H_2N-PO_2-TMO_9-PO_3-NH_2) was used as a linker of two different maleated isotactic polypropylenes (iPP-*g*-MAH, at 1 and 3 wt%) by twin-screw reactive extrusion. The molecular architecture, the semi-crystalline microstructure and the mechanical properties of the resulting polymers were analysed as a function of the molar ratio of NH_2:MAH (0:1, 0.33:1, 0.5:1, 0.66:1, 1:1, 1.5:1, 2:1). At the molecular scale, the chemically modified polymers were characterized by FTIR and by the determination of gel content following the ASTM D2765-84 standard method. Differential Scanning Calorimetry, Wide Angle X-rays Scattering and Self Successive Auto-nucleation techniques showed the impact of the crosslinking: a decrease of the melting temperature as compared with the unmodified iPP-*g*-MAH polymer, as well as a decrease of the crystallinity ratio for the iPP-*g*-MAH at 3 wt% of MAH. Interestingly, Dynamic Mechanical Analysis and video-controlled uniaxial tensile tests showed that the polymers obtained in stoichiometric NH_2:MAH molar ratio exhibit the best mechanical properties enlightened by a switch from brittle to ductile mechanical behaviour with few differences between the two iPP-*g*-MAH.

1. Introduction

Environmental impact became nowadays of paramount importance to material production, in both fundamental research and industry. For example, transport accounts for 25% of global CO_2 emission, which has a direct influence on climate change. Reducing fuel consumption and thus CO_2 emission in transport could be gathered by engineering efficient combustion engines and/or by lighter transporters structures. Composite materials, such as multi-layered steel/polymer composites, appear as good candidates for lighter structures. Among polymers, isotactic polypropylene-maleic anhydride (iPP-*g*-MAH) combines properties of iPP, such as low cost, low density and easy processing ability with the ones of anhydride moiety that ensures a good compatibility with the metal surfaces.

The grafting of MAH onto iPP, firstly reported by Minoura et al., can be carried out in the melting state [1–5], but also in solid state or in solution [6–10]. The grafting undergoes undesirable side reactions, like chain scission, that modifies the average molecular weight of the material [1–11]. For instance, Shi et al. reported a reduction of about 76% of the weight-average $\overline{M_w}$ of an iPP-*g*-MAH made by reactive extrusion

* Corresponding author. Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000, Nancy, France.
E-mail address: marc.poncot@univ-lorraine.fr (M. Ponçot).

https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.01.015
Received 5 November 2018; Received in revised form 11 December 2018; Accepted 7 January 2019
Available online 09 January 2019
0032-3861/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

(with 0.78 wt% of MAH) [11]. This is the major drawback of this reaction, since it affects the final mechanical properties of the polymer characterized by a brittle fracture. As a result, it becomes inefficient in shock absorption due to the absence of plasticity and in particular volume damage. The MAH grafts also affect the microstructure of the material. Seo et al. and Harper et al. reported a good miscibility between the graft and the unmodified polymer chains, as well as a decrease of the melting temperature range with the MAH weight fraction inside the material [12,13].

To improve the mechanical properties, we proposed in this work to increase the crosslinking within the polymer, by using a polyether diamine. As a matter of fact, different crosslinking methods have been developed in the last ten years. For example, Kubo et al. used hydrogen donating hydrocarbons stabilizer to prevent β-scission degradation during the irradiation with an electron beam [14]. Other authors used polyfonctional monomers as crosslinking agent [15], or dicumyl peroxide molecules as a chemical initiator, to trigger a crosslinking reaction with a peroxide/sulphur/accelerator system [16–19]. Those different crosslinking reactions show an important impact on the microstructure [14–19]. A decrease of the crystallinity ratio and the crystal sizes could be observed. This evolution was correlated with an increase of the viscosity due to the loss of the polymer chain mobility.

The crosslinking reaction proposed in this work (Scheme 1) is based on the reaction between maleic anhydride (MAH) and amino groups (NH_2) [20,21]. This kind of reaction, implying NH_2 in excess, has already been used and it lead to a chain extension of iPP-*g*-MAH [22–24], and thus to new reactive sites (e.g. amino groups) in the polymeric material [25,26]. The reaction and those new functionalities could be used as a coupling agent for copolymers like PP/PE [27] or PP/PA6 [28]. It could also allow an enhanced dispersion of nano-fillers inside polymers [29,30]. The wide variety of the reaction applications make it particularly suitable for composites production, and provide new properties to iPP. An interesting result, obtained by Lu et al. [26], was the evolution of the mechanical properties of an iPP-*g*-MAH functionalized with a large excess of diamine. Their material, an iPP-*g*-MAH with 0.55 wt% of MAH grafts, was functionalized with small diamine molecules at a NH_2:MAH molar ratio of 3:1. It was observed that a significant raise of strain and stress at break occurred. However, in the particular case of diamine excess, the reaction only induced a polymer chain extension without creating a three-dimensional macromolecular network. In this work, the evolution of the microstructure and the mechanical properties of iPP-*g*-MAH with respectively 1 wt% and 3 wt% of MAH, functionalized with a polyether diamine for different NH_2:MAH molar ratios were investigated. The objective was to determine the optimal formulation (weight fraction of MAH and NH_2:MAH molar ratio) having the best mechanical properties. Molar ratios below and above equimolarity (from 0.33:1 to 2:1) were tested. The impact of the reaction on the molecular architecture was characterized by FTIR and the gel content standard method. The modifications of the semi-crystalline microstructure were investigated by the self-successive auto-nucleation technique (SSA) and X-ray scattering. The close relationship with the true mechanical behaviour was highlighted by VidéoTraction™ system, after taking into account or not the volume strain.

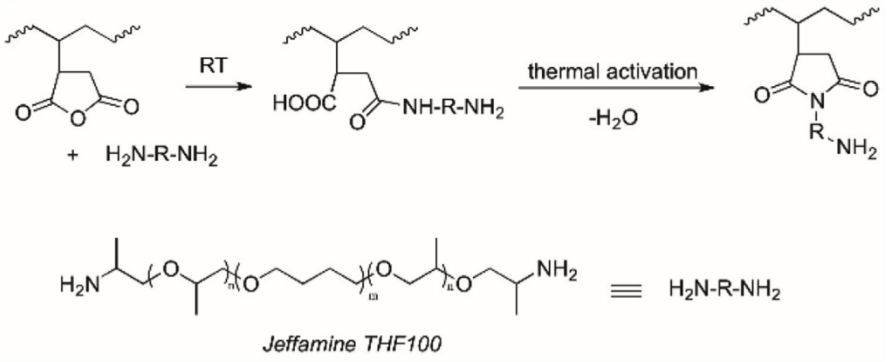
2. Materials preparation

2.1. Materials

Two different maleated isotactic polypropylenes were studied in this work. The first one is an isotactic polypropylene grafted with 1 wt% of maleic anhydride (noted CA 100). The polymer is supplied by Arkema under the commercial name Orevac® CA100. According to the technical specification sheet provided by Arkema [29], the yield strength is 22 MPa, and the engineering elongation at break is 12%. Its average molecular weight is estimated at $\overline{M_n}$ = 25 000 g mol^{-1} [30,31]. Prior to our experiments, conventional experiments have been done to determine the nature of the crystalline phase and the crystallinity ratio of CA 100. The main melting temperature, after the thermomechanical history erasing, was measured at 162 °C by differential scanning calorimetry (DSC) at 10 °C/min. This temperature is consistent with the melting of α-phase crystals, which were also revealed by wide angles X-rays scattering analysis (WAXS). The crystallinity ratio was determined by DSC and WAXS measurements and was of 55 ± 3% and 62 ± 3% respectively.

The second polymer used in this work is also an isotactic polypropylene grafted by maleic anhydride units, but in a larger amount of 3 wt%. It was supplied by Eastman™ under the commercial name Eastman™ G-3015 (noted G 3015). The technical specification sheet informed us about the average molecular weights that are $\overline{M_n}$ = 24 000 g mol^{-1} and $\overline{M_w}$ = 47 000 g mol^{-1} [32–34]. No more information about the mechanical properties is given. As for the CA 100, the melting temperature of 162 °C revealed by DSC and the WAXS measurements confirmed the presence of crystals in the α-phase. The crystallinity ratio of G 3015 was estimated to be around 55 ± 3% by DSC and 61 ± 3% by WAXS. The MAH weight fractions of the two starting polymers were precisely determined by elemental analysis to be of 1.16 wt% for the CA 100 and of 2.9 wt% for the G 3015, respectively (see Table S1 in SI).

The crosslinking agent used in this work is a capped-end triblock polyether diamine (H_2N-PO_2-TMO_9-PO_3-NH_2), commercialized as Jeffamine® THF 100 by Huntsman [7] and used as received. Jeffamine® THF 100 (noted THF100) is a capped-end diamine copolymer of poly (tetramethylene ether glycol) (PTMEG) and polypropylene glycol (PPG), with a molecular weight of 1000 g mol^{-1}. THF100 is liquid at room temperature and atmospheric pressure. The Jeffamine® was mostly chosen because the reactivity of aliphatic primary amines on maleic anhydride group is higher compared to aromatic amines [27].



Scheme 1. Reaction pathway affording to the crosslinking between THF-100 and iPP-*g*-MAH through either amide or imide bonds.

Table 1
Temperature profile of the extruder barrel.

Extruder area	Input	Temperature Areas							Die plat
		1	2	3	4	5	6	7	
Temperature (°C)	150	170	190	190	190	190	180	170	170

Moreover, the high molecular weight of polyether diamine with a melting point at 9 °C and a flash point at 238 °C prevents any evaporation or degradation of the crosslinker during the reactive extrusion process.

2.2. Materials preparation

The reaction between the MAH and the diamine, shown on Scheme 1, is divided in two steps. First, one amino group reacts with the anhydride, which leads to an amide and a carboxylic acid. This reaction takes place at room temperature. The second step, the cyclization one, is much slower and undergoes at the melting temperatures of the iPP-*g*-MAH [25–27].

The chemical reaction process was run either at the CINI Company or at the LRGP laboratory (CNRS - University of Lorraine, Nancy, France), using a 10 mm barrel extruder (Twinscrew Benchtop Compounding Line developed by Rondol Technology Ltd). Its L:D ratio is 40:1. Seven different intermediate temperature areas (Table 1) composed the extruder barrel between the pellet feed hopper and the rod shaped outlet die. The rotation speed was fixed at a specific value of 20 rpm in order to maintain a reaction time between 5 and 7 min (reaction time inside the extruder barrel after adding the THF 100), depending on the NH_2:MAH molar ratio and the material viscosity.

iPP-*g*-MAH was introduced with a mass flow of 0.6 g min^{-1} for the CA 100 and 1 g min^{-1} for the G 3015. The diamine was added in the area 3 of the extruder barrel (at 190 °C), and the mass flow rate was adapted to rich the targeted molar ratios NH_2:MAH (ranging from 0:1 to 2:1). The crosslinked iPP-*g*-MAH materials were shaped into 3 mm plates by injection moulding using a Micro 12 cc Injection Moulding Machine commercialized by DSM Xplore. The material pellets were molten at 200 °C and injected at 100 °C under 10 bars. 2D WAXS patterns analysis confirmed the isotropic distribution of the macromolecular chains in the plane of the injected plates. Surface irregularities and microstructural heterogeneities (skin-core structure gradient) were removed by polishing the samples.

3. Experimental set up

3.1. Gel content measurements

The gel content of the two iPP-*g*-MAH and the functionalized materials were determined following the ASTM D2765-84 standard method. The test was carried out with boiling xylene as an extraction solvent inside a copper pouch. The measurements were performed in triplicate.

3.2. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and band assignments

FTIR analyses were performed at room temperature using an IRAffinity-1S spectrophotometer commercialized by SHIMADZU. Spectra were recorded in transmission mode in the wavenumbers range of 400–4000 cm^{-1} using a 4 cm^{-1} resolution and accumulating 64 scans. Before analysis, the samples, taken from the injected plates, were compressed to obtain films, with a thickness of 50–200 µm. The spectra were treated with the Fityk software. To compare the spectrum of each material, a reference band at 998 cm^{-1} (methyl groups rocking) was used to normalize the overall spectral intensity. This vibrational band was chosen since it is not a vibrational band that could change with the reaction such as those associated with imide, amide, MAH or amine groups.

3.3. Wide angles X-rays scattering (WAXS)

WAXS analyses were performed with a tension and an intensity of 30 kV and 40 mA, respectively. The wavelength used was the copper radiation $K_{\alpha 1}$ (λ = 0.154 nm). A parabolic multilayer mirror (Osmic) and a cylindrical capillary selected the wavelength and shaped the incident beam. The sample used were 1 cm × 1 cm square cut in the middle of the injected plates, and polished from both sides to obtain a 1 mm thickness. Using a rotating sample holder, the analyses represent the average crystal diffraction in the plane of the sample free of any crystalline texture. The 1D diffractograms were deconvoluted using the Hermans and Weidinger method [36]. The contributions of amorphous and crystalline phases were fitted with a series of Gaussian and Lorentzian functions [37,38]. The crystallinity ratio was calculated as the ratio of the crystalline peaks areas over the total area corresponding to the sum of the areas of the crystalline peaks and the amorphous halo. The 2D analyses were performed with a photosensitive plane film at a distance of 75 mm from the sample that were scanned using a FUJIFILM scanner BASF 5000.

3.4. Differential scanning calorimetry analysis (DSC)

The DSC experiments were performed using a Q200 TA Instruments apparatus. The samples, weighing around 10 mg, were taken from the WAXS samples and were encapsulated in aluminium pans and analyzed under an inert flux of nitrogen. To characterize the sample microstructures, the thermal cycle performed at 10 °C·min^{-1} consisted in a first heating ramp from 30 °C to 200 °C at 10 °C·min^{-1} to characterize the initial microstructure of the sample, a controlled cooling ramp to 30 °C and a second heating ramp to 200 °C to study the standard thermal behaviour. The crystallinity ratios of the materials were estimated as follows:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (1)$$

where ΔH_m is the melting enthalpy, and $\Delta H_m^0 = 165\ J\ g^{-1}$ is the enthalpy of a 100% crystalline isotactic polypropylene [39]. The main crystalline lamellar thickness population (L_c) of the polymer was derived from the Gibbs-Thomson equation:

$$T_m = T_m^0\left(1 - \frac{2\,\sigma_e}{\rho_c \Delta H_m^0 L_c}\right) \quad (2)$$

where T_m is the melting peak temperature measured at the maximum of the endotherms, T_m^0 is the melting temperature of a 100% crystalline isotactic polypropylene, σ_e is the surface free energy of iPP crystalline lamellae and ρ_c the crystalline phase density. T_m^0 is given by the literature at 460 K, σ_e at 0.0496 J m^{-2}, and ρ_c at 0.9361 g cm^{-3} [39,40].

3.5. Successive self-nucleation and annealing (SSA)

SSA experiments were performed to characterize the thickness distribution of the crystallites [41,42]. This thermal fractionation technique is used to study the semi crystalline polymers with linearity defects in their macromolecular chains (co-monomers, stereo-defects, chains branching, crosslinking …) [43]. For instance, Ogier et al. [44] previously used this method to characterize the important decrease of the main lamellar thicknesses of PE orthorhombic crystals as a function of the crosslinking degree of an ethylene-co-vinyl acetate polymer. This method could also be used to study the length distribution inside a polymer like polypropylene [45,46]. The SSA protocol is initiated at a specific temperature, called ideal self-nucleation temperature T_S, which

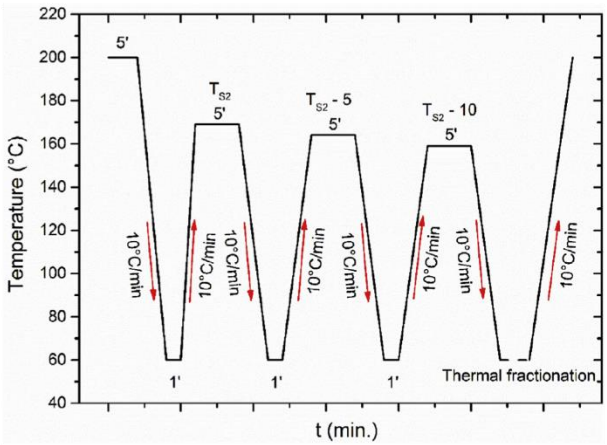


Fig. 1. Temperature profile of the SSA crystal fractionation method.

was previously determined by a self-nucleation (SN) analysis. In case of comparison of the thermal fractionation behaviours of chemically modified semi-crystalline polymers, the material used to identify T_s is the one that presents the highest melting temperature, which is neat CA 100 for the CA 100 materials, and neat G3015 for the G 3015 materials [46]. The SN protocol and is application is presented in the supporting information.

Once the T_s was determined, the SSA protocol illustrated in Fig. 1 can be carried out as follows:

- The thermomechanical history of the elaborated samples is firstly erased by a rapid heating ramp above the melting temperature at 200 °C for 3 min then followed by a controlled cooling ramp to 60 °C at 10 °C/min to ensure for all materials the same thermal history.
- Heating up to T_{s2}, and holding this temperature for 5 min.
- Cooling down to 60 °C at 10 °C.min^{-1}.
- Heating up to a new temperature T_s, 5 °C lower than the previous one and remaining 5 min.
- Repeating the two last steps until the achievement of seven different T_s temperatures.
- Carrying out a final heating, up to 200 °C to melt all the fractionated crystals.

3.6. Dynamic mechanical analysis (DMA)

The dynamic mechanical properties of the materials were determined using a DMA 242C commercialized by Netzsch. Rectangular bar shaped samples of dimension 20 × 4 × 3 mm^3 were machined out in the injected plates. Measurements of the complex modulus were performed in three points bending mode at three different frequencies (1, 5 and 10 Hz) in the temperatures range from −150 °C to 130 °C and at a constant heating rate of 2 °C.min^{-1}. The complex modulus is composed of the storage modulus E' (real part) and the loss modulus E'' (imaginary part). E′ represents the storage modulus material and is proportional to the energy stored during a loading cycle. It corresponds to the elastic Young modulus. E″ represents the loss modulus from the viscous part of the polymer. The loss factor tan δ is then defined as the ratio of the loss modulus to storage modulus. Results of i) storage modulus (E'), and ii) loss factor (tan $\delta = E''/E'$) are represented as a function of temperature for three frequencies.

3.7. Mechanical testing

The true mechanical behaviours of the different materials were determined using the VidéoTraction™ system [47–51]. This method gives access to the true mechanical behaviour of polymers at a constant true strain rate. A geometrical defect is machined out in the middle of the gauge length of the dumb-bell shaped specimen to ensure the localization of the plastic deformation (necking). Seven ink markers are printed in this specific region, called Representative Volume Element (RVE). The axial true strain, ε_{33}, is obtained by a polynomial interpolation of partial strains measured from the displacement of axial markers using Lagrange Transform and following Hencky's definition. For uniaxial tensile testing, the transversal strains in the RVE, ε_{11} and ε_{22}, are equal if the strain field is transversally isotropic in the center of the neck [52–56]. Lastly, the volume strain in the RVE, ε_v, is simply computed from the trace of the true strain tensor:

$$\varepsilon_v = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \quad (3)$$

The volume strain can be positive, null or negative. In particular, when it is superior to zero it is called volume damage (since the "reversible" elastic part can be neglected), and in the opposite case (when it is negative) it is considered that a compaction mechanism is active.

The axial true stress, or Cauchy stress, is determined in the RVE, as the load per unit actual cross-section:

$$\sigma_{33} = (F/S_0)^* e^{-2\varepsilon_{11}} \quad (4)$$

where S_0 is the initial cross-section at the RVE of the sample.

All the mechanical tests were performed at room temperature and at a constant true strain rate of 5.10^{-3} s^{-1}. This rate was chosen to ensure the control loop of the testing machine actuator, and it is slow enough to avoid self-heating of the sample [55,56].

3.8. Scanning electron microscopy

Scanning electron microscopy (SEM) is used to observe the fracture surface of the different materials and then to enlighten the differences between the mechanical behaviours. To this end, *post mortem* micrographies are recorded using an environmental Quanta FEG 650 electron microscope from the FEI Company. The microscope parameters selected are a water vapor pressure of 100 Pa and an acceleration voltage of 4 kV.

4. Results and discussion

4.1. Chemical analysis

Fig. 2 a) shows the evolution of the gel content as a function of NH_2:MAH molar ratio between Jeffamine THF 100 and iPP-*g*-MAH polymers. Whatever the wt% of MAH, the gel content continuously increases with the amount of Jeffamine THF100 from 0, for the unmodified iPP-*g*-MAH polymers (0:1 M ratio) to 12% and 46% for the CA 100 1:1 and G 3015 1:1 M ratios, respectively. The null gel content values of the unmodified iPP-*g*-MAH polymers came from their low molecular weights induced by the MAH grafting reaction [1–11].

The G 3015 1:1 gel content is three times higher than the one of CA 100 1:1. This difference could be explained by the difference of the grafted MAH weight fractions between both iPP-*g*-MAH, which vary from 1 to 3 wt%. Between 0:1 and 1:1 M ratios the gel content increases similarly for both materials. This could be explained by the crosslinking of the iPP-*g*-MAH chains that produces a 3D molecular network. For molar ratios higher than 1:1, an important difference between the two series of materials is observed. Whereas a plateau is reached for CA 100 at a gel content value of about 12%, there is a decrease from 46% to 36% gel content for G 3015 at a 2:1 M ratio. The important excess of diamine in this last material (three times higher than in case of CA 100 for the same molar ratio) could be responsible for the decrease of the gel content value. As a matter of fact, when it is in excess, some molecules of diamine might only react with one MAH moiety, promoting thus a chain extension rather than a crosslinking. This was already observed with other diamines at high NH_2:MAH molar ratios [22–26].

In order to follow the evolution of the reaction as a function of

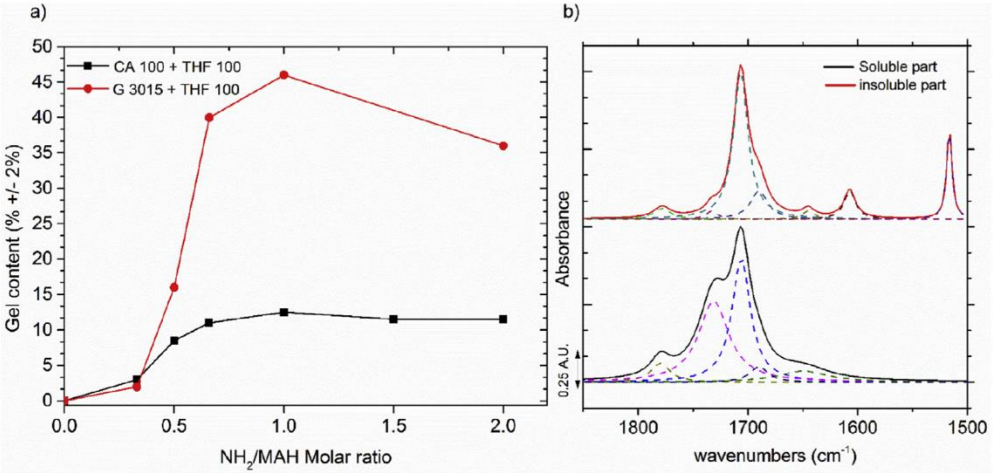


Fig. 2. a) Gel Content evolution of CA 100 and G 3015 based materials after reaction with Jeffamine THF 100 at various molar ratio NH_2:MAH and b) FTIR spectra of the CA 100 1:1 soluble and insoluble parts.

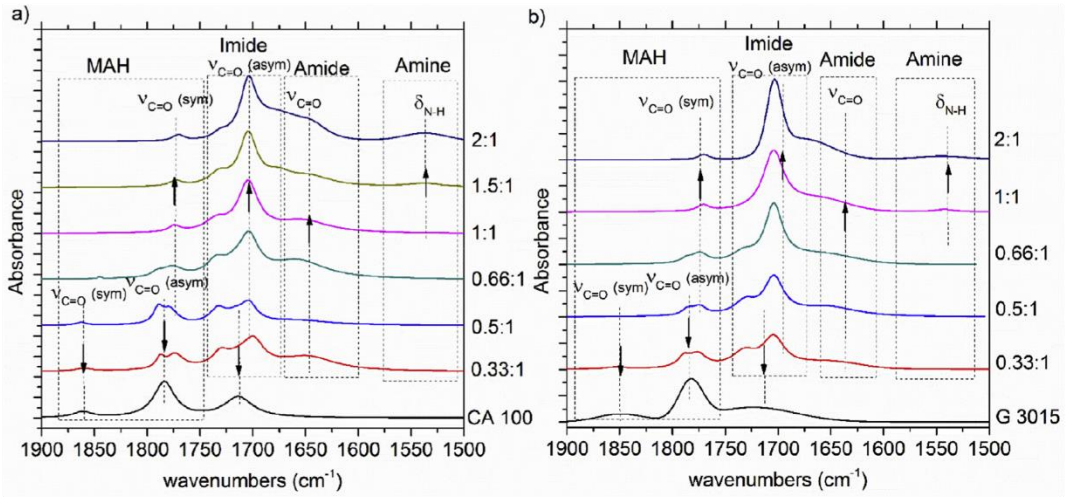


Fig. 3. FTIR spectra of a) the CA 100 based materials and b) the G 3015 based materials as a function of the NH_2:MAH ratio.

molar ratio of the reactive species, FTIR analyses were performed and the spectra are presented in Fig. 3. The spectroscopic vibrational band positions with respect to the chemical groups present in iPP-*g*-MAH polymers and in modified materials are given in Table S2 in SI. In the case of iPP-*g*-MAH polymer, the two characteristic vibrational bands at 1860 and 1780 cm^{-1} can be assigned to the symmetric and asymmetric $\nu_{C=O}$ vibrations of the maleic anhydride group (MAH). The band at 1715 cm^{-1} could be assigned to $\nu_{C=O}$ vibrations associated to carboxylic groups formed by hydrolysis under wet storage conditions. By adding the Jeffamine THF 100, the intensity of the characteristic vibrational bands of the maleic anhydride group decreases to finally disappear when the 1:1 NH_2:MAH molar ratio is reached. In the meantime, one can observe the appearance of four new vibrational bands, among which the ones at 1770 and 1700 cm^{-1}, are assigned to the symmetric and asymmetric $\nu_{C=O}$ vibrations of the imide group, respectively. Indeed, upon the reaction of the diamine with the maleic anhydride two consequent addition-elimination reactions might take place to produce five-ring imides. The other two vibrational bands located at 1735 and 1650 cm^{-1} can be assigned to associated carboxylic acid/amide bonds, respectively. The amide bonds result from both reactions between carboxylic acid and Jeffamine THF100 and from the incomplete imidization reaction (opening of the anhydride ring without cyclization). The intensity of the band at 1700 cm^{-1} remained strong up to the 2:1 CA 100 material, but falls for the G 3015 2:1, with a raise of the imide bands, indicating a more complete reaction.

Finally, a broad bending vibration assigned to N–H bond can be observed at around 1550 cm^{-1} and could be due to the overlap of secondary amide and primary amino groups. The imide and amide/carboxylic acid bands describe the reaction between the primary amine brought by the THF 100 and the MAH groups grafted onto the polymers. The MAH bands evolutions indicate a complete consumption of the MAH groups by the reaction from the 1:1 equimolar molar ratio since they totally disappear. The absence of the primary amine band also confirmed the complete use of the amine groups for those materials. This evolution is in agreement with the gel content evolution from the 0:1 to the 1:1 sample for the CA 100 and the G 3015, which is maximum for the 1:1 M ratio. In agreement with the gel content results, for this particular formulation, each MAH group reacts with one amino group, crosslinking thus iPP-*g*-MAH chains.

The presence of characteristic FTIR bands of the primary amine at molar ratios above 1:1 indicates indeed that the crosslinking agent is in excess or has not fully reacted. This might explain the stabilization for CA 100 based materials and the decrease of the gel content for the G 3015 based materials at molar ratios above stoichiometry. The peculiar

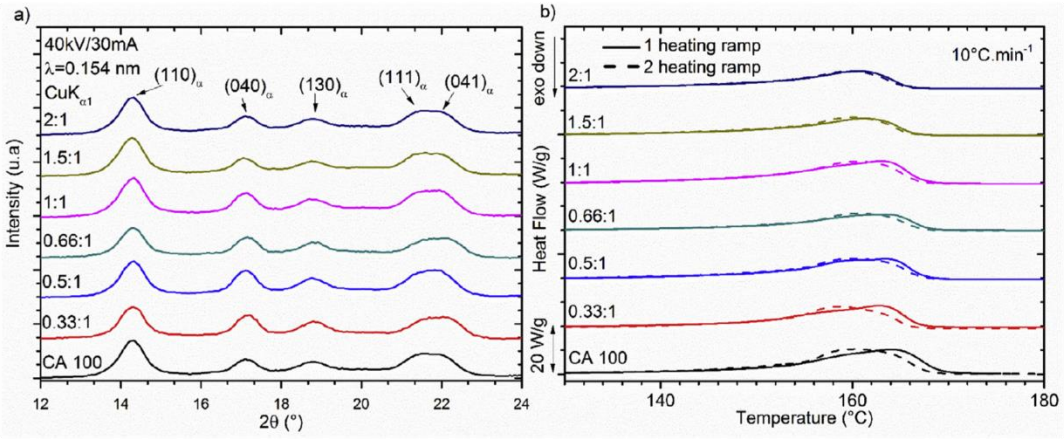


Fig. 4. a) 1D WAXS diffractograms and b) DSC thermograms of CA 100 and its modified materials prepared at variable NH_2:MAH molar ratios.

decrease observed in case of G 3015 based materials is due to the excess of diamine, three times higher than in case of the CA 100 based materials. Some diamine molecules may only react with one MAH graft and that could be responsible for a chain extension instead of a crosslinking between the iPP-*g*-MAH macromolecular chains.

4.2. Microstructural characterization

It is well known that the crosslinking of a semi-crystalline polymer can change its microstructure because of the three-dimensional network, which may modify the macromolecular mobility and the chain segments length available for crystallization [17–22]. Those effects are thus investigated by performing one-dimensional WAXS and DSC experiments. The results are given in Fig. 4, Fig. 5 and numerically gathered in Table 2.

The 1D WAXS diffractograms of CA 100 based materials (Fig. 4 a)) exhibit characteristic peaks of a monoclinic α crystalline phase of iPP [44,45]. The crosslinking reaction using THF 100 do not induce any modification of the crystallinity ratio, which remained of about 62%, as in the starting polymer. One can only observe some variations of the shape of the peaks and the values of the melting temperature range depending on the NH_2:MAH molar ratio and on the thermal history of the sample. In the case of the first heating endotherms, a decrease of the main melting temperature is observed with the increase of the NH_2:MAH molar ratio (from 165 °C to 160 °C between 0:1 and 2:1 M ratios, respectively). On the second heating endotherms, small shoulders appear around 160 °C up to a molar ratio NH_2:MAH of 1:1. Below NH_2:MAH equimolarity, this effect disappears probably due to the presence unreacted Jeffamine, in excess, which tends to facilitate the chains mobility. The decrease of the main melting temperatures and of the crystallinity ratios between the first and the second heating ramp would suggest an influence of the injection molding process on the semi-crystalline microstructures.

Fig. 5 shows the 1D WAXS diffractograms (Fig. 5 a)) and the DSC thermograms (Fig. 5 b)) of G 3015 based materials. Numerical values are reported in Table 2. Similarly to CA 100 based materials, the monoclinic α crystalline phase of the iPP can be identified on all WAXS spectra. However, a noteworthy difference can be distinguished since a decrease of the crystallinity ratio from 62% to 58% is observed and particularly for the highest NH_2:MAH molar ratio, of 2:1. Fig. 5 b) shows the thermograms of the G 3015 based materials during the first heating revealing again the thermal history induced by the injection molding process and a second heating resulting from a controlled cooling in the DSC apparatus at 10 °C·min^{-1}. The melting temperatures ranges also confirm the presence of the monoclinic α crystalline phase of iPP. As previously observed with CA 100 based materials on their first heating thermograms, double shoulder shaped endotherms appear, but only until the ratio of 0.66:1. Again, in the case of the first heating, a decrease of the main melting temperature as a function of the increase of the NH_2:MAH ratio is also noticed from 165 °C to 158 °C for the ratios 0:1 and 1:1. Beyond that, the high quantity of THF 100 could be responsible for a unique crystalline lamellae thickness population. With

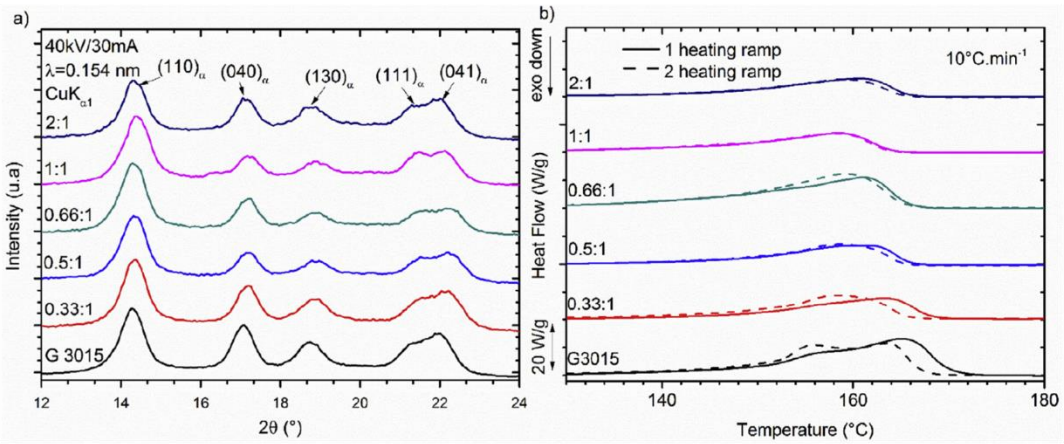


Fig. 5. a) 1D WAXS diffractograms and b) DSC thermograms of G 3015 and the modified materials prepared at variable NH_2:MAH molar ratios.

Table 2
Crystallinity ratio and melting temperatures of the different materials determined by DSC and WAXS analyses.

Materials		unmodified	0.33:1	0.5:1	0.66:1	1:1	1.5:1	2:1
CA 100	X_c (± 3%) (1st heating)	45	45	45	44	43	44	43
	T_m (± 1 °C) (1st heating)	160/165	159/163	160/163	160/163	159/162	161	160
	X_c (± 3%) (2nd heating)	47	46	47	47	47	45	45
	T_m (± 1 °C) (2nd heating)	161	159	160	161	160	161	159
	X_c (± 3%) (1D WAXS)	62	60	63	62	62	61	62
G 3015	X_c (± 3%) (1st heating)	50	48	47	47	44	–	42
	T_m (± 1 °C) (1st heating)	157/165	159/163	159/162	157/161	158	–	160
	X_c (± 3%) (2nd heating)	50	48	47	47	46	–	42
	T_m (± 1 °C) (2nd heating)	157/164	159	159	158	158	–	159
	X_c (± 3%) (1D WAXS)	62	62	61	61	60	–	58

large excess of diamine (ratio 2:1), T_m seems to increase beyond 160 °C. The second heating thermograms show that the main melting temperatures are quite similar (close to 159 °C) whatever the modified G 3015. Only a change of their melting temperature ranges is observable with a decrease of the minimum and maximum temperature values as a function of the increase of the NH_2:MAH molar ratio. G 3015 shows a double melting peak demonstrating its ability to generate two main crystallites size populations using a controlled cooling rate of 10 °C·min^{-1}. Focusing on the crystallinity ratios determined from the first and the second heating ramp, it can be assumed that they are equal for a given NH_2:MAH molar ratio. Their trends to decrease are also similar as a function of the reaction degree, which is in good agreement with the previous WAXS result. The WAXS diffractograms and the DSC thermograms of the CA 100 and G 3015 based materials allow to characterize the impact of the new three-dimensional molecular network on the semi-crystalline microstructure of the different materials.

In the case of the matrices based on CA 100, the decrease of the melting temperatures implies, by using the Gibbs-Thomson relation equation (2), a decrease of the crystalline lamellae thicknesses, but without any modification of the crystallinity ratio. The three-dimensional molecular network presents here a direct influence on the crystallization ability of the materials. On the opposite, the G 3015 based materials which present a more complex three-dimensional network with a gel content three times higher than in case of CA 100's, shows a more significant impact of the crosslinking reaction. The obtained networks affect the melting temperatures and so the crystalline lamellae thicknesses of the polymers, but also the polymer chain mobility since a decrease of the crystallinity ratios is mentioned. To better describe the evolutions of the melting temperature ranges for the modified samples for both CA 100 and G 3015 based materials, SN/SSA studies were performed. The results of the SN protocol applied on the CA 100 polymer (polymer that exhibits the highest melting temperature of its series), are shown in supporting information. With those results, T_S temperatures were determined respectively at 169 °C for the CA 100 and 167 °C for the G 3015.

Fig. 6 shows the last heating ramps of the SSA protocol for various CA 100 samples (Fig. 6 a)) and the crystallite size distributions after deconvolution with the Fytik® software (Fig. 6 b)). As expected, the unmodified CA 100 shows seven populations of crystalline lamellae thicknesses. Tightening of the crystallite size distribution towards smaller lamellae sizes is observed with the increase of the NH_2:MAH molar ratio. The thickest population of CA 100 (L_c = 19.8 nm) represents 2% of the overall crystallinity ratio. This population is provided from the crystallization of the longest polymer chain segments of the sample. The second thickest population (L_c = 15.5 nm) is the most important and represents 56% of the crystallinity ratio. The first population disappears from the 0.33:1 sample in favour to the second population proportion. This comment is also true, but in a lower intensity, for the 0.5:1 material. From the 0.66:1 M ratio, it is the second population that decreases in favour to the third one (L_c = 11.5 nm), which corresponds to even smaller chain elements. The crosslinking reaction, leading to a 3D network, disturbs thus the crystallization process of the longest chain elements. This leads to the disappearance of the thickest crystalline population followed by a decrease of the second one from the 0.66:1 NH_2:MAH molar ratio. This evolution of the crystallization ability of the longest chain elements explains the decrease of the melting temperatures range enlightened from the previous DSC results. The network building prevents the crystallization of the materials in favors of thinnest lamellae.

Similarly to CA 100, G3015 shows seven sizes of crystalline populations (Fig. 7). However, the thickest population (L_c = 18.5 nm) observed in the case of G 3015 and 0.33:1 material is 1 nm thinner than in case of CA 100. This difference could be explained by the higher MAH weight fraction and the smaller molecular weight of G 3015 [11,29–34]. This population represents 9% of the overall crystallinity ratio for the G 3015 and only 2% for the 0.33:1 M ratio and it disappears completely for the other materials. At the same time, the second thickest population (L_c = 14.5 nm) first raises from 56% for the unmodified G 3015 to 62% for the 0.33:1 sample and then decreases to 54% for the 0.5:1 and to 40% for the 1:1 samples. From the 0.66:1 to the 2:1, the third population (L_c = 11 nm), which corresponds to smaller chain segments, raises from 21% to 37% for the 1:1 material and finally to 45% for the 2:1. In the case of the CA 100 based materials, the second population remains the most important, but for the G 3015-based materials, the third population becomes equal in proportion to the second one. The three-dimensional networks of the G 3015 polymers are denser than the ones of materials based on CA 100. Then they exhibit a greater influence on the polymer crystallization ability, as discussed for DSC thermograms.

The three-dimensional network created by the chemical reaction shows here another difference between the two iPP-*g*-MAH. In the case of CA 100, the network affects the crystallization ability of the different samples, with a slight decrease of the melting temperatures range, as pointed out by SSA results. In the case of G 3015, with three times more MAH and gel content at equimolarity, the materials show a slight decrease of the melting temperatures range, but also a decrease of the crystallinity ratio. This second microstructure evolution is similar to that observed for other crosslinked polymers in the literature [17–22].

4.3. Mechanical properties

Fig. 8 a) depicts the comparison of the DMA signals recorded for the storage Young modulus at a unique frequency of 1 Hz as a function of temperature for all the materials based on CA 100.

The storage modulus values pointed out at low temperatures below 0 °C tend to increase from the unmodified CA 100 to the 0.66:1 material. The increasing excess of diamine molecules may explain this phenomenon. Above 0 °C, the elastic mechanical behaviour is stronger as long as the NH_2:MAH molar ratio increases until the equimolarity. This mechanical resistance improvement is clearly a consequence of the crosslinking reaction put in evidence by the FTIR analyses and the gel content results. When the crosslinking agent is introduced in excess, the

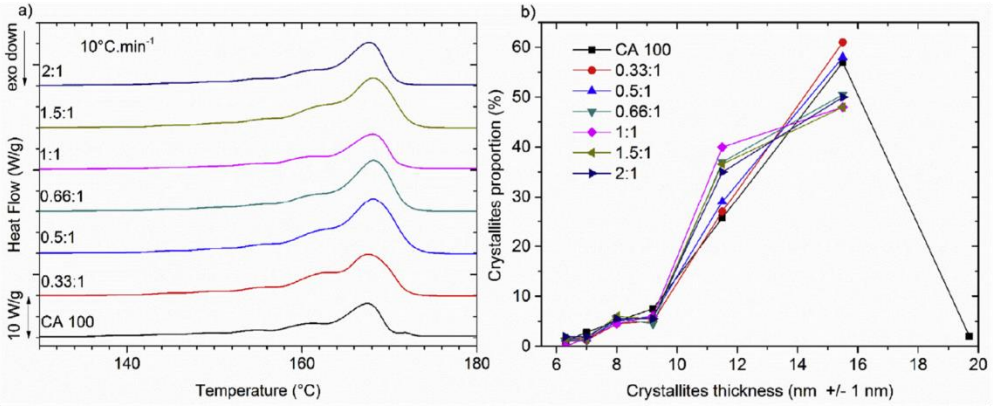


Fig. 6. a) SSA last heating thermograms and b) distribution of the lamellae thickness populations according to T_s temperatures for CA 100 and its crosslinked materials.

elastic properties decrease progressively which means that THF 100 acts like a plasticizer. Fig. 8 b) gives the evolutions of the loss factor at the same 1 Hz frequency as a function of temperature for all the materials based on CA 100. They all present the three relaxations already found for iPP [48]. The γ-relaxation associated with the motions of the methyl groups, has the same amplitude for all materials and occurs at around −40 °C. The *β*-relaxation, associated with the glass transition of the iPP, stays close for the different materials at about 11 °C, but presents different amplitudes. The crosslinking reaction during reactive extrusion, issued from the introduction of the THF 100 involves a change in the material architecture, which increases the amorphous phase contribution to the *β*-relaxation associated with the glass transition of iPP. Indeed, even without crystallinity ratio alteration, the amorphous phase disorder increases. This has resulted from an increase of the loss factor amplitude of the *β*-relaxation for the modified materials by the THF 100, compared with starting CA 100. The *α*-relaxation, associated to local motions within the crystalline phase, is located around 90 °C for the various materials. The variations of amplitude of this relaxation could be explained by the weakest ability of modified matrices to crystallize in thickest lamellae in comparison to the unmodified CA 100.

In the case of the G 3015 materials it should be noted that due heterogeneities inside the molded plates, mechanical analyses could be performed only on materials obtained at molar ratios higher than 0.66:1 (Fig. 9 a)). The 0.66:1 and 1:1 corresponding materials exhibit close Young modulus, and the same decrease for the 2:1 material is observed due to the same reasons as those discussed previously for materials based on CA 100. Fig. 9 b) gives the evolutions of the loss factor for only the injectable materials based on G 3015.

Materials G 3015 0.66:1 and 1:1, as materials based on the CA 100, present the three well-known relaxations found for iPP, while the material 2:1 presents several changes at low temperatures. The γ-relaxation associated with the motions of the methyl groups, has the same amplitude for materials 0.66:1 and 1:1 near −40 °C. The temperature of the *β*-relaxation, associated with the glassy transition of the iPP, increases from 12 to 15 °C between the ratios 0.66:1 and 1:1, then decreases by 8 °C for the material 2:1. The increase of the temperature associated with the glassy transition is logical in view of the crosslinking occurring which decreases the mobility of chains; this is highlighted by the chemical analysis of the materials. The decrease of temperature between the ratios 1:1 and 2:1 can be explained by the presence of molecules of diamine THF 100 in excess, which behaves as a plasticizing agent thus, they increase the mobility of chains and lower the temperature of the relaxation associated with the glassy transition. The more the material is crosslinked, the more the amplitude of the *β*-relaxation decreases being in agreement with a decrease of the mobility of chains. The *α*-relaxation, associated with local motions within the crystalline phase, is located close to 90 °C for the various materials; however, the variations of amplitude of this relaxation are more difficult to explain. The material 2:1 presents important changes around the γ-relaxation and the *β*-relaxation at low temperatures compared to the two other materials. Besides the absence of the γ-relaxation typical of

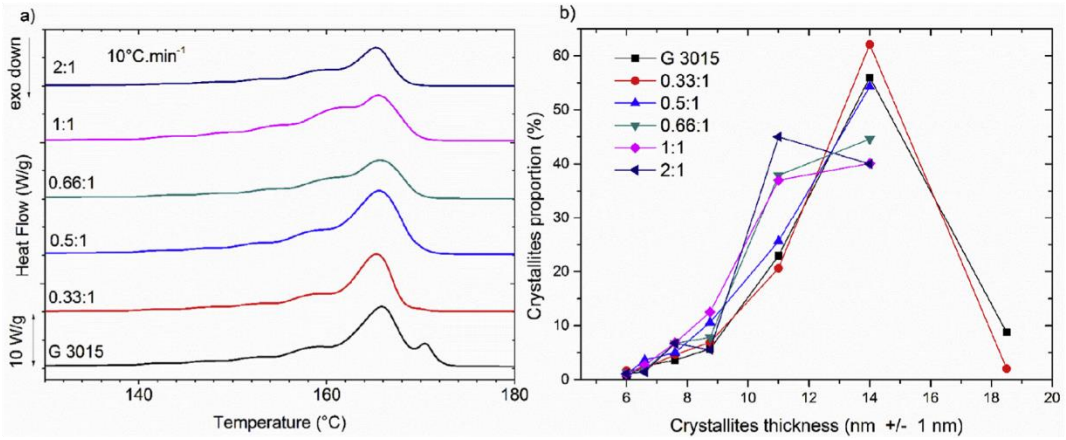


Fig. 7. a) SSA last heating thermograms and b) distribution of the lamellae thickness populations according to Ts temperatures for G 3015 and its crosslinked materials.

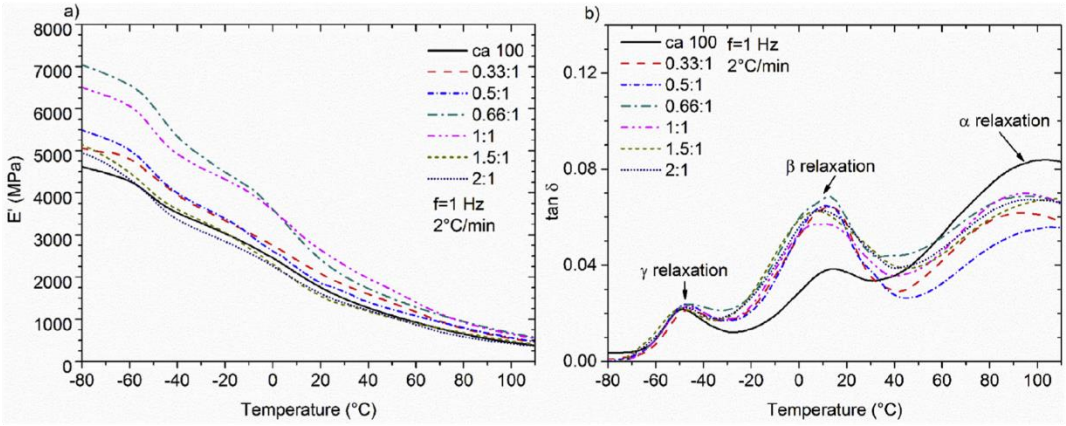


Fig. 8. a) Evolutions of the storage Young modulus and b) the loss factor of CA 100 based materials.

the iPP, a new relaxation between −65 and −60 °C can be noticed, as well as a change of the shape of the β-relaxation at 8 °C. This new relaxation can be associated with the glassy transition of the chains of poly (tetramethylene ether glycol)]/PPG (polypropylene glycol) copolymer composing THF 100 [35,57–60]. Furthermore, the THF 100 in excess crystallizes at low temperatures. Its melting occurs at 8 °C what could explain the appearance of a shoulder superimposed on the γ-relaxation of this material at low temperatures.

For further mechanical analysis at high true strain values, all the materials tested by DMA were studied with the VidéoTraction™ system in uniaxial tension deformation path. Fig. 10 a) shows the true mechanical behaviours of the different CA 100 based materials. As expected, CA 100 presents a brittle mechanical behaviour with no plasticity due chains breaking induced by MAH grafting. The two materials with the lowest molar ratios (0.33:1 and 0.5:1) have also brittle mechanical behaviours similar to the one obtained for CA 100. The three-dimensional network in these cases is not sufficiently developed to improve the mechanical properties of the materials at high strains. The first significant change appears only from the 0.66:1 material which breaks at a true strain value 15 times more important than in the case of the unmodified CA 100 ($\varepsilon_{b\ CA100} = 0.05$ and $\varepsilon_{b\ 0.66:1} = 0.75$). The molar ratio of this material is close to the one corresponding to the complete reaction, when NH_2 groups consume all MAH grafts. This next molar ratio 1:1 achieves thebest mechanical properties in terms of resilience and ductility. The true stress at break is more than twice higher than in the case of the unmodified CA 100 ($\sigma_{b\ CA100} = 33$ MPa and $\sigma_{b\ 0.66:1} = 71$ MPa). Moreover, the stress hardening is clearly stronger than in case of the previous molar ratio that could be explained by a higher level of molecular chains orientation towards the stretching direction. This result highlights that the optimum crosslinking degree that has been previously found regarding the gel content and the FTIR analyses and that does not induce important impact on the semi-crystalline microstructure (only a weak decrease of the crystalline lamellae thicknesses) is consistent with the material that presents the best mechanical properties. The two others materials, 1.5:1 and the 2:1, show also ductile behaviours, but with a significant decrease of the stress level compared to the 1:1 M ratio material. Nevertheless, the amplitude of their stress hardening is not so much affected. This result can be explained by the excess of diamine molecules which acts here as a plasticizing agent as identified by the DMA results that promotes macromolecular chains mobility and then orientation.

Regarding the evolutions of volume strain as a function of true strain, uncompleted crosslinking encourages volume damage whereas diamine molecules excess decreases it, which is in good agreement with the shape of the stress hardening discussed in Fig. 10 a).

Fig. 11 a) shows the true mechanical behaviour of the G 3015 based materials. Like for the DMA analyses, only three materials were studied, the 0.66:1, 1:1 and 2:1 samples. In opposition with the CA 100 0.66:1 material, the G 3015 0.66:1 still present a brittle mechanical behaviour. The improvement of the mechanical properties occurs only from the 1:1 M ratio. This material exhibits mechanical properties close to those of the CA100 1:1, with a ductile mechanical behaviour, and an important raise of true strain and true stress at break. The G 3015 2:1 samples also show a ductile mechanical behaviour, but with a raise of

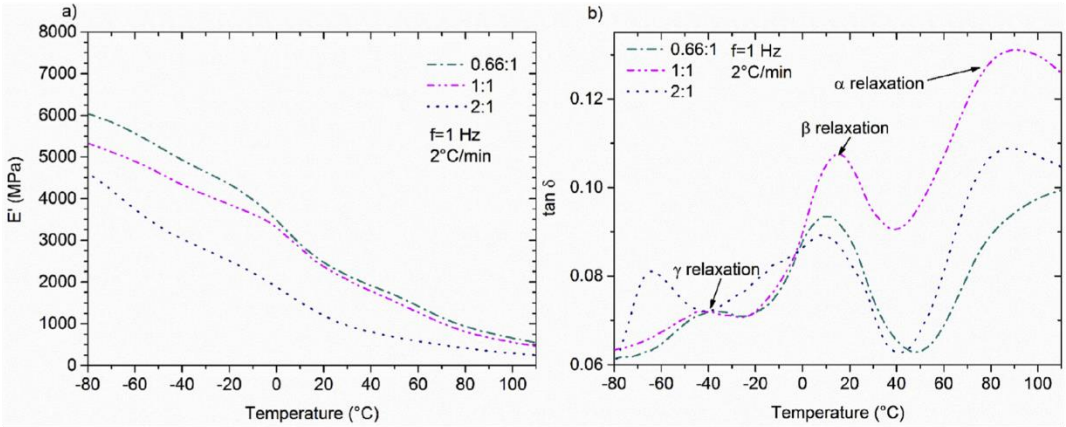


Fig. 9. a) Evolutions of the storage Young modulus and b) the loss factor of G 3015 based materials.

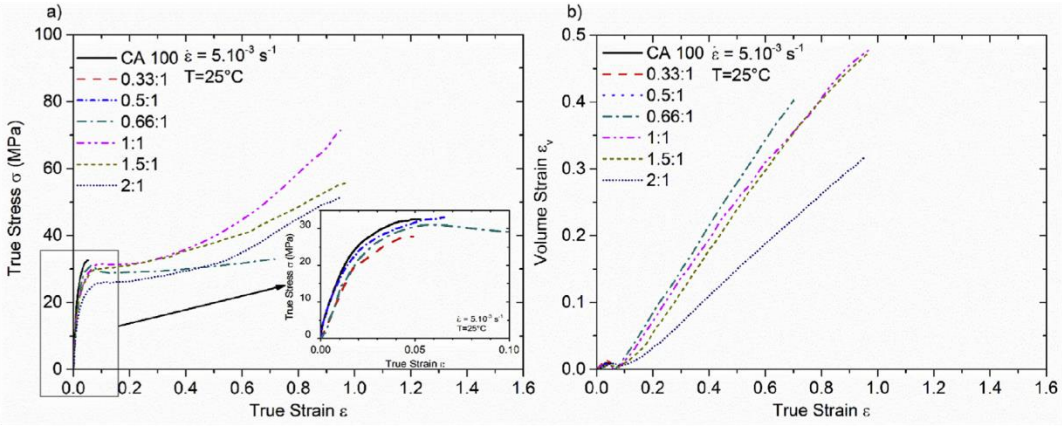


Fig. 10. a) True mechanical behaviour laws and b) evolutions of the volume strain of the modified CA 100 based materials in uniaxial tension.

true strain at break, and a decrease of true stress level. Similar to the CA 100 2:1, this material presents the effect of the large excess of diamine molecules that act like a plasticizing agent. However, in this particular case of G 3015 2:1, the diamine molecules excess is three times higher than in case of CA 100 2:1 and so it induces in addition to a weaker stress resistance, the raise of true strain at break. This observed excess improves the deformation ability of the sample. These conclusions drawn from the true mechanical behaviours of modified G 3015 materials are corroborated by the evolutions of the volume strain depicted on Fig. 11 b) since similar low volume damage is undergone during stretching.

To highlight such switch of true mechanical behaviour at large strains, SEM observations were performed on the fracture surface of the various samples. Micrographies are gathered in Fig. 12. Fig. 12 a) illustrates the unmodified CA 100 fracture surface and shows a classical brittle one in conformity with the determined true mechanical behaviour. The topography begins to change from the CA 100 0.66:1 material (image b)) with the development of a fibrillary microstructure on the most part of the sample surface. This morphology is complete with the CA 100 1:1 material (image c)) that exhibits the best true mechanical behaviour, with an important plastic deformation. It has to be noticed that fibrils were oriented along the stretching direction (perpendicular to the micrographies plane) and result from the creation of elongated voids. This evolution between the different CA 100 materials is in good agreement with the previous mechanical analysis. In case of the G 3015 materials, the d) micrography which corresponds to the fracture surface of the 0.66:1 material shows a brittle surface with some small regions where some fibrils can be observed. This indicates the beginning of the three-dimensional network influence on the mechanical properties. However, the network here is not sufficiently enhanced to induce the expected ductility. In case of G 3015 1:1 (image e)), a complete fibrillary microstructure is revealed, proof of the switch of true mechanical behaviour. A particular attention could be drawn on Fig. 12 f) which shows an interesting zone of the G 3015 2:1 fracture surface, it reveals the presence of some round elements on the fracture surface. They could be identified as THF 100 diamine molecules drops resulting of the large excess, which did not mix well with the polymer matrix. The same thing was not observed for the CA 100 2:1 material since the diamine excess is three times lower. Thus, these SEM observations confirmed really well the switch from brittle to ductile of the true mechanical behaviour from the 0.66:1 M ratio in the case of CA 100 based materials and from the 1:1 M ratio in the case of G 3015 based materials.

Finally, to resume and to compare the real mechanical behaviours of all the materials of the study at large strain values (it means of the matter only without considering voids), intrinsic true mechanical laws were determined using the theory developed by Ponçot et al. in 2013 [51].

The remarkable shape of cavities in case of isotactic polypropylene is tube-like shape from the moment that volume strain intensity is high enough to have an influence on the true mechanical parameters without significant change of shape. Thus, the intrinsic true strain in the axial direction can be expressed as follows:

$$\varepsilon_{33}^{i} = \varepsilon_{33} \quad (5)$$

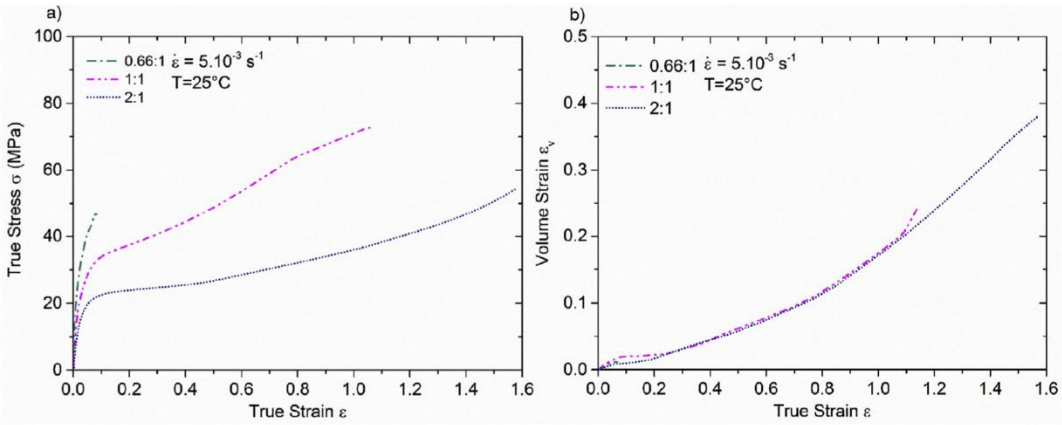


Fig. 11. a) True mechanical behaviour laws and b) evolutions of the volume strain of the modified G 3015 based materials in uniaxial tensile tests.

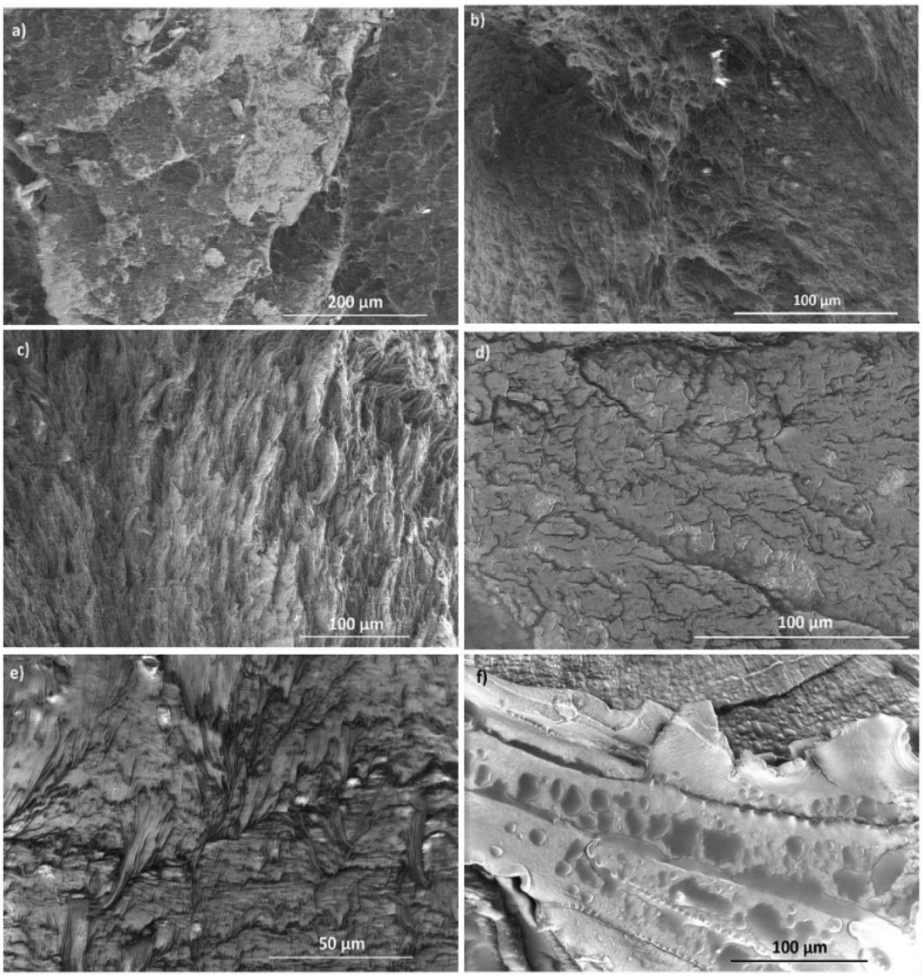


Fig. 12. SEM observations of the fracture surfaces of a) unmodified CA 100, b) CA 100 0.66:1, c) CA 100 1:1, d) G 3015 0.66:1, e) G 3015 1:1, and f) and G 3015 2:1 materials.

The expression of the intrinsic true stress may be given by:

$$\sigma_{33}^{i} = \frac{F}{S^{i}} = \sigma_{33}\frac{S}{S^{i}} = \sigma_{33}e^{\varepsilon_{v}} \quad (6)$$

Fig. 13 compares the intrinsic true mechanical behaviours of materials based on CA 100 (Fig. 13 a)) to those of materials based on G 3015 (Fig. 13 b)). By correcting the volume damage that occurs in such materials during uniaxial stretching, it can be observed that mechanical resistance increases as a function of the increase of crosslinking with a maximum for the 1:1 formulation for both iPP-g-MAH. The excess of diamine molecules decreases significantly the mechanical resistance due to its plasticizing effect. This phenomenon is extreme in case of the

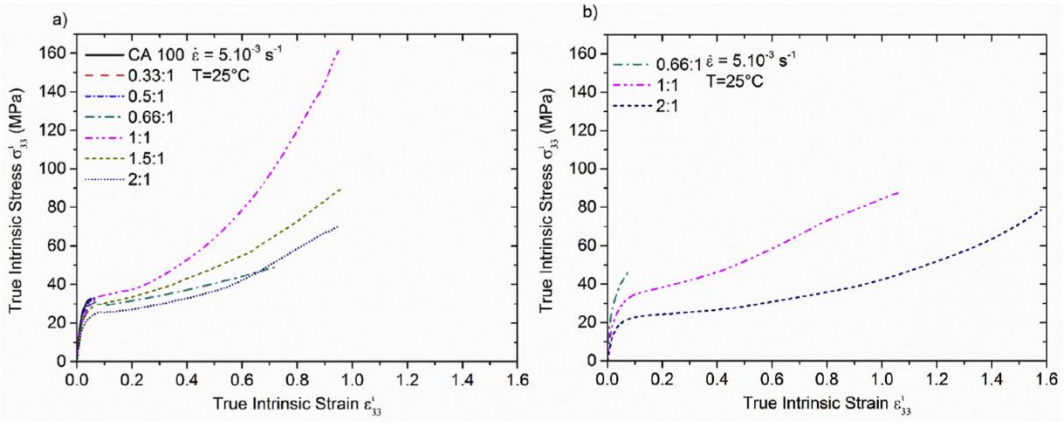


Fig. 13. Comparison of the true intrinsic mechanical behaviours of a) the modified CA100 and b) the modified G 3015 based materials.

G 3015 2:1 material, but results to a large increase of the strain at break.

5. Conclusion

In-situ crosslinking of iPP-*g*-MAH bearing two weight fractions of anhydride (1 wt% for CA 100 and 3 wt% for G 3015) was performed through a twin-screw reactive extruder with a primary end-capping diamine, the polyether Jeffamine®THF-100. The crosslinking reaction had a direct impact on the microstructure of the polymer, resulting in a decrease of the crystalline lamellar thicknesses for both maleated iPP with an additional effect on G 3015, namely a slight decrease of the crystallinity ratio.

The most crosslinked networks and equivalent mechanical properties were reached at equimolar ratio of NH_2:MAH for which, interestingly, the gel content was three times lower for the CA 100 materials. In other words, one needs three times less Jeffamine to crosslink the 1 wt % iPP-*g*-MAH polymer to reach better mechanical properties such as resilience, yield and stress at break as with the richest MAH polymer. This could be due to the fact that the crystalline microstruture is poorer in the case of G 3015, while for both materials, the β-scission induced by the MAH grafting is counterbalanced by the formation of the 3D network.

More important, at a certain molar ratio (0.66:1 for CA 100 materials and 1:1 for G 3015 materials) the mechanical behaviour of the materials switched from brittle to ductile. When used in excess, the Jeffamine acts rather as a plasticiser, as the crystallinity ratio and mechanical properties, such as Young modulus or stress level decreased.

Finally, it should be noted that the formulations presented herein are of particular interest for the design of composite materials, especially those that address structure-lightening topics. This is especially the case for CA 100-derived material functionalised at a 0.66:1 ratio and which exhibits a ductile behaviour while bearing reactive anhydride moieties available for further interact with other surfaces (i.e. carbon, metallic or metal oxides).

Acknowledgements

The authors thank the CINI Company for the extruder facilities and assistance in the process development, Huntsman, Eastman and Arkema for providing chemicals and polymers and Provisys Engineering Company for facilities with the VidéoTraction™ system. AL and MP thank the French Ministry for the PhD grant and the LabEX DAMAS for the financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.01.015.

References

[1] Y. Minoura, M. Ueda, S. Mizunuma, M. Oba, J. Appl. Polym. Sci. 13 (1969) 1625–1640.
[2] R.M. Ho, A.C. Su, C.H. Wu, S.I. Chen, Polymer 34 (1993) 3264–3269.
[3] R. Zhang, Y. Zhu, J. Zhang, W. Jiang, J. Yin, J. Polym Sci., Part A-1: Polym. Chem. 43 (2005) 5529–5534.
[4] S.H.P. Bettini, J.A.M. Agnelli, J. Appl. Polym. Sci. 85 (2002) 2706–2717.
[5] K. Cao, Z. Shen, Z. Yao, B. Qu, X. Pang, Z. Lu, et al., Chem. Eng. Sci. 65 (2010) 1621–1626.
[6] R. Rengarajan, V.R. Parameswaran, M. Vicic, S. Lee, P.L. Rinaldi, Polymer 31 (1990) 1703–1706.
[7] V. Khunova, Z. Zamorsky, Polym. Plast. Technol. Eng. 32 (1993) 289–296.
[8] J.M. Garcia-Martinez, O. Laguna, E.P. Collar, J. Appl. Polym. Sci. 68 (1998) 483–495.
[9] F. Ide, A. Hasegawa, J. Appl. Polym. Sci. 18 (1974) 963–974.
[10] M.F. Diop, J.M. Torkelson, Polymer 54 (2013) 4143–4154.
[11] D. Shi, J. Yang, Z. Yao, Y. Wang, H. Huang, W. Jing, et al., Polymer 42 (2001) 5549–5557.
[12] Y. Seo, J. Kim, K.U. Kim, Y.C. Kim, Polymer 41 (2000) 2639–2646.
[13] D.P. Harper, M.G. Laborie, M.P. Wolcott, J. Appl. Polym. Sci. 111 (2009) 753–758.
[14] J. Kubo, K. Otsuhata, S. Ikeda, T. Seguchi, J. Appl. Polym. Sci. 64 (1997) 311–319.
[15] Y. An, Z. Zhang, Y. Wang, J. Qiu, T. Tang, J. Appl. Polym. Sci. 116 (2010) 1739–1746.
[16] S. Bouhelal, M.E. Cagiao, D. Benachour, F.J. Baltá Calleja, J. Appl. Polym. Sci. 103 (2007) 2968–2976.
[17] S. Bouhelal, M.E. Cagiao, A. Bartolotta, G. Di Marco, L. Garrido, D. Benachour, et al., J. Appl. Polym. Sci. 116 (2010) 394–403.
[18] S. Bouhelal, M.E. Cagiao, D. Benachour, B. Djellouli, L. Rong, B.S. Hsiao, et al., J. Appl. Polym. Sci. 117 (2010) 3262–3270.
[19] S. Bouhelal, M.E. Cagiao, S. Khellaf, H. Tabet, B. Djellouli, D. Benachour, et al., J. Appl. Polym. Sci. 115 (2010) 2654–2662.
[20] A.R. Padwa, Y. Sasaki, K.A. Wolske, C.W. Macosko, J. Polym. Sci. 1 Polym. Chem. 33 (1995) 2165–2174.
[21] Z. Song, W.E. Baker, J. Polym. Sci. 1 Polym. Chem. 30 (1992) 1589–1600.
[22] K.Y. Kim, S.C. Kim, Macromol. Symp. 214 (2004) 289–297.
[23] M. Köster, G.P. Hellmann, Macromol. Mater. Eng. 286 (2001) 769–773.
[24] B. Lu, T.C. Chung, Macromolecules 32 (1999) 8678–8680.
[25] L. Cui, D.R. Paul, Polymer 48 (2007) 1632–1640.
[26] Q.W. Lu, C.W. Macosko, J. Horrion, J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem. 43 (2005) 4217–4232.
[27] A. Colbeaux, F. Fenouillot, J.F. Gerard, M. Taha, H. Wautier, Polym. Int. 54 (2005) 692–697.
[28] F.P. Tseng, J.J. Lin, C.R. Tseng, F.C. Chang, Polymer 42 (2001) 713–725.
[29] Orevac® CA100, Technical Specifications Sheet by Arkema.
[30] R.M. Novais, J.A. Covas, M.C. Paiva, Compos. Part A 43 (2012) 833–841.
[31] S. Butylina, M. Hyvärinen, T. Kärki, Polym. Degrad. Stabil. 97 (2012) 337–345.
[32] Eastman™ G-3015 Polymer, Technical Data Sheet by Eastman.
[33] S.K. Nayak, S. Mohanty, S.K. Samal, Mater. Sci. Energy Eng. A 523 (2009) 32–38.
[34] K.H. Wong, D.S. Mohammed, S.J. Pickering, R. Brooks, Compos. Sci. Technol. 72 (2012) 835–844.
[35] Jeffamines® Polyetheramines, Technical Specifications Sheet by Hunstman.
[36] P.H. Hermans, A. Weidinger, J. Appl. Phys. 19 (1948) 491–506.
[37] Z. Bartczak, A. Galeski, A.S. Argon, R.E. Cohen, Polymer 37 (1996) 2113–2123.
[38] M. Kakudo, N. Kasai, X-ray Diffraction by Polymers, Kodansha Ltd, Tokyo, Japan, 1972.
[39] B. Wunderlich, Macromolecular physics, Crystal Melting, vol. 3, Academic Press, New York, 1980.
[40] D.C. Bassett, R.H. Olley, Polymer 25 (1984) 935–943.
[41] A.J. Müller, Z.H. Hernandez, M.L. Arnal, J.J. Sanchez, Polym. Bull. 39 (1997) 465–472.
[42] M.L. Arnal, V. Balsamo, G. Ronca, A. Sanchez, A.J. Müller, E. Canizales, et al., J. Therm. Anal. Calorim. 59 (2000) 451–470.
[43] A.J. Müller, R.M. Michell, R.A. Pérez, A.T. Lorenzo, Eur. Polym. J. 65 (2015) 132–154.
[44] S. Ogier, C. Vidal, D. Chapron, P. Bourson, I. Royaud, M. Ponçot, et al., J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 55 (2017) 866–876.
[45] H. Chang, Y. Zhang, S. Ren, X. Dang, L. Zhang, et al., Polym. Chem. 3 (2012) 2909–2919.
[46] B. Fillon, J.C. Wittmann, B. Lotz, A. Thierry, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 31 (1993) 1383–1393.
[47] C. G'Sell, J.M. Hiver, A. Dahoun, A. Souahi, J. Mater. Sci. 27 (1992) 5031–5039.
[48] F. Addiego, A. Dahoun, C. G'Sell, J.M. Hiver, Polymer 47 (2006) 4387–4399.
[49] C. G'Sell, J.M. Hiver, A. Dahoun, Int. J. Solid Struct. 39 (2002) 3857–3872.
[50] M. Ponçot, PhD Thesis, INPL-ENSMN, Nancy, France, 2009.
[51] M. Ponçot, F. Addiego, A. Dahoun, Int. J. Plast. 40 (2013) 126–139.
[52] C.B. Bucknall, D. Clayton, W. Keast, J. Mater. Sci. 8 (1973) 514–524.
[53] S.I. Naqui, I.M. Robinson, J. Mater. Sci. 28 (1993) 1421–1429.
[54] B. Pukánszky, M. Vanes, F.H.J. Maurr, G. Vörös, J. Mater. Sci. 29 (1994) 2350–2358.
[55] N. Billon, Mec. Ind. 4 (2003) 357–364.
[56] J. Ye, PhD Thesis, Lorraine University – LEMTA, Nancy, France, 2015.
[57] G. Wegner, T. Fuji, W. Meyer, G. Lieser, Angew Makromol. Chem. 14 (1978) 295–316.
[58] L. Illinger, N.S. Schneider, F.E. Karasz, Polym. Eng. Sci. 12 (1972) 25–29.
[59] Q. Guo, R. Thomann, W. Gronski, T. Thurn-Albrecht, Macromolecules 35 (2002) 3133–3144.
[60] R.A. Vaia, B.B. Sauer, O.K. Tse, E.P. Giannelis, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 35 (1997) 59–67.

2.2.2 Analyse chimique du gel et de la partie soluble des matériaux réticulés

Dans le cas des deux matrices (CA100 et G3015) réticulées par la molécule de THF 100, la mesure du taux de gel évolue sensiblement avec l'avancement de la réaction de réticulation, avec une augmentation linéaire entre les ratios 0 :1 et 1:1. Dans le premier article présenté dans la partie 2.2.1 précédente, une première analyse infrarouge des fractions solubles et insolubles de la matrice CA 100 réticulée par des molécules de THF 100 en ratio 1:1 a été réalisée. Cette analyse est ici complétée avec les matrices en ratio 2:3 et 2:1. L'objectif est ici de confirmer plusieurs hypothèses qui ont été réalisées sur la réticulation de ces matrices. La première est l'abscence d'anhydride maléique au sein de la fraction insoluble des matrices, mais aussi la présence de chaînes réticulées au sein de la fraction soluble des matrices. La deuxième hypothèse concerne les matériaux présentant un excès de groupement amine. Il est supposé que certaines molécules de diamines peuvent faire réagir un seul groupement amine et être ainsi relié au réseau réticulé tout en présentant une extrémitée libre. Il est donc théoriquement possible de retrouver des amines libres au sein de la fraction insoluble de la matrice 3:2.

Une mesure du taux de gel est alors réalisée sur les trois matrices afin de séparer les fractions solubles et insolubles, comme présenté dans le chapitre 1, partie 1.3.1. Une fois la mesure réalisée et la partie soluble de la matrice extraite, les fractions insolubles sont récupérées dans les sachets métalliques. Le contenu du ballon (solvant + fraction soluble) est évaporé pour obtenir la fraction soluble. Les deux parties sont mises sous forme de film, d'une épaisseur entre 50 et 150 µm d'épaisseur, et analysées par FTIR. Les figures II.6 et II.7 regroupent les spectres infrarouges des fractions solubles et insolubles des trois matériaux réticulés.

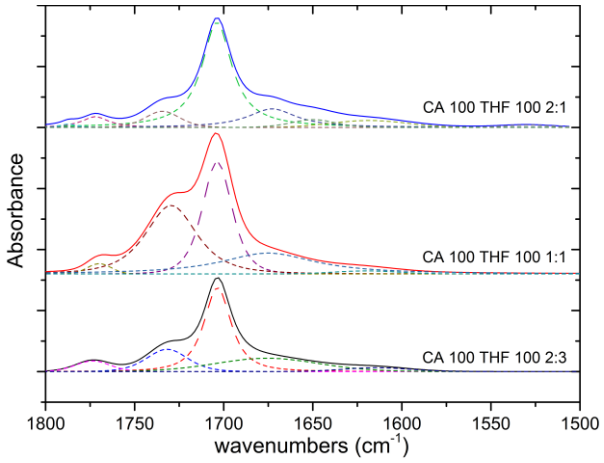


Figure II.6: Spectre FTIR des fractions insoluble des matrices réticulées

Les bandes vibrationnelles visibles en figure II.6 correspondent aux différents groupements caractérisant la réticulation. Les bandes les plus intenses (1770 et 1700 cm^{-1}) sont associées aux groupements imides résultant de la réaction de réticulation. Les bandes à 1735 et entre 1675 et 1650 cm^{-1} sont associées respectivement aux acides carboxyliques et groupements amides couplés. L'absence des bandes vibrationnelles caractérisant la présence de MAH au sein de la fraction insoluble de la matrice réticulé en ratio 2:3 est observée. L'absence de ces bandes permet de confirmer la réticulation complète de la fraction insoluble de la matrice et l'absence d'anhydride maléique dans cette dernière. Le matériau en ratio 2:3 étant une matrice que partiellement réticulée et présentant des anhydrides libres au sein de la matrice, comme montrés dans la partie 2.2, la présence de MAH pouvait être attendue au sein de la fraction insoluble, même en faible dose. Au contraire, cette absence indique que l'ensemble des chaînes macromoléculaires ayant des groupements MAH libres se trouve dans la fraction soluble du matériau, et donc en dehors du réseau 3D de réticulation.

Un autre résultat intéressant est observé pour la matrice 2:1 avec la présence de bandes vibrationnelles caractérisant la présence d'amines primaires. Ce résultat confirme la présence de ces groupements au sein de la fraction insoluble du matériau. La molécule de THF 100 étend parfaitement soluble dans le xylène, elles ne peuvent normalement pas se retrouver dans la fraction insoluble, les groupements amines observés sont donc partie intégrante du réseau réticulé. Ce résultat confirme une hypothèse proposée dans le cas des matrices présentant des ratios NH_2:MAH supérieur à 1. Il a été supposé qu'en cas d'excès d'agent réticulant, certaines molécules de THF 100 ne réagissent que partiellement avec les groupements MAH. Dans cette situation l'un des groupements amine est greffé à une chaine de PP alors que l'autre reste libre au sein de la matrice. Ces résultats sont en accord avec de précédentes observations de la littérature sur l'élaboration de PP-g-NH_2 [1-4].

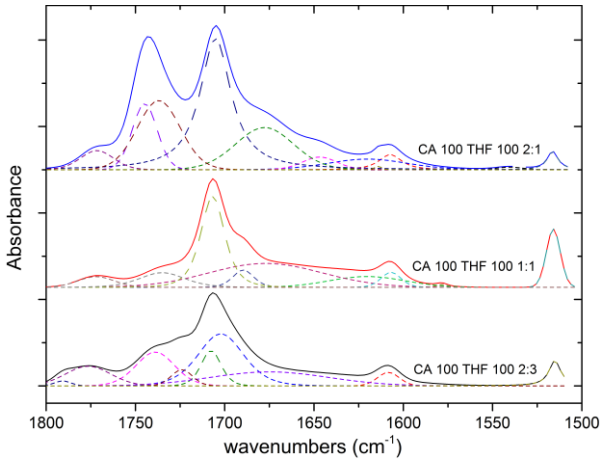


Figure II.7: Spectre FTIR des fractions solubles des matrices réticulées

La figure II.7 présente les spectres infrarouges des fractions solubles des différentes matrices. Plusieurs nouvelles bandes vibrationnelles sont observées, suivant la matrice, à 1510, 1580, 1610, 1680 et 1740 cm^{-1}. Ces nouvelles bandes sont associées aux différentes formes de Xylènes, leurs présences dans les spectres infrarouges des matériaux indiquent qu'une partie du solvant, malgré l'évaporation et la mise en forme sous presse chauffante, est restée piégée au sein de la matrice. Les bandes vibrationnelles caractérisant la présence de MAH (1780, 1712 cm^{-1}) sont présentes pour la fraction soluble de la matrice réticulée au ratio 2:3. L'absence de ces bandes pour la fraction insoluble du même matériau confirme qu'aucune chaîne non réticulée (comportant des groupements MAH libres) n'est présente dans la fraction insoluble, et se retrouve intégralement dans la fraction soluble du matériau.

Le deuxième résultat important est la présence des bandes caractérisant les groupements imides et amides au sein des différentes fractions solubles, quel que soit le matériau. Une estimation statistique indique qu'en moyenne les chaînes macromoléculaires du CA 100 comportent 2,5 groupements MAH. Certaines chaînes de petite taille peuvent donc comporter uniquement 1 groupement MAH, si deux chaines de PP-g-MAH de ce type sont reliées par une molécule de THF 100, les deux chaînes ne sont pas reliées au reste du réseau réticulé de la matrice et se retrouvent donc dans la fraction soluble de cette matrice. D'autres configurations sont envisageables, avec deux, trois, quatre ou plus de chaînes, présentant un ou deux groupements MAH, reliées entre elles par des molécules de THF 100 et isolées du reste du réseau 3D.

Finalement, on remarque que la présence des bandes caractérisant les groupements amines primaires est visible dans la fraction soluble du matériau réticulé en ratio 2:1. On retrouve ici les molécules de THF 100 n'ayant pas réagi du fait du large excès en groupements NH_2 mais certainement aussi de

chaînes de polypropylène greffées de molécules de diamines possèdent une extrémité libre et donc non reliée au reste du réseau 3D.

2.2.3 Analyse DSC de la THF 100

Cette partie est consacrée à l'approfondissement d'une hypothèse réalisée dans le premier article sur la réaction de réticulation du G 3015 par les molécules de diamines de type THF 100, plus précisément de la matrice G 3015 + THF 100 réticulée en ratio NH2/MAH de 2:1. Cette matrice est de tous les matériaux produits celle qui présente le plus grand excès massique en molécules de THF 100. Cet excès, confirmé par l'analyse FTIR de la matrice, a notamment été observé par microscopie électronique à balayage du faciès de rupture des éprouvettes mécaniques sollicitées en traction uniaxiale (Cf partie 2.2, fig. 12). Sur ces faciès de rupture, un grand nombre de formations sphériques sont observées et ont été associées à des bulles de THF 100 liquide résiduel au sein du matériau. En effet, du fait de la grande quantité de THF 100 liquide ajoutée à cette matrice lors de l'élaboration, l'extrusion réactive est insuffisante pour garantir le mélange homogène de l'agent réticulant au sein de la matrice, et permet la formation de telle cavité lors de la mise en forme. L'analyse DMA de la matrice G 3015 + THF 100 réticulée au ratio molaire 2:1 a mis en évidence un changement de la courbe du facteur de perte tan δ comparé aux autres matériaux G 3015 (Cf partie 2.2 Fig. 9). En effet, la relaxation γ du PP, associée aux mouvements locaux des groupements méthyles des chaînes macromoléculaires normalement située aux alentours de -40°C, n'est pas visible pour ce matériau. Dans le même temps, une nouvelle relaxation est observée à -60°C, alors que la relaxation β du polypropylène, associée à sa transition vitreuse, présente un changement important de sa forme, avec un étalement aux températures inférieures à 10°C. Dans ce premier article, deux hypothèses ont été proposées pour expliquer ces changements. La première a été d'associer la relaxation observée à -60°C à de potentielles relaxations des molécules de THF 100, présentes en grande quantité au sein de cette matrice, alors que la deuxième a été d'associer le changement de la forme de la relaxation β du polypropylène à la fusion de l'état cristallisé des bulles de THF 100 en excès.

Afin de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses, de nouvelles analyses ont depuis été réalisées. Du fait de son état liquide à température ambiante, la réalisation d'un essai de DMA sur la THF 100 est impossible. Un autre type d'essai réalisable et pouvant aider à la compréhension de son comportement thermique est l'analyse DSC. Après un refroidissement à 10°C.min^{-1} depuis la température ambiante jusqu'à -80°C, une chauffe à 10°C.min^{-1} a été réalisée jusqu'à 150°C. Les thermogrammes correspondants sont donnés sur la figure II.8.

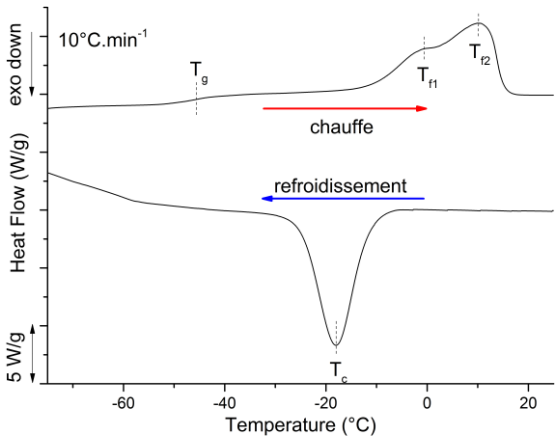


Figure II.8 : Thermogrammes de refroidissement et de chauffe d'un échantillon de THF 100 à 10°C.min^{-1}

On remarque lors du refroidissement de la THF 100 un pic de cristallisation aux alentours de -19°C. Bien que cette température soit plus faible que les valeurs pouvant être relevées dans la littérature pour les polyéthers, cette différence peut s'expliquer par la taille des blocs, de 3 monomères pour les branches de PPG, et de 6 pour le centre de la molécule en THF [5, 6]. L'absence d'un double pic de cristallisation indique que seul un des éléments composant la molécule a cristallisé. Du fait de la très faible taille des segments de PPG, il est logique de supposer que ce sont les segments de THF qui ont cristallisé. Cette hypothèse se confirme dans certaines études sur la cristallisation des polyéthers [5-9]. Un changement de ligne de base est observé vers -60°C lors du refroidissement et vers -50°C lors de la chauffe. Ce changement est classiquement associé à la transition vitreuse, les températures observées sont cohérentes avec les valeurs de la littérature [5-9]. Finalement un double pic de fusion est observé, avec les températures de fusion T_{f1} et T_{f2} respectivement à 1 et 10°C. La fusion des courtes chaînes de polyéthers sous la forme d'un double pic a déjà était observé dans le cas de copolymères, et est donc ici cohérente [5]. À partir de ces résultats, il est possible de confirmer les hypothèses réalisées lors des essais de DMA sur la matrice G3015 en ratio 2 :1. La cristallisation lors du refroidissement de la THF 100 observée par DSC, ainsi que les bulles de THF 100 au sein de la matrice observée par MEB confirment la possibilité de la formation de structure cristalline de THF au sein de la matrice lors du refroidissement. Ces structures vont modifier le comportement du matériau lors des mesures DMA. La fusion de ces structures, complète à 10°C, explique le retour à un comportement classique du PP au-delà de 10°C. De la même manière, la transition vitreuse de la THF 100, observée par DSC entre -60 et -50°C, explique la relaxation observée en DMA vers -60°C.

Le très large excès de THF 100 au sein de cette matrice a empêché un mélange homogène et a permis la formation de bulles de THF 100 dans le matériau. Ces bulles, lors du refroidissement des échantillons, vont cristalliser sous forme de courte structure cristalline de THF. Ces structures cristallines, ainsi que les éléments non cristallisés, vont modifier le comportement en DMA des échantillons, comme observé dans la partie 2.2 Fig. 9. Ces observations n'ont pas été faites pour d'autres matrices, indiquant que seule la matrice G 3015 THF 100 2:1 présente une quantité de THF 100 suffisante pour être impactée d'une telle manière. Il est donc cohérent de penser que la cristallisation de la THF 100 n'est pas possible pour les autres matrices, la THF 100 est partie intégrante du réseau 3D de réticulation ou est bloquée au sein de la phase amorphe.

2.2.4 Evolution de la longue période des matériaux CA 100 et G 3015 réticulés par la THF 100

Les mesures de la longue période présentées dans cette partie ont été réalisées à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), sur la ligne DUBBLE beam-line (BM26B, Grenoble, France). Cette ligne est optimisée pour l'analyse des matériaux polymères [10,11]. Les clichés SAXS sont réalisés avec une longueur d'onde de λ=0,104 nm, par des expositions de 15 secondes mesurées par un détecteur Pilatus 1M (981*1043 pixels, soit 172µm*172µm) à 3,8 mètres de l'échantillon. La calibration de l'appareil est réalisée par un cristal d'AgBe.

Dans le cas des polymères semi-cristallins le cliché de diffusion aux petits angles se compose d'un halo de diffusion, la distance du halo au centre est liée aux dimensions des éléments diffusants. L'élément diffusant des structures semi-cristallines est la longue période, caractérisant l'enchaînement de phase amorphe et de phase cristalline. La longue période se calcule à partir des « cakes » formés à partir des clichés de diffusion, comme présentés en figure II.10.

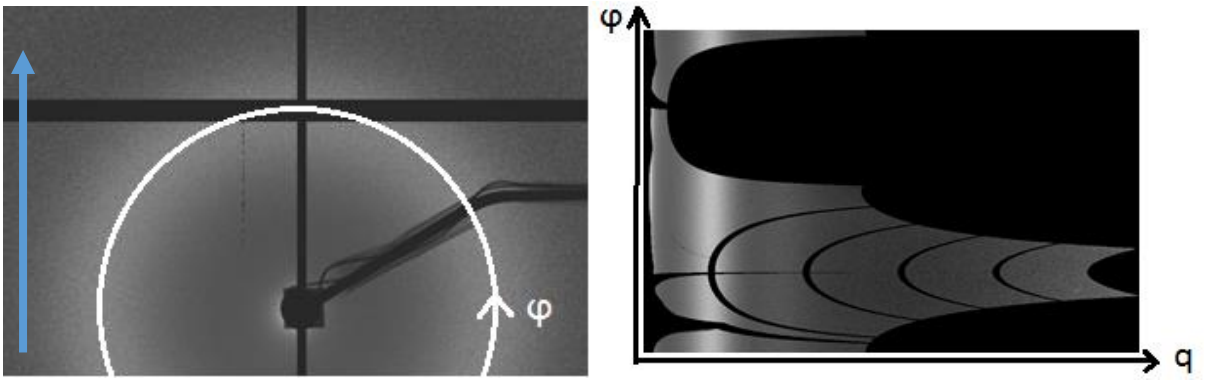


Figure II.10: Transformation polaire du cliché de diffraction SAXS en "Cakes", avec ϕ l'angle azimutal, la direction d'injection est indiquée par la fléche.

Les « cakes » sont produits à partir des clichés SAXS *via* le logiciel FIT2D. Leurs analyses permettent le calcul de la longue période des différentes matrices réticulées. Les clichés et « cakes » sont donnés en Annexe 1. Seule l'évolution des longues périodes sera présentée et discutée ici, ainsi que pour certains cas particuliers. Les « cakes » représentent l'évolution du produit Iq^2, avec I l'intensité diffracté, et q le vecteur d'onde dans l'espace réciproque. Cette représentation permet de mettre en évidence la diffusion de la longue période des matériaux, et une possible orientation de la microstructure.

La longue période est estimée pour la valeur de q_{moyen} présentant la valeur Iq^2 maximale avec :

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{moyen}} \qquad (2.1)$$

Les longues périodes calculées pour les différentes matrices CA 100 réticulées sont données en figure II.11.

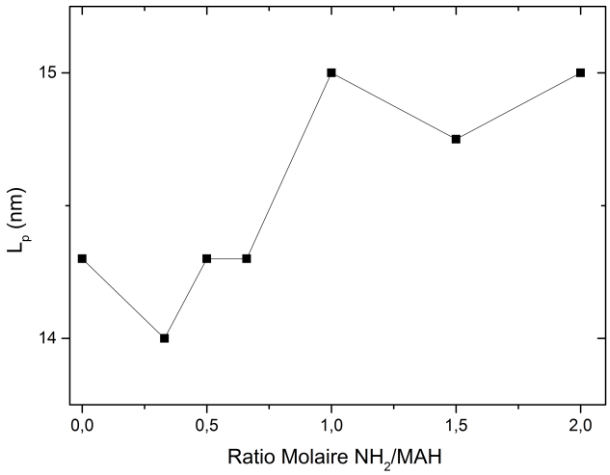


Figure II.11: Evolution de la longue période des matériaux CA 100 + THF 100 en fonction du ratio molaire NH_2:MAH.

La gamme de matériau basée sur le CA 100 réticulée par la THF 100 présente une augmentation de la longue période avec l'avancement de la réticulation. Le maximum obtenu pour la gamme CA 100 + THF 100 l'est pour le ratio molaire 1:1, avec une longue période de 15 nm. On remarque ensuite une stabilisation de la longue période pour les ratios supérieurs. Cette évolution est cohérente avec les résultats précédents, la réticulation impliquant une modification importante des matériaux. Comme très peu de changements sont observés sur les épaisseurs des lamelles cristallines et le taux de crstallinité, cette évolution de longues périodes est principalement due au changement apporté à la

phase amorphe par le réseau 3D de réticulation. La présence de ce réseau réticulé augmente donc l'épaisseur de la phase amorphe interlamellaire.

Les différents matériaux de cette gamme présentent une homogénéité de l'intensité diffusée suivant l'angle azimutal, sauf pour le ratio 1:1. Cette homogénéité indique une absence d'orientation de la structure du matériau suite à la mise en forme par injection. Au contraire, l'hétérogénéité de la diffusion dans le cas du matériau réticulé en ratio 1:1 indique la présence d'une orientation initiale du matériau, comme observé en figure II.12. La position de l'arc de diffusion, aligné sur le sens d'injection de la matrice, indique que les chaînes macromoléculaires sont partiellement orientées dans le sens de l'injection. Pour cette gamme, seul le matériau le plus réticulé presente cette orientation initiale, se qui est cohérent a une augmentation de la viscosité impliquée par la réaction de réticulation.

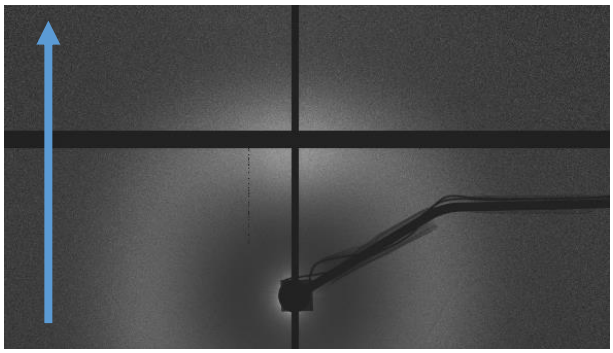


Figure II.12: cliché SAXS du CA 100 + THF en ratio molaire 1:1, la flèche indique le sens d'injection de l'échantillon.

Le cas des matériaux basés sur le G 3015 est particulier. Le G 3015 vierge ainsi que les matériaux réticulés aux ratios 0,33:1 et 0,5:1 présentent une unique longue période de 14,75 nm. Dès le ratio 0,66:1, les clichés de diffusion SAXS différent avec l'apparition de 2 halos présentant une forte hétérogénéité d'intensité (figure II.13 pour le ratio 1:1)).

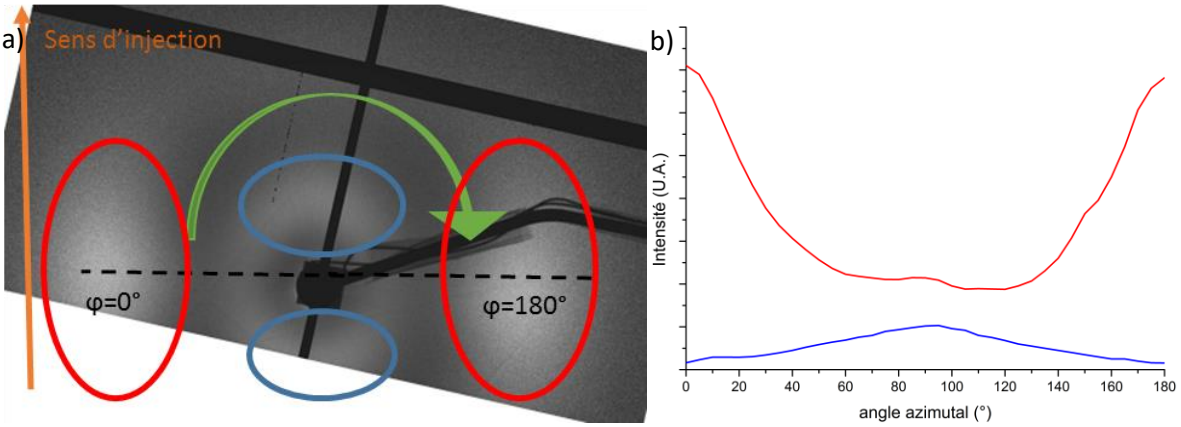


Figure II.13: A) cliché SAXS du matériau G 3015 1:1. Les paires de halos de diffusion sont indiquées en bleu et en rouge. La flèche orange indique la direction d'injection, la verte le sens de l'intégration azimutale. B) évolution de l'intensité diffusée suivant l'angle azimutal au niveau des deux halos de diffusion.

Les deux paires d'halos de diffusion montrent des intensités plus fortes dont les maximas sont décalés d'un angle azimutal de 90°. La figure II.14 a) présente le cliché WAXS du même matériau, ainsi que les profils azimutaux des plans de diffraction (110) et (040) de la maille α du PP. Les profils azimutaux présentent une variation d'intensité avec l'angle azimutal, les deux plans possédant quatre arcs de diffraction séparés d'un angle de 90° (cf figure II.14 b)).

a) b)

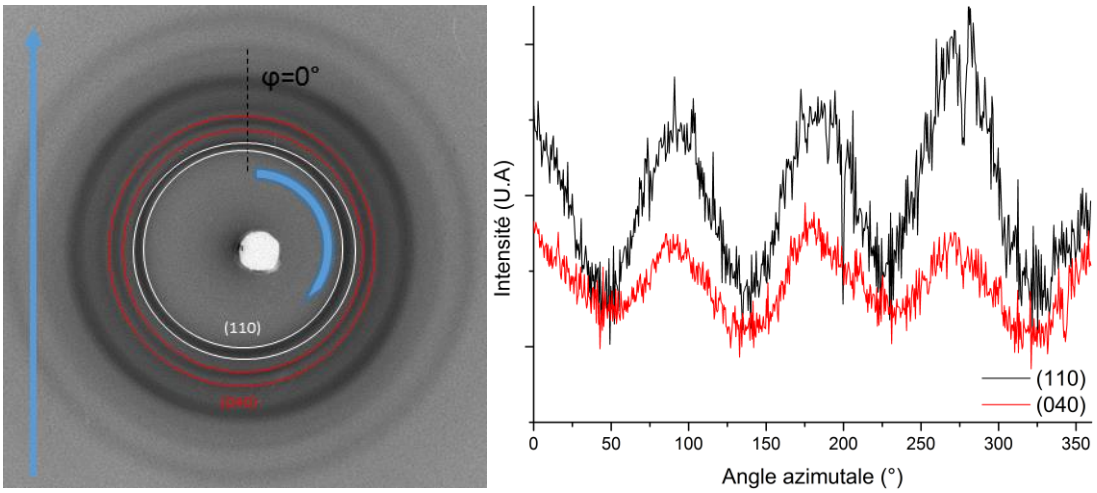


Figure II.14 : A) Cliché de diffraction WAXS du CA 100 THF 100 1:1 et b) profil azimutale des plans de diffraction (110) en noir et (040) en rouge, la flèche verticale indique la direction du flux d'injection lors de la mise en forme, la deuxième indique le sens d'intégration azimutal.

L'ensemble de ces résultats indique l'existence de deux longues périodes au sein de la matrice polymère. La première présente une orientation (et donc des chaines macromoléculaires de la phase cristalline) dans le sens d'injection du matériau. Elle correspond au halo entouré en bleu près du Beam Stop. Cette longue période est calculée à 40 nm pour les matrices G3015 + THF 100 en ratio 0,66 :1 et 1:1. Cette longue période est donc plus grande que les mesures réalisées pour les autres matériaux de cette étude. Une deuxième longue période, orientée à 90° par rapport au sens d'injection des matériaux est observée, mesurée à 17 nm au ratio 0,66: 1, et de 16 nm pour le 1:1.

Dans leurs travaux en 2015, S.G. Yang *et al.* ont étudié la cristallisation du polypropylène lors d'une injection sous haute pression et ont mis en évidence la formation de deux populations de lamelles cristallines, l'une orientée perpendiculairement au flux d'injection, ainsi qu'une autre qualifiée de « fille » orientée dans le sens d'injection [12]. Les auteurs réalisent le parallèle entre l'augmentation de la pression lors de l'injection et l'augmentation de la viscosité du matériau comme étant responsable de ce type de microstructure typiquement rencontrée lors d'une mise en forme par extrusion bi-étirage. Les matériaux G3015 réticulés aux ratios 0.66:3 et 1:1 étant particulièrement visqueux, il est possible de s'attendre à un tel effet sur la cristallisation.

Lors de l'injection des matériaux, la haute viscosité de la matrice due à la réticulation implique, lors de la cristallisation, la formation d'une première population de lamelles cristallines « mères », orienté de manière perpendiculaire à la direction d'injection (longue période dans le sens d'injection, halo bleu), cette longue période est particulièrement grande. Une deuxième population de lamelles cristallise alors entre les lamelles « mères » qui présente alors une orientation dans le sens de l'injection, et une longue période à 90° par rapport au flux. Ces lamelles sont dites lamelles « filles ». Du fait de l'espace limité, les lamelles « filles » sont nécessairement plus petites, ce qui explique les observations réalisées par SSA en partie 2.2.1: les populations de lamelles cristallines épaisses diminuent d'importance avec l'augmentation du ratio NH_2:MAH, en faveur des populations de lamelles plus fines. Les longues périodes « filles » sont aussi plus petites que les longues périodes « méres » car le flux d'injection est plus fort que l'effet de viscosité, maintenant les chaînes principalement orientées suivant la direction d'injection.

Cette microstructure particulière est ici la conséquence de l'importante augmentation de la viscosité de la matrice G 3015 à partir du ratio 0,66:1. Cette microstructure n'est en effet pas présente pour le

matériau au ratio 2:1, qui ne présente qu'une longue période de 12,5 nm. Le large excès de diamine de cette matrice diminue la viscosité du matériau fondu, et limite les phénomènes d'orientation.

2.2.5 Analyse par spectroscopie Brillouin de la gamme CA 100 + THF 100

La spectroscopie Brillouin est une technique expérimentale présentant un grand intérêt dans l'analyse de l'évolution des propriétés élastiques des matrices polymères, au travers de la constante élastique C_{11}, mais aussi de leurs propriétés optiques. La figure II.15 présente l'évolution des modules d'élasticité des différents matériaux de la gamme CA 100 + THF 100. Les matériaux de la gamme G 3015 n'ont pas pu être caractérisés par spectroscopie Brillouin par manque de temps. La figure II.15 présente l'évolution de la constante élastiques C_{11} et de l'indice optique avec le ratio molaire NH_2:MAH pour la gamme de matériaux CA 100 + THF 100.

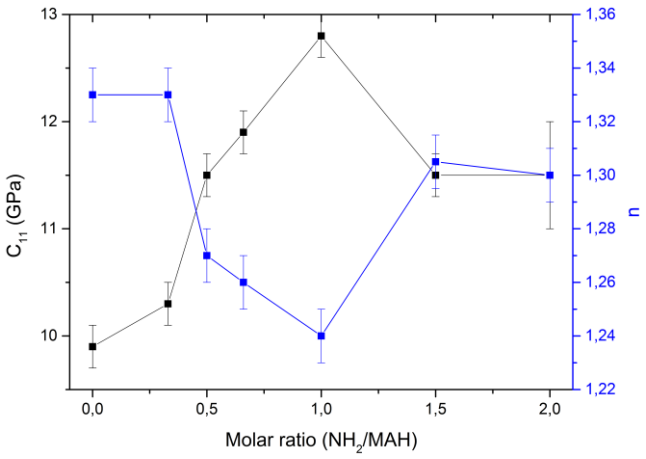


Figure II.15: évolution de la constante élastiques C11 et de l'indice optique avec le ratio molaire NH_2 :MAH pour la gamme de matériaux CA 100 + THF 100

Une augmentation importante de la constante d'élasticité C_{11} avec le ratio molaire NH_2/MAH pour les matériaux allant de la matrice vierge au matériau 1:1 est observée. La constante élastique présente ensuite une chute pour les ratios présentant un excès de polyéther (1,5:1 et 1:1), correspondant aux effets plastifiants observés par d'autres méthodes de caractérisation mécanique, comme la DMA et la VidéoTraction™. Cette évolution est ici cohérente avec la formation du réseau 3D au sein de la matrice suite à la réaction de réticulation puis de l'ajout en excès de la THF 100.

L'indice optique présente lui aussi une évolution avec le ratio molaire, avec notamment une diminution importante entre le CA 100 pur et le matériau réticulé au ratio 1:1. Cette évolution est en bonne corrélation avec l'évolution de leurs propriétés mécaniques. Cette corrélation n'est pas obligatoire, certains matériaux présentant au contraire une augmentation de leurs indices optiques avec leurs constantes élastiques [12]. Dans le cas des matériaux de la gamme CA 100 THF 100, cette évolution est explicable par l'impact de la réaction de réticulation sur la phase amorphe de la matrice. Comme l'a montré l'analyse par DSC des matrices (partie 2.2.1), une diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines est observée avec l'augmentation du ratio molaire NH_2:MAH. Cette évolution est corrélée avec l'augmentation de la longue période mise en évidence par l'analyse des clichés de diffusion SAXS des matrices. Au contraire, aucune variation significative du taux de cristallinité n'a été observé pour cette gamme. Ces différentes évolutions indiquent une augmentation de l'épaisseur (et donc du volume) de la phase amorphe interlamellaire, sans que cette dernière ne représente une fraction supérieure de la masse du matériau. La réticulation implique donc une diminution de la densité de la phase amorphe, impliquant la diminution de l'indice de réfraction observé. Les courtes chaînes de polyéther, en réticulant la matrice, doivent augmenter la distance entre les chaînes macromoléculaires du polymère. L'augmentation des valeurs d'indice de réfraction pour les ratios 1,5:1 et 2:1 s'explique

au contraire par une augmentation de la densité de la phase amorphe, les molécules de THF 100 en excès venant certainement se placer entre les chaînes de polypropylène.

2.3 Elaboration de la matrice de PP-g-MAH à 1% m (CA 100) réticulé par la polyether-triamine T 3000

Cette deuxième partie présente les résultats de l'analyse du matériau CA 100 réticulés par la polyéther-triamine T3000. Tout comme pour la première partie consacrée à la molécule de diamine THF 100, un article a été publié à partir de ces résultats dans la revue Polymer. Cet article, ainsi que certains résultats complémentaires, sont présentés, l'effet de la réticulation selon plusieurs ratios molaires NH_2/MAH sur l'architecture macromoléculaire, la microstructure et les propriétés mécaniques est étudiée.

2.3.1 Article dans Polymer: Resilience improvement of an isotactic polypropylene-g-maleic anhydride by crosslinking using polyether triamine agents

Polymer 179 (2019) 121655

Contents lists available at ScienceDirect

Polymer

journal homepage: www.elsevier.com/locate/polymer

Resilience improvement of an isotactic polypropylene-*g*-maleic anhydride by crosslinking using polyether triamine agents

Adrien Létoffé[a,b], Sandrine Hoppe[c], Richard Lainé[c], Nadia Canilho[d], Andreea Pasc[d], Didier Rouxel[a], Rafael J. Jiménez Riobóo[e], Sébastien Hupont[a], Isabelle Royaud[a], Marc Ponçot[a,b,*]

[a] Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France
[b] Université de Lorraine, CNRS, LabEX "DAMAS", F-57000, Metz, France
[c] Université de Lorraine, CNRS, LRGP, F-54000, Nancy, France
[d] L2CM UMR CNRS 7053, Université de Lorraine, F-54506, Vandœuvre-lès-Nancy, France
[e] Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC), Sor Juana Inés de la Cruz, 3, E-28049, Madrid, Spain

HIGHLIGHTS

- A capped-end triblock polyethertriamine is used as a linker of an iPP-*g*-MAH 1 wt% by twin-screw reactive extrusion.
- The three-dimensional networks are characterized by FTIR and by the determination of gel content.
- The semi-crystalline microstructure is thermally described applying the Self-Successive Auto nucleation technique.
- A switch from brittle to ductile mechanical properties is observed studying the intrinsic true mechanical behaviours.
- Chemical functionality of matrices is maintained after crosslinking.

ARTICLE INFO

Keywords:
Isotactic polypropylene grafted maleic anhydride
Polyether triamine
Crosslinking
Microstructure
Molecular architecture
Brillouin spectroscopy
Mechanical properties

ABSTRACT

The elaboration of new hybrid polymer/metal composite materials depends on the development of innovative polymer matrices with improved mechanical properties and high effective adhesion behaviour with metal surfaces. This way, a new type of polyolefin was developed based on a peculiar crosslinking reaction. For this elaboration, an iPP-*g*-MAH with 1 wt% of MAH was crosslinked with polyether triamine molecules by twin screw reactive extrusion. The evolution of the crosslinking reaction, the microstructure and the mechanical behaviour of the different materials were studied as a function of the NH_2:MAH molar ratio in the range of 0:1 and 1.5:1. Gel content determination and FTIR analysis were performed to characterise the material at the molecular scale, when differential scanning calorimetry, wide angle X-rays scattering and self-successive auto-nucleation techniques were used for a deep microstructure analysis. Brillouin spectroscopy showed an interesting evolution of the elastic constants at the microscopic scale and results were in good agreement with those obtained at the macroscopic scale by a video-controlled uniaxial tensile test. Moreover, it was demonstrated that the true mechanical behaviours switch from brittle to ductile illustrating an important improvement of the resilience ability of the synthetized materials as a function of the NH_2:MAH molar ratio even for molar ratio other than an equimolar ratio, with remaining MAH or NH_2 chemical groups for further chemical reaction.

1. Introduction

The development of new multi-materials is an important topic of investigation that contributes to the reduction of ecological footprint of human activities. Furthermore, steel/polymer multilayer composites, used in different industrial applications, allow the generation of lighter structures. However, due to poor compatibility between the polymer and the metallic surface, processing is still being optimized. Since, functionalized polyolefins have adhesive properties that can promote for metal adhesion or nano-filler dispersion, they have been used either in blends with other polymers [1–3], or in the elaboration of polymer composites [4–6].

Polypropylene grafted with maleic anhydride (iPP-*g*-MAH), one of those classic functionalized polyolefins, is used in the elaboration of

* Corresponding author. Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000, Nancy, France.
E-mail address: marc.poncot@univ-lorraine.fr (M. Ponçot).

https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121655
Received 5 June 2019; Received in revised form 12 July 2019; Accepted 14 July 2019
Available online 16 July 2019
0032-3861/ © 2019 Published by Elsevier Ltd.

layered metallic/polymer composites. The main drawback of iPP-*g*-MAH is poor mechanical behaviour due to the chain scissions that take place during the MAH grafting reaction [7–17]. In some cases, elastomer nodules are used to improve the mechanical properties of the polymer matrix [18]. Another type of functionalized polypropylene is polypropylene grafted with amine groups (iPP-*g*-NH_2) usually produced from iPP-*g*-MAH by a grafting reaction of amino groups and the consumption of the MAH. The presence of amino groups change the properties of the polymer matrix. This may be reflected in an increased ability to promote the exfoliation of silicate or graphene fillers [2,4,19]. However, the mechanical properties of iPP-*g*-NH_2 remain low. The physical properties of the genuine iPP-*g*-MAH are mainly maintained.

In the work reported here, the elaboration of a functionalized polyolefin matrix with significant shock absorption properties and free chemical groups, as MAH or NH_2, has been investigated. The material generated is based on isotactic polypropylene grafted with maleic anhydride (iPP-*g*-MAH), which exhibits, as does classic polypropylene (PP), low price, low density and good processing ability. The chemical treatment used is based on a recently developed new crosslinking method for modification of the mechanical properties of different iPP-*g*-MAH [20].

This method was developed to overcome the detrimental effects of the maleic anhydride grafting reaction on the iPP polymer chains. The iPP-*g*-MAH, even at low MAH contents, display a brittle mechanical behaviour, with inefficient shock absorption properties. The crosslinking reaction was based on the reaction between maleic anhydride and the amino groups of a polyether diamine molecule [2,19–22]. In previous work, two iPP-*g*-MAH at 1 and 3 wt % of MAH was crosslinked with a polyether diamine at different NH_2/MAH molar ratios. The main results were a switch from brittle to ductile mechanical behaviour observed using video-controlled uniaxial tensile tests for the polymer obtained with an equimolar NH_2:MAH molar ratio. In this situation, no MAH or amino groups remain free inside the matrix for further reaction. The aim of this new study was to use a polyether triamine in place of a common linear polyether diamine to always generate a three-dimensional macromolecular network, but permitting at the same time to reach interesting mechanical properties and ready-to-use free chemical functionality for molar ratios others than the equimolar one. The focus was led on molar ratios between amino and maleic anhydride groups from 0.33 to 1.5.

The reaction and the material structure were studied by infrared spectroscopy and determination of the gel proportion. The impacts of the reaction on the semi-crystalline microstructure were studied with the self-successive auto-nucleation technique (SSA) and X-ray scattering. The evolution of elastic constants and optical properties were studied using Brillouin spectroscopy and finally the VidéoTraction™ system was used to determine the true mechanical behaviour of the different materials.

2. Materials preparation

In this work, the crosslinking agent used was a polyether triamine distributed by Huntsman as the Jeffamine® T3000 [23] and used as received. The T3000 presents aliphatic polypropylene glycol (PPG) chains end capped by three amine groups and has a molecular weight of 3000 g mol^{-1} (Fig. 1).

The T3000 polyether triamine is chemically more reactive toward maleic anhydride groups than aromatic amines [2].

The comparative polymer matrix used in this work is an isotactic polypropylene grafted with 1 wt% of maleic anhydride, noted as CA 100 and distributed by Arkema under the commercial name, Orevac® CA 100. More information may be obtained from the Arkema specification sheet [24] or the previous paper [20]. It should be noted that the grafting process for MAH units involving peroxide molecules induces a significant decrease in the macromolecular mass of iPP. As a result, CA 100 shows a brittle mechanical behaviour.

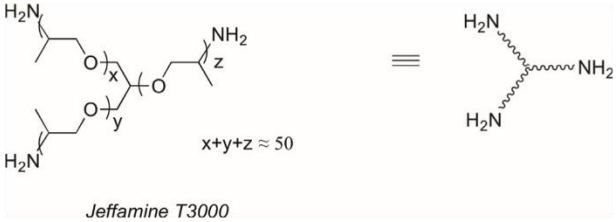


Fig. 1. Molecular structure of the Jeffamine® T3000.

The chemical reaction involved here, as shown in Fig. 2, is the reaction between MAH groups grafted on the polypropylene macromolecular chains and the T3000 amino groups. As a first step, the reaction between an amino group and a MAH group leads to the formation of an amide and a carboxylic acid. Then, at a much lower rate, cyclization to form an imide group occurs [1,2,19]. Previous analysis using FTIR spectroscopy has demonstrated that part of the amide/carboxylic acid pairs did not form an imide group in the final material [20]. It was also supposed that some MAH groups could react with two amines to form two amide groups [19]. This situation is now considered unlikely since the carboxylic acid vibrational bands have remained at the same intensity in the excess material [20]. It is supposed that at an equimolar ratio, no MAH groups or free amino group are remaining.

The elaboration by reactive extrusion and the forming process by injection molding were carried out at the Reactions and Chemical Engineering Laboratory (LRGP) using a Thermofischer reactive extruder with exactly the same parameters as those used in previous work [20].

3. Experimental methods

3.1. Gel content determination

Gel content determination is a classic method for characterization of crosslinked polyolefins. In this work the ASTM D2765-84 standard method was used. The extraction solvent was boiling xylene and the test was carried out inside a copper pouch.

A square pouch made of copper is used to contain the sample, the pouch weight is noted W_1. The material sample of approximately 0.3 g is put inside the pouch. The weight of the pouch and the sample is noted W_2. The pouch is finally sealed and the weight is noted W_3. The sealed pouch is placed in boiling solvent for 8 h, then dried at reduced pressure oven at 150 °C for 30 min. The final weight of the pouch is noted W_4. Finally, the solvent extraction is calculated as:

$$E = \frac{W_3 - W_4}{(1 - F)(W_2 - W_1)} \text{ X } 100 \quad (1)$$

F is the fraction filler in the polymer, insoluble in the xylene. The gel content is estimated at 100 – E. The measurements were performed at least three times to ensure the good reproducibility of results.

3.2. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy

FTIR analyses were performed at room temperature using an FTIR Magna Protégé 460 from Nicolet. The FTIR spectra were recorded from 400 to 4000 cm^{-1} with a 4 cm^{-1} resolution using an accumulation of 64 scans in the transmission mode. The samples were compressed at 190 °C and 8 bars to form thin films between 100 and 200 µm. The spectra were treated with the Fityk software and a reference band at 998 cm^{-1}, which come from the methyl groups rocking, was used to normalize the overall spectral intensity.

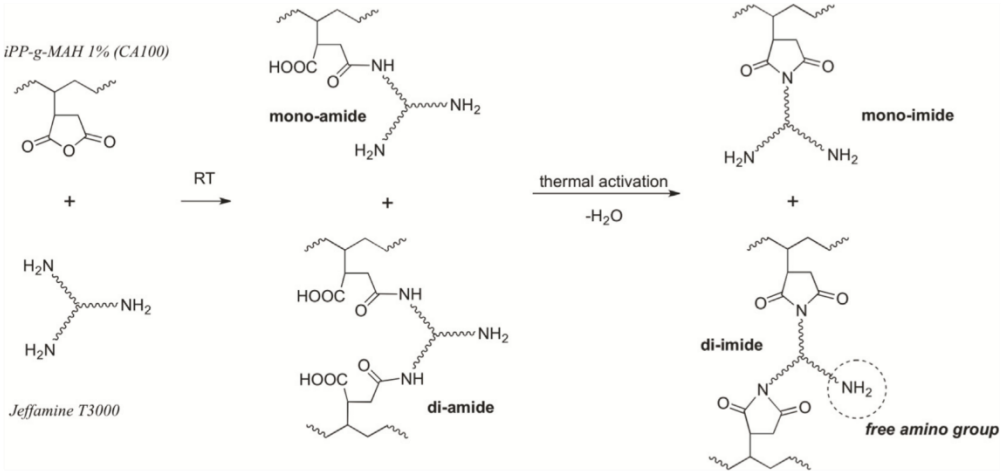


Fig. 2. Chemical reaction scheme illustrating the crosslinking steps between T3000 and iPP-g-MAH through the formation of either amide or imide units, with different final structures.

3.3. Wide angle X-rays scattering (WAXS)

The WAXS analyses were performed with a parabolic multilayer mirror (Osmic) and a cylindrical capillary. The selected wavelength is the copper radiation Kα1 (λ = 0.154 nm) applied with a tension and an intensity of 30 kV and 40 mA. The samples are 1 cm by 1 cm square cut directly from the material sample and polished to remove any skin/core effect.

The 1D WAXS diffractograms presented reflect the average crystal diffraction in the sample plane. The effect of the potential crystalline texture was removed by the rotation of the sample holder. These diffractograms were analysed using the Hermans and Weidinger's method [25]. A series of Gaussian and Lorentzian functions were used to fit the amorphous and crystalline phases contribution, respectively [26,27]. The crystallinity ratio was estimated as the ratio of the crystalline peaks areas divided by the total area of the diffractogram.

The 2D WAXS patterns were obtained using a photosensitive plane film scanned using a FUJIFILM scanner BAS 5000. The sample was put at a distance of 75 mm from the film detector.

3.4. Differential scanning calorimetry analysis (DSC)

Calorimetric data were recorded using a Q200 TA Instruments apparatus. A 10 mg sample of each material were encapsulated with aluminium pans. The analyses were performed under an inert flux of azote atmosphere at a flow rate of 50 ml min^{-1}. The samples were treated at a constant rate of 10 °C·min^{-1} (divide in heating, cooling, heating) from 30 to 200 °C. The crystallinity ratios of the different materials were estimated from the melting enthalpy (ΔH_m) as follows:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (2)$$

$\Delta H_m^0 = 165\ J\ g^{-1}$ is the enthalpy of a 100% crystalline isotactic polypropylene [28].

The main crystalline lamellar thickness population (L_c) of the polymer is calculated from the Gibbs-Thomson equation:

$$T_m = T_m^0\left(1 - \frac{2\,\sigma_e}{\rho_c \Delta H_m^o L_c}\right) \quad (3)$$

where the melting peak temperature T_m is estimated from the materials endotherms, T_m^0 is the theoretical melting temperature of a 100% crystalline isotactic polypropylene given equal to 460 K, σ_e is the surface free energy of iPP crystalline lamellae at 0.0496 J m^{-2} and ρ_c the crystalline phase density at 0.9361 g cm^{-3} [28,29].

3.5. Successive self-nucleation and annealing (SSA)

The Successive Self-Nucleation and Annealing experiments (SSA) is an experimental technique for characterization of the thickness distribution of crystalline lamella of a polymer [30,31]. This technique based on the thermal fractionation of a semi crystalline polymer shows the linearity defects in the macromolecular chains, as co-monomers, stereo-defects or crosslinking [32]. This technique is used to study the decrease of the main lamellar thicknesses of a polymer as a function of its crosslinking degree [20,33]. A SN protocol (self-nucleation) was first performed to identify the ideal self-nucleation temperature T_s of the material. Once T_s was determined, the SSA protocol was carried out.

3.6. Uniaxial tensile tests

The VidéoTraction™ system was used to characterise the true mechanical behaviours of the different materials of this study [18,34–37]. The shape of the samples was dumb-bell type specimen with a geometrical defect in the middle of the useful zone. This defect ensures the localization of the plastic deformation (necking) where the video measurements were performed. A specific Representative Volume Element (RVE) was then defined by a seven dot markers pattern applied to the probe surface.

The axial true strain noted ε_{33} was estimated by a polynomial interpolation of the markers displacement using Lagrange Transform and following Hencky's strain theory. In the case of uniaxial tensile testing, the two transversal strains, ε_{11} and ε_{22}, were estimated equal (the strain field is supposed transversally isotropic at the middle of the neck) [38–42]. All the mechanical analyses were performed at 20 °C with a constant true strain rate of $5.10^{-3}\ s^{-1}$. This rate was chosen because it ensures the perfect control of the constant true strain rate of the testing machine, and suppress the risk of self-heating from the deformation [41,42].

The volume strain ε_v in the RVE is calculated from the trace of the true strain tensor:

$$\varepsilon_v = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \quad (4)$$

When the volume strain is positive, it is called volume damage since the “reversible” elastic part can be neglected.

The axial true stress (Cauchy stress) is determined in the RVE as:

$$\sigma_{33} = (F/S_0)^* e^{-2\varepsilon_{11}} \quad (5)$$

with S_0 is the initial cross-section at the RVE of the sample.

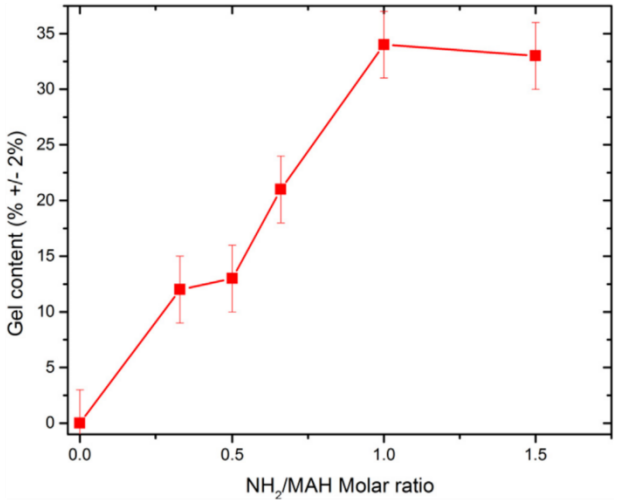


Fig. 3. Gel content measurements evolution as a function of the NH_2:MAH molar ratio.

3.7. Brillouin spectroscopy

Brillouin Scattering spectroscopy (BS), like Raman spectroscopy, is a light scattering technique, providing direct information on the acoustic phonons of the material i.e. on collective oscillations of atoms and on the propagation of acoustic waves in the material, and therefore on the mechanical properties of the material. It avoids direct contact of the sample, which may be crucial for many experiments. It is remarkably well adapted to study soft materials [43,44], since the opto-mechanical coupling between photons and acoustic phonons is then much more important than for hard materials [43], except in the case of induced phonons [45].

Therefore, BS provides noninvasive measurement of acoustic and elastic properties of oligomers [46,47], polymers [48] and polymer nanocomposites [49–53]. In the scattered light, the interaction between the photons of the incident beam and the acoustic phonons in material, which occur at hypersonic frequencies (10 MHz–100 GHz), leads to specific frequency shifts (f) of the scattered laser light. Two conservation laws are followed by the photons and the phonons involved in the scattering process: conservation of energy, involving the frequencies of the incident and scattered light and of the acoustic wave (5), and conservation of momentum, which involves the light wave vectors and the acoustic wave vector q (6):

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega \tag{6}$$

$$\hbar k_s = \hbar k_i \pm \hbar q \tag{7}$$

As in Raman spectroscopy, Stokes/anti-Stokes scattering occurs, corresponding to the creation or annihilation of a phonon, hence the ± signs. Assuming a negligible acoustic attenuation, the relation between the sound velocity v, the acoustic phonon frequency f and its wave vector q can be calculated using equations (5) and (6):

$$v = \frac{2\pi f}{q} = \frac{\lambda_0 f}{2n\sin(\frac{\theta_i}{2})} \tag{8}$$

where λ_o is the laser wavelength, and θ_i the angle between the incident and scattered wave vectors $\vec{k_i}$ and $\vec{k_s}$. From which is obtained the elastic modulus, related to the sound velocity and the mass density ρ of the medium:

$$c(\vec{q}) = \rho^* v^2(\vec{q}) \tag{9}$$

The Brillouin spectroscopy were performed in a 90A geometry to obtain the transmission mode (f_{90A}). The samples were obtained by microtomy cuts to produce a 20 µm thin element put between two glass slides [44]. The reflection of the laser on the second blade leads to simultaneously backscattering mode acquisitions (f_{180}) [44], and then enable to obtain the phononic frequencies f_{90A} and f_{180} in the same spectrum.

In this configuration, equation (8) can be simplified as:

$$V_{90A} = f_{90A}\frac{\lambda_0}{\sqrt{2}} \tag{10}$$

$$V_{180} = f_{180}\frac{\lambda_0}{2^*n} \tag{11}$$

$$n = \frac{f_{180}}{\sqrt{2}^* f_{90A}} \tag{12}$$

From which we can deduce in particular the optical index of the material noted n [44], besides the elastic constant. The reproducibility of our tests was done by checking different samples.

The longitudinal phonon mode which gives rise to the elastic constant c_{11} was observed, defined by the first elasticity tensor constant in the Hooke's law. This elastic constant is calculated with equation (9) from:

$$c_{11} = \rho^* v_{90A}^2 \tag{13}$$

3.8. Scanning electron microscopy

Scanning electron microscopy (SEM), like in our previous work, is used to analyse the fracture surface of the mechanical analysis samples. The SEM micrographies enlighten the differences between the mechanical behaviours, and the switch from a brittle to a ductile material. *Post mortem* micrographies were recorded with an environmental Quanta FEG 650 electron microscope from the FEI Company. The parameters selected were a pressure of 100 Pa of water vapour and a 4 kV acceleration voltage.

4. Results and discussion

4.1. Study of the crosslinking reaction

The gel content evolution, as a function of the NH_2:MAH molar ratio, is shown in Fig. 3. The gel content shows an increase with NH_2:MAH ratio from the unmodified material to the 1:1 M ratio material. The CA 100 unmodified shows 0% of gel content. This null value is logical due to the low molecular weight, consequence of the MAH grafting reaction and was already seen before [7–17,20]. The increase of the gel content observed is then attributed to the crosslinking reaction of the polymer chains. The crosslinking reaction, with the use of polyether triamine, induces a three dimensional molecular network. The gel content stabilizes for the 1:1 and the 1.5:1 M ratio. This evolution was expected, and is similar to the material obtained using polyether diamine [20]. The difference with polyether diamine is, in this situation of amino groups in excess (1.5:1), part of the polyether triamine molecule reacts with two MAH groups and maintained the 3D network.

This effect of amine excess was observed in previous work with high NH_2:MAH molar ratios [7–17], but also in the case of polyether diamine [20].

The FTIR analyses were performed to study the chemical evolution of the materials. The results between 1900 and 1500 cm^{-1} are presented in Fig. 4. For the unmodified CA 100 spectra, three vibrational bands are observed, at 1860, 1780 and 1715 cm^{-1}. The first two bands are assigned to the symmetric and asymmetric $\nu_{C=O}$ vibrations of the maleic anhydride group, and the third one to the $\nu_{C=O}$ vibrations, associated with carboxylic groups. The carboxylic acids must be formed by hydrolysis of the maleic anhydride groups under wet storage

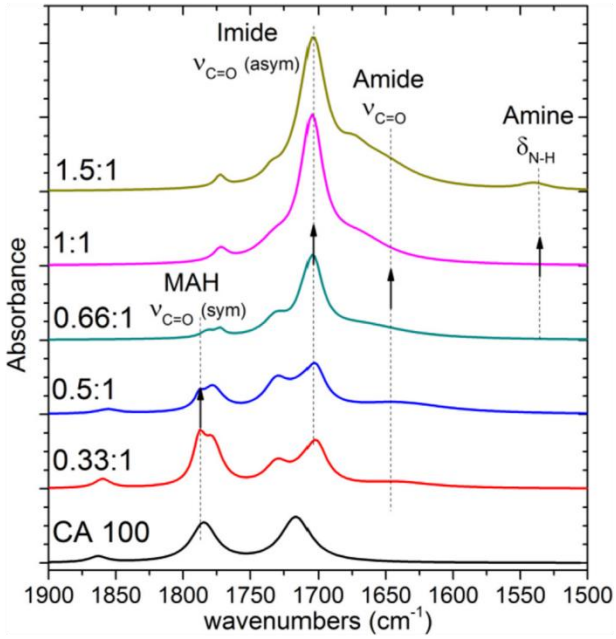


Fig. 4. Evolution of the FTIR spectra as a function of the MAH: NH_2 molar ratio.

conditions. Those three bands intensities decrease with the NH_2:MAH molar ratios, and, as expected, disappear at the 1:1 ratio.

Four other bands that appeared for the 0.33:1 material and reach a maximum at the 1:1 prove the presence of imide and amide groups. First, two bands at respectively 1770 and 1700 cm^{-1} can be assigned to the symmetric and asymmetric $\nu_{C=O}$ vibrations of the imide group, and two others at 1735 and 1650 cm^{-1} can be assigned to associated carboxylic acid/amide bonds. Those bands confirmed the reaction between the MAH groups and the amino groups of the T3000. The presence of amide/carboxylic acid bonds at 1735 and 1650 cm^{-1} indicated an incomplete imidization, as seen in previous report [20]. Those four bands stay at the same level of intensity for the 1.5:1 ratio, the excess of amino group did not stop the reaction, but a new band at 1550 cm^{-1} is observed. This band is assigned to primary amino groups that did not react. Those bands evolution is consistent with the chemical reaction that takes place during the extrusion process [1,2,19–22].

This evolution, with a complete use of amino groups for the materials between 0.33:1 and 1:1, and the disappearance of MAH groups for the 1:1 M ratio confirmed the complete extent of the reaction for this specific ratio. The amino bands found for the 1.5:1 material, which characterized the excess of crosslinking agent, is also in agreement with this. As seen as gel content evolution shows in Fig. 3.

The gel content determination and the FTIR results confirmed a chemical and structural modification of the CA 100 by the T3000, close to the evolution observed before [20]. The reaction, proved by the FTIR results, create a three-dimensional molecular network. These structures evolution should influence the macromolecules mobility and/or the semi-crystalline microstructure of the materials, and may finally modify their mechanical behaviours.

4.2. Microstructural evolution

The impact of a crosslinking reaction on the semi-crystalline structure because of the three-dimensional network can change a lot depending on the reaction. In the case of the MAH/NH_2 grafting reaction used is this work that takes place in melt state, previous studies showed a diminution of the lamellar thickness with the NH_2:MAH ratio for the iPP-*g*-MAH at 1 wt% of MAH content [20]. To investigate these effects for these new materials crosslinked *via* the T3000 one-dimensional WAXS and DSC experiments were performed.

Fig. 5 a) shows the 1D WAXS results. Those diffractograms highlight the presence of the monoclinic *α* crystalline phase of the iPP in majority [53,54] but also a small amount of the β crystalline phase [55]. The β phase was neglected since it represents less than 1% of the crystalline structure. No significant shift of the diffraction peak positions and no modification of the crystallinity ratio was induced with the increase of the NH_2:MAH molar ratio.

The DSC thermograms of the different materials are presented on Fig. 5 b). For all samples, large endotherms around 160 °C could be assigned to the melting of α crystalline phase of iPP. The maximum peaks associated with the main melting temperature T_m and the crystallinity ratios are given for the first and second endotherms in Table 1. The crystallinity ratios between the first and the second heating ramp remain close for all the materials with a maximum gap of 2%; this value is inferior to the experimental error. The same observation can be done between the different materials with the maximum gap of 3%. The values of the crystallinity ratios determined from WAXS analyses and deduced from the endotherm areas of the DSC first heating ramp are significantly different but put in evidence the same tendency towards the chemical reaction advancement. The two experimental techniques give results that cannot be compared in absolute values for a specific material, but it is relevant to compare their trends. In the two cases only small variations of crystallinity ratio appeared with the rise of the NH_2:MAH molar ratio. The crosslinking reaction does not induce significant modification of the crystallinity ratio as compared to the unmodified CA 100.

This evolution is quite similar to the one observed with the same

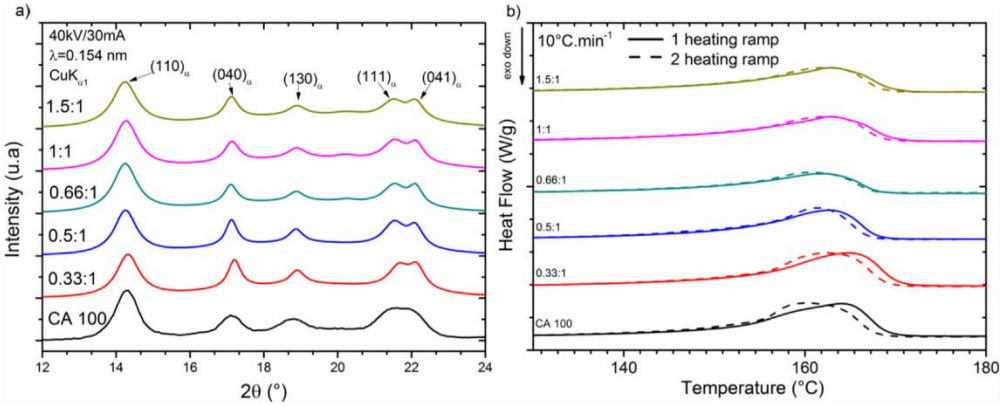


Fig. 5. a) 1D WAXS diffractograms and b) DSC thermograms evolution as a function of the NH_2:MAH molar ratio.

Table 1
Evolution of the crystallinity ratio and melting temperatures as function of the NH_2:MAH molar ratio.

Materials	unmodified	0.33:1	0.5:1	0.66:1	1:1	1.5:1
X_c (± 3%) (1st heating)	45	46	47	47	44	44
T_m (± 1 °C) (1st heating)	165/160	165/161	163	162	161	162
X_c (± 3%) (2nd heating)	47	45	47	46	44	44
T_m (± 1 °C) (2nd heating)	161	164/163	161	160	161	161
X_c (± 3%) (1D WAXS)	62	59	60	62	61	61

iPP-g-MAH modified with polyether diamine [20]. Only a slight decrease of the main melting temperature can be observed between the two heating ramps. There is certainly an influence of the injection on the microstructure. This difference is maximal for the unmodified material and the 0.33:1 material and decreases for higher NH_2:MAH molar ratio. A double shoulder shaped endotherms is observed for materials under the 0.5:1 M ratio. For the unmodified CA 100 material, the main crystalline population appears to be the one at the highest melting temperature for the first endotherms, but switch to the lowest one for the second. For the 0.33:1 material, the main crystalline population remains the same between the two endotherms. Also, a slight rise of the melting temperature is observed between the unmodified CA 100 and the 0.33:1 material, from 163 to 165 °C for the first heating ramp, and from 161 to 164 °C for the second heating ramp. The evolution of the two crystalline population rise was unexpected compared to previous results, and indicates a small nucleation effect at low level of crosslinking. This effect seems to counteract at higher molar ratio. The first heating endotherms show a decrease of the main melting temperature from 165 to 163 °C from the 0.33:1 to the 0.5:1 M ratio, and finally decreases to 161 °C for the equimolar ratio. For the 1.5:1 NH_2:MAH molar ratio, this effect disappears, probably due to the presence of unreacted T3000 molecules, that tend to facilitate the chain mobility.

The diminution of the melting temperatures implies, with the Gibbs-Thomson relation (Equation (2)), a fall of the crystalline lamellae thicknesses, from 13 nm for the 0.33:1 material to 11 nm for the 1:1 material. It is assumed that the crosslinked part of the material is located in the amorphous phase and does not alter the crystalline phase characteristics such as monoclinic cell parameters, crystalline density and crystalites surface energy. The crosslinked network created by the reaction shows an impact on the crystallisation of the material which is small compared to other crosslinking methods [21,22,56–58]. To properly highlight the impact of the reaction and the molar ratio on the melting temperature ranges for the modified samples SN/SSA studies were performed. To start the SSA protocol, an SN protocol was performed on the material with the higher melting temperature (0.33:1). The Ts temperature ware determined at 170 °C for the 0.33:1 M ratio.

Fig. 6 shows the final heating ramp of the SSA protocol for the materials from the unmodified CA 100 to the 1.5:1 material (Fig. 6 a)), and the repartition of the crystallinity between the different crystallite size population (Fig. 6 b)). Six different crystalline lamellae populations appear for each material. No change appeared for the first thickest crystallites (Lc = 19.5 nm) between the unmodified CA 100 and the 0.33:1 material, whereas the second thickest ones (Lc = 15.5 nm) present a rise from 22 to 26% of the crystallinity ratio. This rise explains the evolution of the melting temperature between the two materials, and the evolution of the double shoulder shaped endotherms. The reaction, at low levels of crosslinking, impacts positively the crystallisation of the medium chain elements of the polypropylene and implied the rise of the melting temperature observed by DSC analysis. For the highest molar ratios from the 0.5:1 material, a fall of the thickest crystalline population associated with the longest chain elements is observed, from 62% for the unmodified CA 100 and the 0.33:1 material to 55% for the 0.5:1 material and 41% for the 1:1 M ratio. This decrease is in favour of the second thickest population associated to the medium chain elements, which represents 41% of the 1:1 material crystallinity. The crosslinking reaction, with the creation of chemical network, affects the crystallisation of the longest chain elements. This evolution explains the decrease of the melting temperature observed by DSC. The microstructure evolution observed with the increase of the NH_2/MAH molar ratio is similar to the previous results obtained with similar method [20], or in case of other crosslinked polymers in the literature, but at a smaller scale [21,22,56–58]. The small rise of melting temperature for the 0.33:1 material, in correlation with the SSA protocol results, indicates a small nucleation effect of T3000 that was not previously observed [20]. This effect looks counterbalanced at higher molar ratio by the three-dimensional network formation, with a slight decrease of the melting temperatures ranges, as pointed out by SSA results.

4.3. Mechanical and optical properties evolution

To analyse the evolution of the mechanical behaviour of the different materials with the crosslinked reaction, Brillouin spectroscopy and VidéoTraction™ tests in uniaxial tension deformation path were performed. Fig. 7 presents a typical Brillouin response in case of CA 100 1:1.

As expected, the two frequencies f_{90A} and f_{180} of the acoustic phonon were obtained. Fig. 8 present the evolution of the elastic modulus (c_{11}) and refractive index (n) for the different materials, considering a constant material density to within 0.905. The elastic modulus shows a rise from the unmodified materials to the 1:1 M ratio, with 26% augmentation from 9.9 to 12.5 GPa, and finally falls to 11.5 GPa for the 1.5:1 M ratio. The evolution is consistent with previous results,

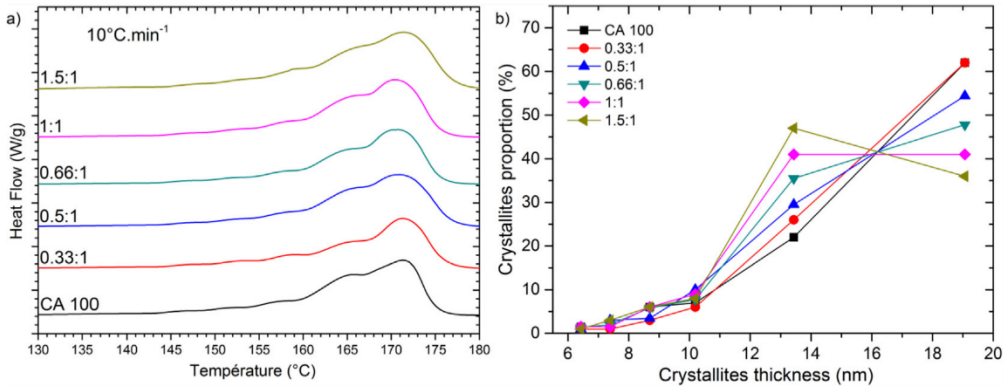


Fig. 6. a) SSA last thermograms for the different materials as a function of the NH_2:MAH molar ratio, and b) distribution of the different lamellae populations between the different thickness according to their melting temperature.

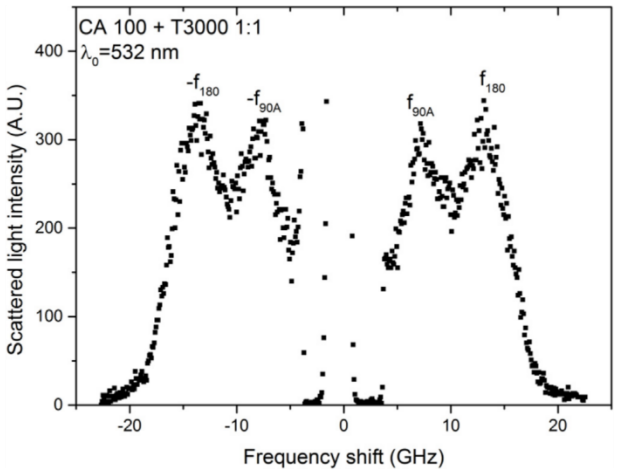


Fig. 7. Typical Brillouin response of the 1:1 NH_2:MAH molar ratio crosslinked polypropylene.

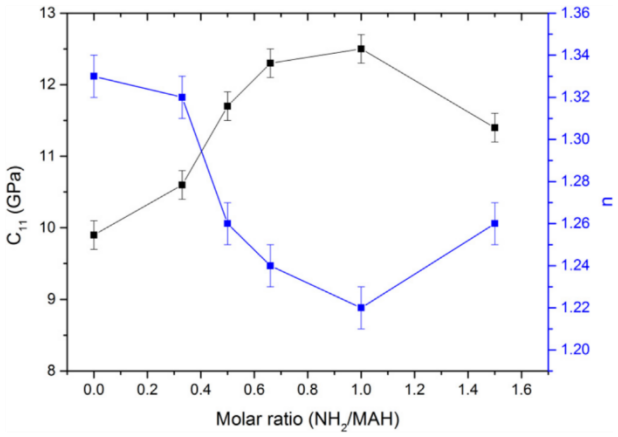


Fig. 8. C_{11} elastic constant and refractive index n evolution as a function of the NH_2:MAH molar ratio.

and was expected in particular from the plasticizing effect of the polyether triamine for molar ratio higher than the 1:1.

This evolution can be easily explained by the creation of the crosslinked network inside the materials by the T3000. As seen by FTIR analysis and gel content, this network depends on the molar ratio, and shows no important evolution above the 1:1 M ratio. This network does not present an important impact on the crystalline phase, as discussed earlier in the microstructure part, and remains located inside the amorphous phase. This network implied a stiffening of the amorphous phase and the rise of elastic properties. For the 1.5:1 M ratio, the unreacted amine groups from the T3000 act like a plasticizer agent.

Furthermore, one expects a close correlation between mechanical and optical properties and in the particular case of these materials, there is a symmetrical look of both curves (it is clear from eq. (12) that the frequency f_{90A}, which shows the greatest variation, controls the evolution of the optical index): the higher the elastic constant, the lower the optical index. Interesting is to notice that this effect is not universal and for instance in Phosphate glasses, among others, the higher the Young's modulus the higher the refractive index [59].

To highlight the impact of the reaction on the true mechanical behaviour of the materials, VidéoTraction™ tests in uniaxial tension deformation path were performed on the different material at a constant true strain rate of 5.10^{-3} s^{-1}. Fig. 9 shows the true mechanical behaviours of the different materials, with the evolution of the true stress and the volume strain as a function of the true strain. As seen before, the iPP-*g*-MAH unmodified (CA 100) shows a brittle mechanical behaviour [20]. The 0.33:1 material, the one with the lowest crosslinking level, also presents a brittle behaviour. In this situation, the three-dimensional network seems not enough to affect positively the mechanical properties of the material. The first main change appears for the 0.5:1 material, with a true strain at break that rises from $\varepsilon_{b\ CA100} = 0.04$ to $\varepsilon_{b\ 0.5:1} = 0.12$. With the use of a polyether triamine, a switch from brittle to ductile mechanical behaviour starts from the 0.5:1 M ratio. This evolution appears clearly for the 0.66:1 material, with a strain at break of $\varepsilon_{b\ 0.66:1} = 0.45$, but no modification of the level of true stress at break ($\sigma_{b\ CA100} = 26$ MPa and $\sigma_{b\ 0.66:1} = 27$ MPa). The rise of true strain at break continues for the equimolar material, with also a modification of the true stress at break twice higher than the unmodified material ($\varepsilon_{b\ 1:1} = 1.22$ and $\sigma_{b\ 1:1} = 49$ MPa). This evolution is easily explained by the three dimensional network highlighted by the rise of the gel content. The 1.5:1 material that presents an excess of amino group shown by the FTIR, presents also a ductile behaviour with a diminution of the true stress level at the beginning of the plastic deformation compared with the 1:1 material. It also presents a more important amplitude of its stress hardening ($\varepsilon_{b\ 1.5:1} = 1.3$ and $\sigma_{b\ 1.5:1} = 63$ MPa) that could be explained by a higher level of molecular chain orientation towards the stretching direction. This final evolution between the 1:1 and 1.5:1 material was unexpected, due to previous results obtained with polyether diamine [20]. In the previous work the excess of amino group presents a plasticizing effect with a diminution of true stress level. This evolution of mechanical properties is in perfect correlation with the previous result like the gel content determination and Brillouin spectroscopy. It is important to note that due to the brittle mechanical behaviour of the unmodified material (CA100), and the low ductility profile of the materials with the lowest molar ratios, the calculation of the Young moduli, by the slope of the elastic part of the VidéoTraction™ system curves, is difficult and exhibits a high level of uncertainty. Moreover, due to the slight differences observed at low frequencies, Dynamical Mechanical Thermal Analysis are so much relevant. These two reasons justify the use of Brillouin spectroscopy.

The change of volume strain with the molar ratio indicates that a complete reaction (1:1 M ratio) induces a fall of volume strain at the same level of true strain. The excess of amino groups also decreases it, with a volume strain at break twice lower than the 1:1 material ($\varepsilon_{vb\ 1:1} = 0.35$ and $\varepsilon_{vb\ 1.5:1} = 0.18$). This fall is in good agreement with the highest level of molecular chain orientation supposed from the true mechanical behaviour and the most important amplitude of its stress hardening observed for the 1.5:1. For this material, the FTIR analysis confirmed the complete extent of the reaction, with the total disappearance of the MAH bands and the presence of unreacted amino groups. However, the close values of gel content between the 1:1 and 1.5:1 materials indicate the same level of crosslinking. In this configuration each polyether triamine, statistically reacts with two different MAH groups and has one free branch with an unreacted amino group. Here, due to the important size of each free branches (1000 g mol^{-1}) the three dimensional network is denser compared with the 1:1 material that induces the difference of the true mechanical behaviours.

SEM micrographies of the fractured surface of the different stretched materials are given in Fig. 10. In Fig. 10 a), the unmodified CA 100 micrography indicates a brittle behaviour with no plastic deformation. Fig. 11 b) presents the heterogeneous surface of the 0.5:1 material. It put in evidence the creation of a fibrillar microstructure distributed amongst some brittle zones that confirms the transition of mechanical behaviour around this molar ratio. This evolution is completed for the 1:1 M ratio as seen in Fig. 10 c), with a complete fibrillar microstructure that is conform to the complete switch of mechanical behaviour observed by the tensile test results. Finally, the structure is maintained for the 1.5:1 material, the excess of crosslinking agent does not modify this observation.

To take in consideration the difference of volume strain level

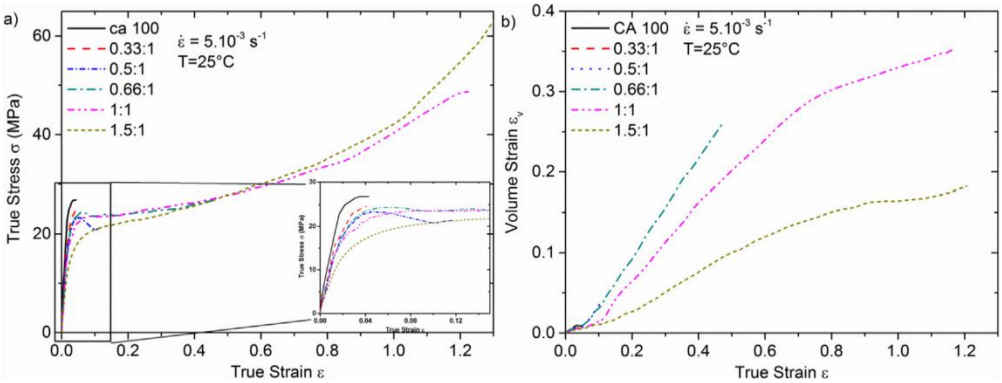


Fig. 9. Evolution of the a) true mechanical behaviour and b) volume strain in uniaxial tension for the different crosslinked materials.

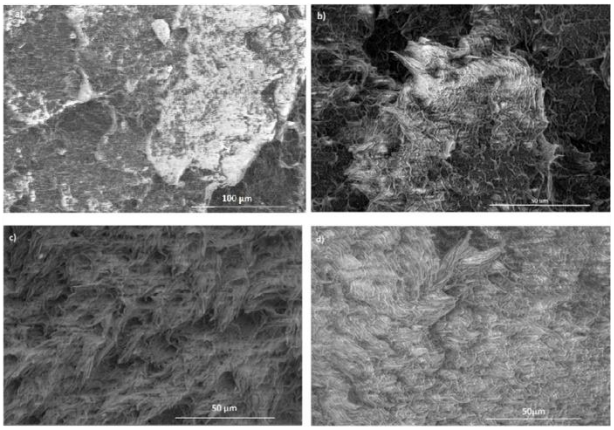


Fig. 10. Evolution of the fracture surfaces of a) unmodified CA 100, b) 0.5:1, c) 1:1, and d) 1.5:1 materials by SEM micrographies.

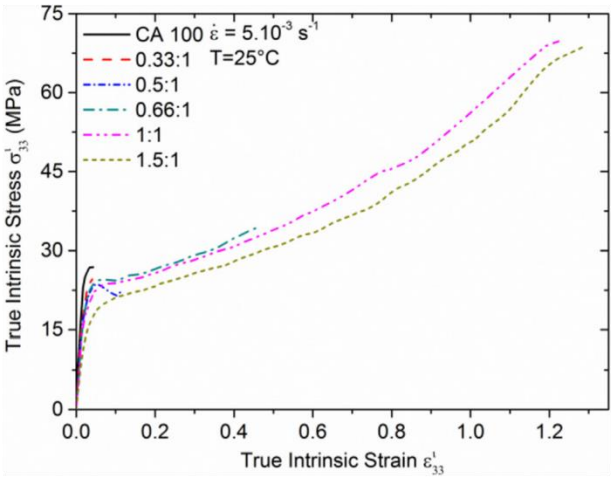


Fig. 11. True intrinsic mechanical behaviours of the different materials as function of the NH_2:MAH molar ratio.

between the materials and to compare the real mechanical behaviour of all the materials at high values of true strain, the intrinsic true mechanical behaviors were determined as developed in a previous paper [18]. The shape of cavities was estimated to be tube-like shaped. This way, the intrinsic true strain in the axial direction and the intrinsic true stress are given by:

$$\varepsilon^i_{33} = \varepsilon_{33} \tag{14}$$

$$\sigma^i_{33} = \frac{F}{S^i} = \sigma_{33}\frac{S}{S^i} = \sigma_{33}e^{\varepsilon_v} \tag{15}$$

As a result, Fig. 11 presents the intrinsic true mechanical behaviours of the different materials. Thanks to this correction of the volume strain the mechanical resistance increases as a function of the amine/MAH molar ratio, with a maximum for the 1:1 material. It is interesting to look at the evolution between the 1:1 and 1.5:1 material. Both material present close intrinsic true mechanical behaviours, but at equal true strain the 1:1 material presents the higher level of true stress. The plasticizing effect of the unreacted amino groups is here again put in evidence.

Finally, to compare the effects of two crosslinking agents that differs in terms of geometry, the polyether diamine and the polyether triamine, the intrinsic true mechanical behaviours and the volume strain evolutions for both agents at the 1:1 and 1:5 M ratios are given in Fig. 12. The two crosslinking agents impact the mechanical behaviour with the switch from brittle to ductile, but not with the same final properties. Indeed, the materials modified with the THF 100 (linear polyether diamine [20]) show higher intrinsic true stress level and higher volume strain level, but the T3000 materials present higher intrinsic true strain at break, and a lower impact of the excess of amino groups on the intrinsic properties. In addition, the T3000 materials show a high impact of the excess of amine on volume strain level. In conclusion, with the same reaction but with different molecular structure, different mechanical properties are reached.

5. Conclusion

The *in situ* crosslinking reaction performed by twin-screw extrusion on the iPP-*g*-MAH by the Jeffamine™ polyether triamine T3000 was confirmed by the infrared spectroscopy and gel content determination, and the 3D network appears more complex compared with the one obtained by using linear diamine [20]. A slight nucleating effect is observed for the low molar ratio (0.33:1) but is counterbalanced for higher molar ratios with a small decrease of the crystalline lamellae thickness. This modification is shown by the fall of the main melting temperature and the crystallisation of smallest iPP macromolecular elements. The crosslinked network is maximal for the equimolar ratio. It induces an increase of stiffness of the matrix, as seen with the Brillouin spectroscopy results and more importantly, a switch of mechanical behaviour from brittle to ductile. This switch starts to appear with the 0.33:1 M ratio and the best mechanical properties are obtained for the 1:1. The 1.5:1 material shows that the excess of triamine induces a slight decrease of the elastic modulus and the volume strain, but presents finally a very close true mechanical behaviour in comparison to the one obtained for the 1:1 material.

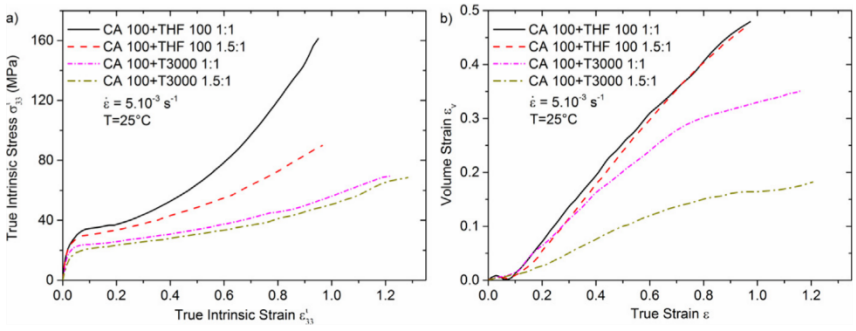


Fig. 12. Comparison of the a) true intrinsic mechanical behaviour and b) volume strain evolution for the crosslinked materials with the two polyether amines in the cases of 1:1 and 1.5:1 M ratios.

Compared with the same initial material crosslinked with polyether diamine [20], the polyether triamine materials present a highest true strain level at break, and lower level of volume strain and true intrinsic stress, as revealed by VidéoTraction™. An interesting result is that the impact of the polyether triamine excess, on the 1.5:1 M ratio material, is less important compared with the polyether diamine at the same molar ratio. Statistically, in this situation, two of the three amine groups of each T3000 molecules react with different MAH groups from the CA 100 and maintained the 3D network, with remaining free NH_2 groups. The other interesting material is the 0.66:1 M ratio, which exhibits an important rise of the mechanical properties, with remaining MAH groups for further reaction.

Such materials show interesting level of ductility and volume strain (essential to ensure good shock absorption properties) and remaining MAH or NH_2 groups grafted to the matrix. As described before, different techniques are used to obtain functionalized polyolefin with free MAH or amine groups, but such materials present low mechanical properties compared to those new materials.

Acknowledgements

The authors thank Huntsman, Eastman and Arkema for providing chemicals and polymers and Provisys Engineering Company for facilities with the VidéoTraction™ system. AL and MP thank the French Ministry for the PhD grant and the LabEX DAMAS for the financial support.

References

[1] Q.W. Lu, C.W. Macosko, J. Horrion, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 43 (2005) 4217–4232.
[2] A. Colbeaux, F. Fenouillot, J.F. Gerard, M. Taha, H. Wautier, Polym. Int. 54 (2005) 692–697.
[3] F.P. Tseng, J.J. Lin, Polymer. 42 (2001) 713–725.
[4] M. Hsiao, S. Liao, Y. Lin, C. Wang, N. Pu, H. Tsai, C.M. Ma, Nanoscale 3 (2011) 1516–1522.
[5] X. Li, P. Bandyopadhyay, T.T. Nguyen, O. Park, J.H. Lee, J. Membr. Sci. 47 (2018) 80–92.
[6] R.A. Shanks, F.T. Cerezo, Composites Part A 43 (2012) 1092–1100.
[7] Y. Minoura, M. Ueda, S. Mizunuma, M. Oba, J. Appl. Polym. Sci. 13 (1969) 1625–1640.
[8] R.M. Ho, A.C. Su, C.H. Wu, S.I. Chen, Polymer 34 (1993) 3264–3269.
[9] R. Zhang, Y. Zhu, J. Zhang, W. Jiang, J. Yin, J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem. 43 (2005) 5529–5534.
[10] S.H.P. Bettini, J.A.M. Agnelli, J. Appl. Polym. Sci. 85 (2002) 2706–2717.
[11] K. Cao, Z. Shen, Z. Yao, B. Qu, X. Pang, Z. Lu, et al., Chem. Eng. Sci. 65 (2010) 1621–1626.
[12] R. Rengarajan, V.R. Parameswaran, M. Vicic, S. Lee, P.L. Rinaldi, Polymer 31 (1990) 1703–1706.
[13] V. Khunova, Z. Zamorsky, Polym. Plast. Technol. Eng. 32 (1993) 289–296.
[14] J.M. Garcia-Martinez, O. Laguna, E.P. Collar, J. Appl. Polym. Sci. 68 (1998) 483–495.
[15] F. Ide, A. Hasegawa, J. Appl. Polym. Sci. 18 (1974) 963–974.
[16] M.F. Diop, J.M. Torkelson, Polymer 54 (2013) 4143–4154.
[17] D. Shi, J. Yang, Z. Yao, Y. Wang, H. Huang, W. Jing, et al., Polymer 42 (2001) 5549–5557.
[18] M. Ponçot, F. Addiego, A. Dahoun, Int. J. Plast. 40 (2013) 126–139.
[19] L. Cui, D.R. Paul, Polymer 48 (2007) 1632–1640.
[20] A. Létoffé, S.M. García-Rodríguez, S. Hoppe, N. Canilho, O. Godard, A. Pasc, I. Royaud, M. Ponçot, Polymer 164 (2019) 67–78.
[21] A.R. Padwa, Y. Sasaki, K.A. Wolske, C.W. Macosko, J. Polym. Sci. 1 Polym. Chem. 33 (1995) 2165–2174.
[22] K.Y. Kim, S.C. Kim, Macromol. Symp. 214 (2004) 289–297.
[23] Jeffamines® Polyetheramines, Technical Specifications Sheet by Hunstman.
[24] Orevac® CA100, Technical Specifications Sheet by Arkema.
[25] P.H. Hermans, A. Weidinger, J. Appl. Phys. 19 (1948) 491–506.
[26] Z. Bartczak, A. Galeski, A.S. Argon, R.E. Cohen, Polymer 37 (1996) 2113–2123.
[27] M. Kakudo, N. Kasai, X-ray Diffraction by Polymers, Kodansha Ltd, Tokyo, Japan, 1972.
[28] B. Wunderlich, Macromolecular physics Crystal Melting vol. 3, Academic Press, New York, 1980.
[29] D.C. Bassett, R.H. Olley, Polymer 25 (1984) 935–943.
[30] A.J. Müller, Z.H. Hernandez, M.L. Arnal, J.J. Sanchez, Polym. Bull. 39 (1997) 465–472.
[31] M.L. Arnal, V. Balsamo, G. Ronca, A. Sanchez, A.J. Müller, E. Canizales, et al., J. Therm. Anal. Calorim. 59 (2000) 451–470.
[32] A.J. Müller, R.M. Michell, R.A. Pérez, A.T. Lorenzo, Eur. Polym. J. 65 (2015) 132–154.
[33] S. Ogier, C. Vidal, D. Chapron, P. Bourson, I. Royaud, M. Ponçot, et al., J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 55 (2017) 866–876.
[34] C. G'Sell, J.M. Hiver, A. Dahoun, A. Souahi, J. Mater. Sci. 27 (1992) 5031–5039.
[35] F. Addiego, A. Dahoun, C. G'Sell, J.M. Hiver, Polymer 47 (2006) 4387–4399.
[36] C. G'Sell, J.M. Hiver, A. Dahoun, Int. J. Solids Struct. 39 (2002) 3857–3872.
[37] M. Ponçot, INPL-ENSMN, Nancy, France, PhD Thesis (2009).
[38] C.B. Bucknall, D. Clayton, W. Keast, J. Mater. Sci. 8 (1973) 514–524.
[39] S.I. Naqui, I.M. Robinson, J. Mater. Sci. 28 (1993) 1421–1429.
[40] B. Pukánszky, M. Vanes, F.H.J. Maurr, G. Vörös, J. Mater. Sci. 29 (1994) 2350–2358.
[41] N. Billon, Mec. Ind. 4 (2003) 357–364.
[42] J. Ye, Lorraine University – LEMTA, Nancy, France, PhD Thesis (2015).
[43] J.K. Krüger, Brillouin spectroscopy and its application to polymers, in: B. HEINZ (Ed.), Optical Techniques to Characterize Polymer Systems, Elsevier, Amsterdam, 1989.
[44] D. Rouxel, C. Thevenot, V.S. Nguyen, B. Vincent, Brillouin Spectroscopy of Polymer Nanocomposites, Spectroscopy of Polymer Nanocomposites, Elsevier, 9780323401838, 2016, pp. 362–392.
[45] B. Vincent, J.K. Krüger, O. Elmazria, L. Bouvot, R. Sanctuary, D. Rouxel, P. Alnot, J. Phys. D Appl. Phys. 38 (2005) 2026–2030.
[46] R. Bactavatchalou, P. Alnot, J. Bailer, M. Kolle, U. Müller, M. Philipp, W. Possart, D. Rouxel, R. Sanctuary, A. Tschöpe, C. Vergnat, B. Wetzel, J. K. Krüger 40 (2006) 111–117.
[47] J.K. Krüger, U. Müller, R. Bactavatchalou, D. Liebschner, M. Sander, W. Possart, C. Wehlack, J. Baller, D. Rouxel, W. POSSART (Ed.), Mechanical Interphases in Epoxies as Seen by Nondestructive High-Performance Brillouin Microscopy, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005Adhesion.
[48] V.S. Nguyen, D. Rouxel, M. Meier, B. Vincent, A. Dahoun, S. Thomas, F.D. Dos Santos, Polym. Eng. Sci. 54 (2014) 1280–1288.
[49] D. Rouxel, J. Eschbach, B. Vincent, Int. J. Surf. Sci. Eng. 4 (2010) 322–336.
[50] G. Maurice, D. Rouxel, B. Vincent, R. Hadji, J.F. Schmitt, B. Taghite, R. Rahouadj, Polym. Eng. Sci. 53 (2013) 1502–1511.
[51] R. Hadji, V.S. Nguyen, B. Vincent, D. Rouxel, F. Bauer, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control 59 (2012) 163–167.
[52] B. Vigolo, B. Vincent, J. Eschbach, P. Bourson, J.F. Mareche, E. Mcrae, A. Muller, A. Soldatov, J.M. Hiver, A. Dahoun, D. Rouxel, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 17648–17654.
[53] S. Rouabah, B. Vincent, A. Chaabi, D. Rouxel, S. Girard, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 77 (3) (2017) 30701.
[54] G. Turner-Jones, P. Corradini, Il Nuovo Cimento 15 (1960) 40–51.
[55] A. Turner-Jones, A.J. Cobbold, J. Polym. Sci. art C: Polym. Lett. 6 (1968) 539–546.
[56] S. Bouhelal, M.E. Cagiao, D. Benachour, F.J. Baltá Calleja, J. Appl. Polym. Sci. 103 (2007) 2968–2976.
[57] S. Bouhelal, M.E. Cagiao, S. Khellaf, H. Tabet, B. Djellouli, D. Benachour, et al., J. Appl. Polym. Sci. 115 (2010) 2654–2662.
[58] Z. Song, W.E. Baker, J. Polym. Sci. 1 Polym. Chem. 30 (1992) 1589–1600.
[59] F. Muñoz, A. Saitohb, R.J. Jiménez-Riobóo, R. Balda, J. of Non-Crystal. Sol. 473 (2017) 125–131.

2.3.2 Analyse DMA des matrices CA 100 T3000

Les résultats de l'analyse DMA des matériaux CA 100 + T3000 n'ayant pas été inclus dans l'article dédié, ils sont présentés dans cette partie. La figure II.16 représente l'évolution du module d'Young E et du facteur de perte Tan δ des différents matériaux de cette gamme en fonction de leurs ratios NH_2:MAH et de la température à 1Hz.

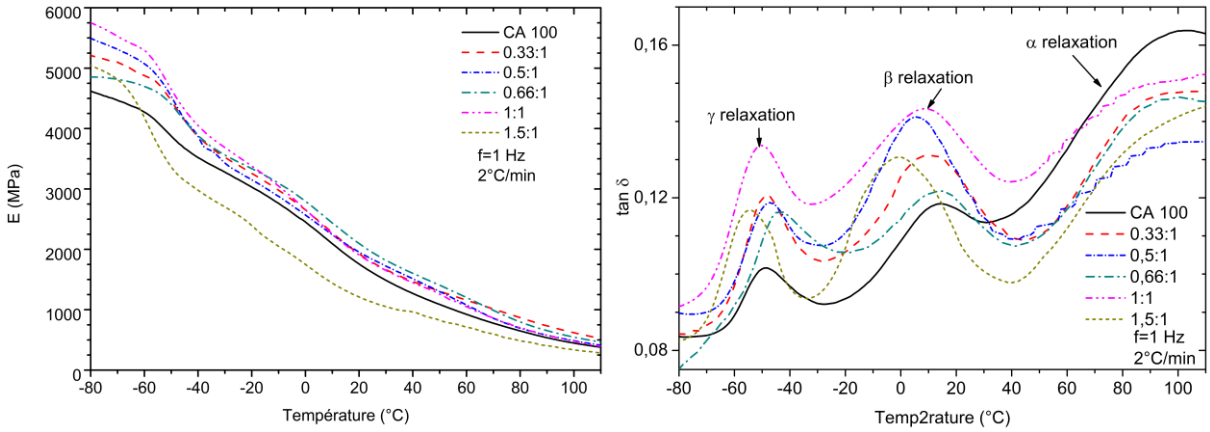


Figure II.16: Evolution du module de Young (gauche) et de Tan δ (droite) avec le ratio molaire NH_2:MAH pour les matériaux CA 100 + T3000.

Une évolution de E est observée entre la matrice vierge, le CA 100, et les différents matériaux réticulés pour des ratios NH_2:MAH entre 0,33:1 et 1:1. Une augmentation du module E avec le ratio molaire est observable aux basses températures, seul le matériau réticulé en ratio 0,66 :1 présente une incohérence de comportement. Cette augmentation a déjà été observée pour les gammes CA 100 + THF 100 et G 3015 + THF 100. L'augmentation n'est pas aussi marquée que celle observée pour la gamme CA 100 + THF 100, les matériaux CA 100 + T3000 présentent à ratio et temperature équivalente un module E inférieur.

Le changement le plus significatif s'observe par la chute importante du module pour le matériau réticulé en ratio 1,5:1. Ce ratio est le seul de cette gamme présentant un excès en agent réticulant. L'effet de l'agent réticulant pour les ratios supérieurs à l'équimolaire a déjà été observé pour le CA 100 + THF 100 en ratio 1,5 :1 et 2:1, ainsi que le G3015+THF 100 2:1, et se caractérise par une diminution de la réticulation et un rôle plastifiant des molécules de polyéther non réagies au sein de la matrice. Ce résultat, déjà observé par VidéoTraction™ et spectroscopie Brillouin pour cette gamme de matériaux, est ici confirmé.

2.3.3 Evolution de la longue période des matériaux CA 100 T 3000

La longue période des différents matériaux de la gamme CA 100 + T 3000 a été étudiée par SAXS (figure II.17).

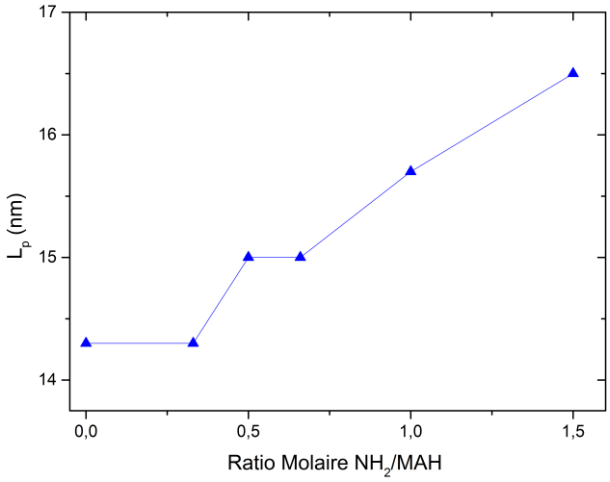


Figure II.17: Evolution de la longue période des matériaux CA 100 + T3000 en fonction du ratio NH_2:MAH.

Une augmentation de la longue période est observée, de 14,2 nm pour le CA 100 purs, à 15,75 nm pour la matrice CA 100 + T300 1:1. Cette évolution s'explique par la réticulation des matrices. Comme observé en partie 2.3.1, la réticulation implique une diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines. Cette diminution, couplé à l'augmentation de la longue période, implique une augmentation de l'épaisseur de la phase amorphe. Cette augmentation de longues périodes est légérement plus importante que celle observé pour la gamme CA 100 + THF 100, qui au ratio 1:1 présente une longue période de 15 nm. Cet effet plus important de la molécule de T3000 s'explique par la structure plus complexe de la molécule et par sa taille plus importante (trois fois plus importante que la THF 100). Le réseau 3D formé par la T 3000 va donc impacter de manière plus importante la phase amorphe des matériaux.

Le cas du matériau CA 100 + T3000 en ratio 1,5:1 est ici particulier. En effet les matériaux en excés d'agent réticulant des gammes CA 100 + THF 100 et G3015 + THF 100 présentent une diminution de leurs longues périodes. Cette évolution a été expliqué par l'effet plastifiant des polyéthers non réagis au sein de la matrice et de la diminution de la réticulation. Au contraire, la gamme CA 100 + T3000 présente une augmentation de la longue période entre les ratio 1:1 et 1,5:1. Comme abordé dans la partie 2.3.1, les molécules de triamine du matériau CA100 + T3000 1,5:1 font réagir deux de leurs trois groupements amines avec les groupements d'anhydrides maléiques de la matrice, le troisième groupement restant disponible. Dans cette situation, le nombre de liaisons entre les chaînes macromoléculaires du PP reste stable, ne diminuant pas de maniére importante la réticulation de la matrice. Les branches libres des molécules de T3000 augmentent certainement la densité de la phase amorphe, ce qui améne à cette dernière augmentation de la longue période.

Tout comme la CA 100 + THF 100, les différentes matrices de la gamme CA 100 + T 3000 présentent une intensité de diffusion constante selon l'angle azimutal, indiquant une absence d'orientation de la microstructure, sauf dans le cas de la matrice au ratio 1:1. Cette dernière montre une légère anisotropie de l'intensité de diffusion avec des maximums dans la direction d'injection indiquant une légère orientation initiale des chaînes macromoléculaires de la matrice dans le sens de l'injection, comme montré en figure II.18.



Figure II.18 : Cliché SAXS du CA 100 + T3000 au ratio molaire 1:1. La flèche indique le sens d'injection.

L'évolution de la longue période observée ici permet aussi d'expliquer l'évolution de l'indice optique noté par spectroscopie Brillouin (partie 2.3.1 Fig.8). Comme pour la gamme CA 100 + THF 100, la réaction de réticulation va modifier la phase amorphe des matrices, en augmentant la distance entre les chaînes macromoléculaires, et en diminuer la densité, ce qui implique la diminution de l'indice optique mesuré entre le CA 100 pur et le matériau réticulé en ratio 1:1. L'évolution finale pour le ratio 1,5:1 indique que la T 3000 en excès permet une nouvelle augmentation de la densité de la phase amorphe, les branches de T3000 restées libres occupant les espace disponible entre les chaînes de PP.

2.4 Choix des matrices pour l'élaboration des nanocomposites

Dans cette partie sont discutés et comparés les résultats obtenus sur l'élaboration et la caractérisation des différentes gammes de matériaux dans le but de sélectionner les matrices qui serviront de base à l'élaboration des nanocomposites. Dans un premier temps seront comparées les modifications chimiques et architecturales, puis l'impact sur les microstructures, et enfin l'influence sur les propriétés mécaniques et les lois de comportement vrai en traction uniaxiale.

2.4.1 **Comparaison de la réticulation des matériaux**

La figure II.19 récapitule les évolutions des taux de gel des trois gammes de matériaux (CA 100 + THF 100, G3015 + THF 100 et CA 100 + T3000). Chaque gamme montre une augmentation de son taux de gel avec le ratio NH_2:MAH jusqu'à atteindre un maximum pour le ratio 1:1. Pour un même ratio molaire à partir de 1:2, les matériaux basés sur le G 3015 réticulé par la molécule de THF 100 présente un taux de gel trois fois supérieurs au matériau CA 100 réticulé par la THF 100 au même ratio. Comme discuté dans les parties précédentes, cette évolution s'explique par les taux initiaux en MAH, de 3 %m pour le G 3015 et de 1%m pour le CA 100.

Les matériaux CA 100 + T 3000 montrent un taux de gel deux fois supérieur aux matériaux CA 100 + THF 100. Comme cela a pu être confirmé par l'analyse des fractions solubles et insolubles des différents matériaux, une partie des chaînes réticulées se retrouve dans la fraction soluble des matériaux, car non reliée au réseau 3D percolé au sein de la matrice. L'emploi d'une molécule comme la T 3000, avec 3 groupes amines, diminue la probabilité de cette configuration. L'utilisation d'une molécule à la structure complexe comme la polyéther-triamine implique la formation d'un réseaux 3D plus complexe qu'avec une molécule linéaire, comme la THF 100.

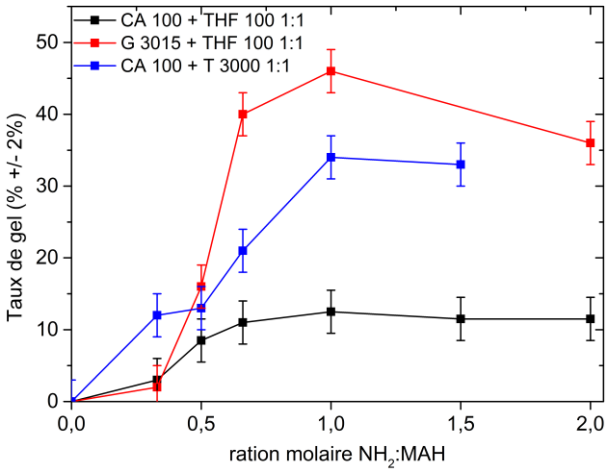


Figure II.19: Comparaison des taux de gel des différentes gammes de matériaux réticulées.

Les résultats de spectroscopie FTIR des différents matériaux montrent une évolution similaire pour les trois gammes. Comme montré en figure II.20, les matériaux réticulés au ratio 1:1 possèdent les mêmes bandes vibrationnelles caractérisant la réaction de réticulation. Les matériaux CA 100 + THF 100 1:1 et le CA 100 + T 3000 1:1 présentent une intensité de leurs bandes vibrationnelles proches, alors que le matériau G 3015 + THF 100 1:1 montre une intensité en moyenne trois fois supérieure.

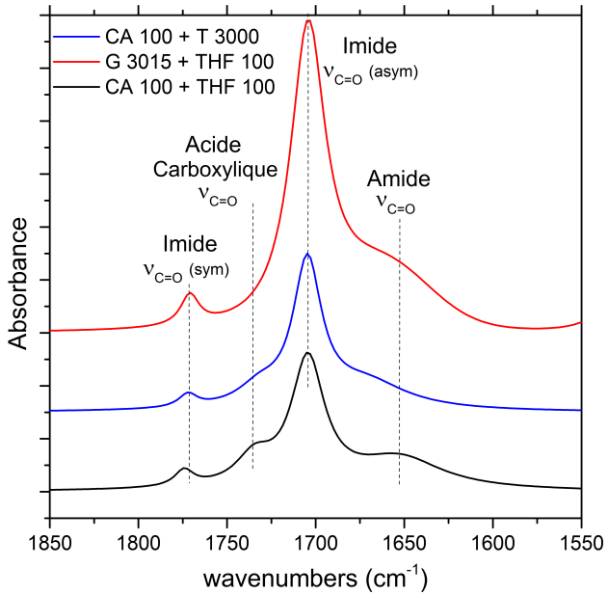


Figure II.20: Comparaison des spectres FTIR des différentes matrices réticulées en ratio 1:1.

De légères différences sont malgré tout constatées entre le CA 100 + THF 100 1:1 et le CA 100 + T 3000 1:1 sur l'intensité des bandes vibrationnelles. Les bandes vibrationnelles caractérisant la présence des groupements imides sont plus intenses pour le matériau réticulé par la T 3000, au détriment de l'intensité des bandes vibrationnelles des groupements amide et acide carboxylique couplés. Cette différence implique une meilleure cyclisation des groupements imides pour la matrice réticulée par les molécules de T 3000. Les groupements d'acide carboxylique présents au sein de la matrice pouvant de par leurs polarités aider à la compatibilité de la matrice avec la nano-charge de carbone, leur absence peut jouer dans la qualité de la dispersion du graphite.

2.4.2 Comparaison de l'évolution de la microstructure des différents matériaux

Un point important à comparer est l'impact de la réaction de réticulation sur la microstructure semi-cristalline des matériaux. Les mesures de cristallinité réalisées par WAXS sont présentées dans le tableau II.1, celui estimé en seconde chauffe des tests de DSC des différents matériaux sont récapitulés dans le tableau II.2.

Tableau II.1: Evolution du taux de cristallinité estimé par DRX pour les différents matériaux réticulés

Ratio molaire	0:1	0,33:1	0,5:1	0,66:1	1:1	1,5:1	2:1
CA 100 + THF 100	62	60	63	62	62	61	62
CA 100 + T 3000	62	59	60	62	61	61	--
G 3015 + THF 100	62	62	61	61	60	--	58

Tableau II.2: Evolution du taux de cristallinité estimé par DSC pour les différents matériaux réticulés en deuxième chauffe

Ratio molaire	0:1	0,33:1	0,5:1	0,66:1	1:1	1,5:1	2:1
CA 100 + THF 100	47	46	47	47	47	45	45
CA 100 + T 3000	47	45	47	46	44	44	--
G 3015 + THF 100	50	48	47	47	46	--	42

La réaction de réticulation n'implique pas de variation notable du taux de cristallinité pour les deux matériaux basés sur le CA 100. Au contraire, les matériaux basés sur le G 3015 montrent une légère diminution de leurs taux de cristallinité avec l'augmentation du ratio NH_2:MAH. Les résultats d'estimation de taux de gel et de FTIR ont montré que les matrices G3015 présentent une réticulation plus importante du fait du taux initial en MAH supérieur. Cette réticulation, en limitant la mobilité des chaînes de PP, a donc modifié la cristallisation de cette matrice. Ces résultats sont en accord avec la littérature sur la réticulation du polypropylène [13-17]. L'étude des températures de fusion des différents matériaux, grâce à l'équation de Gibbs-Thomson, permet de remonter à l'épaisseur majoritaire des lamelles cristallines des différents matériaux. Une diminution de cette épaisseur est observée pour l'ensemble des gammes de matériaux. Cette évolution reste cohérente avec les résultats de la littérature, et entre les différentes gammes. De manière générale, on peut constater que l'impact de la réticulation sur la microstructure est bien plus important pour les matériaux G 3015. L'augmentation plus importante de la viscosité de la gamme G 3015 implique aussi plusieurs problématiques lors de l'élaboration, mais surtout lors de la mise en forme des matrices, avec la formation d'une double structure orientée pour les matériaux les plus réticulés. Au contraire, les matrices CA 100, même dans les configurations les plus réticulées, ne présentent qu'une très faible orientation initiale.

La gamme CA 100 THF 100 est donc la moins impactée au niveau de sa microstructure, seule une légère diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines est observée, et un seul matériau de cette gamme, le ratio 1:1, présente une légère orientation de sa structure cristalline. La gamme CA 100 T3000 présente une évolution très proche, avec une diminution du nombre de lamelles cristallines épaisses en faveur des lamelles plus fines, confirmée par SSA. La gamme de matériaux G3015 THF 100 présente les changements de microstructure les plus importants, avec une diminution à la fois de l'épaisseur de lamelles cristallines, et du taux de cristallinité, tout en présentant les orientations de microstructure les plus importantes.

2.4.3 Impact sur les propriétés mécaniques des matériaux

La comparaison des propriétés mécaniques des différents matériaux est importante dans la sélection des matrices employées pour l'élaboration des nanocomposites. L'ajout d'une nano-charge de carbone impactant l'allongement à la rupture des nanocomposites, il est important que la matrice présente un haut niveau de ductilité et de résistance à la traction, tout en conservant, si possible, des groupements chimiques disponibles pour permettre une meilleure dispersion des nano-charges [18, 19].

Comme indiqué dans les deux publications déjà présentées (partie 2.2.1 et 2.3.1), chaque gamme de matériaux présente un changement de comportement mécanique, de fragile à ductile, à partir d'un certain seuil de réticulation. La transition commence au ratio 0,66:1 pour les gammes CA 100 + THF 100 et CA 100 + T3000, et ne se produit qu'au ratio 1:1 pour la gamme G3015 + THF 100. Une diminution importante de la résistance à la traction des matériaux CA 100 + THF 100 en ratio 1.5:1 et 2:1, ainsi que le matériau G 3015 + THF 100 en ratio 2:1 est observée. Cette diminution a été expliquée par l'effet plastifiant des molécules non réagies de THF 100 au sein de la matrice. La figure II.21 a) montre une comparaison des lois de comportement mécanique vrai des matrices réticulées au ratio 1:1. L'évolution de la déformation volumique des différentes gammes réticulées en ratio molaires 1:1 est alors elle aussi présentée (figure II.21 b)).

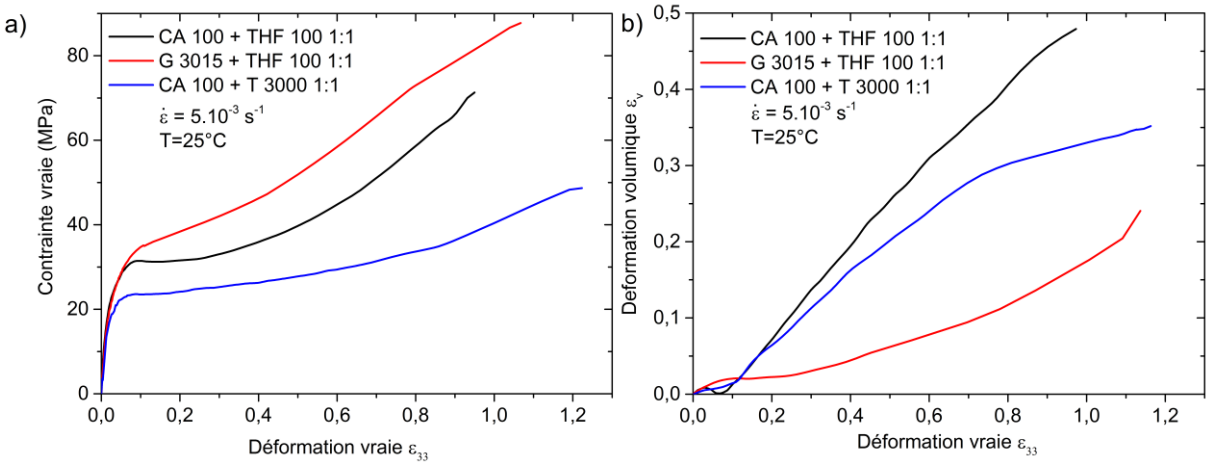


Figure II.21: Comparaison a) des lois de comportement mécanique vrai et b) de la déformation volumique des différentes matrices réticulées en ratio 1:1.

Le matériau G 3015 est ici le moins intéressant des trois, car il demande trois fois plus d'agents réticulants que les autres matériaux pour son élaboration, tout en présentant les niveaux de déformation volumique les plus faibles. Les niveaux de contrainte vraie atteintes sont légérement supérieurs à ce obtenus pour le matériau CA 100 + THF 100, mais ne suffisent pas a justifier l'utilisation de cette matrice. La comparaison des matrices CA 100 + THF 100 et CA 100 + T3000 est en faveur de la gamme THF 100 car cette matrice présente à la fois les plus hautes valeurs de déformation volumique et le meilleur comportement mécanique intrinsèque, avec un durcissement structural plus prononcé. La différence de résistance à la traction observée entre les deux matériaux au seuil de plasticité lui s'explique surtout par l'utilisation d'un autre batch de CA 100 pour la gamme T3000, modifiant en partie les propriétés de la matrice initiale.

Bien que ne présentant pas de groupements chimiques libres, la matrice en ratio 1:1 reste la plus intéressante pour la réalisation des premières élaborations de nanocomposites d'un point de vue mécanique (Cf Chapitre 3). Il est malgré tout à noter que la matrice CA 100 + T3000 est elle aussi intéressante dans son ratio 1.5:1, comme indiqué dans le deuxième article (partie 2.3), car elle

présente à la fois de bonnes propriétés mécaniques, mais aussi des groupements chimiques amines disponibles, le greffage partiel des groupements amines en cas d'excès ayant été confirmé. Bien que ne présentant pas les propriétés mécaniques recherchées dans le cadre de cette étude, ce matériau est à retenir dans le cadre de la production de matrice nécessitant de tels groupements chimiques.

2.4.4 Conclusion sur le choix des matrices

Plusieurs paramètres sont à prendre en considération dans le choix de la matrice pour l'élaboration des futurs nanocomposites de cette thèse : les difficultés d'élaboration, la microstructure semi-cristalline, les propriétés mécaniques, la fonctionnalité résiduelle…

La gamme de matériaux G 3015 + THF 100 reste ici la moins intéressante. Cette gamme demande une quantité d'agent réticulant trois fois supérieure aux autres gammes pour atteindre le même ratio molaire NH_2:MAH, sans pour autant présenter de meilleures propriétés mécaniques. De plus, la haute viscosité atteinte par la matrice lors de son extrusion rend son élaboration et sa mise en forme particulièrement difficile et peut conduire à des phénomènes d'orientation des matrices lors de la mise en forme, et va impacter la cristallisation des matrices avec une diminution du taux de cristallinité avec la réticulation.

L'analyse de la microstructure des matrices met en évidence que les deux gammes de matériaux basés sur le CA 100 restent très proches au niveau de leurs microstructures, avec une diminution de l'épaisseur majoritaire des lamelles cristallines similaires, alors que l'architecture du réseau 3D des matériaux diffère. La différence de géométrie des deux agents réticulants se répercute sur les comportements mécaniques des deux matériaux. Le CA 100 + THF 100 en ratio 1:1 présente la plus grande déformation volumique, propriété recherchée assurant une bonne absorption des petits chocs. La matrice sélectionnée pour l'élaboration des nanocomposites du chapitre 3 est donc le CA 100 réticulé par la THF 100 en ratio molaire NH_2:MAH de 1:1. Il est à retenir que la matrice CA 100 + THF 100 réticulée en ratio 0,66:1 est aussi un candidat intéressant. Bien que cette matrice présente un allongement à la rupture inférieure à la matrice réticulée au ratio 1:1, la présence de groupements MAH au sein de la matrice peut être employée pour améliorer la dispersion de la nano-charge ainsi que l'adhésion aux surfaces métalliques.

Le choix de la matrice employée se portant donc sur le CA 100 + THF 100 1:1, il est nécessaire de comprendre de maniére plus complète l'impact de la réaction de réticulation sur le comportement mécanique de la matrice. Pour cela, il est necessaire d'en étudier les micromécanisme de déformation. Afin de comprendre la différence d'effet observé entre la molécule de THF 100 et la molécule de T3000, le matériau CA 100 + T3000 en ratio 1:1 est aussi étudié.

2.5 Analyses des micromécanismes de déformation des matrices polymères

Lorsqu'un polymère semi-cristallin est déformé mécaniquement au-delà de sa limite d'élasticité, la déformation devient plastique, ce qui implique des modifications irréversibles de la microstructure du matériau (cf chapitre 1, partie 1.2.2). Comme montré dans les précédentes parties de ce chapitre, les différentes architectures macromoléculaires apportées aux matrices polymères impactent fortement les propriétés mécaniques des matériaux obtenus. On le constate par exemple par le changement de comportement mécanique, fragile pour le CA 100 et le G 3015 pur, vers un comportement ductile pour les matériaux réticulés, à partir du ratio NH_2:MAH 0,66:1 pour les deux matériaux basés sur le CA 100 et pour un ratio de 1:1 pour le G 3015.

Afin de mieux comprendre l'évolution de ces propriétés mécaniques, il est important d'étudier les micromécanismes mis en jeu et leurs évolutions suivant les réseaux obtenus. Pour ce faire, deux types d'analyses ont été menées. La première consiste en l'analyse *in situ* par spectroscopie Raman (Chapitre

1, partie 1.1.2.5). Le deuxième type réside en des analyses *post mortem* par diffraction des rayons X d'éprouvettes mécaniques prédéformées à différentes valeurs de déformations résiduelles. Trois matrices ont ainsi été étudiées, le CA 100, le CA 100 + THF 100 1:1 et le CA 100 + T3000 1:1. Ces 3 matériaux ont été choisis pour mettre en évidence l'impact de la réticulation sur le CA 100 et mieux comprendre le changement de comportement mécanique de fragile à ductile, mais aussi pour expliquer la différence de comportement mécanique impliqué par le changement d'agent réticulant. Le CA 100 pur sera étudié en premier afin de mettre en évidence les changements apportés par la réticulation dans une deuxième partie.

Les matériaux de cette partie ont été produits lors d'une seconde session d'extrusion à partir d'un nouveau stock de matériau CA 100, et présentent un comportement mécanique différent de ceux présentés en parties 2.2 et 2.3. Les deux matrices réticulées possèdent des niveaux de contrainte vraie à la rupture similaire aux matériaux des premières partiees, ainsi qu'une résistance à la traction proche, mais pour un allongement à la rupture supérieur, de près de 2 pour le CA 100 + THF 100 1:1, qui était de 1 en partie 2.2.1, et de 1,4 pour le CA 100 + T3000 1:1, qui était de 1,2 en partie 2.3.1.

2.5.1 Analyse *in situ* par couplage Raman/VidéoTraction™ du CA 100

L'allongement à la rupture du CA 100 étant très faible, l'analyse *post mortem* par diffraction des rayons X n'a pas été réalisée. Les analyses Raman *in situ* ont été obtenues à une vitesse de déformation vraie de 5.10^{-5} s^{-1}, vitesse adaptée aux acquisitions spectrales, avec un temps d'acquisition de 40 secondes. Ce temps est nécessaire pour une qualité de signal optimale sur une large gamme de nombres d'onde, de 400 à 4000 cm^{-1}, ce qui permet le suivi de l'orientation macromoléculaire des phases amorphes et cristallines simultanément. Les essais sont réalisés en polarisant le laser dans la direction de traction.

La figure II.22 présente l'évolution des valeurs du facteur d'orientation des chaînes macromoléculaires composants les lamelles cristallines F_c et de la phase amorphe F_{am} du CA 100 selon les critères développés dans la partie 1.2.2.5, suivant les équations 1.1 et 1.2.

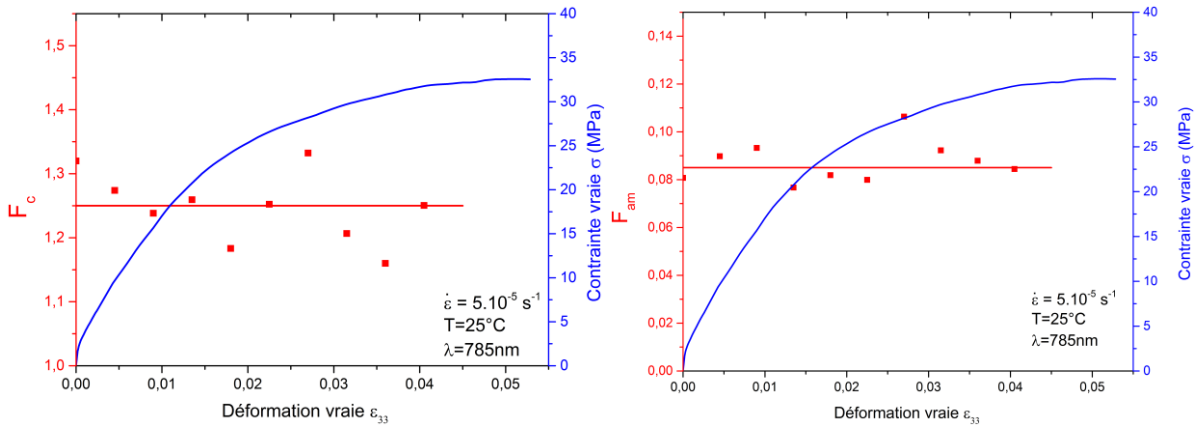


Figure II.22 : Evolution du facteur d'orientation des chaînes macromoléculaires de la phase cristalline et de la phase amorphe du CA 100 pur.

Les deux facteurs d'orientation ne présentent pas de variation significative avec la déformation du matériau. Bien que peu de données aient pu être obtenues, il est possible d'en décrire les mécanismes de déformation et d'expliquer la rupture rapide du matériau. Les chaînes macromoléculaires de l'iPP étant fortement impactées par les mécanismes de β-scission impliqués par le greffage chimique du MAH, elles sont extrêmement courtes, ce qui limite la densité d'enchevêtrements au sein de la phase amorphe, mais aussi l'existence potentielle de molécules lien entre lamelles cristallines adjacentes [20-24]. Lors de la déformation du CA100, ni sa phase amorphe ni sa phase cristalline ne présente donc de mécanisme d'orientation macromoléculaire. La déformation conduit très rapidement à la ruine du

matériau comme schématisé sur la figure II.23. Les premières cavités formées en début de déformation plastique peuvent alors s'étendre au sein du matériau sans difficulté et amener à une rupture fragile mise en évidence à partir des clichés MEB réalisés *post mortem* (Cf parties 2.2 et 2.3 de ce chapitre).

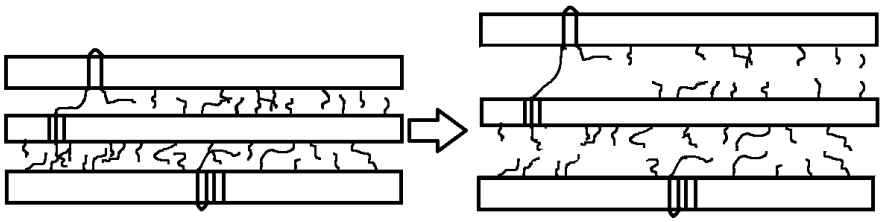


Figure II.23 : Déformation du matériau CA 100, l'absence d'enchevêtrement permet la création rapide de cavités au sein de la phase amorphe interlamellaire.

2.5.2 Développement d'un critère d'orientation des chaînes de polyéthers

Afin de comparer les conséquences de la réticulation sur les micromécanismes de déformation suivant l'agent réticulant employé, les matériaux CA 100 + THF 100 1:1 et CA 100 + T 3000 1:1 ont été analysé par Raman *in situ* et par WAXS *post mortem*. Comme rapporté dans le chapitre 1, plusieurs critères de caractérisation de l'orientation des chaînes macromoléculaires du polypropylène ont été développés afin de suivre en temps réel les micromécanismes de déformation mis en jeu lors d'un essai mécanique en traction uniaxiale. Ces critères permettent notamment d'étudier l'orientation des chaînes macromoléculaires au sein des lamelles cristallines mais aussi de la phase amorphe. Afin de compléter l'étude de l'orientation des différents éléments composant les matrices réticulées, un critère Raman caractérisant l'orientation des chaînes de polyéther a pu être développé, que cela soit dans le cas de la THF 100 ou de la T 3000.

Pour cela, différentes bandes vibrationnelles associées à la structure des polyéthers ont été étudiées. Deux bandes vibrationnelles ont été retenues, une première à 1060 cm^{-1} associée au mode de vibration « stretching » des liaisons C-O-C de la THF et du PPG, composant la majeure partie des molécules de THF 100 et de T 3000, et une deuxième vers 1045 cm^{-1} associée au mode de vibration « rocking » des liaisons C-H des CH_2 composant les polyéthers et dissociée des bandes caractéristiques du PP [25-29]. Ces deux bandes présentent une variation de leurs intensités lors de la déformation, comme montré en figure II.24, mais surtout en fonction de la direction de polarisation du laser incident (figure II.25). À l'état non déformé, la direction de polarisation n'a pas d'influence sur l'intensité des bandes vibrationnelles, alors qu'à haute déformation (ε_{33}=1,5) une différence importante est observée suivant que la polarisation est dans le sens de la traction ($P_{//}$) ou perpendiculaire au sens de traction ($P_{\perp}$). Dans le cas d'une orientation parallèle, la bande vibrationnelle à 1060 cm^{-1} associée aux liaisons C-O-C présente une intensité plus importante que celle de la bande vers 1045 cm^{-1}, alors que perpendiculairement au sens de traction, les deux bandes sont d'une intensité proche. Cette évolution implique que, lors de la déformation du matériau, les liaisons C-O-C s'alignent suivant la direction de traction, alors que les CH_2 s'orientent de manière perpendiculaire à la direction de traction.

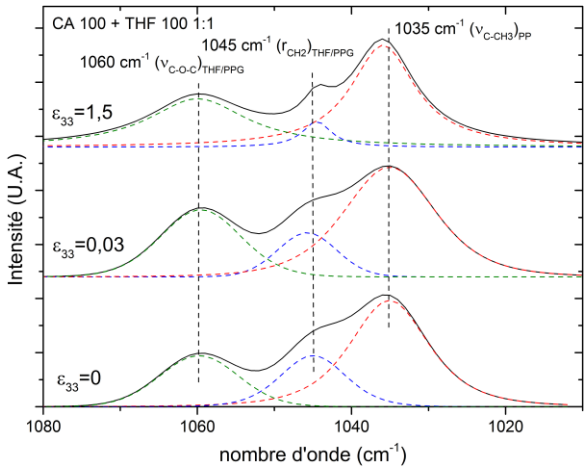


Figure II.24 : Évolutions des bandes vibrationnelles associées au THF et au PPG lors de la déformation vraie, à l'état initial (ε_{33} = 0), en fin de déformation viscoélastique (ε_{33} = 0,03) et lors du durcissement structural (ε_{33} = 1,5). Les mesures sont réalisées suivant une polarisation dans le sens de la traction, les spectres sont normalisés par l'intensité de la bande à 1035 cm^{-1} du PP.

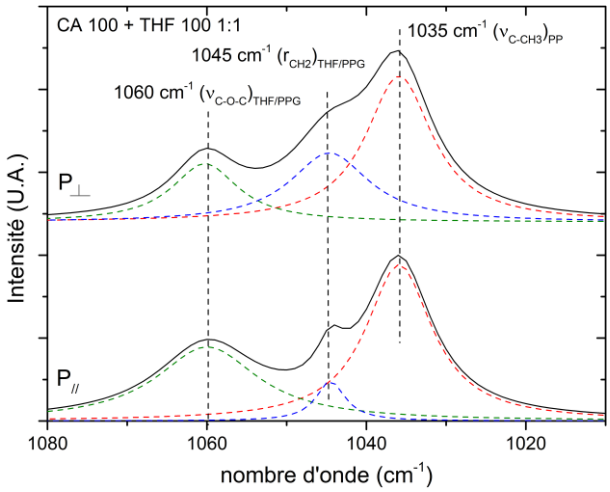


Figure II.25: Évolutions des bandes vibrationnelles associées à la THF et au PPG d'un échantillon déformé à ε_{33} = 1,5 suivant que la mesure a été réalisée dans une polarisation parallèle ($P_{//}$), ou perpendiculaire au sens de traction ($P_{\perp}$). Les spectres sont normalisés par l'intensité de la bande à 1035 cm^{-1} du PP.

Ces observations ont permis d'établir un facteur d'orientation des molécules de polyéther amine sous la forme :

$$F_{PPG/THF} = \frac{I_{1060}}{I_{1045}} \qquad (2.2)$$

Avec I_{1060} et I_{1045} respectivement l'intensité intégrée (l'aire) de la bande à 1060 cm^{-1} et l'intensité intégrée de la bande à 1045 cm^{-1}. Ce critère peut donc être employé pour caractériser l'orientation des chaînes de polyéthers composants les agents réticulants lors de la déformation des matériaux.

2.5.3 Analyses des micromécanismes de déformation de la matrice CA 100 + THF 100 1:1

2.5.3.1 Description de la déformation de la matrice CA 100 + THF 100 1:1

La figure II.26 présente la courbe de comportement mécanique vrai en traction uniaxiale du matériau CA 100 + THF 100 1:1 employé pour l'analyse des micromécanismes de déformation. La déformation de cette matrice est divisée en plusieurs étapes.

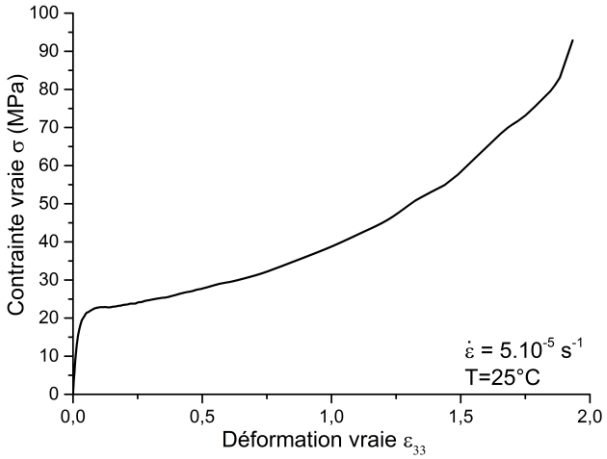


Figure II.26: Comportement mécanique vrai du CA 100 + THF 100 1:1 en traction uniaxiale.

Aux faibles déformations (entre ε_{33}=0 et 0,06 pour le CA 100 + THF 100 1:1) la déformation est au stade viscoélastique. Cette étape de la déformation des polymères semi-cristallins, au-dessus de leurs températures de transition vitreuse, correspond au comportement élastique et visqueux du polymère. Cette déformation se traduit surtout par des mouvements intermoléculaires et des rotations conformationnelles pour la déformation élastique [30-33], et par un phénomène d'écoulement visqueux des chaînes de la phase amorphe interlamellaire [34]. Quand les déformations élastiques et l'écoulement visqueux des chaînes ne permettent plus de soutenir la contrainte macroscopique, la déformation plastique débute.

La déformation plastique des polymères semi-cristallins est reliée à l'initiation des mécanismes de glissement cristallographique ainsi qu'à la formation des premières cavités [35, 36]. La déformation plastique se caractérise parfois par une diminution de la contrainte, appelée adoucissement structural. Cet adoucissement n'est pas visible dans le cas du CA 100 + THF 100 1:1. La déformation plastique se divise classiquement en deux stades : le plateau de plasticité, qui correspond aux premières étapes de la déformation plastique, et le durcissement structural, qui se traduit par une augmentation importante de la contrainte vraie, et par la formation de la structure micro-fibrillaire. Dans le cas du CA 100 + THF 100 1:1, le matériau présente un plateau plastique très court (0,06< ε_{33}<0,12), la contrainte vraie augmentant de manière importante dés le début de la déformation plastique. Le matériau possède donc un durcissement structural marqué dès le début de la déformation plastique. Une variation dans le durcissement est malgré tout observée, avec une accélération de l'augmentation de la contrainte à partir de ε_{33}=1,1. Il est important de décrire les micromécanismes de déformation de la matrice CA 100 + THF 100 1:1 lors des différents stades de déformation.

2.5.3.2 Analyse de l'orientation macromoléculaire du CA 100 + THF 100 1:1

La figure II.27 présente les évolutions des critères d'orientation des chaînes de PP de la phase amorphe (F_{am}), de la phase cristalline du PP (F_c), ainsi que du nouveau critère d'orientation des polyéthers dans le domaine de déformation ($F_{THF/PPG}$) pour la matrice CA 100 + THF 100 1:1. Les analyses Raman *in situ* ont été obtenues lors d'essais mécaniques à une vitesse de déformation vraie de 5.10^{-5} s^{-1} avec le faisceau laser polarisé dans la direction de traction et un temps d'acquisition de 40 secondes. Les facteurs d'orientations caractérisent donc l'orientation des différents éléments composant la matrice suivant la direction de traction.

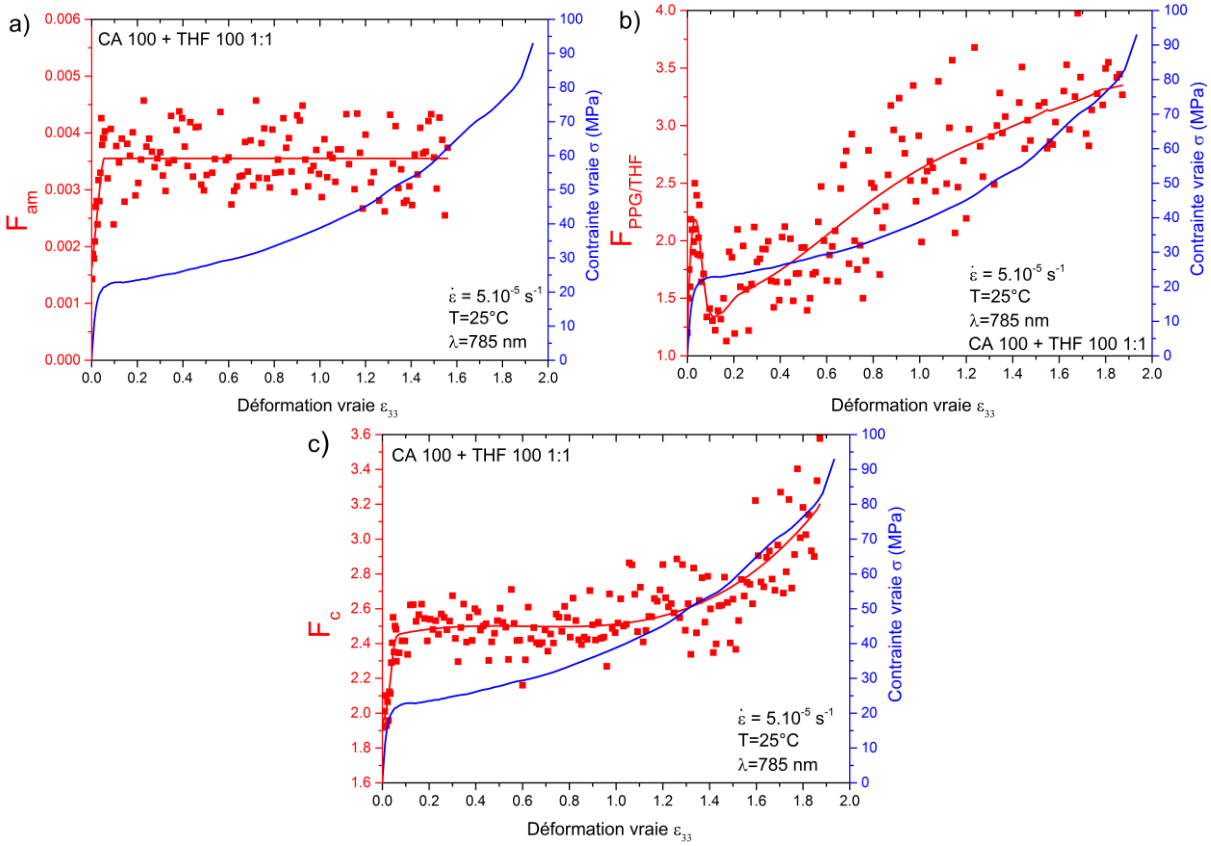


Figure II.27 : Évolution des indices Raman caractérisant l'orientation des chaines du PP (a) de la phase amorphe, (b) des polyéthers, et (c) des lamelles cristallines lors de la déformation plastique du matériau CA 100 + THF 100 1:1.

Une variation importante des différents facteurs d'orientations est observée lors de la déformation de la matrice CA 100 + THF 100 1:1, ce qui indique une différence importante comparée au matériau CA 100 pur. Cette évolution confirme que la réaction de réticulation impacte les micromécanismes de déformation de la matrice. Afin de correctement analyser les mécanismes d'orientation de la matrice et pour une meilleure lisibilité, les différents stades de la déformation sont présentés de manière séparée. La figure II.28 regroupe l'évolution des différents critères dans le domaine viscoélastique (0< ε_{33}<0,06) et du début de la déformation plastique (0,06< ε_{33}<0,12) ce qui correspond au court plateau de plasticité.

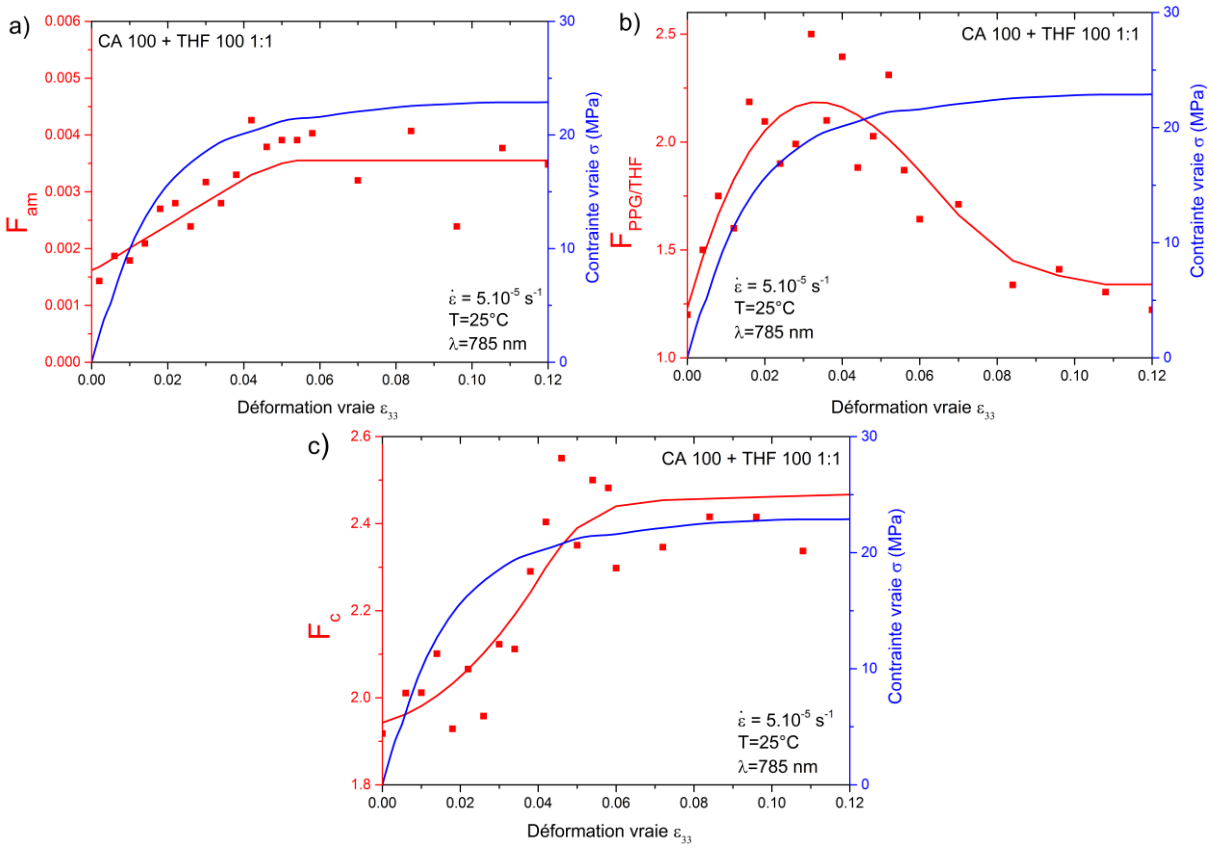


Figure II.28 : Évolution des indices Raman caractérisant l'orientation des chaines du PP (a) de la phase amorphe, (b) des polyéthers, et (c) des lamelles cristallines lors de la déformation viscoélastique et du début de la déformation plastique du matériau CA 100 + THF 100 1:1.

Lors de la déformation viscoélastique, les chaînes de PP ainsi que les chaînes de polyéthers formant la phase amorphe de la matrice présentent une augmentation importante de leurs facteurs d'orientation F_{am} et $F_{THF/PPG}$, indiquant une augmentation de l'orientation de ces éléments suivant la direction de traction. Les chaînes de polyéthers, en liant les chaînes de PP au sein de la phase amorphe, permettent donc leurs orientations. Cette orientation n'était pas visible dans le cas du CA 100 pur. Le facteur d'orientation F_c des chaines macromoléculaires du PP composant les lamelles cristallines augmente aussi, indiquant leurs orientations suivant la direction de traction, mais cette orientation est décalée et ne commence que vers ε_{33}=0,03.

Les chaînes de polyéthers présentent un pic de leur facteur d'orientation, vers ε_{33}=0,035 de déformation, qui peut être mis en parallèle avec le début de l'orientation des chaînes des lamelles cristallines. Quand les courtes chaînes de PP ainsi que les polyéthers composant la phase amorphe du CA 100 + THF 100 1:1 atteignent un certain niveau d'orientation, et donc d'étirement, elles transmettent leurs contraintes aux lamelles cristallines, permettant leurs orientations. Ce mécanisme n'est pas observé lors de la déformation du CA 100 pur et est une conséquence de la réticulation de la matrice. L'orientation des chaînes de PP de la phase amorphe et des lamelles cristallines se poursuit jusqu'à la fin de la déformation viscoélastique (vers ε_{33}=0,06) avant de se stabiliser en début de déformation plastique, avec F_c=2,5 et F_{am}=0,0035.

Au contraire, le facteur d'orientation des polyéthers $F_{THF/PPG}$ présente une chute importante de ε_{33}=0,04 à ε_{33}=0,08, de 2,2 à 1,3. Cette chute indique une désorientation des polyéthers en fin de déformation viscoélastique et au début de la déformation plastique. L'hypothèse proposée est qu'une partie des polyéthers, complètement étirées et orientées suivant la direction de traction, vont rompre lors de

l'orientation des lamelles cristallines. La cohésion de la phase amorphe est assurée par la fraction des molécules de THF 100 non rompue. L'effet des polyéthers sur les micromécanismes lors de la déformation viscoélastique explique le changement de comportement mécanique, du CA 100 fragiles au CA 100 + THF 100 1:1 ductile observé en partie 2.2.1.

Afin d'étudier le début de la déformation plastique du CA 100 + THF 100 1 :1, la figure II.29 regroupe l'évolution des facteurs F_c, F_{am} et $F_{THF/PPG}$ de ε_{33}=0,06 à 1,1. Cette plage de déformation regroupe le court plateau de plasticité du matériau (ε_{33}=0,06 à 0,12) ainsi que la première partie du durcissement structural, avant la rapide accélération observée à ε_{33}=1,1.

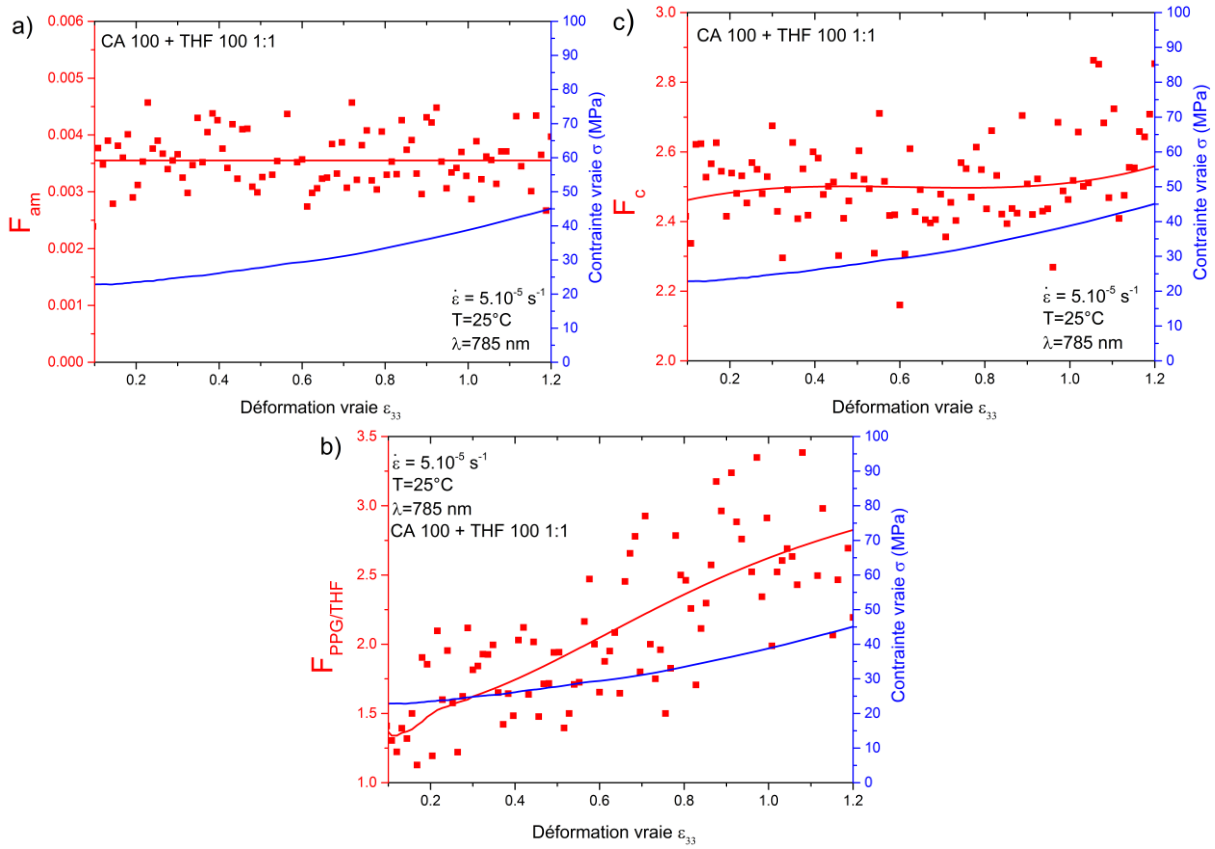


Figure II.29: Évolution des indices Raman caractérisant l'orientation des chaines du PP (a) de la phase amorphe, (b) des polyéthers, et (c) des lamelles cristallines lors du plateau de plasticité et du début du durcissement structural du matériau CA 100 + THF 100 1:1.

Le facteur d'orientation des chaînes de PP de la phase amorphe, F_{am}, et celui des chaînes de la phase cristalline, F_c, ne varie pas de façon significative lors du plateau plastique ni de la première partie du durcissement structural. Les facteurs restent à une valeur moyenne respectivement à 0,0035 et 2,5. Cette stabilité indique une absence de mécanismes d'orientation des chaînes du PP lors de ces étapes de la déformation plastique. Au contraire, le facteur d'orientation des polyéthers $F_{THF/PPG}$ présente une chute déjà abordée, initiée en fin de déformation viscoélastique, et maintenue jusqu'à la fin du plateau plastique, à ε_{33}=0,12. Cette chute a été associée à la rupture des chaînes de polyéthers les plus orientées. À partir de ε_{33}=0,12, soit le début du durcissement structural, le facteur $F_{THF/PPG}$ augmente de nouveau, indiquant l'orientation des polyéthers suivant la direction de traction. Les polyéthers qui n'ont pas rompue en début de déformation plastique, car non étirées, s'orientent donc suivant la direction de traction. Comme les chaînes de PP de la phase amorphe ne présentent pas de variation de leur facteur d'orientation, il est logique de supposer que cette étape de la déformation plastique

est principalement supportée par les chaînes de polyéthers. Le mécanisme de déformation principale doit être ici l'endommagement volumique. Cette hypothèse sera étudiée en partie 3.5.3.3.

Finalement, la figure II.30 regroupe l'évolution des différents facteurs d'orientation lors de la deuxième partie du durcissement structural, de ε_{33}=1,1 à la rupture de l'échantillon. Le facteur F_{am} n'a pas pu être calculé au-delà de ε_{33}=1,6 du fait de la faible intensité de la bande vibrationnelle à 835 cm^{-1} du polypropylène.

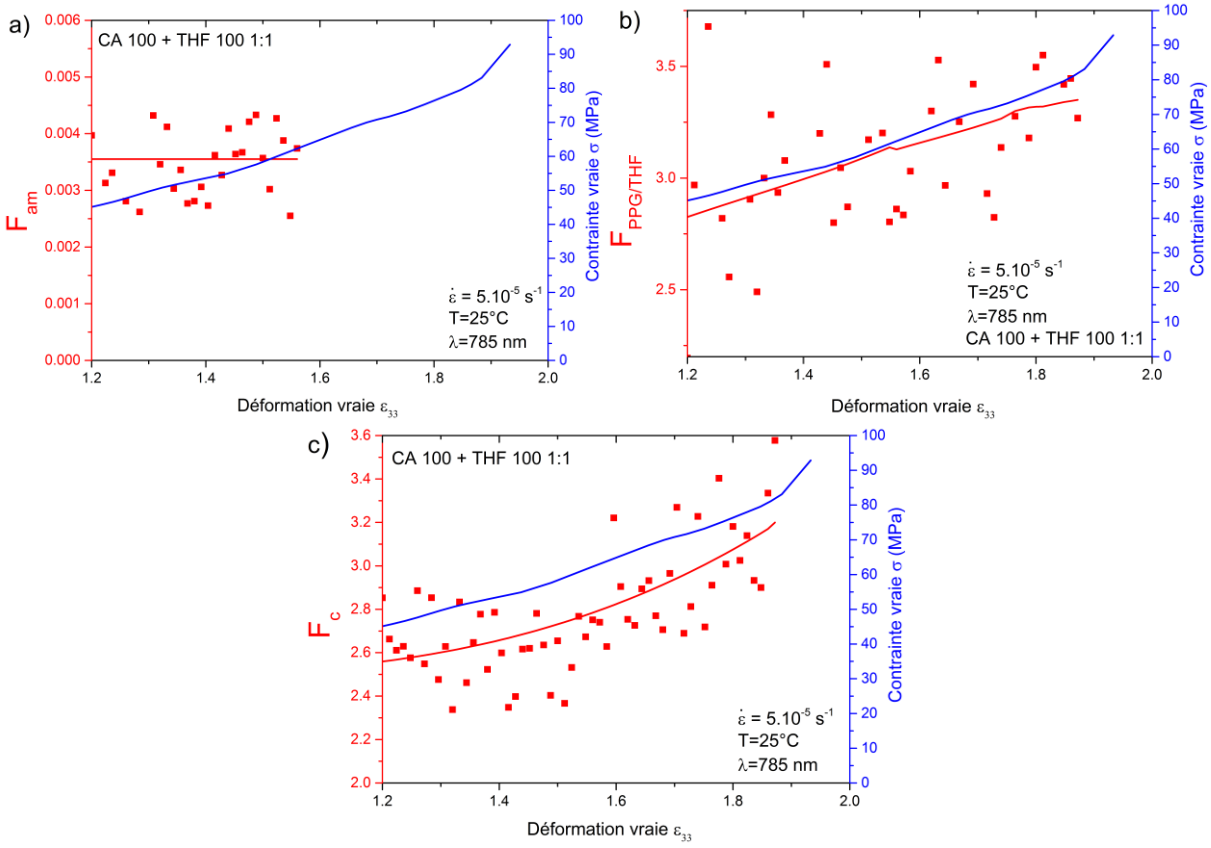


Figure II.30 : Évolution des indices Raman caractérisant l'orientation des chaines du PP (a) de la phase amorphe, (b) des polyéthers, et (c) des lamelles cristallines lors de la deuxième partie du durcissement structural du matériau CA 100 + THF 100 1:1.

Le facteur d'orientation des chaînes de PP de la phase amorphe F_{am} reste stable lors du durcissement structural, sans augmentation par rapport au plateau plastique. Les courtes chaînes de PP de la phase amorphe sont donc complètement orientées suivant la direction de traction dès le début de la déformation plastique et du plateau de plasticité. Au contraire le facteur d'orientation des chaînes de polyéthers continue d'augmenter. La courbe de $F_{THF/PPG}$ présente malgré tout une inflexion entre ε_{33}=1 et 1,2. Les polyéthers s'orientent donc moins en fin de durcissement structural, ce qui indique un changement dans les micromécanismes de déformation.

Le changement le plus important est observé pour le facteur F_c. Alors que le facteur d'orientation des chaines de la phase cristalline reste stable lors du plateau plastique et de la première partie du durcissement structural, une augmentation rapide est ici observée, passant de F_c=2,5 à ε_{33}=1 à F_c=3,6 lors de la rupture. Cette augmentation indique une fois encore un changement dans la déformation de la matrice. Les polyéthers, ainsi que les chaînes de PP de la phase amorphe, vont, une fois complètement étirées, être responsables de la flexion des lamelles cristallines et finalement de leurs ruptures, comme décrit dans le modèle de Peterlin (1971), de Schultz (1974) et par Takayanagi (2000) [37-39]. Ce phénomène est à l'origine de la formation de la structure fibrillaire aux grandes

déformations, et s'accompagne d'une dégradation de la structure cristalline et d'une orientation importante des chaînes de la phase cristalline dans le sens de la traction. La formation de cette structure fibrillaire aux hautes déformations est cohérente avec les clichés MEB réalisés sur les surfaces de rupture des éprouvettes de CA 100 + THF 100 1 :1 en partir 2.2.1.

En parallèle de l'analyse par Raman *in situ*, le CA 100 THF 100 1:1 a été analysé de manière *post mortem* par WAXS. Les échantillons prédéformés en traction uniaxiale ont été obtenus après déformation à une vitesse de déformation vraie constante de 5.10^{-4} s^{-1} suivie d'une. La décharge est réalisée à une vitesse de déformation équivalente inverse jusqu'à contrainte nulle. Cette relaxation est suivie de la recouvrance du matériau pendant trois heures, temps au bout duquel la déformation résiduelle devient constante et est mesurée. La figure II.31 regroupe les résultats mécaniques des éprouvettes déformées aux différentes valeurs de déformation vraie retenue en vue des analyses *post mortem* pour le matériau CA 100 THF 100 1:1.

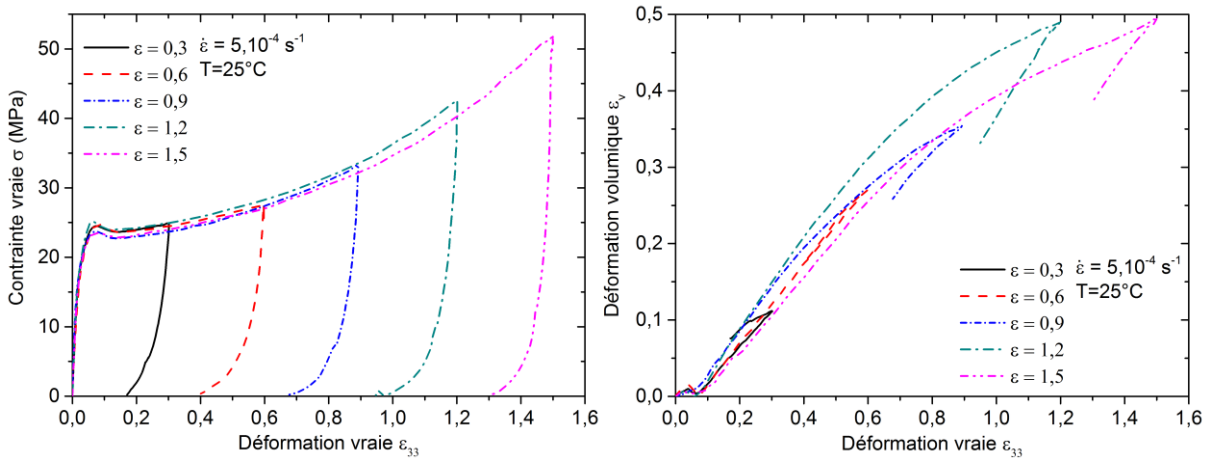


Figure II.31: Résultats mécaniques de la préparation des échantillons CA 100 + THF 100 en ratio 1:1 déformés en traction uniaxiale avec le comportement mécanique vrai (gauche) et déformation volumique (droite).

Le tableau II.3 présente les déformations vraies résiduelles calculées pour les différentes éprouvettes prédéformées, calculées après 3 heures de relaxation/recouvrance.

Tableau II.3: Déformations vraies résiduelles du CA 100 THF 100 1:1.

Déformation vraie finale	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5
Déformation vraie résiduelle	0,1	0,4	0,65	1	1,2

Le VER des différentes éprouvettes a été caractérisé par diffraction des rayons X pour permettre l'analyse de la microstructure des zones déformées. Les clichés WAXS 2D réalisés pour les différentes éprouvettes déformées ainsi que l'état initial des matériaux sont donnés en figures en figure II.32.

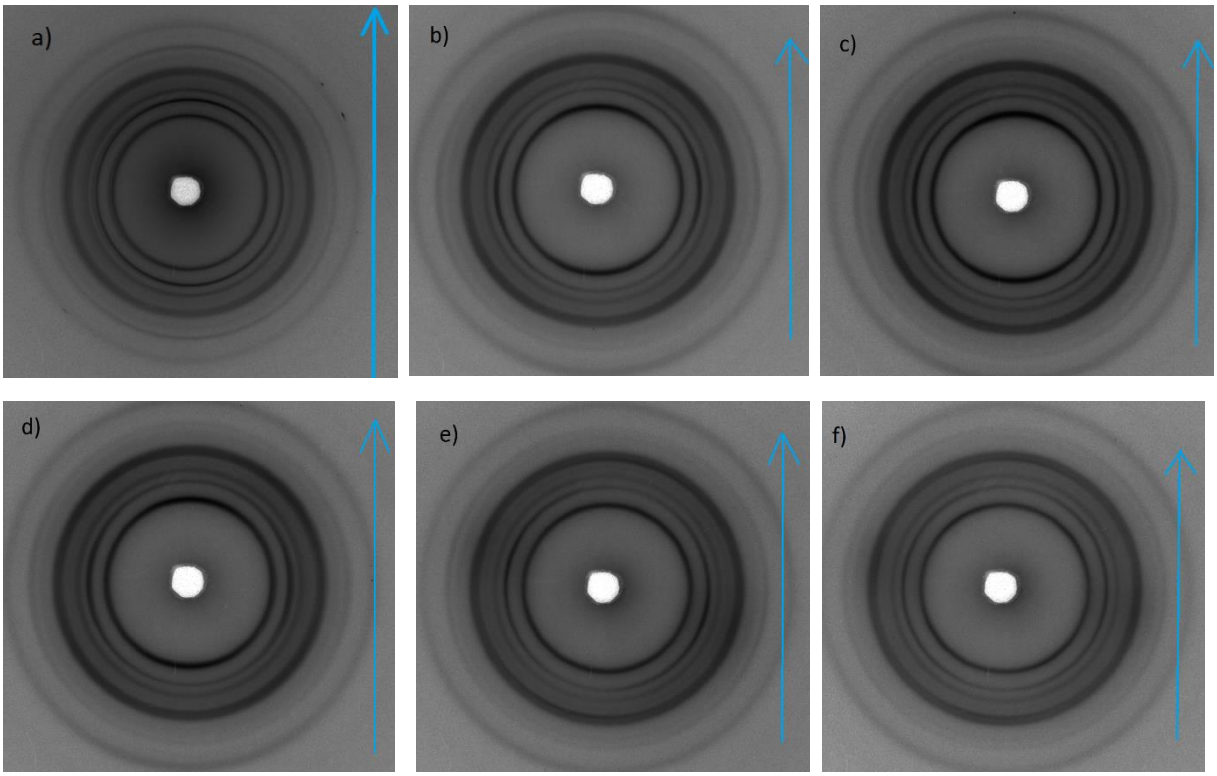


Figure II.32 : Clichés WAXS 2D des différentes éprouvettes déformées avec en a) état initial, b) 0,1, c) 0,4, d) 0,65, e) 1 et f) 1,2 de déformation vraie résiduelle du matériau CA 100 THF 100 1:1. Les clichés sont réalisés au centre du VER déformé des éprouvettes, les flèches indiquent le sens de traction appliqué.

Les 5 anneaux de diffraction caractéristiques de la maille α du polypropylène, représentant depuis le centre du cliché les plans (110), (040), (130), (111) et (131), sont présents sur l'ensemble des clichés. Les plans (110) et (040) présentent une légère variation d'intensité selon l'angle azimutal, indiquant une anisotropie de l'orientation des lamelles cristallines. Afin de caractériser l'évolution de l'orientation des lamelles cristalline lors de la déformation, les facteurs d'orientation d'Hermans des différentes directions caractéristiques de la maille cristalline α ont été calculés, comme montré en figure II.33 pour le CA 100 THF 1:1. La direction de référence X est la direction de traction appliquée aux éprouvettes.

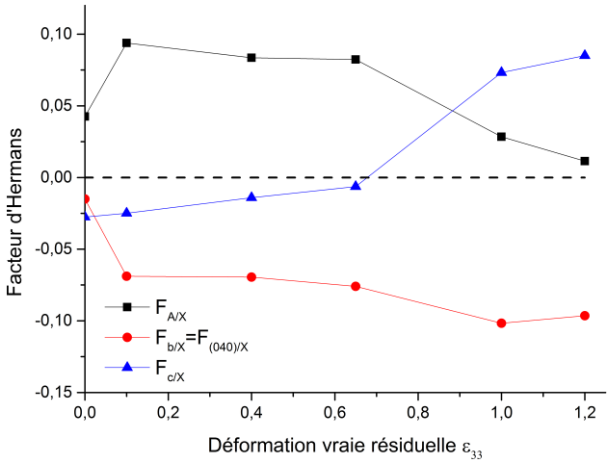


Figure II.33 : Évolution des facteurs d'Hermans des différentes directions cristallines avec la déformation.

Pour le CA 100 + THF 100 1:1, les valeurs initiales à l'état non déformé, bien que proches de 0, ne sont pas nulles, ce qui indique une légère texture initiale des plaques dans le sens de l'injection. Cette

texture a déjà été observé par SAXS en partie 2.2.5. Les éprouvettes ont toute été usinées pour faire correspondre cette texture initiale à la direction de traction. De par sa définition et les caractéristiques de la maille monoclinique, l'évolution du facteur d'orientation $F_{b/X}$ permet de remonter à l'orientation des chaînes macromoléculaires du polypropylène dans la direction de la sollicitation mécanique [29, 40, 41]. Ce facteur diminue entre le matériau non déformé et l'éprouvette déformée à 0,1 de déformation vraie résiduelle, indiquant une orientation des chaînes macromoléculaires des cristallites dans le sens de traction. Ce résultat confirme donc l'orientation observée par spectroscopie Raman *in situ* lors de la déformation viscoélastique et du plateau de plasticité.

Ce résultat confirme aussi l'irréversibilité de la déformation, supposé suite à la désorientation des chaînes de polyéthers observée par spectroscope Raman en fin de déformation viscoélastique et du début de la déformation plastique. La formation des premières cavités et la désorientation/rupture des chaînes de polyéther, associée à un relâchement de la contrainte interne, expliquent cette irréversibilité. L'orientation reste ensuite proche pour les éprouvettes prédéformées à 0,4 et 0,65. Cette stabilité est en accord avec la spectroscopie Raman, les chaînes de la phase cristalline du PP ne présentant pas d'orientation lors du plateau plastique. Une nouvelle diminution est observée entre 0,9 et 1,2 de déformation vraie résiduelle. Cette diminution se corrèle à l'augmentation de l'orientation des chaînes de la phase cristalline dans la direction de traction mesurée par Raman et associée à la formation d'une structure microfibrillaire.

2.5.3.3 Analyse de la cavitation et de l'endommagement volumique du CA 100 + THF 100 1:1

Les mécanismes d'orientation et d'endommagement volumique sont deux mécanismes de déformation en concurrence. Il est donc nécessaire, en parallèle de l'analyse de l'orientation des différents éléments composant la matrice CA 100 + THF 100 1:1, d'étudier les phénomènes de cavitation et d'endommagement volumique.

Une première observation est réalisable en figure II.31 lors de l'élaboration des éprouvettes prédéformées pour la réalisation des analyses *post mortem*. En effet, le comportement des éprouvettes diffère lors du retour à contrainte nulle suivant la valeur de déformation vraie atteinte. L'éprouvette déformée à ε_{33}=0,3 de déformation vraie, lors du retour à contrainte nulle, montre une déformation volumique supérieure à celle mesurée lors du chargement. Cette évolution indique une diminution plus rapide de la déformation ε_{33} que des déformations axiales ε_{11} et ε_{22}. À la valeur ε_{33}=0,6, l'évolution de l'endommagement volumique indique au contraire une évolution similaire de $\varepsilon_{33,}$ ε_{11} et ε_{22} lors du retour à contrainte nulle, alors qu'à partir de ε_{33}=0,9, la déformation volumique mesurée indique une diminution plus rapide des déformations axiales ε_{11} et ε_{22} que de la déformation axiale ε_{33}. Ce changement dans le comportement du matériau lors de l'étape de recouvrance indique un changement dans la forme des cavités formées au sein de la matrice. Plusieurs géométries de cavité sont envisageables au sein d'un matériau polymère semi-cristallin et dépendent fortement du type de matrice étudiée.

D'après Ponçot et al . (2013), les principales morphologies de cavités sont (cf figure II.34) [29,42]:

- Les craquelures, qui se développent perpendiculairement à la direction de traction
- Les bulles sphériques
- Les tubes qui s'allongent suivant l'axe de sollicitation

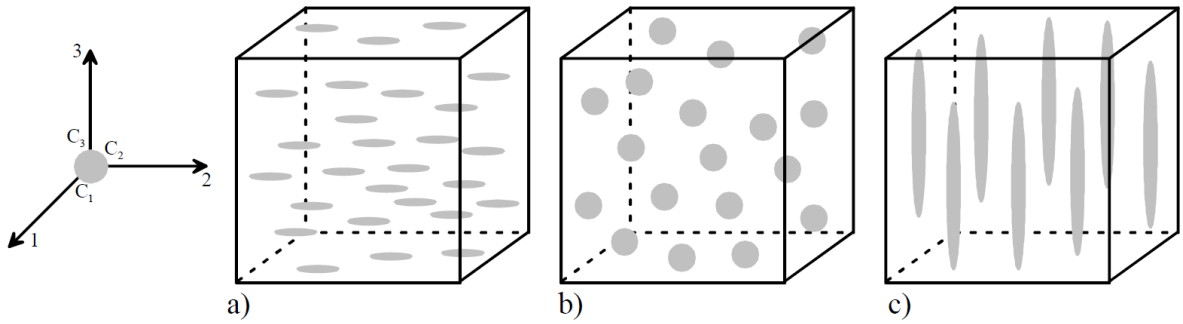


Figure II.34 : Différentes morphologies possibles des cavités dans les polymères semi-cristallins [29, 42]

Lors de la formation des cavités, ces dernières sont sous la forme de craquelures (configuration a)), et vont présenter une diminution plus importante de ε_{33} lors du retour à contrainte nulle. L'évolution de l'endommagement volumique pour l'éprouvette à ε_{33}=0,6 indique au contraire une forme de cavités en sphères (configuration b)). Les premières craquelures formées lors de l'adoucissement structural de la matrice ont donc vu leur forme évoluée vers une sphère entre ε_{33}=0,3 et ε_{33}=0,6. Finalement, à partir de ε_{33}=0,9, l'évolution de l'endommagement volumique indique des cavités en forme de tubes orientés dans la direction de traction. Les cavités se forment donc dans un premier temps sous forme de craquelures, puis atteignent une limite dans leurs développements axiaux avant de se développer dans la direction de traction, elles adoptent alors une forme sphérique pour ε_{33}=0,6 et prennent finalement une forme de tube aux déformations supérieures. Cette forme de tube atteinte après ε_{33}=0,9 est en partie responsable de la formation des fibrilles en impliquant la flexion des lamelles cristallines.

Afin de mieux comprendre l'évolution de l'endommagement volumique lors de la déformation du CA 100 + THF 100 1:1, les résultats de l'analyse par spectroscopie Raman *in situ* ont été utilisés. L'endommagement volumique est calculé à partir de l'analyse des résultats de spectroscopie Raman *in situ* mesurés à une vitesse de déformation vraie de 5.10^{-5} s^{-1}, sans polarisation du signal. Le calcul est réalisé grâce à la formule 1.4 de la partie 1.1.3.1. La figure II.35 présente l'évolution de l'endommagement volumique lors de la déformation du CA 100 + THF 100 1:1.

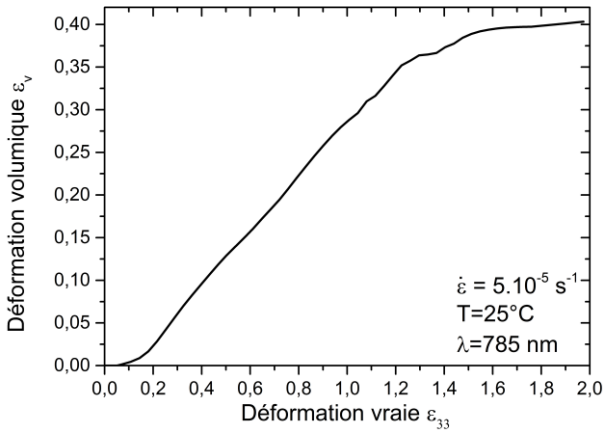


Figure II.35: Évolution de la déformation volumique du CA 100 + THF 100 1:1 lors de la déformation estimée par analyse Raman in situ.

L'endommagement volumique de la matrice ne commence qu'à partir de ε_{33}=0,1, soit à la fin du plateau plastique. La rupture et la désorientation des chaînes de polyéthers, responsable de l'endommagement irréversible de la matrice en début de déformation plastique, permettent la formation des premières cavités. Ces cavités sont donc dans un premier temps sous la forme de

craquelure orientée à 90° par rapport au sens de traction. L'endommagement volumique présente une augmentation importante et constante à partir de 0,2 de déformation vraie jusqu'à ε_{33}=1,2, avant une stabilisation jusqu'à la rupture. L'endommagement volumique se produit donc principalement lors du plateau de plasticité et de la première partie du durcissement structural, ce qui est cohérent avec la stabilisation des facteurs d'orientation F_c et F_{am} observé dans la partie précédente, l'endommagement volumique et l'orientation des chaînes étant deux mécanismes en concurrence. Le développement des cavités s'accompagne malgré tout de l'orientation des chaînes de polyéthers non rompues, suivant le sens de la traction, ces dernières assurant la cohésion de la phase amorphe.

Le développement des cavités, de craquelure à sphère puis à tube orienté suivant le sens de traction, se produit lors de la première partie du durcissement structural. La seconde partie du durcissement structural, qui se caractérise par une augmentation rapide de la contrainte, se corrèle donc avec le développement des cavités sous forme de tube.

2.5.3.4 Évolution de la cristallinité lors de la déformation du CA 100 + THF 100 1:1

Afin de confirmer la rupture des lamelles cristallines lors du durcissement structural et la formation de la structure micro-fibrillaire, il est nécessaire d'analyser l'évolution de la cristallinité du matériau lors de sa déformation.

La figure II.36 présente l'évolution du taux de cristallinité du CA 100 + THF 100 1:1 en fonction de la déformation vraie résiduelle, estimée par la méthode d'Hermans et Weidinger. La figure II.37 regroupe l'évolution des dimensions des cristallites suivant les normales aux plans (130) et (040), estimée par l'équation Debye-Scherrer. Comme indiqué dans le chapitre 1 partie 1.3.5.2, l'angle entre la normale au plan (130) et la direction $\vec{a}$ de la maille monoclinique du PP n'étant que de 6°, la dimension des lamelles cristallines suivant la normale au plan (130) est une bonne approximation de la largeur des lamelles. La dimension suivant la normale au plan (040) permet une estimation de la longueur des lamelles.

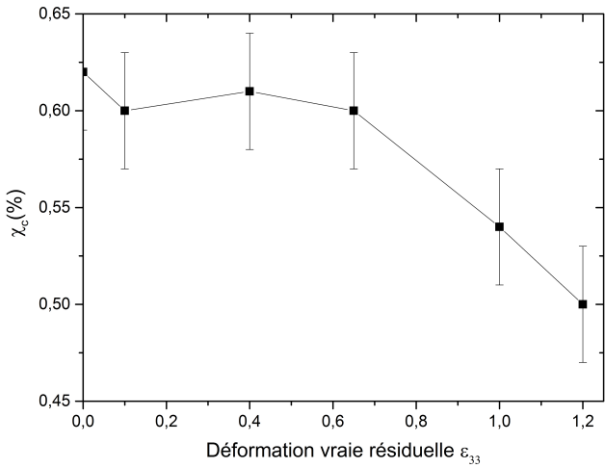


Figure II.36: Évolution du taux de cristallinité calculée par diffraction des rayons X de la matrice CA 100 THF 100 en fonction de la déformation vraie résiduelle.

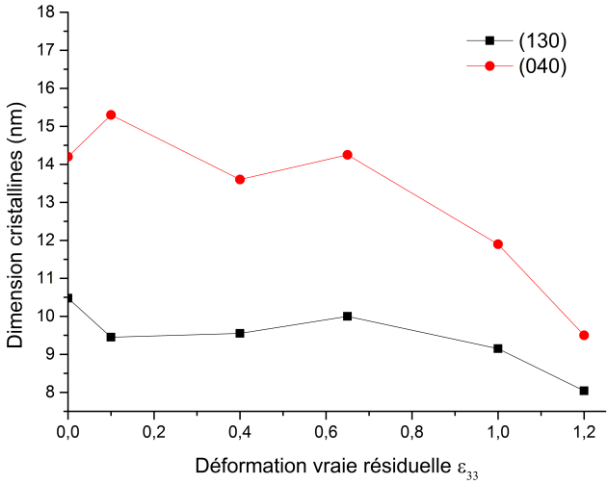


Figure II.37: Évolution des dimensions des lamelles cristallines suivant les normales aux plans (130) et (040), calculées par diffraction des rayons X de la matrice CA 100 THF 100 en fonction de la déformation vraie résiduelle.

La matrice CA 100 THF 100 1:1 possède un taux de cristallinité stable autour de 62%, de 0 à 0,65 de déformation vraie résiduelle, mais aussi des dimensions de ses lamelles cristallines proches. À partir de 1 de déformation vraie résiduelle une chute du taux de cristallinité est observé, à 54% à 1 de déformation et 51 % à 1,2 de déformation vraie résiduelle, ce qui est en accord avec une fragmentation des lamelles cristalline. Ce résultat se confirme aussi par la diminution des dimensions des lamelles cristallines, notamment par la diminution de la longueur des lamelles cristallines de 14 nm à 10 nm entre 0,65 et 1,2 de déformation vraie résiduelle, calculé suivant le plan (040). Ces évolutions sont donc associables à la rupture des lamelles cristallines et à leurs débobinages en fin de durcissement structural et confirment la formation des fibres de la structure micro-fibrillaire supposée par les résultats de l'analyse Raman *in situ*.

2.5.3.5 Conclusion sur la matrice CA 100 + THF 100 1:1

L'ensemble des résultats des analyses *in situ* et *post mortem* permettent de mieux comprendre les micromécanismes de déformation de la matrice CA 100 + THF 100 1:1 lors d'un essai de traction uninaxiale. La figure II.38 propose un résumé de la déformation de la matrice et des mécanismes de déformation mis en jeu.

A l'état initial (étape a) les facteurs d'orientations d'Hermans du matériau indiquent une très faible orientation initiale. La sollicitation mécanique est alignée sur cette orientation. Lors de la déformation viscoélastique, les chaînes de polyéthers ainsi que les courtes chaînes de PP de la phase amorphe présentent une orientation rapide suivant la direction de traction, jusqu'à atteindre un étirement suffisant pour transmettre la contrainte aux lamelles cristallines (étape b). Les lamelles cristallines s'orientent alors perpendiculairement à la direction de traction. Quand la phase amorphe (PP + polyéthers) atteint un étirement critique (vers ε_{33}=0,04) une partie des molécules de liens (les chaînes de polyéthers) vont rompre.

La rupture de ces molécules de lien permet d'initier la formation des cavités au sein de la matrice. L'endommagement volumique est mesurable à partir de ε=0,1 en fin du plateau de plasticité. Les cavités se forment donc dans la phase amorphe sous forme de craquelures se propageant de manière perpendiculaire à la direction de traction (étape c). De ε_{33}=0,2 à ε_{33}=1, l'endommagement volumique constitue le principal mécanisme de déformation du CA 100 + THF 100 1:1, les cavités se développent sous forme de sphères, puis sous forme de tubes orientés dans la direction de traction (étape d).

Finalement à partir ε_{33}=1,1, une augmentation plus importante de la contrainte s'accompagne d'un basculement des lamelles cristallines, perpendiculairement à la direction de traction. Ce basculement est mis en évidence par l'évolution du facteur d'Hermans $F_{b/x}$, ainsi que par l'évolution du facteur d'orientation Raman F_c, qui présente une augmentation importante lors de cette étape de la déformation, indiquant l'orientation des chaînes de PP de la phase cristalline suivant la direction de traction. Cette orientation s'accompagne d'une fragmentation des lamelles cristallines, et finalement à la formation d'une structure micro-fibrillaire (étape e).

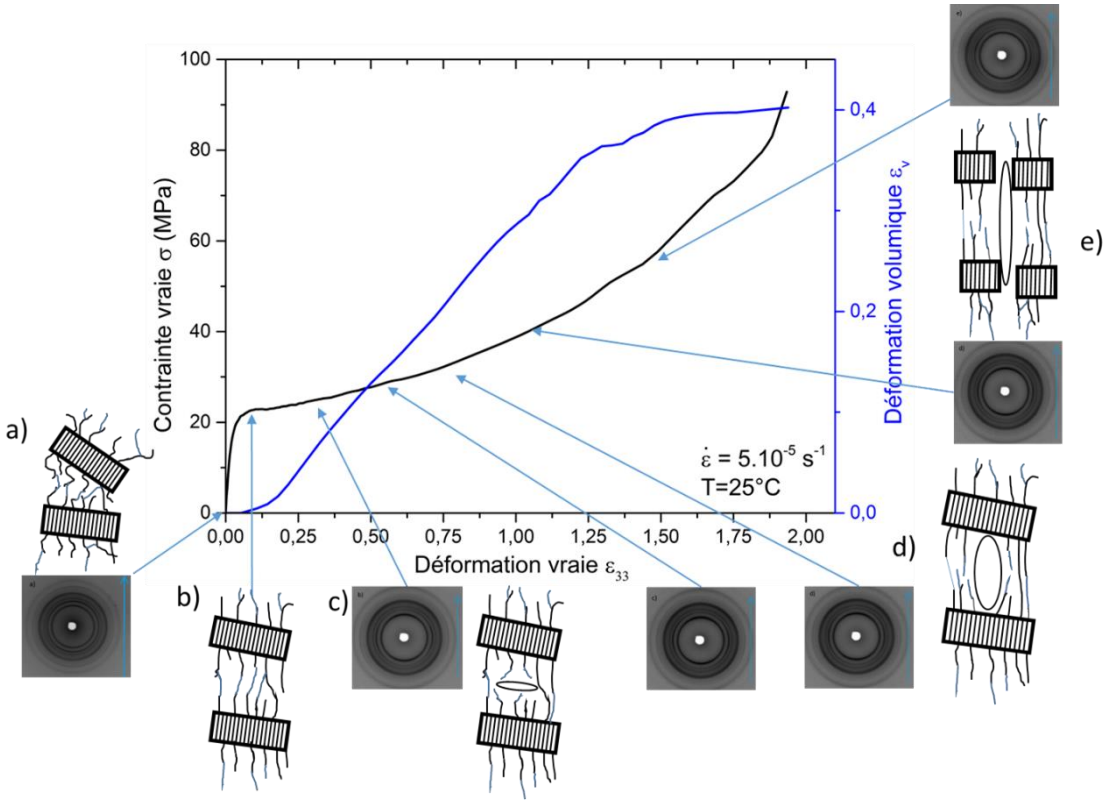


Figure II.38: Schéma juxtaposant les étapes de déformation, l'endommagement volumique et le comportement mécanique vrai du CA 100 THF 100 1:1. Les chaînes de PP des lamelles cristallines et de la phase amorphe sont indiquées en noirs, les polyéthers en bleu. Les étapes sont (a) état initial, (b) fin de la déformation viscoélastique et début de la rupture des polyéthers de liens, (c) formation des cavités sous forme de craquelure, (d) développement des cavités sous forme de tube, (e) rupturent des lamelles cristallines et formation de la structure fibrillaire.

2.5.4 Analyse des micromécanismes de deformation de la matrice CA 100 + T3000 1:1

2.5.4.1 Description de la déformation de la matrice CA 100 + T3000 1:1

La figure II.39 présente la courbe de comportement mécanique vrai en traction uniaxiale du matériau CA 100 + T3000 1:1.

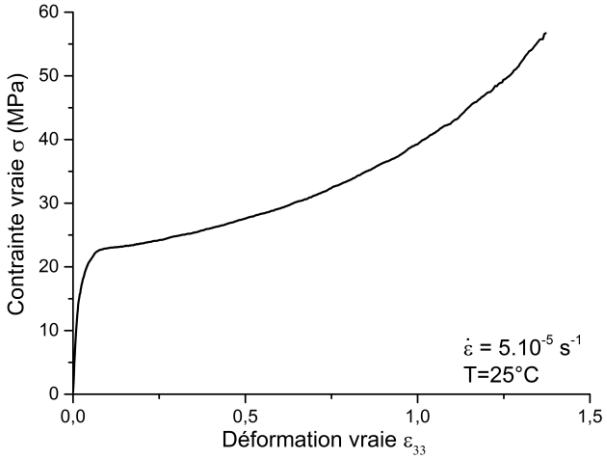


Figure II.39: comportement mécanique vrai CA 100 + T3000 1:1 en traction uniaxiale.

La déformation de la matrice CA 100 + T3000 1:1 se divise en trois stades déjà décrits en partie 2.5.3.1. Aucun effet d'adoucissement structural n'est observé en début de déformation plastique, comme pour la matrice CA 100 + THF 100 1:1. La déformation viscoélastique, superposition du comportement élastique et visqueux du matériau est ici définie entre ε_{33}=0 et ε_{33}= 0,06. Le plateau plastique, premier stade de la déformation plastique de la matrice, ici aussi très court, est estimé entre ε_{33}=0,06 et ε_{33}=0,12. Finalement, le dernier stade, le durcissement structural, qui se traduit par une augmentation importante de la contrainte, est ici observé entre ε_{33}=0,1 et la rupture vers ε_{33}=1,45. Encore une fois, une inflexion de la courbe de contraire est observée lors du durcissement structural, et s'accompagne d'une augmentation importante de la contrainte aux hautes déformations.

2.5.4.2 Analyse de l'orientation macromoléculaire du CA 100 + T3000 1:1

La figure II.40 présente les évolutions des critères d'orientation Raman des chaînes de PP des lamelles cristallines (F_c), de la phase amorphe (F_{am}) et des polyéthers des molécules de T3000 ($F_{THF/PPG}$) de la matrice CA 100 + T3000 1:1. Comme en partie 2.5.3 les analyses Raman *in situ* ont été obtenues lors d'essais mécaniques à une vitesse de déformation vraie de 5.10^{-5} s^{-1} avec le faisceau laser polarisé dans la direction de traction. Les facteurs d'orientations caractérisent donc l'orientation des différents éléments composant la matrice suivant la direction de traction.

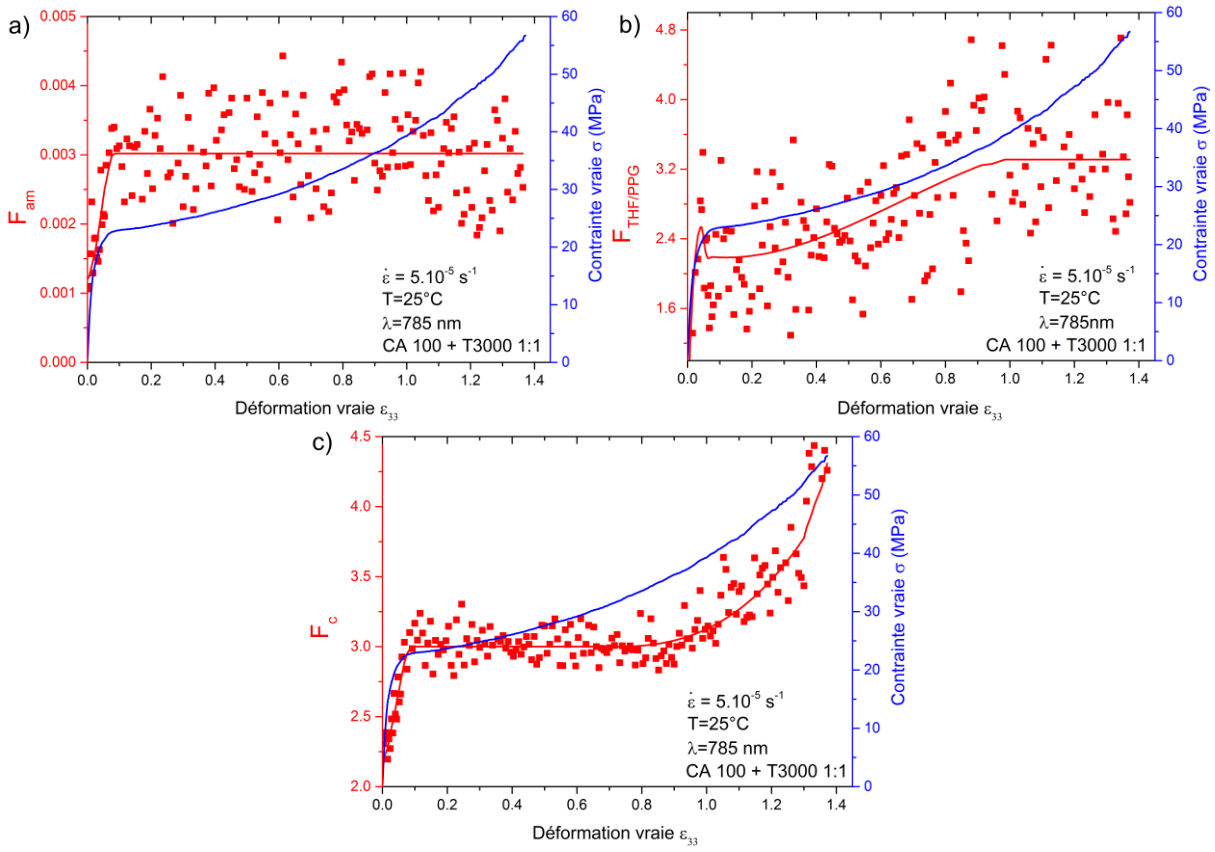


Figure II.40: Évolution des indices Raman caractérisant l'orientation des chaines du PP (a) de la phase amorphe, (b) des polyéthers, et (c) des lamelles cristallines lors de la déformation du matériau CA 100 + T3000 1:1.

Encore une fois, d'importantes variations des facteurs d'orientation sont observées lors de la déformation. Ces évolutions indiquent donc plusieurs phénomènes d'orientation de la phase cristalline et de la phase amorphe des matériaux. Ces évolutions restent proches de celles observées en partie 2.5.3.2. La réaction de réticulation implique, comme avec la THF 100, des changements de micromécanismes de déformation de la matrice et donc le changement de comportement mécanique observé en partie 2.3.1. Les différents stades de la déformation sont présentés de manière séparée. La figure II.41 regroupe l'évolution des différents critères dans le domaine viscoélastique ($0< \varepsilon_{33}<0,06$) et du début de la déformation plastique ($0,06< \varepsilon_{33}<0,12$).

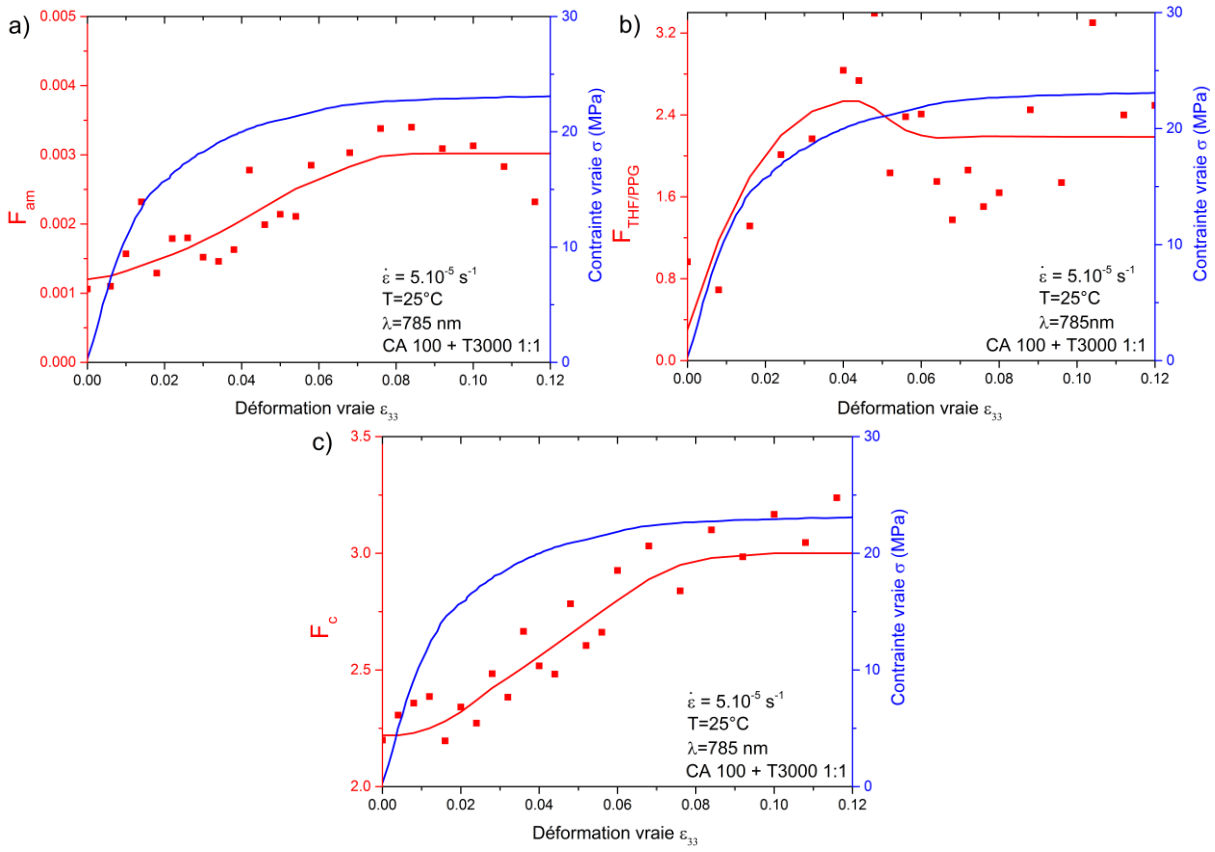


Figure II.41: Évolution des indices Raman caractérisant l'orientation des chaines du PP (a) de la phase amorphe, (b) des polyéthers, et (c) des lamelles cristallines lors de la déformation viscoélastique et du début de la déformation plastique du matériau CA 100 + T3000 1:1.

Lors de la déformation viscoélastique (de ε_{33}=0 à ε_{33}=0,06) la phase amorphe (chaînes de PP et polyéthers) présente une augmentation importante de ses facteurs d'orientation F_{am} et $F_{THF/PPG}$. Cette évolution est ici aussi le résultat de l'orientation de la phase amorphe suivant la direction de traction lors de la déformation viscoélastique. Les chaînes de polyéthers atteignent rapidement (à ε_{33}=0,04) un pic dans l'évolution de leur facteur d'orientation, avec $F_{THF/PPG}$=2,5. Ce pic est associé à l'étirage complet d'une partie des molécules liens qui s'orientent lors de la déformation viscoélastique. De ε_{33}=0,04 jusqu'à la fin de la déformation viscoélastique (ε_{33}=0,06), le facteur $F_{THF/PPG}$ diminue légèrement, de 2,5 à 2,2. Comme en partie 2.5.3.2, l'hypothèse proposée pour expliquer cette diminution est la rupture d'une partie des molécules de lien entre les lamelles cristallines complétement étirées. Du fait de la taille importante de la molécule de T3000, l'étirement complet de la molécule s'étale sur une grande plage de déformation, diminuant la probabilité de rupture des molécules liens, et expliquant la très faible diminution observée.

Le facteur d'orientation des chaînes de PP de la phase cristalline augmente aussi, mais de manière décalée par rapport aux deux autres critères. Cette augmentation commence vers ε_{33}=0,025 et est maximale entre ε_{33}=0,03 et ε_{33}=0,04. Les chaînes de PP composant les lamelles cristallines s'orientent suivant la direction de traction lors de la déformation viscoélastique. Cette orientation commence donc après le début de l'orientation de la phase amorphe, et est maximale quand un pic d'orientation des polyéthers est atteint. Comme pour le CA 100 + THF 100 1:1, lors de la déformation viscoélastique du CA 100 + T3000 1:1 les chaînes de PP et les polyéthers composant la phase amorphe de la matrice vont rapidement s'orienter suivant la direction de traction et s'étirer jusqu'à un étirement limite (vers ε_{33}=0,04 pour les molécules de T3000) où certaines liaisons interlamellaires sont complètement étirées. La contrainte est alors transmise aux lamelles cristallines, ce qui implique leurs orientations à

90° par rapport à la traction (soit une orientation des chaînes macromoléculaires du PP de la phase cristalline suivant la direction de traction).

En début de déformation plastique (ε_{33}=0,06), un palier est donc atteint par le facteur $F_{THF/PPG}$ à 2,2. Au contraire, les critères F_C et F_{am} des chaînes de PP des phases cristalline et amorphe continue d'augmenter, indiquant que leurs orientations suivant la direction de traction se prolonge au-delà de la déformation viscoélastique. Ces deux facteurs n'atteignent un palier qu'à partir de ε_{33}=0,08 pour F_{am} et ε_{33}=0,1 pour F_C. Les paliers atteints sont respectivement à 0,003 pour F_{am} et 3,1 pour F_c. Cette étalement de l'orientation des chaînes de PP s'explique facilement par la taille importante des molécules de T3000 et par leurs structures. Les molécules de T3000 en reliant les chaînes de PP rendent possible l'orientation de la structure cristalline, mais vont du fait de leurs tailles étaler cette orientation sur une plage plus importante de la déformation, qui se fini donc durant le plateau de plasticité.

Afin d'étudier le début de la déformation plastique du CA 100 + T3000 1 :1, la figure II.42 regroupe l'évolution des facteurs F_c, F_{am} et $F_{THF/PPG}$ lors du plateau de plasticité (de ε_{33}=0,06 à 0,75).

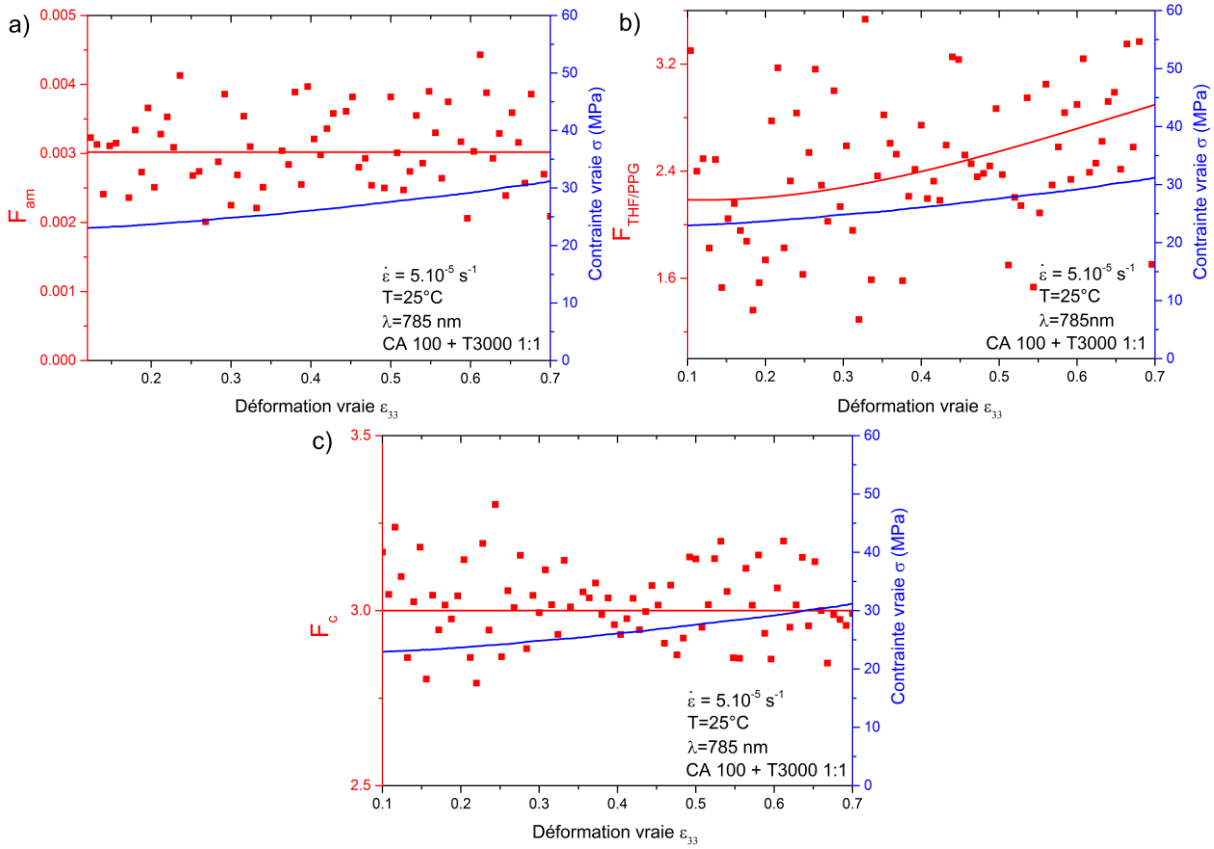


Figure II.42: Évolution des indices Raman caractérisant l'orientation des chaines du PP (a) de la phase amorphe, (b) des polyéthers, et (c) des lamelles cristallines lors du plateau de plasticité du matériau et de la première partie du durcissement structural du CA 100 + T3000 1:1.

Comme indiqué lors de l'analyse de la déformation viscoélastique, les facteurs d'orientation F_{am} et F_c du matériau CA 100 + T3000 1:1 atteignent en début du plateau plastique un palier, respectivement vers ε_{33}=0,08 et ε_{33}=0,1, et ne varient pas de façon significative lors du plateau plastique et du début du durcissement structural du matériau, avec F_{am}=0,003 et F_c=3. Comme en partie 2.5.3.2, cette stabilisation indique une absence de mécanismes d'orientation lors du plateau plastique et du début du durcissement structural du matériau. Sur la même plage de déformation, le facteur d'orientation $F_{THF/PPG}$ augmente légèrement. Cette augmentation suit la chute d'orientation, associé à la rupture de certaines molécules lien, observé en fin de déformation viscoélastique. Encore une fois, la déformation

plastique est ici principalement assurée par les molécules de T3000, le mécanisme principal doit être l'endommagement volumique.

Finalement, la figure II.43 regroupe l'évolution des différents facteurs d'orientation lors du durcissement structural, de ε_{33}=0,75 à la rupture de l'échantillon.

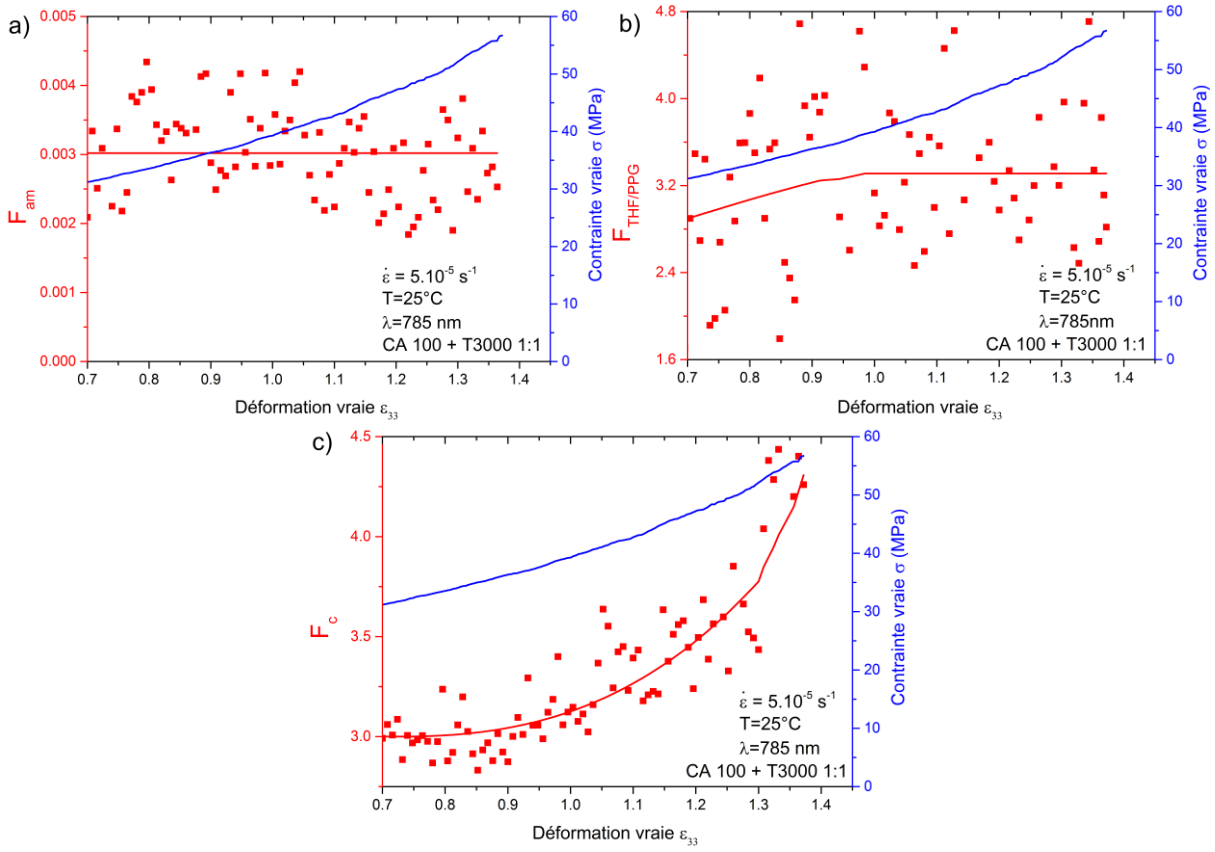


Figure II.43 : Évolution des indices Raman caractérisant l'orientation des chaines du PP (a) de la phase amorphe, (b) des polyéthers, et (c) des lamelles cristallines en fin de durcissement structural du matériau CA 100 + T3000 1:1.

Une stabilisation de $F_{THF/PPG}$ est observée à partir de ε_{33}=0,95. Ce résultat indique un étirement maximal des polyéthers en fin de durcissement structural. De la même manière, le facteur d'orientation F_{am} des chaînes de PP de la phase amorphe maintient une valeur globalement constante lors du durcissement structural, comme lors du plateau de déformation. La phase amorphe, composée de chaînes de PP et des polyéthers, est donc complétement orientée et étirée suivant la direction de traction en début de durcissement structural, ce qui implique une répartition de la contrainte sur les lamelles cristallines du CA 100 + T3000 1:1.

Au contraire, à partir de ε_{33}=0,95, le facteur F_c augmente de manière brusque depuis la valeur du palier observé précédemment, à F_c= 3, jusqu'à un maximum de 4,25 à la rupture. Cette augmentation met en évidence une brusque orientation des chaînes de la phase cristalline suivant la direction de traction. Comme pour le CA 100 THF 100 1 :1, cette évolution indique la formation, en fin de durcissement, d'une structure fibrillaire orientée suivant la direction de traction.

La matrice CA 100 + T3000 1:1 à elle été analysée par diffraction des rayons X *post mortem*. La figure II.44 regroupe les résultats mécaniques des éprouvettes déformées aux différentes valeurs de déformation vraie retenue en vue des analyses *post mortem* pour le matériau CA 100 T3000 1 :1.

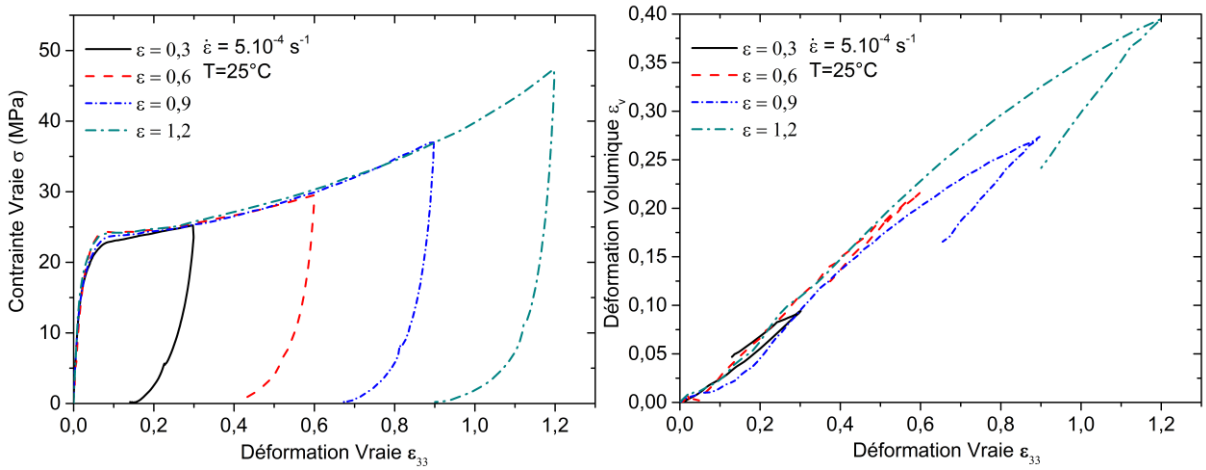


Figure II.44 : Résultats mécaniques de la préparation des échantillons CA 100 + T3000 en ratio 1:1 déformés en traction uniaxiale avec le comportement mécanique vrai (gauche) et déformation volumique (droite).

Le tableau II.4 présente les déformations vraies résiduelles calculées pour les différentes éprouvettes déformées, calculées après 3 heures de relaxation/recouvrance.

Tableau II.4: Déformations vraies résiduelles du CA 100 T3000 1:1.

Déformation vraie finale	0,3	0,6	0,9	1,2
Déformation vraie résiduelle	0,1	0,25	0,45	1

Les clichés WAXS 2D réalisés pour les différentes éprouvettes déformées ainsi que de l'état initial des matériaux sont donnés en figures en figure II.45.

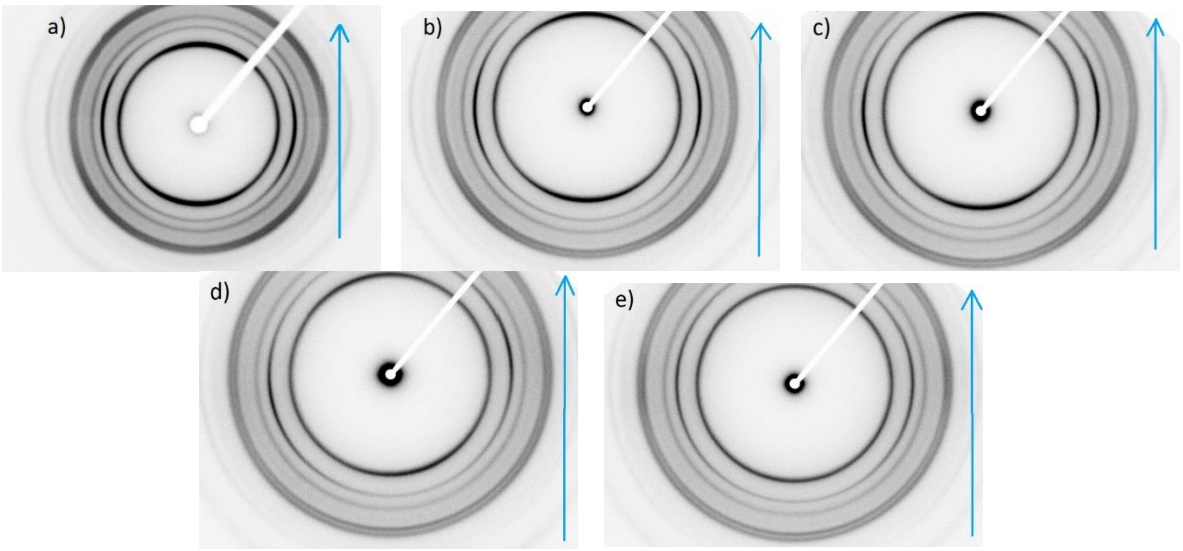


Figure II.45 : Cliché WAXS 2D des différentes éprouvettes déformées avec en a) état initial, b) 0,1, c) 0,25, d) 0,45 et e) 1 de déformation vraie résiduelle du matériau CA 100 T3000 1:1. Les clichés sont réalisés au centre du VER déformé des éprouvettes, les flèches indiquent le sens de traction appliqué.

Comme pour le CA 100 + THF 100 1:1, les plans (110) et (040) ne sont pas d'intensité constante selon l'angle azimutal, indiquant une anisotropie de l'orientation des lamelles cristallines. Les facteurs

d'orientation d'Hermans des différentes directions caractéristiques de la maille cristalline α ont donc été calculés, comme montré en figure II.46 pour le CA 100 THF 1:1.

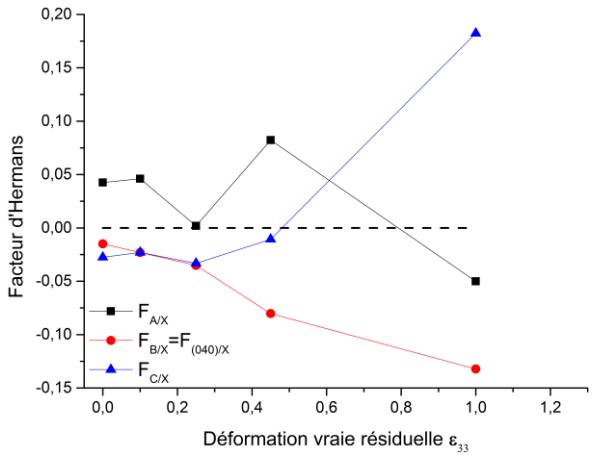


Figure II.46: Évolution des facteurs d'Hermans des différentes directions cristallines avec la déformation vraie résiduelle du CA 100 T 3000 1:1.

Comme pour le CA 100 THF 100 1:1, le CA 100 T3000 1:1 non déformé possède une légère orientation initiale de la microstructure dans le sens de la traction, toutes les éprouvettes ayant été découpées dans le sens de cette orientation. Une augmentation lente et régulière de l'orientation des lamelles cristallines à 90° par rapport à la direction de traction (soit une orientation des chaînes de PP suivant la direction de traction) est observée à 0,1 et 0,25 de déformation vraie résiduelle. Il est supposé, suite aux analyses par spectroscopie Raman, que la matrice T 3000 ne présente pas de rupture importante de ses chaînes de polyéthers en début de déformation plastique, ce qui implique une plus faible déformation irréversible de la matrice. Dans cette situation, l'endommagement irréversible de la matrice étant plus faible, l'orientation mesurée de manière *Post mortem* est moins importante. L'orientation des lamelles cristallines accélère entre 0,45 et 1 de déformation vraie résiduelle. Cette orientation finale, plus importante que celle estimée à 1,2 de déformation vraie résiduelle pour le CA 100 THF 100 1:1, confirme la plus grande orientation finale de la structure cristalline du CA 100 T3000 due à la formation de la structure microfibrillaire.

2.5.4.3 Analyse de la cavitation et de l'endommagement volumique du CA 100 + T3000 1:1

Comme pour la matrice CA 100 + THF 100 1:1, un changement dans l'évolution de l'endommagement volumique lors du retour à contrainte nulle des éprouvettes déformées est observé en figure II.44. Le comportement des éprouvettes indique la formation de cavités sous forme de craquelures en début de plasticité, qui évolue en sphère vers ε_{33}=0,6, pour finalement aboutir à la formation de tubes orientés suivant le sens de la traction. Contrairement au CA 100 + THF 100 1:1, la matrice CA 100 + T3000 1:1 ne présente pas de chute importante de l'orientation des chaînes de polyéther en début de déformation plastique, il est supposé que les molécules de T3000 de par leur taille et leur forme, vont rompre de manière moins importante lors du début de la déformation plastique. Cette faible rupture des molécules liens doit limiter la formation de craquelures, et donc l'endommagement volumique lors de la déformation plastique.

La figure II.47 présente l'endommagement volumique du CA 100 + T3000 1:1 calculé à partir de l'analyse des résultats de spectroscopie Raman *in situ*. La mesure est réalisée à une vitesse de déformation vraie de $5*10^{-5}$ s^{-1}, sans polarisation du signal. Le calcul est réalisé grâce à la formule 1.4 de la partie 1.1.3.1.

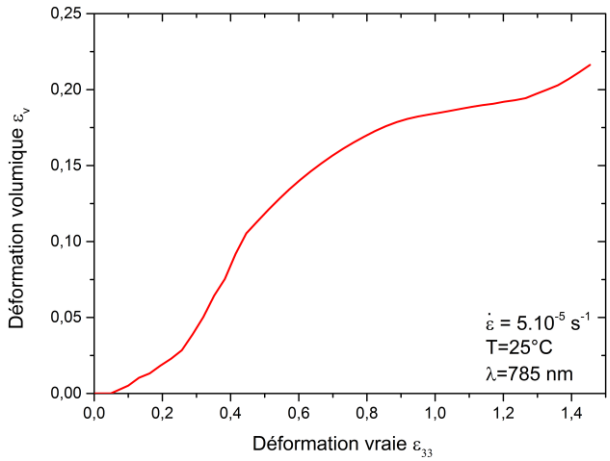


Figure II.47: Évolution de la déformation volumique du CA 100 + T3000 1:1 lors de la déformation estimée par spectroscopie Raman in situ.

Encore une fois, l'endommagement volumique est observé à partir de ε_{33}=0,1, conséquence de la rupture des molécules de liens mise en évidence par l'évolution du facteur d'orientation $F_{THF/PPG}$. L'endommagement volumique accélère à partir de ε_{33}=0,2 avant de se stabiliser vers ε_{33}=0,95. Cette augmentation rapide se corrèle au développement des cavités dû à la rupture des molécules liens, la stabilisation avec la formation de la structure fibrillaire et de la stabilisation des facteurs d'orientations Raman F_{am} et $F_{THF/PPG}$. L'endommagement volumique est le mécanisme principal de la déformation plastique lors de la première partir du durcissement structural, mais devient minoritaire lors de la formation de la structure fibrillaire.

2.5.4.4 Évolution de la cristallinité lors de la déformation du CA 100 + T3000 1:1

L'évolution de la cristallinité du CA 100 + T3000 1:1 lors de sa déformation, et notamment de son durcissement structural, a été étudié. La figure II.48 présente l'évolution du taux de cristallinité du CA 100 + T3000 1:1 en fonction de la déformation vraie résiduelle, estimée par la méthode d'Hermans et Weidinger. La figure II.49 récapitule l'évolution des dimensions des cristallites suivant les normales aux plans (130) et (040), estimée par l'équation Debye-Scherrer.

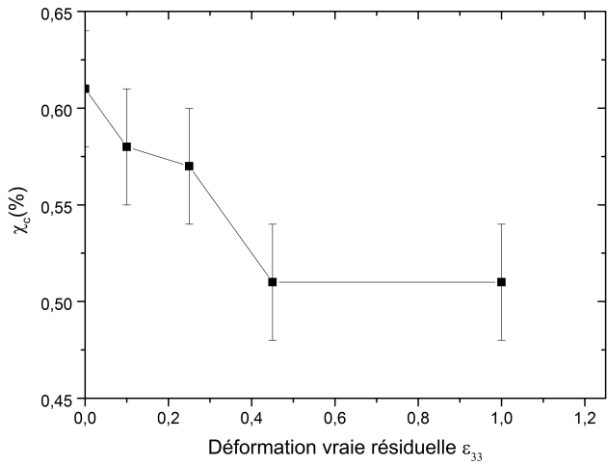


Figure II.48: Évolution du taux de cristallinité calculé par diffraction des rayons X de la matrice CA 100 + T3000 1:1 en fonction de la déformation vraie résiduelle.

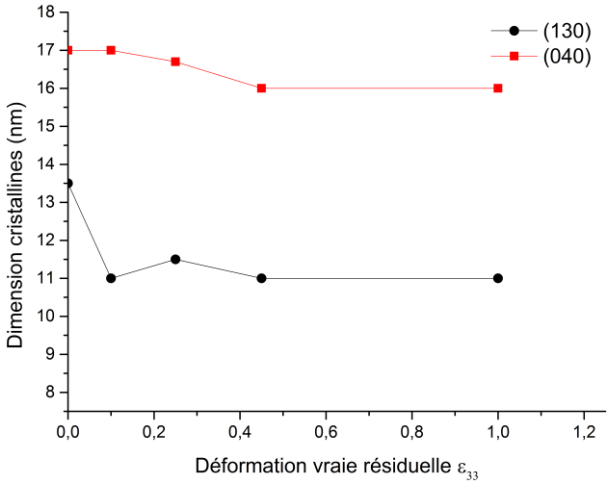


Figure II.49: Évolution des dimensions des lamelles cristallines suivant les plans (130) et (040), calculé par diffraction des rayons X de la matrice CA 100 + T3000 1:1 en fonction de la déformation vraie résiduelle.

Le taux de cristallinité du CA 100 + T3000 1:1 est stable aux faibles déformations, autour de 60%, tout comme la largeur des lamelles cristallines, autour de 17 nm. Seule la longueur des lamelles, estimé par la normale au plan (040) présente une chute entre l'état initial et l'éprouvette déformée à 0,15 de déformation vraie résiduelle, qui indique une potentielle rupture des lamelles cristallines lors du début de la déformation plastique.

Une chute du taux de cristallinité à 51% est observé pour les deux éprouvettes les plus déformées, ainsi qu'une légère diminution de la largeur des lamelles cristallines. Cette évolution confirme une rupture des lamelles cristallines lors du durcissement structural. Il est à noter que ces diminutions, notamment de la largeur des lamelles cristallines, sont beaucoup moins importantes que celles observées pour le CA 100 + THF 100 1:1.

2.5.4.5 Conclusion sur la matrice CA 100 + T3000 1:1

Comme pour le CA 100 + THF 100 1:1, un résumé des micromécanismes de déformation de la matrice CA 100 + T3000 1:1 est proposé

À l'état initial (étape a) une très faible orientation initiale est observée. Les éprouvettes ont été découper pour faire correspondre la sollicitation mécanique avec cette orientation. Lors de la déformation viscoélastique, la phase amorphe (courtes chaînes de PP + chaînes de polyéthers) s'orienten rapidement suivant la direction de traction. Quand un étirement suffisant est atteint la contrainte se transmet aux lamelles cristallines et les orienter à 90° par rapport à la direction de traction (étape b). Vers ε_{33}=0,04 les polyéthers présentent un pic d'orientation suivi d'une légère diminution du facteur Raman $F_{THF/PPG}$ indiquant une rupture d'une partie des polyéthers parmi les plus étirés lors de la déformation viscoélastique. Ces différents phénomènes sont observables par l'analyse Raman *in situ*. L'orientation des chaînes de PP de la phase amorphe et des lamelles cristallines suivant la direction de traction se poursuit jusqu'au début de la déformation plastique (vers ε_{33}=0,1).

La rupture de ces molécules des molécules de T3000, et donc des molécules de lien, initie la formation des cavités, d'abord sous forme de craquelures en fin du plateau de plasticité. Ces craquelures vont se propager de manière perpendiculaire a la direction de traction (étape c). Il est à noter que la désorientation et donc la rupture des polyéthers est très faible, ce qui implique une plus faible déformation volumique. De ε_{33}=0,2 à ε_{33}=0,75, l'endommagement volumique doit être le principal mécanisme de déformation de la matrice. La forme des cavités évolue vers une forme de sphère, puis sous forme de tube (étape d). Cette étape est plus rapide pour la matrice CA 100 + T3000 1:1 que pour

la matrice CA 100 + THF 100 1:1, la formation de la structure fibrillaire se produisant à plus basse déformation.

Finalement en fin du durcissement structural (ε_{33}=0,85) un basculement des lamelles cristallines perpendiculairement à la direction de traction est observé. Ce basculement est mis en évidence par l'évolution du facteur d'Hermans $F_{b/x}$ et du facteur Raman F_c. Cette orientation amène à la formation d'une structure micro-fibrillaire (étape e), mais s'accompagne dans le cas du CA 100 + T300 1 :1 d'une fragmentation moins importante des lamelles.

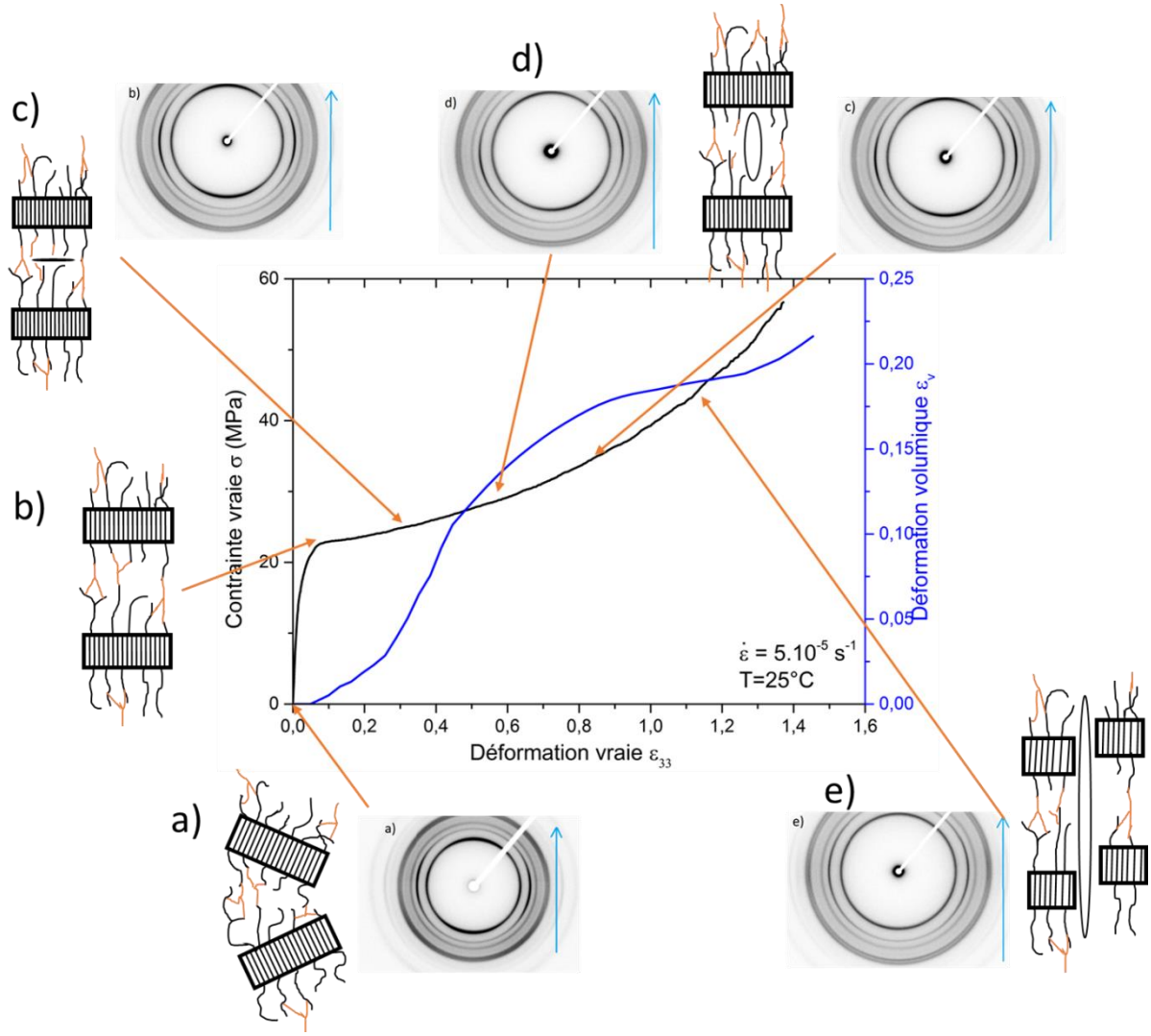


Figure II.50: Schéma juxtaposant les étapes de déformation, l'endommagement volumique et le comportement mécanique vrai du CA 100 T3000 1:1. Les chaînes de PP des lamelles cristallines et de la phase amorphe sont indiquées en noirs, les polyéthers en orange. Les étapes sont (a) état initial, (b) fin de la déformation viscoélastique et début de la rupture des polyéthers de liens, (c) formation des cavités sous forme de craquelure, (d) développement des cavités sous forme de tube, (e) ruptures des lamelles cristallines et formation de la structure fibrillaire.

2.5.5 Conclusions et comparaison des matrices

2.5.5.1 Comparaison des micromécanismes de déformation des matrices réticulées

L'analyse des micromécanismes de déformation des matrices CA 100 + THF 100 1:1 et CA 100 + T3000 1:1 permet la comparaison des agents réticulants, de leurs effets sur la matrice CA 100, et de comprendre la différence de comportement mécanique vrai observé. Le tableau III.5 donne les principales évolutions des facteurs d'orientation et des mécanismes de déformation des différentes matrices.

Lors de la déformation viscoélastique, les deux matrices présentent une augmentation importante de l'orientation suivant la direction de traction de leurs chaînes de PP et des polyéthers composant leurs phases amorphes. Cette orientation est rendue possible par la réaction de réticulation qui a permis la formation de liaisons interlamellaires au sein de la phase amorphe. Cette orientation implique un étirement d'une partie des liaisons interlamellaires, et du transfert de la contrainte aux lamelles cristallines, qui dans les deux cas vont s'orienter à partir de ε_{33}=0,04. Une première différence entre les matrices survient lors de cette orientation : dans le cas du CA 100 + THF 100 1 :1, les chaînes de PP de la phase cristalline et de la phase amorphe atteignent un palier dans leur orientation en fin de déformation viscoélastique, là où l'orientation du CA 100 + T3000 1:1 se prolonge au début de la déformation plastique. Cette différence s'explique par la taille plus importante de la molécule de T3000 par rapport à la molécule de THF 100 qui étale les mécanismes d'orientation sur une plage de déformation plus grande.

Une autre différence survient en fin de déformation viscoélastique, au travers de la rupture/désorientation des polyéthers. En effet, le facteur $F_{THF/PPG}$ de la matrice CA 100 + THF 100 1:1 diminue de manière importante en fin de déformation viscoélastique et du début du plateau de plasticité, avec $F_{THF/PPG}$=2,2 à ε_{33}= 0,04 et $F_{THF/PPG}$=1,3 à ε_{33}=0,1. Cette chute indique une rupture importante des polyéthers. Au contraire, la matrice CA 100 + T3000 1:1 aux mêmes déformations ne présente qu'une chute de $F_{THF/PPG}$=2,5 à $F_{THF/PPG}$=2,2, impliquant une rupture moins importante des molécules de liens. La rupture des molécules liens étant à l'origine de la cavitation, cette différence explique l'endommagement volumique moins important du CA 100 + T3000 1:1.

Dans les deux cas, le facteur d'orientation des chaînes de la phase cristalline, F_c, et des chaînes de PP de la phase amorphe, F_{am}, atteignent un palier lors du plateau de plasticité. Les valeurs de F_{am} sont proches entre les deux matrices, mais les facteurs F_c présentent une différence importante, le CA 100 + THF 100 1:1 possédant un palier à F_c=2,5, là où le CA 100 + T3000 1:1 possède un palier à F_c=3,1. Ce résultat indique une orientation plus importante des chaînes des lamelles cristallines suivant la direction de traction pour le CA 100 + T3000 1:1, et donc une meilleure transmission de la contrainte aux lamelles. La rupture moins importante des molécules de T3000, et la taille supérieure de la molécule est à l'origine de la plus grande orientation de cette matrice.

Lors du plateau de plasticité et de la première partie du durcissement structural, le comportement des deux matériaux reste proche, cette partie de la déformation étant principalement régie par l'endommagement volumique dans les deux cas. Les cavités des deux matériaux passent par les mêmes étapes lors de leurs formations et de leurs développements. La rupture moins importante des molécules de T3000 doit limiter la cavitation de cette matrice, et déclencher la formation de la structure fibrillaire à des déformations plus faibles, vers ε_{33}=0,85, comparés au CA 100 + THF 100 1:1 qui présente cette structure vers ε_{33}=1,1. La matrice CA 100 + T3000 1:1 présente malgré tous une dernière différence, avec une rupture de ses lamelles cristallines plus faible, ainsi qu'une orientation plus importantes des chaînes de la phase cristalline, avec F_c=4,5 à la rupture, le CA 100 + THF 100 1 :1 ayant à la rupture F_c=3,2. Ce durcissement structural plus rapide explique la différence importante d'allongement à la rupture des deux matériaux.

Tableau III.5 : Évolution des facteurs d'orientation et de l'endommagement volumique des différentes matrices lors des étapes de la déformation viscoélastique et plastique.

Matériaux:	Déformation viscoélastique	Plateau plastique	Durcissement structural	
			1ére Partie	2ème Partie
CA 100	De ε_{33}=0 à la rupture Fc=1,25 Fam=0,08 Absence d'orientation Rupture rapide et fragile	---	---	---
CA 100 +THF 100 1:1	De ε_{33}=0 à ε_{33}=0,06 F_c=1,9->2,5 F_{am}=0,0015->0,0035 $F_{PEO/PPG}$=1,25->2,25 à ε_{33}=0,04 ->1,25 à ε_{33}=0,06 Orientation rapide de la phase amorphe Transmission de la contrainte aux lamelles cristallines Rupture des polyéthers de lien	De ε_{33}=0,06 à ε_{33}=0,12 F_c=2,5 F_{am}=0,0035 $F_{PEO/PPG}$=1,25 Rupture des polyéthers de lien Formation des cavités sous forme de craquelures	De ε_{33}=0,12 à ε_{33}=1,1 F_c=2,5 F_{am}=0,0035 $F_{PEO/PPG}$=1,25->2,75 Développement des cavités vers une forme de tube Endommagement volumique important	De ε_{33}=1,1 à la rupture F_c=2,5->3,1 F_{am}=0,0035 $F_{PEO/PPG}$=2,75->3,25 Rupture des lamelles cristallines Formation d'une structure fibrillaire Orientation importante de la phase cristalline Ralentissement de l'endommagement volumique
CA 100 + T3000 1:1	De ε_{33}=0 à ε_{33}=0,06 F_c=2,25->3,1 F_{am}=0,001->0,003 $F_{PEO/PPG}$=0,75->2,4 à ε_{33}=0,04 ->2,2 à ε_{33}=0,06 Orientation rapide de la phase amorphe Transmission de la contrainte aux lamelles cristallines Rupture des polyéthers de lien	De ε_{33}=0,06 à ε_{33}=0,12 F_c=3,1 F_{am}=0,003 $F_{PEO/PPG}$=2 Rupture des polyéthers de lien Formation des cavités sous forme de craquelures	De ε_{33}=0,12 à ε_{33}=0,75 F_c=3,1 F_{am}=0,003 $F_{PEO/PPG}$=2,2->3 Développement des cavités vers une forme de tube Endommagement volumique important	De ε_{33}=0,75 à la rupture F_c=3,1->4,25 F_{am}=0,003 $F_{PEO/PPG}$=3->3,2 Formation d'une structure fibrillaire Orientation plus importante de la phase cristalline Ralentissement de l'endommagement volumique

2.5.5.2 Détermination des comportements vrais intrinsèques

Les lois de comportement des matériaux présentés dans les parties 2.2, 2.3 et 2,4 sont calculées en prenant en considération la striction des éprouvettes lors du calcul de la contrainte. On parle alors de comportement mécanique vrai. Il est possible, en plus de la striction, de prendre en considération l'impact de l'endommagement volumique, qui implique aussi une modification de la section du VER des éprouvettes. La contrainte calculée est alors la contrainte réelle subie par les matériaux, on parle de comportement mécanique vrai intrinsèque. Comme montré en figure II.51, la surface réelle de la matrice qui supporte la force appliquée lors de la déformation est inférieure à la surface de l'éprouvette, dû à la formation des cavités. La détermination des lois intrinsèques est donc importante pour une comparaison correcte des matrices.

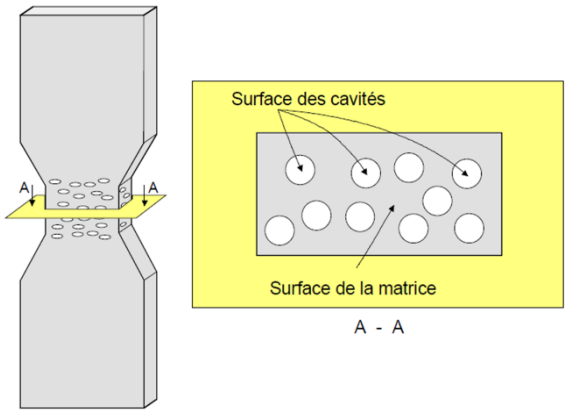


Figure II.51: Représentation de la striction d'un matériau polymère endommagé, par Dahoun (2004) [43]

Grâce aux analyses par VidéoTraction™ il est possible de mesurer les déformations vraies axiales (ε_{33}) et transverses (ε_{11} et ε_{22}), ainsi que la contrainte axiale vraie (σ_{33}). La déformation volumique ε_v peut alors être estimée par VidéoTraction™ avec $\varepsilon_v = \varepsilon_{11}+\varepsilon_{22}+\varepsilon_{33}$, ou comme en partie 2.5.3.3 et 2.5.4.3, à partir des résultats de spectroscopie Raman *in situ* et de l'équation 1.4 du chapitre 1.

Le comportement vrai intrinsèque est alors calculable par :

$$\varepsilon_{33}^{i} = \varepsilon_{33} - \gamma\varepsilon_v \qquad (2.3)$$

$$\sigma_{33}^{i} = \frac{F}{S}e^{\varepsilon_{33}^{i}} = \sigma_{33}e^{(1-\gamma)\varepsilon_v} \qquad (2.4)$$

γ est un coefficient de correction, avec $\gamma = \frac{1}{2\beta+1}$, β étant le facteur de forme propre à la géométrie des cavités. Dans le cas des craquelures, $\beta \to 0$, pour les sphères $\beta \to 1$ et pour les tubes $\beta \to \infty$.

Bien que la forme des cavités varie lors de la déformation plastique, il est possible de considérer qu'elles se développent en forme de tube dès le début de la déformation plastique. Comme montré par Ponçot et al,. (2013), les différences entre les valeurs du facteur de forme sont minimes et se distinguent seulement aux grandes déformations, quand l'endommagement est maximal [42]. Approximer la forme des cavités aux tubes orientés suivant la direction de traction, forme adoptée aux grandes déformations, est donc une bonne approximation du comportement vrai intrinsèque.

La figure II.52 regroupe donc les comportements mécaniques vrais intrinsèques des matériaux CA 100 + THF 100 1:1 et CA 100 T3000 1:1.

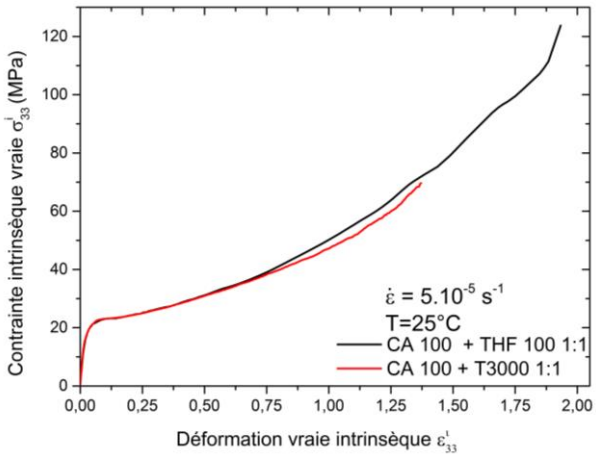


Figure II.52: Comportement intrinsèque des matériaux CA 100 + THF 100 1:1 et CA 100 + T3000 1:1. L'endommagement volumique employé pour le calcul est celui estimé par spectroscopie Raman en partie 2.5.3.3 et 2.5.4.3.

Les deux matériaux présentent un comportement vrai intrinsèque proche jusqu'à ε_{33}^{i}=0,75. À partir de cette déformation, qui correspond au début de la formation de la structure fibrillaire du CA 100 + T3000 1:1, le CA 100 + THF 100 1:1 montre des niveaux de contrainte vraie intrinsèque supérieurs. La molécule de T3000, en accélérant la formation de la structure fibrillaire limite l'endommagement volumique de la matrice, implique une rupture à plus faible déformation et donc un comportement vrai intrinsèque moins intéressant même si la différence de contraintes vraies intrinséques entre les matrices reste faible. Ce résultat confirme le choix de la matrice CA 100 + THF 100 1 :1 pour l'élaboration des matériaux nanocomposites du chapitre 3.

2.6 Références

[1] Cui L., Paul D.R., *"Evaluation of amine functionalized polypropylenes as compatibilizers for polypropylene nanocomposites",* Polymer, 48, 1632-1640, 2007.

[2] Colbeaux A., Fenouillot F., Gerard J.F., Taha M., Wautier H., *"Diamine coupling of maleic-anhydride- modified polyethylene"*, Polymer international, 54, 692-697, 2005

[3] Köster M. and Hellmann G.P., *"Chain Extension of Maleinated Poly(propylene) by Reactive Extrusion"*, Macromolecular Materials and Engineering, 286, 769–773, 2001.

[4] Lu B.and Chung T.C., *"Synthesis of Long Chain Branched Polypropylene with Relatively Well-Defined Molecular Structure"*, Macromolecules, 32, 8678–8680, 1999.

[5] Zhang F., Stühn B., "Crystallization and melting behavior of low molar weight PEO–PPO–PEO triblock copolymers", Colloid Polym Sci (2007) 285:371–379.

[6] Guo Q., Thomann R., Gronski W., Thurn-Albrecht T., *"Phase Behavior, Crystallization, and Hierarchical Nanostructures in Self-Organized Thermoset Blends of Epoxy Resin and Amphiphilic Poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethyleneoxide) Triblock Copolymers*", Macromolecules, 35, 2002, 3133-3144.

[7] Wegner G., Fuji T., Meyer W., Lieser G., *"Structure and Properties of Segmented Polyether-es ters"*, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 14, 1978, 295-316.

[8] Vaia R.A., Sauer B.B., Tse O.K., Giannelis E.P., *"Relaxations of Confined Chains in Polymer Nanocomposites: Glass Transition Properties of Poly (ethylene oxide) Intercalated in Montmorillonite",* Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 35, 1997, 59–67.

[9] Illinger J.L., Schneider N.S., Karasz F.E., *"Low Temperature Dynamic Mechanical Properties of Polyurethane-Polyether Block Copolymers"*, Polymer Engineering and Science, 12, 1972, 25-29.

[10] Bras, W.; Dolbnya, I.P.; Detollenaere, D.; van Tol, R.; Malfois, M.; Greaves, G.N.; Ryan, A.J.; Heeley, E. Recent experiments on a small-angle/wide-angle X-ray scattering beam line at the ESRF. *J. Appl. Cryst.*, 2003, 36, 791

[11] Portale, G.; Cavallo, D.; Alfonso, C.; Hermida-Merino, D.; van Drongelen, M.; Balzano, L.; Peters, G.W.M.; Goossens, J.P.G.; Bras, W. Polymer crystallization studies under processing-relevant conditions at the SAXS/WAXS DUBBLE beamline at the ESRF. J. Appl. Cryst., 2013, 46, 1681

[12] F. Munoz, A. Saitoh, R.J. Jiménez-Rioboo, R. Balda, "Synthesis and properties of Nd-doped oxynitride phosphate laser glasses", Journal of non-crystalline Solids, Volume 473, 125-131, 2017.

[13] Bouhelal S., Cagiao M.E., Benachour D., Baltá Calleja F.J., "*Structure modification of isotactic polypropylene through chemical crosslinking: Toughening mechanism"*, Journal of Applied Polymer Science, 103, 2968–2976, 2007.

[14] An Y., Zhang Z., Wang Y., Qiu J., Tang T., *"Electron-induced crosslinking of polypropylene with the addition of hydrogen-donating hydrocarbons"*, Journal of Applied Polymer Science, 116, 1739–1746, 2010.

[15] Bouhelal S., Cagiao M.E., Benachour D., Djellouli B., Rong L., Hsiao B.S., Baltá Calleja F.J., *"Nanostructure and micromechanical properties of reversibly crosslinked isotactic polypropylene/clay composites"*, Journal of Applied Polymer Science, 117, 3262–3270, 2009.

[16] Colbeaux A., Fenouillot F., Gerard J.F., Taha M., Wautier H., *"Diamine coupling of maleic-anhydride- modified polyethylene"*, Polymer international, 54, 692-697, 2005

[17] Lazfir M., Rado R., Rychl J., *"Mechanism of co-agent in crosslinkable peroxide system",* Journal of Advance Polymer Science, 95, 149, 1990.

[18] Novais R.M., J.A. Covas and M.C. Paiva, *"The effect of flow type and chemical functionalization on the dispersion of carbon nanofiber agglomerates in polypropylene"*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 43, 833–841, 2012.

[19] Hsiao M.C., Liao S.H., Lin Y.F., Wang C.A., Pu N.W., Tsai H.M., Ma C.C.M., "*Preparation and characterization of polypropylene-graft-thermally reduced graphite oxide with an improved compatibility with polypropylene-based nanocomposite"*, Nanoscale 3 (2011) 1516–1522.

[20] Minoura Y., Ueda M., Mizunuma S. and Oba M., *"The Reaction of Polypropylene with Maleic Anhydride"*, Journal of Applied Polymer Science, 13, 1625–1640, 1969.

[21] Ho R.M., Su A.C., Wu C.H. and Chen S.I., *"Functionalization of polypropylene via melt mixing"*, Polymer, 34, 3264–3269, 1993.

[22] Zhang R., Zhu Y., Zhang J., Jiang W. and Yin J., *"Effect of the Initial Maleic Anhydride Content on the Grafting of Maleic Anhydride onto Isotactic Polypropylene"*, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 43, 5529–5534, 2005.

[23] Bettini S.H.P. and Agnelli J.A.M., *"Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Extrusion"*, Journal of Applied Polymer Science, 85, 2706–2717, 2002.

[24] Shi D., Yang J., Yao Z., Wang Y., Huang H., Jing W., Yin J., Costa G., *"Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting"*, Polymer, 42, 5549–5557, 2001.

[25] H.Tadokuro, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara, S. Murahashi, "*Structural Studies on polyehters, [-(CH₂)$_m$-O-]$_n$ II. Molecular structure of polyethylene Oxide*", Die Makromolekulare Chemie, 1964, 73 (1), 109-127.

[26] Y. Matsui, T. Kubota, H. Tadokoro, T. Yoshihara, « Raman Spectra of polyethers », Journal of polymer science: part A, 1965, 3, 2275-2288.

[27] J. Maxfield, I.W. Shepherd, "Conformation of poly(ethylene oxide) in the solid state, melt and solution measured by Raman scattering", POLYMER, 1975, 16, 505-509.

[28] B.L. Papke, M.A. Ratner, D.F. Shriver, *"Vibrational Spectroscopy and structure of polymer electrolytes, poly(ethylene oxide) complexes of alkali metal salts*", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1981, 42 (6), 493-500.

[29] M. Ponçot, « Comportement Thermomécaniques de Polymères chargés selon Différents Chemins de déformation et traitement thermiques », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2009.
[30] Glenz W., Peterlin A., "Infrared studies of drawn polyethylene. Part 1: changes in orientation and conformation of highly drawn linear polyethylene", Plastic Deformation of Polymers, Marcel Dekker, New York (1971).
[31] G'Sell C., Dahoun A., *"Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation"*, Materials Science and Engineering, 175 A, 1994, 183-199.
[32] Kausch H.H., *Polymer fracture*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany, 1978.
[33] J. Bicerano, "Prediction of the Properties of Polymers from Their Structures", Journal of Macromolecular Science, Part C, 36, 1996, 161-196.
[34] Castagnet S., Gacougnolle J.L., Dang P., "*Correlation between macroscopical viscoelastic behavior and micromechanisms in strained α-polyvinylidene fluoride (PVDF)*", Materials Science and Engineering, 276 A, (2000), 152-159.
[35] Lin L., Argon A.S., "Structure and plastic deformation of polyethylene", Journal of Materials Science, 29, 1994, 294-323.
[36] Friedrich K., *"Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics. Crazing in Polymers"*, 225-274, 1983.
[37] Peterlin A., "Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene". Journal of materials science 6 (6), 1971, 490-508.
[38] Schultz J., "*Polymer Materials Science*", Printice-Hall, Englewood Cliffs, 1974.
[39] Nitta K.H., Takayanagi M., *"Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of lamellar cluster model"*, Journal of Polymer Science, 38 B, 2000, 1037-1044
[40] Haudin JM., G'sell C., "Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semicristallins", Introduction à la mécanique des polymers, Edité par G'sell C. et Haudin J.M., Institut National polytechnique de Lorraine, (Nancy, France), 251-273, 1995.
[41] Haudin J.M., "Plastic Deformation of Semi-Crystalline Materials", Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials, Les Editions de Physique, Escaig B. and G'Sell C., Les Ullis, 291-311, 1982.
[42] M. Ponçot, F. Addiego, A. Dahoun, "True intrinsic mechanical behaviour of semi-crystalline and amorphous polymers: Influences of volume deformation and cavities shape", 40, 126-139, 2013.
[43] Dahoun A., "Etude des mécanismes de déformation et d'endommagement plastique des polymères solides », Habilitation à Diriger des recherches, INPL (Nancy), Spécialité « Sciences et Génie des Matériaux », (2004).

Chapitre 3 :

Elaboration et caractérisation des nano-charges de graphite et des nanocomposites

Sommaire :

3.1 Elaboration et caractérisation des nano-charges de graphite par décharge plasma 183

3.1.1 Le traitement par plasma des nano-charges de carbone : Montage expérimental du traitement par plasma 183

3.1.2 Caractérisation du milieu réactionnel..... 185

3.1.3 Caractérisation de la décharge pulsée 187

3.1.4 Caractérisation du plasma et hypothèse sur le traitement plasma..... 189

3.1.5 Transfert du procédé vers une production plus quantitative de nano-charges pour l'élaboration des nanocomposites..... 191

3.2 Caractérisation des nano-charges de graphite KNG 180 traitées et non traitées 194

3.2.1 Microscopie électronique à balayage et à transmission..... 194

3.2.2 Diffraction des rayons X 197

3.2.3 Spectroscopie Raman..... 198

3.2.4 Analyse de la fonctionnalisation (ATG et XPS) 199

3.2.4.1 ATG sous air 199

3.2.4.2 ATG sous hélium 200

3.2.4.3 Analyses XPS 203

3.2.5 Conclusion sur le traitement plasma 204

3.2.6 Perspective: le greffage des diamines 205

3.3 Elaboration des nanocomposites.....209

3.4 Etude des nanocomposites chargés de nano-charge KNG 180 non traitées 215

3.4.1 Vérification du taux de charges et stabilité thermique 215

3.4.2 Effet de la nano-charge KNG 180 non traitée sur la réaction de réticulation 217

3.4.3 Effet de la nano-charge KNG 180 non traitée sur la microstructure 218

3.4.4 Dispersion et compatibilité des nano-charges KNG 180 non traitées avec la matrice.. 221

3.4.5 Effet de la nano-charge KNG 180 non traitée sur les propriétés mécaniques des nanocomposites..... 230

3.4.6. Conclusion..... 233

3.5 Etude des nanocomposites chargés nano-charge KNG 180 traitées par plasma 234

3.5.1 Vérification du taux de charges et stabilité thermique 234

3.5.2 Effet de la nano-charge KNG 180 traitée sur la réaction de réticulation 235

3.5.3 Effet de la nano-charge KNG 180 traitée sur la microstructure 236

3.5.4 Dispersion et compatibilité des nano-charge de KNG 180 traitées avec la matrice 239

3.5.5 Effet de la nano-charge KNG 180 traitée sur les propriétés mécaniques des nanocomposites..... 243

3.5.6. Conclusion 245

3.6 Analyse de l'effet des nano-charges sur les micro-mécanismes de déformation des nanocomposites 246

3.6.1 Analyse post mortem des nanocomposites chargés de nano-charge KNG 180 non traitée à 1 et 3%m..... 246

3.6.2 Analyses Raman in situ des échantillons chargés de nano-charge KNG 180 traitées et non traitées 250

3.7 Conclusions et perspectives 252

3.7.1 Conclusions 253

3.7.2 Perspectives..... 254

3.8 Références.....254

Dans ce chapitre sont étudiées l'élaboration et la caractérisation des différents nanocomposites de cette étude. Comme il a été présenté dans le chapitre 1, les nano-charges de graphite présentent une très faible compatibilité avec le polypropylène et posent de nombreux problèmes d'agrégation rendant l'élaboration de nanocomposites difficile. Pour remédier à ce problème, une nouvelle méthode de traitement des nano-charges de graphite par plasma a été mise au point. Cette méthode de traitement, et la caractérisation des nano-charges obtenues, feront l'objet de la première partie de ce chapitre. Le procédé d'élaboration mis en place pour la production des différents nanocomposites sera ensuite détaillé en partie 2. La partie 3 sera consacré à la caractérisation chimique, microstructurale et mécanique des nanocomposites, alors que la partie 4 présentera les premiers résultats de l'analyse des micro-mécanismes de déformation des nanocomposites et de l'effet des nano-charges sur les lois de comportement mécanique vrai en traction uniaxiale. Finalement, une conclusion générale du chapitre est proposée, ainsi qu'un ensemble de perspectives d'amélioration pour de futurs travaux.

3.1 Elaboration et caractérisation des nano-charges de graphite par décharge plasma

La seconde étape de l'élaboration des nanocomposites, après la sélection et la caractérisation de la matrice réalisée dans le chapitre 2, est la préparation des nano-charges de carbone. Comme cela a été présenté dans le chapitre 1, il est nécessaire, afin d'obtenir une meilleure exfoliation et dispersion des feuillets de graphène, de réaliser un traitement des charges de graphite. Du fait des nombreux inconvénients des méthodes classiques de la littérature (dégradation importante des feuillets, coût élevé, faible production, utilisation d'acides concentrés ou de produits hautement polluants) pour la production en grande quantité de nano-charges de bonne qualité, une nouvelle méthode de traitement par plasma est présentée.

Nous aborderons dans un premier temps la nouvelle méthode de traitement par plasma, avec l'analyse du traitement et la caractérisation du plasma employé. La caractérisation du KNG 180 avant et après traitement sera ensuite présentée. Finalement, la possibilité du greffage de groupements amines en surface des nano-charges traitées sera testée.

Il est important de noter, avant la lecture de la partie consacrée au traitement par plasma, que sont présentés ici les premiers résultats obtenus. De ce fait, ces résultats sont encore limités pour le moment. Bien qu'il soit possible de poser des hypothèses sur les mécanismes réactionnels à partir des premières analyses, et par des comparaisons avec les autres méthodes de fonctionnalisation/exfoliation plasma, ces dernières seront peut-être amenées à changer dans la future suite à l'avancement des recherches sur le sujet. Cet avancement fait l'objet d'un projet de Prématuration dirigé par le groupe ExFoGraph, ainsi que le dépôt d'un Brevet.

3.1.1 Le traitement par plasma des nano-charges de carbone : Montage expérimental du traitement par plasma

Comme cela a pu être présenté dans le chapitre 1, plusieurs méthodes d'élaboration/fonctionnalisation des nano-charges de carbone par plasma ont été proposées dans la littérature ces dernières années. Du fait des nombreux types de plasmas possibles et des configurations d'électrodes envisageables [1], d'autres procédés restent à tester. Nous proposons ici de développer un nouveau dispositif plasma pour le traitement spécifique des matériaux carbonés sous forme de poudre, comme le graphite KNG 180, pour la production de nano-charges traitées. Le montage expérimental sera d'abord présenté, suivi de l'étude de l'évolution du milieu réactionnel, de la décharge électrique et du plasma lors du traitement de la charge. Nous verrons finalement

l'adaptation du traitement préliminaire à la production d'une quantité de charges graphitiques suffisante pour l'élaboration des nanocomposites.

Dans cette étude, nous proposons de réaliser le traitement des nano-charges KNG 180 par l'application d'un plasma en surface d'un liquide, comme présenté en figure III.1.

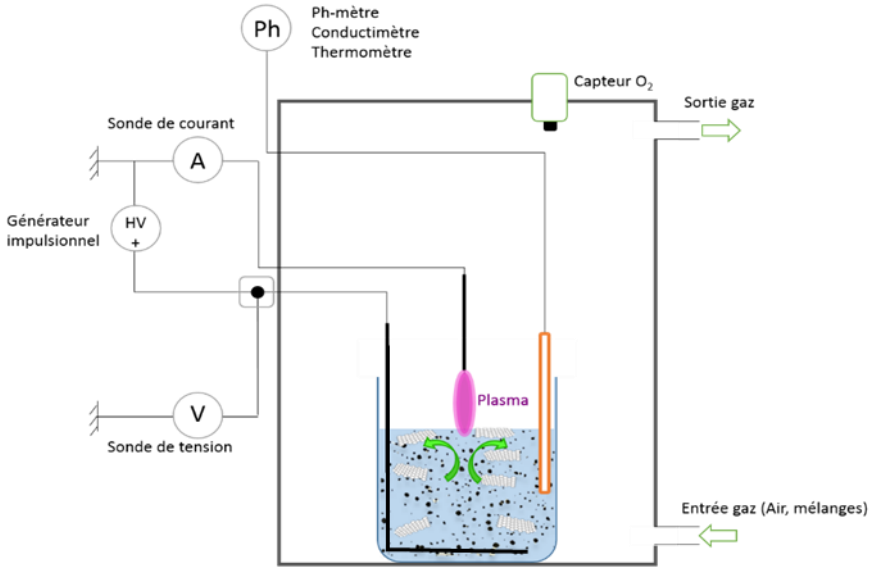


Figure III.1: Montage expérimentale pour le traitement des nano-charges de carbones par plasma en phase liquide

Le montage se compose d'une chambre de protection en plexiglas, employée pour permettre un parfait contrôle de l'atmosphère dans laquelle est réalisée l'expérience. L'atmosphère de la chambre peut être modifiée pour réaliser un traitement plasma dans de l'air, de l'azote ou de l'argon. Une électrode circulaire est plongée dans le liquide réactionnel (ici de l'eau distillée) au fond du bécher en verre, alors qu'une deuxième, sous forme de pointe, se trouve à 1 mm au-dessus de la surface du liquide et est centrée sur l'axe de symétrie du bécher. Différentes sondes de mesures sont employées dans le montage pour mesurer les évolutions du pH (DeltaOhm HD2165.2), de la température et de la conductivité du milieu réactionnelle (DeltaOhm SP06T) lors du traitement. La haute tension appliquée lors du traitement interfère avec les appareils de contrôle pour la mesure du pH, de la conductivité et de la température du fluide : ces mesures sont donc effectuées lors de coupures brèves du procédé.

Les décharges électriques en surfaces sont produites à l'aide d'un générateur RLC Nanogen 1. Ce générateur permet la réalisation d'impulsions de haute tension (jusqu'à 10 kV) à haute fréquence, amenant ainsi à la formation d'un plasma pulsé. Le montage est réalisé de manière à ce que la circulation des électrons se fasse de l'électrode supérieure, au-dessus du liquide vers la surface de l'eau (polarisation cathodique). Cette électrode est donc référencée au potentiel de référence, soit la masse de notre système. L'électrode immergée est quant à elle portée à haute tension positive en régime impulsionnel. Une sonde de tension (PMK-14KVC PHV4-3925) et une sonde de courant (Magnelab CT-D1.0-BNC) sont placées sur le système électrique et sont reliées à un oscilloscope pour le diagnostic électrique de la décharge au cours du traitement. Les sondes et l'oscilloscope sont également référencés à la masse électrique du système.

Lors du traitement, une masse de la nano-charge sélectionnée est dispersée dans un volume d'eau distillée à température ambiante avant d'être placé dans le bécher. Les deux électrodes employées sont en tungstène. Deux types d'essais ont été réalisés, soit avec 25 mg de charges dans un volume de 100 ml d'eau, soit 200 mg de charges dans un volume de 50 ml d'eau. La première configuration a été employée pour l'analyse de l'évolution du milieu réactionnel et du plasma lors de la réaction de

traitement, et ainsi proposer un premier modèle de réaction. Comme nous le verrons par la suite, certains paramètres évoluent rapidement, l'idée étant alors de diminuer la masse de nano-charge tout en augmentant le volume de liquide, ce qui a permis d'établir un suivi correct de l'ensemble des paramètres au cours du temps. La deuxième configuration a été employée pour permettre la production d'une plus grande quantité de charges traitées pour l'élaboration des nanocomposites. Dans les deux configurations, les décharges sont réalisées avec une fréquence de 6000 Hz, un rapport cyclique de 0,006 (soit une impulsion d'une durée d'1 µs) et une tension de décharge comprise entre 4,5 et 6 kV dans une atmosphère d'air. Les temps de traitements cumulés sont d'une heure.

3.1.2 : Caractérisation du milieu réactionnel

Comme cela a été évoqué dans le chapitre 1 partie 1.3.3.4.4, l'application d'un plasma en surface d'un liquide va permettre la formation d'espèces chimiques gazeuses au sein de ce plasma, qui sont ensuite solubilisées dans le liquide [1-5]. L'une des espèces attendues lors de la formation d'un plasma en surface de l'eau est le peroxyde d'hydrogène, comme démontré dans les travaux de Rao *et al* [6]. De ce fait, le suivi des caractéristiques du milieu réactionnel est particulièrement important pour comprendre les phénomènes observés.

Pour cela, le pH, la conductivité et la température du milieu ont été suivis lors du traitement de 25 mg de graphite KNG 180 dans 100 mL d'eau distillée par l'application d'une tension entre 4,5 et 6 kV, soit selon la première configuration. Les mesures sont réalisées régulièrement (toutes les 5 minutes) lors du traitement, la décharge plasma devant être interrompue lors des mesures. La figure III.2 présente les évolutions du pH lors de la décharge plasma à différentes tensions. La mesure du pH étant locale dans le bécher et malgré nos précautions avec agitation manuelle de la solution avant les mesures, les courbes de mesures n'ont permis d'extraire que les grandes tendances évolutives.

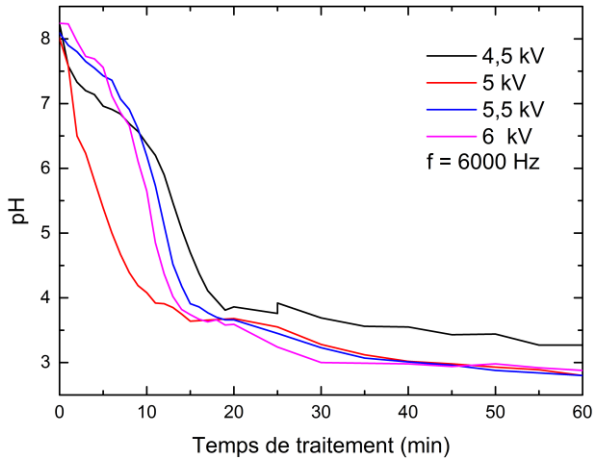


Figure III.2: Evolution du pH lors du traitement à différentes tensions.

Ainsi, quelle que soit la tension appliquée, une diminution importante du pH est observée dans les premières minutes du traitement, de 8 à 3/3,5. L'évolution du pH continue tout au long de l'expérience mais celle-ci reste relativement faible. En toute fin d'expérience (40-60 min), un même palier de pH semble être atteint à environ 2,8 pour une tension allant de 5 à 6 kV. Seul le pH obtenu à 4,5 kV semble être supérieur avec une valeur limite basse d'environ 3,3. La forte diminution du pH dans tous les cas confirme que le plasma en surface du liquide implique différentes réactions chimiques. L'évolution globale du pH ne permet pas en l'état de conclure sur les espèces présentes, mais nous soupçonnons, du fait du milieu liquide et de l'atmosphère sélectionnée, la formation d'ions H^+ qui serait cohérente avec l'évolution du pH. La formation de peroxydes d'hydrogène à partir des produits de dégradation

de l'eau est aussi possible selon les résultats de la littérature, mais demande d'autres analyses pour être confirmée, notamment de spectroscopie d'émission.

Ce changement de pH du milieu réactionnel s'accompagne d'une amélioration de la dispersion de la nano-charge dans le liquide. Le graphite, naturellement très hydrophobe, présente normalement une très mauvaise dispersion dans l'eau distillée. Le changement de pH de la solution permet donc une meilleure compatibilité des nano-charges avec le milieu réactionnel. De plus, le graphite pouvant également compter comme un porteur de charge électronique dans la solution liquide, le passage successif du courant électrique dans le milieu va aider à la dispersion de ce dernier.

Les nano-charges de graphite présentant une très bonne conductivité électrique, la conductivité du milieu évolue en fonction de leurs dispersions. Bien qu'une augmentation de la conductivité du milieu est observée dans le cas des décharges dans un liquide sans charge, l'évolution observée est bien plus importante dans le cas du traitement des charges. Il en résulte donc une augmentation du courant de décharge du plasma, comme montrée en figure III.3.

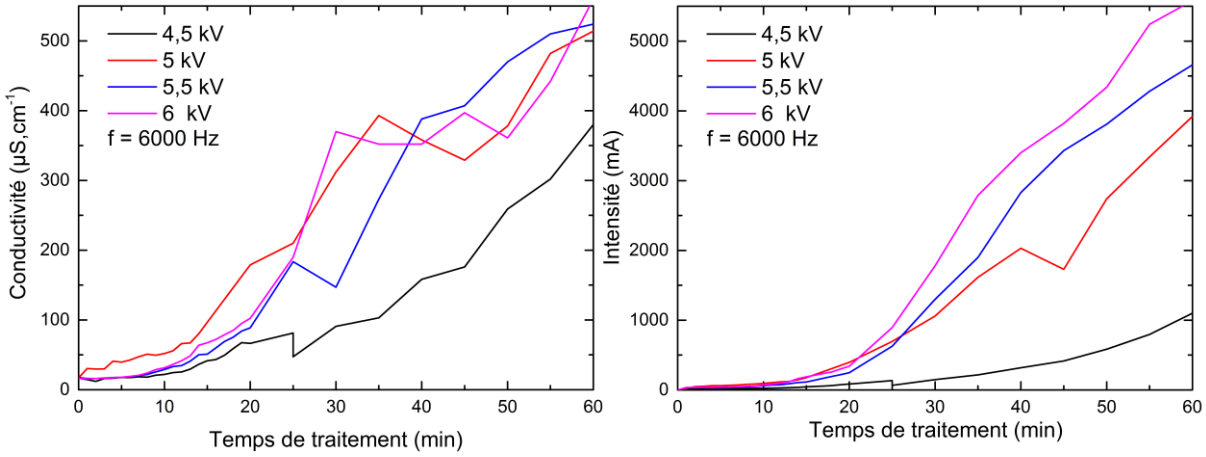


Figure III.3: Evolution de la conductivité électrique du milieu et de l'intensité mesurés lors du traitement à différentes tensions.

Une augmentation plus importante et rapide de la conductivité électrique pour les traitements avec une tension supérieure à 5 kV est observée. De la même manière, l'intensité mesurée lors de la décharge augmente avec le temps, mais aussi avec la tension appliquée. Ces évolutions semblent accompagner les changements du milieu réactionnel, comme la formation d'espèces ioniques au sein du liquide, et de la dispersion supérieure des charges. Il est intéressant de noter que ces dernières évolutions commencent entre 10 et 20 min de traitement, ce qui coïncide relativement bien avec le début du pallier de pH à 3/3,5 (figure III.2).

Cette évolution de la conductivité, liée à la meilleure dispersion des nano-charges et des changements du milieu réactionnel, a pour conséquence l'augmentation de l'intensité du courant de décharge mesurée. L'évolution de l'intensité mesurée indique que les décharges plasmas sont de plus en plus intenses et vont impliquer, comme montré en figure III.4, une augmentation de la température du milieu réactionnel.

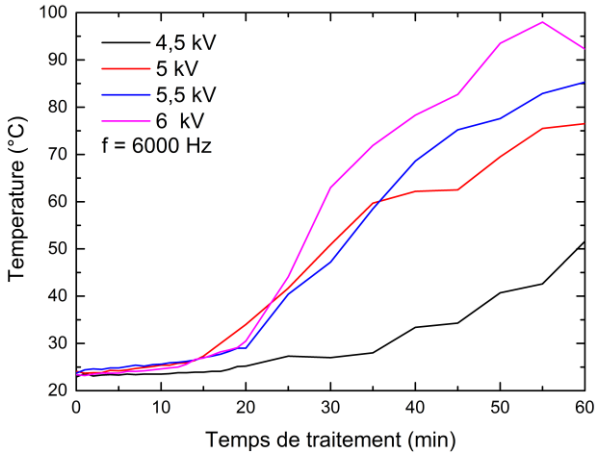


Figure III.4: Evolution de la température lors du traitement à différentes tensions.

La température du milieu réactionnel reste stable sur les 10 premières minutes du traitement, vers 25°C, avant de présenter une forte augmentation au-delà de 15 minutes, pour l'ensemble des tensions appliquées. Cette augmentation est d'autant plus importante que la tension est grande. Dans la configuration à 6 kV, on remarque par exemple une augmentation de la température permettant l'ébullition du milieu. L'augmentation de la conductivité et de l'intensité du courant de décharge mesurée, conduisant à des plasmas de plus en plus intenses, permettent donc l'échauffement rapide du milieu par effet joule. Les mouvements de convection thermique impliqués par ces changements de température jouant aussi un rôle important dans l'amélioration de la dispersion de la charge lors du traitement, ils accélèrent d'autant plus l'augmentation de la conductivité.

Il est intéressant de noter que les évolutions observées ici entre 10 et 20 minutes de traitement s'accompagnent d'une transition dans le régime de la décharge plasma appliquée. En effet, celui-ci passe d'un plasma quasiment homogène sous forme de colonne en s'étalant de manière régulière en surface du liquide, à un plasma d'arcs filamentaires. Afin de mieux comprendre ce changement de régime, l'analyse de la décharge électrique à l'origine de la formation du plasma est nécessaire. Suite à ces premiers résultats, seule la configuration à 6kV et 6kHz a été retenue pour le reste de cette étude.

3.1.3 Caractérisation de la décharge pulsée

Comme cela a été indiqué dans la présentation du montage expérimental, une sonde de courant et une sonde de tension branchée à un oscillateur sont employées pour analyser la décharge pulsée lors du traitement. La formation du plasma implique un changement important du milieu réactionnel, notamment de sa conductivité. Cette variation de conductivité permet des décharges plasmas de plus en plus intenses et implique un changement de régime de décharge, passant d'un plasma sous forme de colonne vers un plasma d'arcs filamentaires. Ce changement de régime peut être étudié au travers de l'évolution de la décharge électrique, tant du point de vue électrique qu'optique.

La figure III.5 présente en résolution temporelle l'évolution du courant et de la tension appliquée au cours de la décharge au fur et à mesure du traitement par plasma. Les valeurs de courant sont négatives car la sonde de courant est placée sur la cathode du système dans le sens de circulation des électrons.

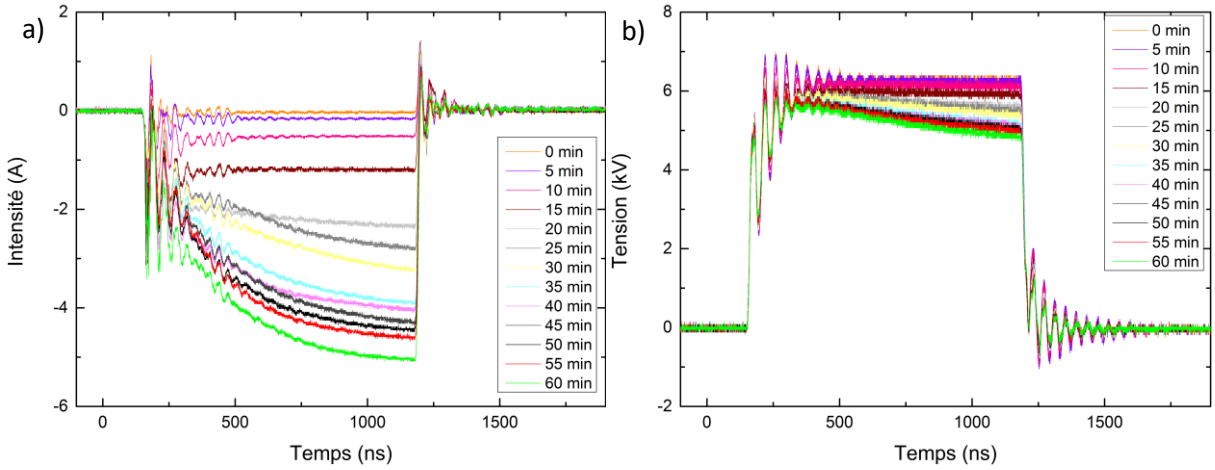


Figure III.5: Evolution a) du courant et b) de la tension appliquée lors de la décharge au fur et à mesure du traitement plasma.

Lors des 15 premières minutes du traitement une augmentation du courant est mesurée lors de la décharge, jusqu'à 1 A. De la même manière, entre 0 et 15 minutes, la tension appliquée reste similaire avec une tension constante à 6 kV, correspondant à la tension de consigne. Après 20 minutes de traitement l'intensité mesurée en début et en fin d'impulsion montre un léger écart. Cet écart d'intensité entre le début et la fin de la décharge augmente au fur et à mesure du traitement, pour atteindre 3 A à 60 minutes. Dans la première situation (t<15 min), la stabilité de l'intensité mesurée au cours de l'impulsion indique une stabilité des conditions de décharges. Le plasma formé en début de traitement est sous la forme d'une colonne à faible courant se diffusant de manière homogène à la surface du liquide. Dans cette situation, les conditions de la décharge ne sont pas modifiées entre le début et la fin du pulse, l'intensité mesurée est donc constante. Après les changements déjà observés entre 15 et 20 minutes, résultant de la meilleure dispersion de la nano-charge, le plasma est sous la forme d'arcs filamentaires. L'augmentation d'intensité mesurée entre le début et la fin du pulse peut donc indiquer une modification même de la décharge au cours du temps de l'impulsion : du fait de l'échauffement observé et mesuré à ce temps du procédé (t>15 min), on peut supposer de prime abord que l'atmosphère de décharge passe progressivement d'une atmosphère d'air à un mélange d'air et de vapeur d'eau. Les molécules d'eau à l'état gazeux présentes dans le volume plasma seraient alors responsables du changement de régime de décharge. Cette hypothèse sera vérifiable par l'analyse du spectre d'émission du plasma (cf partie 3.1.1.4).

Au-delà de 20 minutes de traitement, on observe aussi une chute de la tension appliquée en fin de décharge. Cette diminution s'explique ici plus simplement, par les limitations intrinsèques du générateur haute tension fournissant la puissance nécessaire à la décharge. Lorsque le courant devient trop important, le générateur n'arrive plus à maintenir une tension constante sur toute la durée de l'impulsion.

Cette évolution de l'intensité se retrouve aussi dans la puissance globale fournie par la décharge calculée à partir des paramètres de tension et d'intensité mesurées et intégrées (Cf. figure III.6).

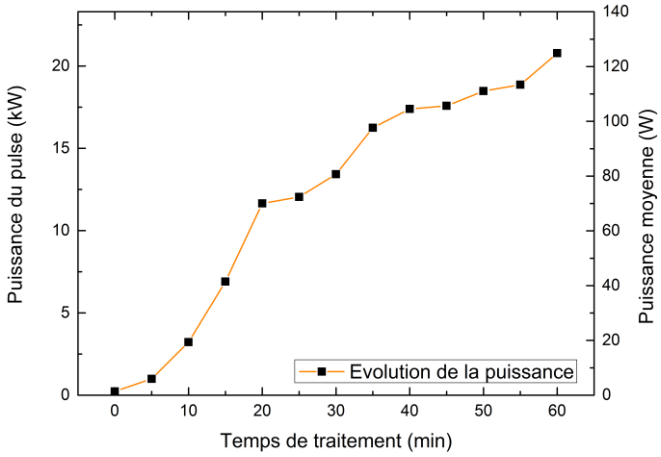


Figure III.6: Evolution de la puissance fournie par la décharge plasma lors du traitement

Une augmentation importante de la puissance est observée pendant les 20 premières minutes de traitement, ce qui est logique au vu des différentes évolutions déjà présentées. Cette augmentation se prolonge après 20 minutes mais est moins marquée, ce qui est en accord avec les changements de régime déjà observés.

3.1.4 Caractérisation du plasma et hypothèse sur le traitement plasma

Un changement de régime est observé entre 10 et 20 minutes de traitement, que cela soit par le changement du milieu réactionnel ou du profil électrique de la décharge pulsée. Pour permettre l'analyse des espèces chimiques présentes dans le plasma en surface du liquide et ainsi compléter les précédents résultats, une analyse par spectroscopie d'émission a été réalisée. Les tests sont réalisés en intégrant l'émission du plasma sur une durée de 2 µs couvrant toute l'impulsion électrique et la post-décharge temporelle. La résolution en longueur d'onde permet quant à elle d'observer finement l'évolution des espèces radiatives produites par le plasma.

La figure III.7 présente les spectres d'émission mesurés après 5 minutes et 40 minutes de traitement alors que la figure III.8 présente l'évolution des spectres d'émission sur l'ensemble du traitement de 25 mg de graphite KNG 180 à 6 kV et 6 kHz.

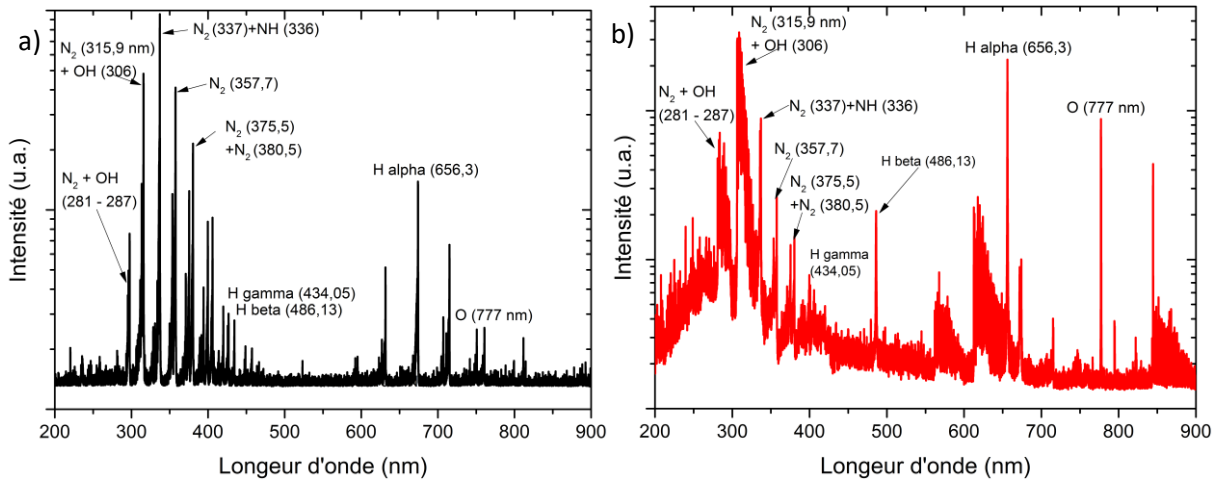


Figure III.7: Spectres d'émission du plasma gazeux après a) 5 minutes et b) 40 minutes de traitement.

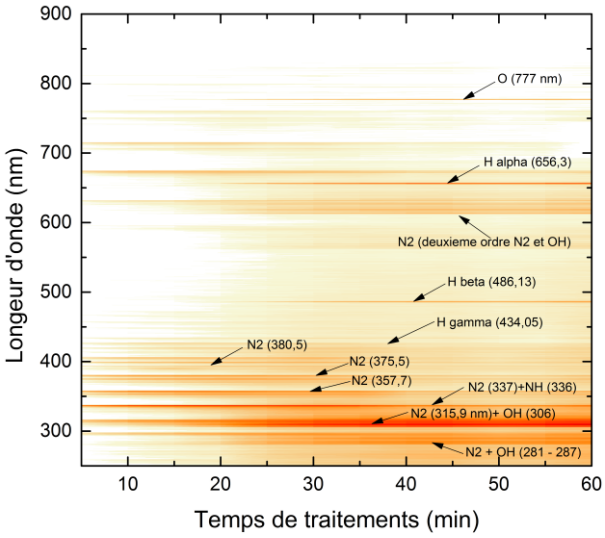


Figure III.8: Evolution du spectre d'émission intégré du plasma au fur et à mesure du traitement.

Plusieurs bandes d'émission sont visibles sur les figures III.7 et III.8. La présence des bandes d'émission de la molécule de diazote, dès le début du traitement par plasma est observée, ce qui est cohérent avec la réalisation d'une décharge dans l'air. Le suivi en temps du procédé de la figure III.8 montre que les spectres d'émission restent constants sur les 15 premières minutes, ce qui correspond à la période d'augmentation du pH, et de début d'échauffement lent du milieu réactionnel.

Après les 15 premières minutes, l'intensité de plusieurs bandes d'émission augmentent de façon importante, ce qui semble coïncider avec le changement de profil de décharge observé par les mesures électriques et le changement de la forme du plasma. Ces nouvelles bandes d'émission augmentent rapidement en intensité pour devenir plus intenses que les bandes associées au diazote. L'indexation de ces raies d'émission permet d'identifier que la décharge plasma se produit progressivement et à partir de 15 min environ dans un mélange gazeux air/ vapeur d'eau, comme supposé dans la partie précédente, notamment par l'observation de raies H(alpha) et H(beta), de raies d'oxygène atomique mais également de raie d'émission de groupes hydroxyles OH*. Elles atteignent un maximum d'intensité vers 30 minutes et conservent cette intensité pour le reste du traitement. Elles sont associées aux produits de la dégradation de l'eau par le passage du flux d'électrons du plasma [2-7]. L'autre conséquence marquante est la diminution progressive des raies d'émissions caractéristiques de l'azote : le volume de gaz ionisé semble correspondre principalement à un volume de vapeur d'eau. On note par ailleurs l'absence de bandes d'émission caractérisant la présence de carbone au sein du plasma, ce qui aurait pu être attendu par la dégradation des nano-charges de carbone. Dès lors, tout indique que le procédé de traitement des matériaux carbonés débute avec un plasma d'air puis se termine avec un plasma de vapeur eau, la transition s'accompagnant du changement de régime de décharge du plasma.

À partir de ces premiers résultats, il est possible de réaliser plusieurs hypothèses sur le fonctionnement du traitement proposé. Dans un premier temps, l'application des décharges pulsées en surface du liquide dans l'air mène à la formation d'un plasma riche en azote excité en surface du liquide et à l'acidification supposée du milieu réactionnel.

Le changement de pH observé permet alors une meilleure dispersion des nano-charges, car améliore leurs compatibilités avec le liquide, et limite leurs réagrégations lors du traitement. Il faut noter que dans certains modèles de réactions proposés dans la littérature, les ions oxoniums sont à l'origine de l'exfoliation des feuillets de graphène par intercalation de molécules de dihydrogène [7]. Après 10 à

15 minutes de traitement, un palier de pH est atteint. La meilleure dispersion de la nano-charge implique alors une augmentation de la conductivité du liquide. Cette augmentation de la conductivité permet la formation d'un courant de décharge plasma de plus en plus intense. L'application de ce plasma à l'interphase va alors chauffer localement le liquide par effet joule, ce qui conduit à l'évaporation de l'eau. La montée en température du reste du volume s'étale sur l'ensemble du temps de réaction, comme observé en figure III.4, les phénomènes de convection thermique dans le liquide aidant à la dispersion homogène des charges.

Un changement dans le spectre d'émission du plasma est alors observé, indiquant que la décharge électrique ne se produit plus dans une atmosphère d'air, mais dans une atmosphère d'air et de vapeur d'eau, résultant de l'évaporation. Les espèces chimiques produites par la dégradation des molécules d'eau sont alors observées (H, O, OH). Comme présenté dans le chapitre 1 partie 1.3.3.4.4, la production d'OH en surface du liquide par la dégradation de l'eau conduit à la formation de peroxyde d'hydrogène H_2O_2. Ces peroxydes sont alors solubilisés dans le liquide, et permettent également, selon Rao *et al.,* la fonctionnalisation/exfoliation des charges de graphite [6].

En résumé, le traitement réunit un milieu acide (démontré par l'évolution du pH), avec la présence d'agents chimiques utiles à l'exfoliation, comme le peroxyde d'hydrogène, et l'application d'une énergie thermique et mécanique forte au niveau de la décharge plasma, avec un échauffement important des charges et la formation d'importants différentiels de pression [8,9]. Chacun de ses éléments est une source possible d'exfoliation et de fonctionnalisation des nano-charges de graphite. Les résultats obtenus durant cette thèse ne permettent pas encore de quantifier l'effet respectif de chacun de ces éléments, et demanderont de nombreux travaux à venir pour permettre une complète compréhension des mécanismes en présence.

3.1.5 Transfert du procédé vers une production plus quantitative de nano-charges pour l'élaboration des nano-composites

Comme indiqué plus tôt dans cette partie, le traitement employé pour analyser le traitement par plasma proposé dans cette étude n'a pas été employé pour la production des charges pour l'élaboration des nanocomposites par extrusion. Les quantités produites par la première version du protocole étant insuffisantes pour l'inclusion de charge graphitique dans les matrices. Le protocole d'élaboration a donc été modifié afin de permettre une production en plus grande quantité.

Ainsi, le procédé a été adapté pour une masse de nano-charges de 200 mg dispersée dans 50 ml d'eau distillée. Les paramètres relatifs au plasma restent quant-à-eux inchangés, soit un régime impulsionnel à 6kV et 6 kHz pendant une heure sous air à la pression ambiante. La figure III.9 présente l'évolution du courant et de la tension appliquée au cours de la décharge pulsée au fur et à mesure de ce nouveau traitement par plasma adapté à la production de masse élevée de nano-charges de KNG 180.

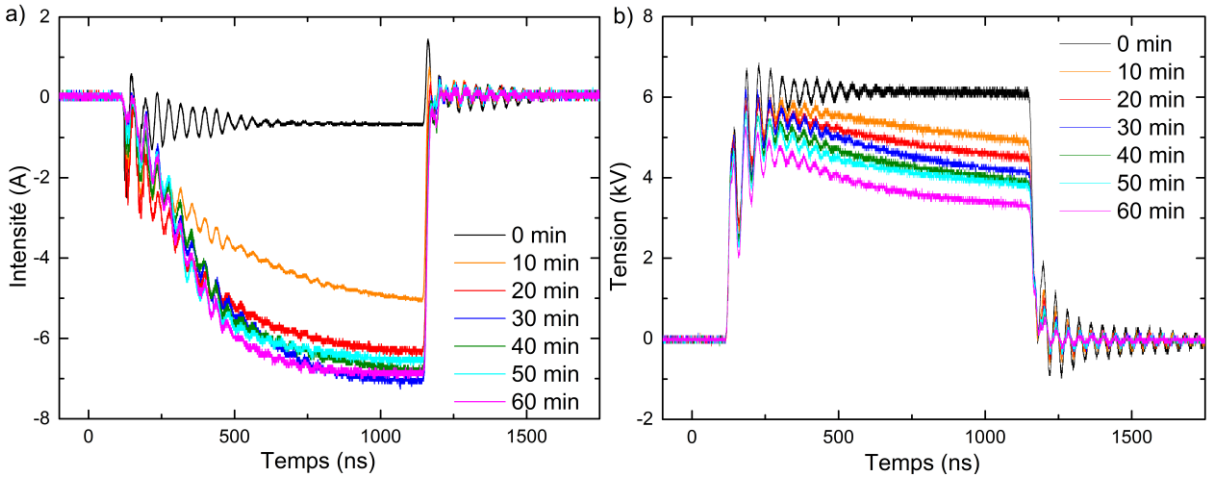


Figure III.9: Evolution a) du courant et b) de la tension appliquée lors de la décharge au fur et à mesure du traitement électrique pour l'élaboration des nanocomposites.

Une différence importante est visible entre l'évolution des décharges pulsées de cette nouvelle configuration et la précédente (cf. figure III.5). L'évolution du régime de la décharge, observée précédemment après 20 minutes de traitement, se produit ici entre 0 et 10 minutes, montrant que les différentes étapes de la réaction se produisent à un rythme accéléré. On note aussi que l'intensité délivrée lors de la décharge à 60 minutes est supérieure de 3 A, indiquant que les changements du milieu réactionnel sont bien plus importants dans le cas de ce nouveau protocole. L'augmentation de la concentration en charges implique également une évolution plus rapide des conductivités électrique et thermique du mélange, la saturation en vapeur d'eau de l'atmosphère dans laquelle sont réalisées les décharges est rapidement atteinte.

De manière intéressante, l'évolution de la puissance fournie par la décharge plasma, montrée en figure III.10, présente des différences plus marquées. Dans le cas des décharges réalisées avec 25 mg de graphite KNG 180, la plus haute puissance fournie était de 20 kW à 60 minutes. Pour les décharges réalisées avec 200 mg de graphite KNG 180, le maximum de puissance est mesuré à 20 minutes de traitement, et est de 25 kW. La puissance augmente rapidement dans les 20 premières de minutes du procédé de décharge plasma, avant de présenter une diminution sur le reste du temps de traitement. La diminution est logique au vu de l'évolution de la tension et de l'intensité mesurée, l'intensité atteignant une saturation au-delà de 20 minutes de traitement, et la tension présentant une diminution due aux limitations du générateur. Dans cette configuration, le générateur a atteint ses limites beaucoup plus tôt sur la durée du procédé.

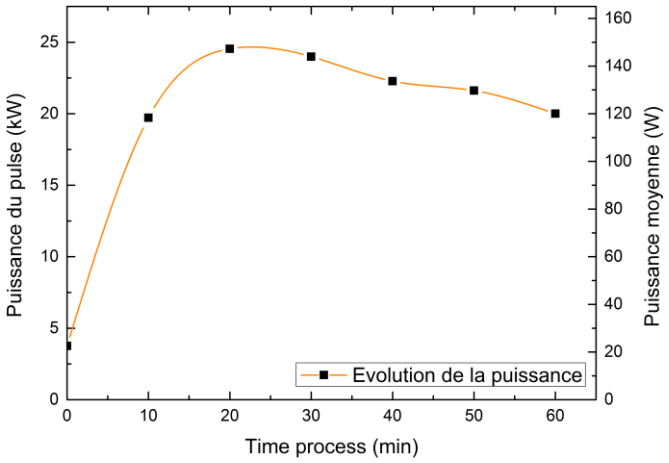


Figure III.10: Evolution de la puissance fournie par la décharge plasma lors du traitement adapté à 200 mg de nano-charge KNG 180.

Cette accélération du traitement se confirme par l'analyse du spectre d'émission de ce nouveau protocole, présenté en figure III.11.

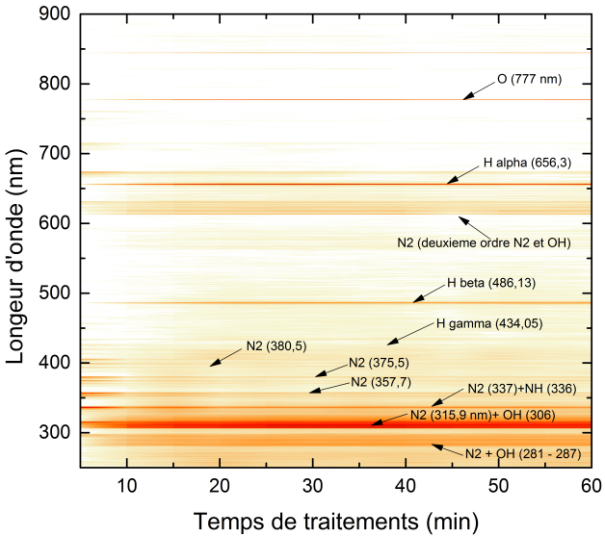


Figure III.11: Evolution du spectre d'émission intégré du plasma au fur et à mesure du traitement adapté à 200 mg de nano-charge KNG 180.

Pour ce protocole, les bandes d'émission associées au produit de dégradation de la vapeur d'eau par le plasma apparaissent dès les premières minutes du traitement et montent rapidement à leurs intensités maximales après les 10 premières minutes. Encore une fois l'augmentation de la masse de nano-charges, mais aussi la diminution du volume d'eau employée, permettent l'accélération des réactions déjà observées. L'énergie apportée au volume reste proche mais le volume est ici deux fois plus petit, permettant un échauffement plus rapide, et donc un dégagement de vapeur d'eau et une transition du régime de décharge du plasma plus rapide également.

Ce nouveau protocole conduit à une rapide augmentation de la conductivité électrique du mélange, et est accompagné d'une évolution tout aussi rapide du pH. Cette dernière est dans ce cas trop rapide pour être analysée, le pH diminue aux valeurs déjà observées en 3 minutes après le début du traitement. De plus, la haute concentration en charges carbonées implique une élévation rapide de la température de l'eau, et une rapide évaporation de cette dernière. La saturation rapide de l'atmosphère en vapeur d'eau au niveau de la décharge conduit à une formation tout aussi rapide d'espèces chimiques pouvant jouer un rôle dans l'exfoliation et la fonctionnalisation du graphite KNG

180. Le rôle de chaque espèce chimique, ainsi que celui du flux d'électrons, comme des grandes différences de température et de pression restent à déterminer.

3.2 Caractérisation des nano-charges de graphite KNG 180 traitées et non traitées

Afin de mettre en évidence l'effet du traitement plasma sur les nano-charges KNG 180, les charges initiales et les charges traitées ont été caractérisées au niveau de leur structure, de leur cristallinité et de leur niveau de fonctionnalisation. Les charges traitées ont été produites par le protocole de traitement plasma à 200 mg de charges dans 50 ml d'eau distillée, 6 kV, 6 kHz pendant une heure.

3.2.1 Microscopie électronique à balayage et à transmission

Afin de comparer la structure et la présence de défauts au sein de la nano-charge KNG 180 avant et après le traitement par plasma, les nano-charges ont été observées par microscopie électronique à balayage et en transmission. La figure III.12 présente les micrographies MEB de la nano-charge KNG 180.

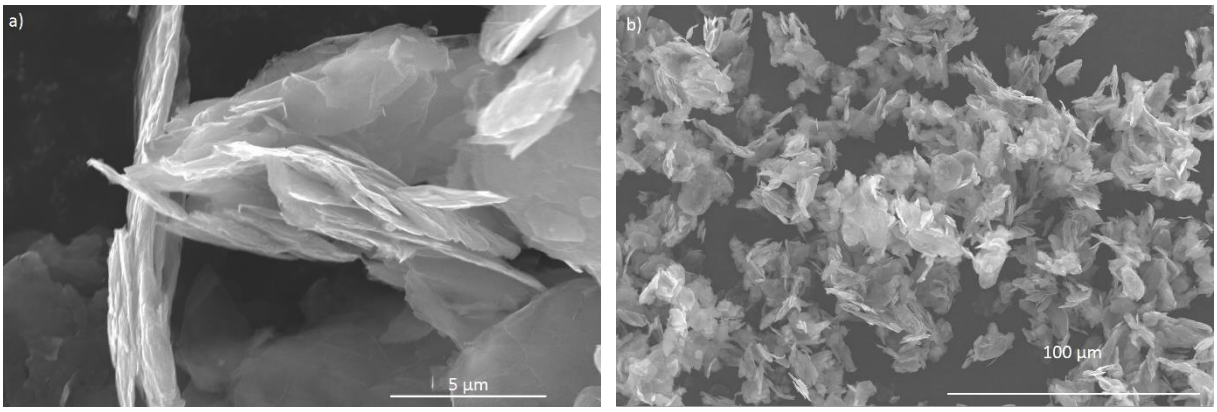
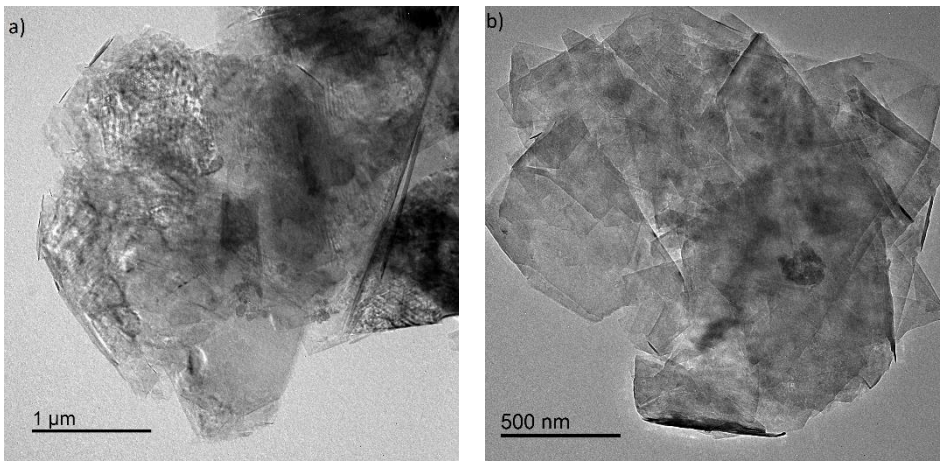


Figure III.12: Micrographies MEB des nano-charges KNG 180.

On constate sur la micrographie a) de la figure III.12 la structure en feuillet des charges graphitiques, comme attendue d'une nano-charge de graphite. La micrographie b) met en évidence la disparité de taille, allant de quelque µm à quelques dizaines de µm, entre les différentes charges ainsi que la tendance des charges à l'agglomération. La figure II.13 regroupe différentes micrographies MET de la nano-charge KNG 180.



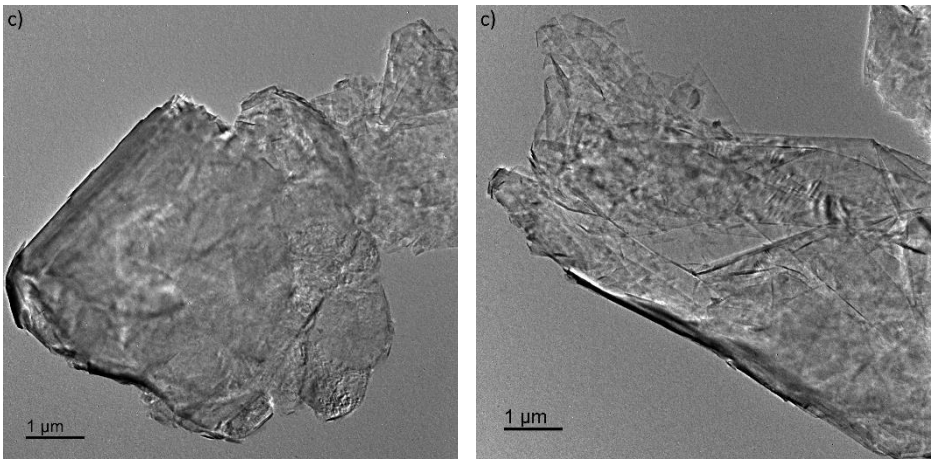
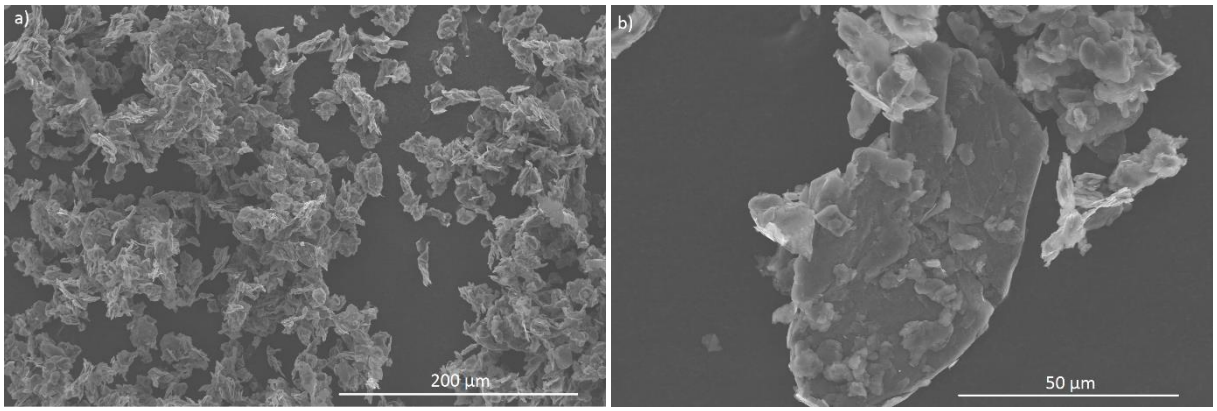


Figure III.13: Micrographies MET de la nano-charge KNG 180.

Les micrographies MET laissent apparaitre un ensemble de particules partiellement transparentes au faisceau électronique, possédant une largeur extrêmement variable, allant de 2 à la dizaine de µm, comme indiqué par le fabricant. La micrographie b) montre un ensemble de particules graphitiques empilées, indiquant une agglomération de charge lors de la préparation de l'échantillon. Le bord des feuillets de graphite est très bien défini, et ne présente pas de déchirure ou de défauts marqués. Cette caractéristique se retrouve pour la majorité des charges observées. Certaines zones des charges, plus sombres comme sur la micrographie a), ou moins bien définis, comme sur les micrographies c) et d), indiquent potentiellement la présence d'autres structures carbonées. Ces dernières peuvent par exemple être du carbone amorphe.

Afin de permettre l'analyse de l'évolution des charges suite au traitement plasma, les mêmes observations ont été réalisées sur la nano-charge KNG 180 traitée. La figure III.14 présente les micrographies MEB des nano-charges de graphite KNG 180 traitées par plasma.



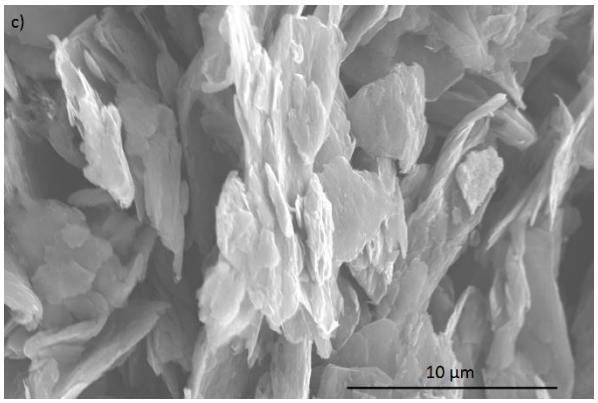


Figure III.14: Micrographie MEB des nano-charges KNG 180 traitées par plasma.

Comme précédemment, les micrographies MEB a) et b) de la figure III.14 permettent de voir la grande disparité de tailles des nano-charges, allant de quelques à plusieurs dizaines de µm. Comme observé en micrographie b) et c), les feuillets et les bords des charges restent très bien définis, sans déchirure marquée ou de défaut que l'on pourrait attendre après un traitement d'exfoliation/fonctionnalisation (Cf. Chapitre 1 partie 1.1.3.4).

Les micrographies MET sont regroupées en figure III.15.

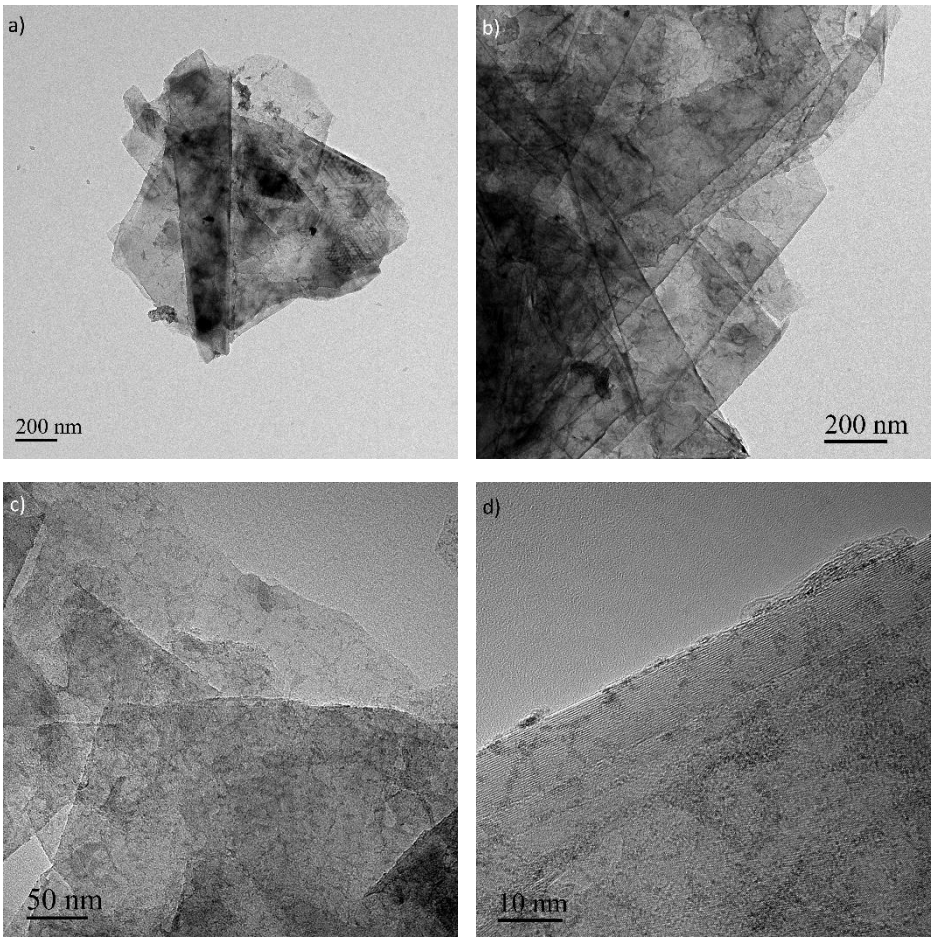


Figure III.15: Micrographie MET de la nano-charge KNG 180 traitée par plasma.

La micrographie a) de la figure III.15 permet d'observer une structure en feuillets similaire à la charge de référence, indiquant que l'on a maintenu la structure graphitique de la nano-charge. Certaines

zones, plus sombres et d'autres moins définies indiquent la possibilité d'éléments de structure amorphe comme pour de la nano-charge KNG 180 traitée, mais plus nombreuses, indiquant la formation potentielle de carbone amorphe lors du traitement plasma. La présence de petits éléments parfaitement opaques de quelques nanomètres de diamètre est observée. Ces éléments sont associés à une pollution de tungstène en surface des feuillets de carbone due à la dégradation des électrodes métalliques lors du procédé de traitement. Les micrographies b) et c) de la figure III.15 permettent d'observer les feuillets plus en détail. On constate que les bords des feuillets restent très bien définis malgré l'application du traitement plasma, avec peu/pas de déchirure et défaut.

De manière globale, les observations par MEB et MET des deux nano-charges avant et après traitement permettent de mettre en évidence que le traitement par plasma n'a pas supprimé la structure graphitique des charges et n'a visiblement pas créé de défauts importants en bordure des feuillets comme observés avec d'autres méthodes de traitement chimiques [10-14]. En revanche, une potentielle pollution des charges par du tungstène provenant des électrodes employées pour le traitement apparait.

3.2.2 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des nano-charges KNG 180, traitées et non traitées, sont tracés en figure III.16.

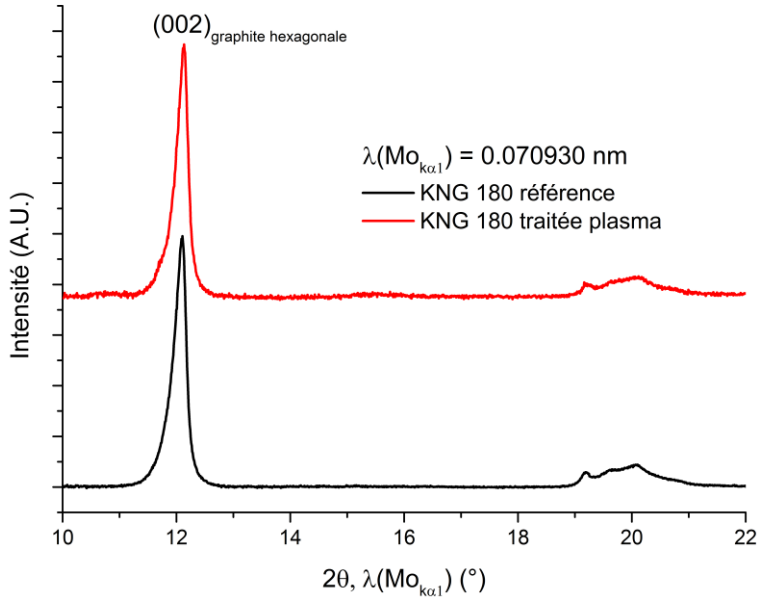


Figure III.16: Diffractogrammes des nano-charges de graphite KNG 180 avant et après le traitement par plasma.

Le pic de diffraction observé à 12° pour les deux échantillons correspond à la famille de plans (002) de la phase hexagonale du graphite, et permet un calcul de la distance entre feuillets de carbone vers 335 pm. Cette distance correspond à la distance théorique pour une charge de graphite hexagonal. La largeur à mi-hauteur de la diffraction (002) à 12° permet d'estimer l'épaisseur des charges de graphites suivant l'axe $\vec{c}$ grâce à la formule de Debye-Scherrer (cf chapitre 1 partie 1.3.5):

$$L_{hkl} = \frac{0{,}91 * \lambda}{\cos\theta_{hkl}\sqrt{(\beta_{mes}^2 - \beta_{ins}^2)}} \qquad (3.1)$$

L'application de la formule de Debye-Scherrer au graphite avant et après traitement met en évidence une variation de l'épaisseur L_c=$L_{(002)}$. L_c est estimé à 16 nm pour la nano-charge KNG 180, et à 12 nm pour la nano-charge KNG 180 traitée par plasma. Une diminution de l'épaisseur des charges graphitiques suite au traitement est donc observée. Le nombre de plans de graphène constituant les

charges peut alors être estimé à partir de la distance entre plans, calculée à 0,335 pm. Le nombre de plans composant les charges est estimé à une cinquantaine pour la nano-charge KNG 180, et à environ 40 pour les charges traitées, soit une diminution de 20%. Il est intéressant aussi de noter qu'à protocole expérimental similaire, le diffractogramme obtenu pour la charge traitée présente un bruit beaucoup plus important, indiquant potentiellement un plus grand nombre de défauts dans la structure cristalline de la charge.

Ce calcul met en évidence une diminution du nombre moyen de feuillet des charges, indiquant que le procédé de traitement par plasma permet une exfoliation de ces dernières. Malgré cette évolution, les charges après traitement présentent encore une épaisseur élevée par rapport à une charge de graphène complétement exfoliée. Cette évolution est en accord avec les mécanismes suspectés par l'analyse du traitement plasma et de la littérature sur ces traitements [3-9]. Il est important de noter que la diffraction des rayons X augmente l'importance des charges épaisses et néglige la participation des charges les plus fines qui ont pu être observées par MET et MEB.

3.2.3 Spectroscopie Raman

Comme présenté en chapitre 1 partie 1.1.3.4.4.4, la spectroscopie Raman est l'une des techniques d'analyse les plus courantes pour caractériser la qualité d'un matériau carboné car elle permet notamment de mettre en évidence la présence de défauts. La figure III.17 présente les spectres Raman des deux nano-charges avant et après traitement, déconvolués entre 1200 et 1700 cm^{-1}.

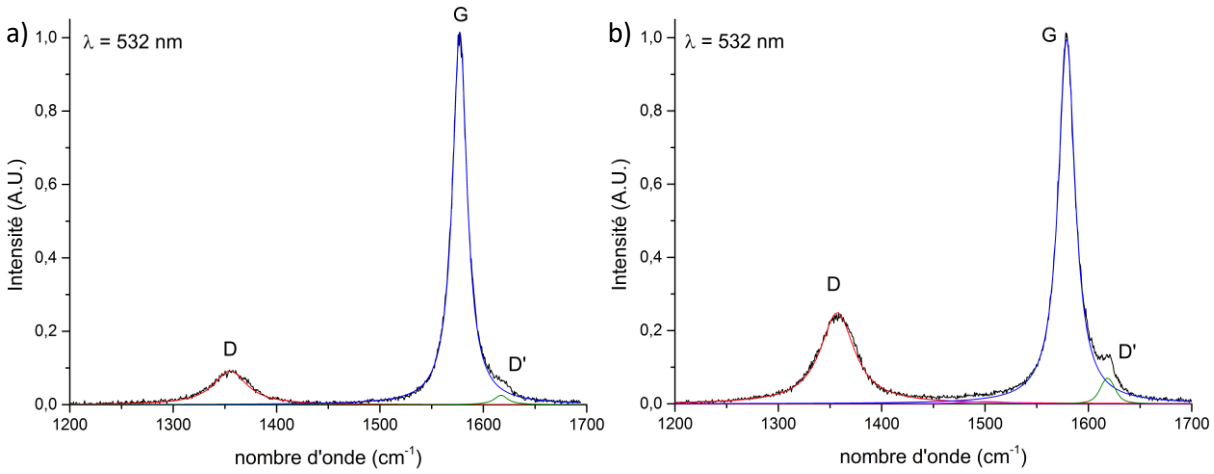


Figure III.17: Spectres Raman normalisés de la région D-G, a) de la nano-charge KNG 180, et b) KNG 180 traitée par plasma.

Les spectres présentés sont normalisés par rapport à l'intensité de la bande G du graphite à 1575 cm^{-1}. Pour les deux nano-charges avant et après traitement, trois bandes vibrationnelles sont observées, soient les bandes G, D et D', caractéristiques de la structure graphitique. La présence des bandes D et D' indique la présence de défauts structuraux dans la nano-charge KNG 180 non traitée. On observe une augmentation de l'intensité de la bande D pour la charge modifiée. Le rapport d'intensité des bandes D et G donne une valeur de 0,11 pour la nano-charge KNG 180, et de 0,23 pour la nano-charge KNG 180 traitée. Cette évolution indique que le traitement plasma de la charge implique la création de défauts structuraux. La forme et l'intensité de la bande D' permettent théoriquement de remonter au type de défauts présents, mais n'ont pas pu être utilisées dans la situation présente car le nombre de défauts est trop faible [15].

La figure III.18 présente les spectres Raman normalisés de la gamme de nombre d'onde 2550-2900 cm^{-1} ou se trouvent les bandes 2D des deux graphites avant et après traitement.

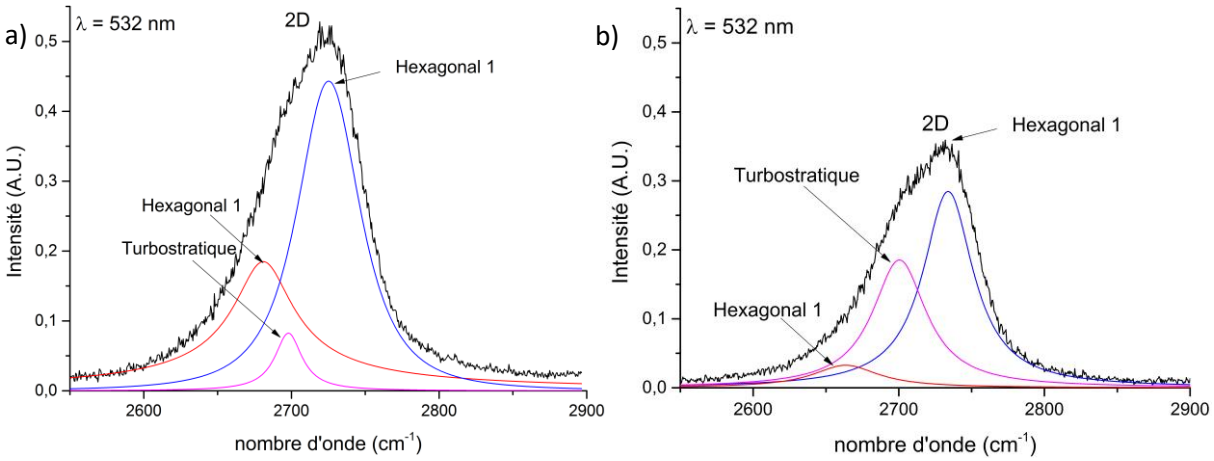


Figure III.18: Spectres Raman normalisés de la bande 2D, a) de la nano-charge KNG 180, et b) de la nano-charge traitée par plasma.

L'analyse de la bande vibrationnelle 2D montre que cette bande possède, pour les deux charges, trois composantes. Les deux premières composantes, vers 2660 et 2750 cm^{-1} correspondent à la structure graphitique hexagonale dans le cas d'un empilement de plus de 5 plans de graphène, la troisième composante, à 2700 cm^{-1}, est associée à la structure turbostratique du graphite. L'empilement turbostratique, comme décrit en chapitre 1 partie 1.1.3.2, est un empilement de plans suivant l'axe $\vec{c}$ avec une orientation aléatoire entre les plans. L'hypothèse de la présence de cet empilement dans la structure graphitique a été proposée par l'analyse des micrographies MET des nano-charges, et est ici confirmée. On remarque que l'intensité de la composante turbostratique de la charge traitée est supérieure à celle de la charge initiale, alors que l'intensité des composantes du graphite hexagonal diminue. Cette évolution est cohérente avec l'exfoliation partielle des charges mise en évidence par DRX.

Ces résultats de spectroscopie Raman confirment que le traitement par plasma a permis l'exfoliation du graphite, mais qu'une partie des feuillets exfoliés se sont ré-agglomérés formant alors une structure turbostratique. Cette exfoliation s'accompagne de la formation de nouveaux défauts au sein de la structure du graphite.

3.2.4 Analyse de la fonctionnalisation (ATG et XPS)

Les résultats MEB, MET et de spectroscopie Raman ayant montré que le traitement plasma implique à la fois l'exfoliation des charges de graphite et la formation de défauts structuraux, une analyse de la fonctionnalisation des charges a été réalisée par ATG et XPS.

3.2.4.1 ATG sous air

Une analyse thermogravimétrique sous flux d'air a été réalisée sur les nano-charges 180 et sur les nano-charges KNG 180 traitées par plasma afin de mettre en évidence l'évolution de leur stabilité thermique et d'une éventuelle pollution due au traitement plasma. Les courbes de TG et de dTG sont données en figure III.19.

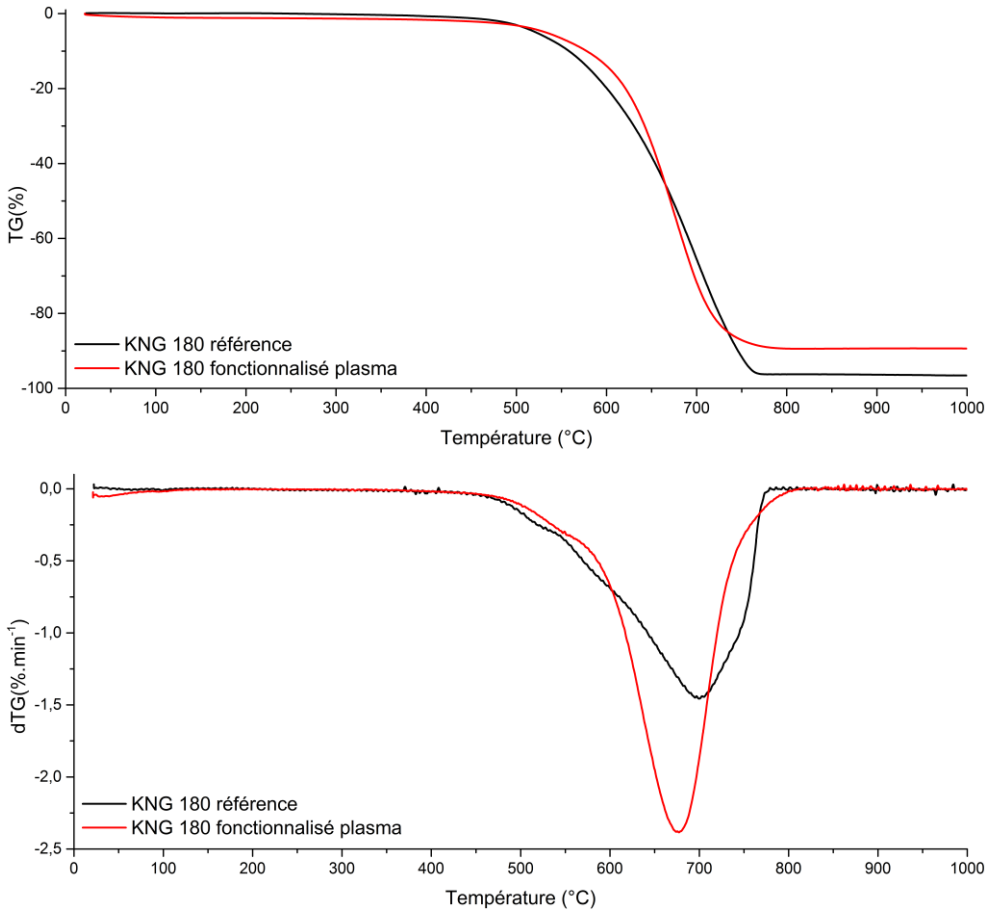


Figure III.19: Courbes de TG et de dTG sous air, à 3°C.min de la charge de la nano-charge KNG 180 et de la nano-charge KNG 180 traitée par plasma.

À haute température, quand la combustion complète de la structure carbonée est atteinte, la courbe de TG de la charge de référence présente un taux d'impureté de 2,5 %m, taux d'impuretés élevés pour un graphite industriel, alors que les charges traitées par plasma présentent elle un taux de 10 %m. Cette évolution confirme la pollution de tungstène observée sur les micrographies MET des charges traitées par plasma.

La nano-charge KNG 180 présente une combustion en plusieurs étapes, comme observée sur la courbe dTG, avec la combustion de trois à quatre populations distinctes. La combustion de ces charges commence vers 500°C, avec un pic à 700°C, et une combustion complète du carbone vers 775°C. Ces données indiquent une grande inhomogénéité avec différentes tailles de particules carbonées, comme observée sur les micrographies MEB et MET. La nano-charge KNG 180 traitée présente un début de combustion vers 500°C, mais montre une dégradation plus lente que la nano-charge KNG 180, avant de présenter un pic principal vers 675°C, et une fin de combustion vers 800°C. La forme de la courbe de dTG indique une moins grande inhomogénéité dans la répartition de la taille des particules de carbone traitées. Cette évolution de la courbe de dTG, et la diminution de la stabilité thermique observée indiquent que les charges les plus épaisses ont été impactées par le traitement, amenant une répartition plus homogène de la taille des matériaux carbonés, ce qui est cohérent avec les précédents résultats de spectroscopie Raman et de DRX.

3.2.4.2 ATG sous hélium

Une analyse thermogravimétrique sous flux d'hélium couplée à la spectrométrie de masse a été réalisée. L'objectif de cette analyse est d'analyser les groupements fonctionnels présents en surface

des feuillets. Un rappel des différents groupements oxygène pouvant être trouvés ainsi que les gaz émis lors de leur dégradation est donné en figure III.20. Parmi les canaux scannés, les canaux m/z = 44 associés au CO_2 et m/z = 28 associés au CO sont utilisés. Les courbes de courant ionique mesurées pour ces deux canaux pour la nano-charge KNG 180 sont présentées en figure III.21. Afin de mettre en évidence et identifier la possible fonctionnalisation des feuillets de carbone par le traitement plasma, une analyse par ATG sous hélium couplée à la spectrométrie de masse a été réalisée.

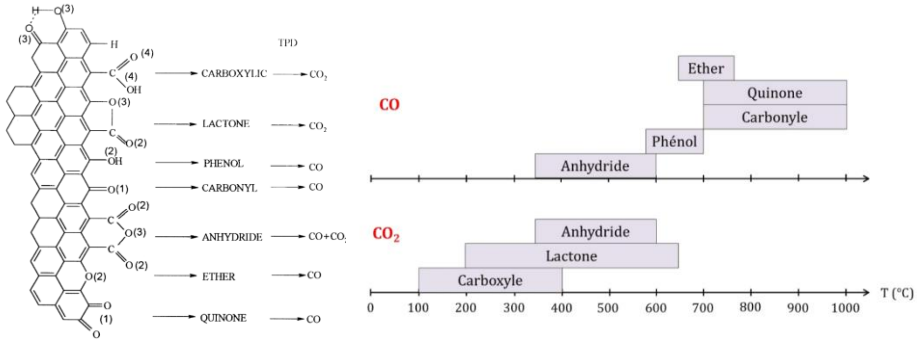
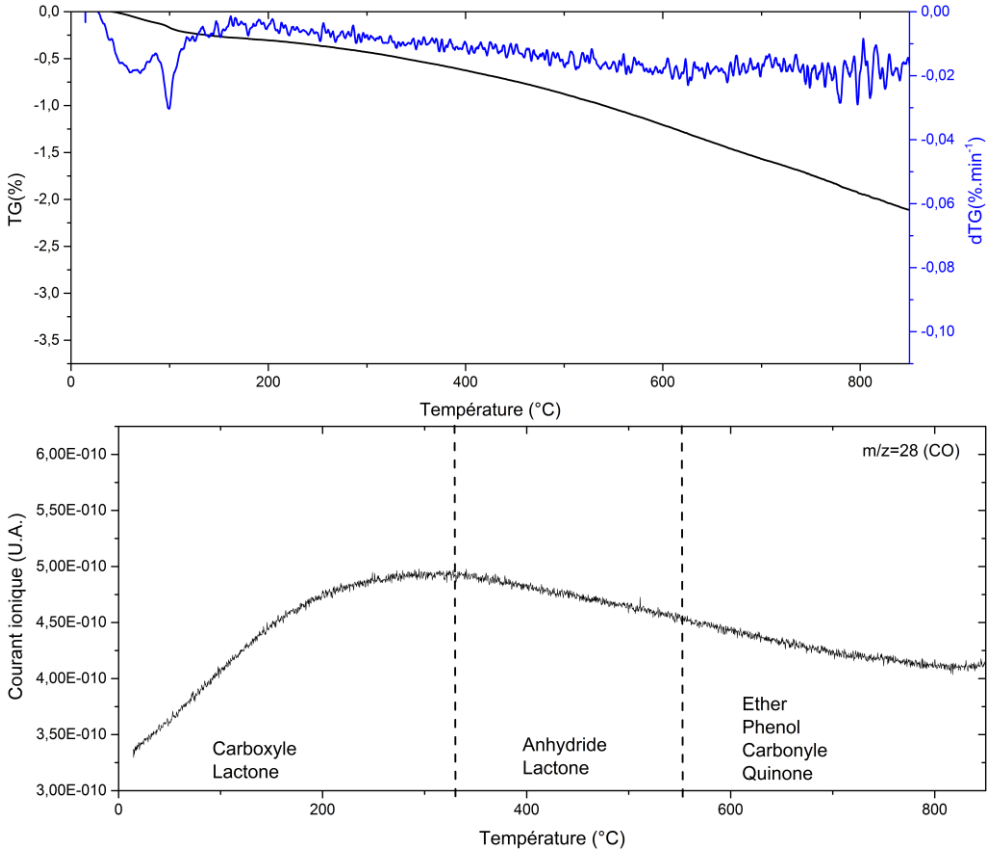


Figure III.20 : Gaz et températures de décomposition des groupements oxygénés susceptibles d'être présents sur les matériaux graphitiques [16, 17].

Une perte de masse de 0,25 %m est observée aux alentours de 100°C, indiquant une légère prise en eau de la nano-charge. La perte de masse finale est de 2,5 %m, indiquant la présence d'une légère fonctionnalisation de la charge initiale. L'augmentation du courant ionique des canaux m/z= 28 et 44 indique la présence potentielle de groupement carboxyle et carbonyle. Les variations de courant mesurées sont ici extrêmement faibles, indiquant que le degré de fonctionnalisation de nano-charge KNG 180 est très faible.



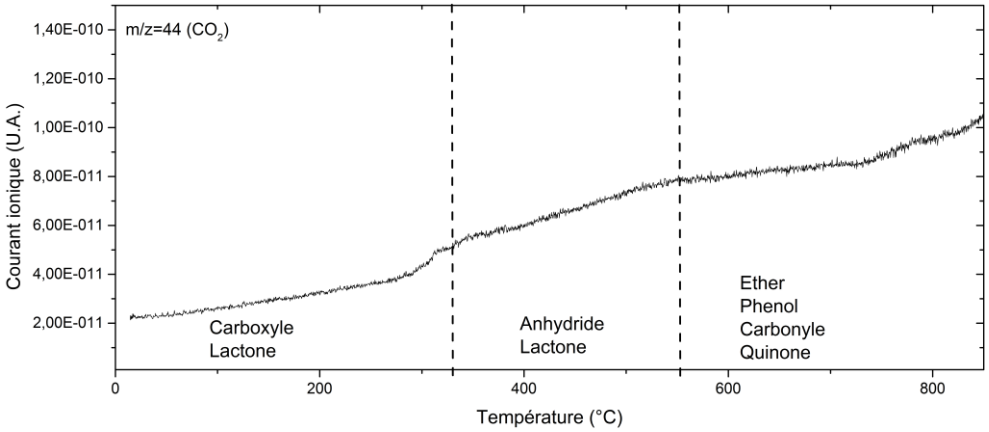
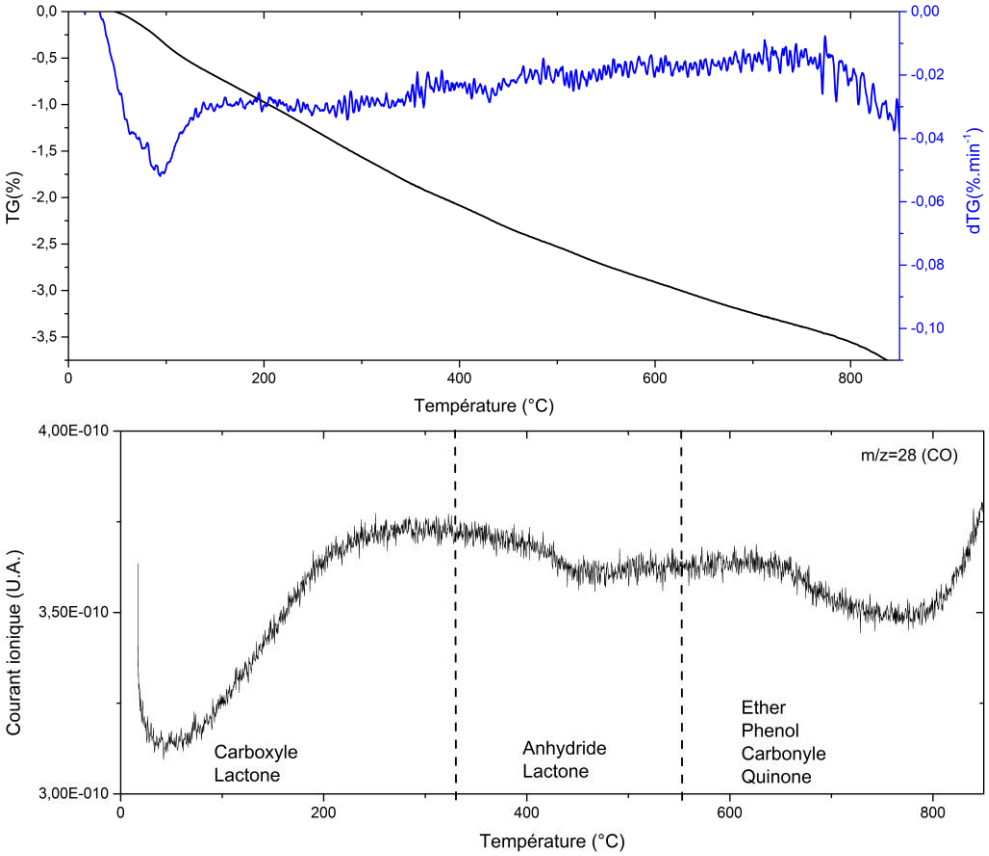


Figure III.21: Evolution de la perte de masse et du spectre de masse m/z = 28 (CO) et 44 (CO_2) de la nano-charge KNG 180 lors des essais ATG sous hélium réalisés à 5 °C.min^{-1}.

Les mêmes analyses ont été réalisées sur les nano-charges KNG 180 traitées par plasma, les résultats sont regroupés en figure III.22.



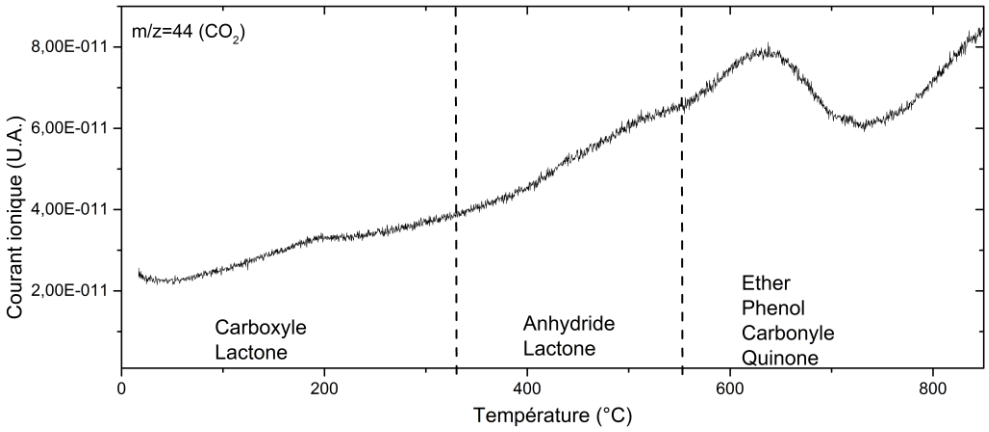


Figure III.22: Evolution de la perte de masse et du spectre de masse m/z = 28 (CO) et 44 (CO_2) de la nano-charge KNG 180 traité par plasma lors des essais ATG sous hélium réalisé à 5 °C.min^{-1}.

Une perte de masse finale de 5,5 %m est mesurée, confirmant une augmentation de la fonctionnalisation des nano-charges. Le canal m/z=28 (CO) présente une augmentation du courant ionique vers 200°C et vers 575°C. Le canal m/z=44 présente lui des pics vers 200°C, 500°C et 650°C. Ces pics de courant ionique indiquent la dégradation de plusieurs groupements oxygénés. Les dégradations vers 200°C semblent plutôt indiquer la présence de groupements carboxyles en surface des feuillets de carbone, alors que les émissions entre 500 et 650°C indiquent ici la dégradation de groupements carbonyles. Ces résultats confirment que le traitement par plasma a modifié la surface de la nano-charge KNG 180 pour permettre la formation de groupements oxygénés, assimilables à des défauts de structures, comme suspectés par les résultats précédents de MET et de Raman et DRX.

3.2.4.3 Analyse XPS

Afin de permettre une meilleure compréhension de la fonctionnalisation apportée aux nano-charges par le traitement plasma, et démontrée par les analyses ATG sous hélium, une analyse XPS des deux charges a été réalisée. Les résultats de la déconvolution du spectres C_{1S} sont donnés en figure III.23 et III.24.

L'analyse des résultats pour la nano-charge KNG 180 indique la présence essentiellement de liaisons C=C et C-C, et potentiellement de liaisons C-H et C-O en faible quantité.

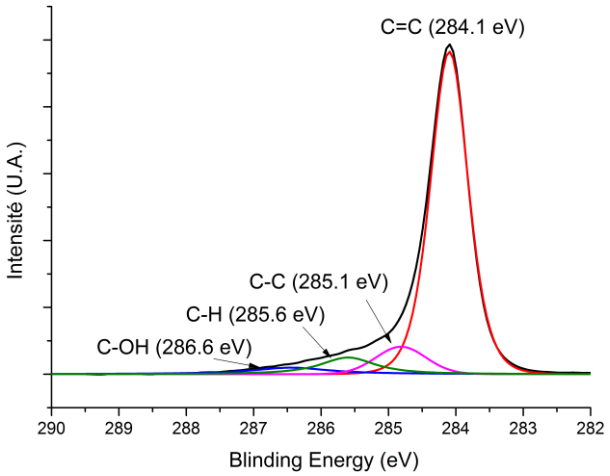


Figure III.23: Spectre XPS du pic C_{1S} de la charge de la nano-charge KNG 180.

L'analyse des charges traitées par plasma met en évidence une importante augmentation des fonctions et des liaisons chimiques en surface des nano-charges de KNG 180. Plusieurs nouveaux pics sont observés, indiquant la présence de nouvelles liaisons en surfaces des feuillets, notamment des liaisons C=O et O-C=O, ainsi qu'une augmentation des pics des liaisons C-O et C-H, au détriment des liaisons C-C et C=C. Cette évolution est cohérente avec les groupements chimiques supposés suite à l'analyse ATG sous hélium.

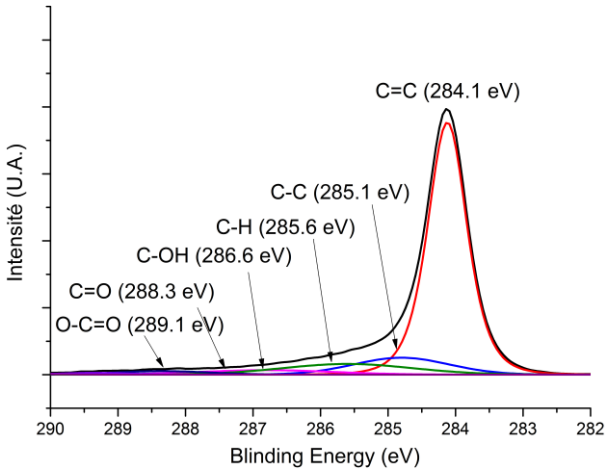


Figure III.24: Spectre XPS du pic C_{1S} de la nano-charge KNG 180 traitée par plasma

Les résultats d'XPS sont donc en bon accord avec l'ATG, et confirment la présence de groupements oxygénés en surface de la nano-charge KNG 180 traitée, avec un mélange de carbonyles, de carboxyles et d'autres groupements oxygénés. La quantification de ces différents groupements est particulièrement difficile à faire de manière précise et demanderait d'autres analyses complémentaires.

3.2.5 Conclusions sur le traitement plasma

L'ensemble des résultats présentés dans cette partie permet de formuler plusieurs hypothèses sur l'effet du traitement plasma sur les nano-charges de la nano-charge KNG 180. Le traitement par plasma permet de regrouper un grand nombre de conditions complémentaires (H^+, peroxyde d'hydrogène, grandes différences de pression et de température, passage d'un flux d'électrons intense…) décrites dans la littérature comme des sources possibles d'exfoliation et de fonctionnalisation du graphite.

L'analyse des résultats de diffraction des rayons X, mais aussi des microscopies électroniques à balayage et à transmission, indique que la charge traitée présente une diminution de son nombre moyen de plans, et a été partiellement exfoliée par le plasma. Cette exfoliation, de l'ordre de 20%, s'accompagne de la formation d'une structure turbostratique comme montrée par spectroscopie Raman. Cette structure est plus facilement exfoliable lors de l'élaboration des nanocomposites comparé à la structure hexagonale native.

Cette exfoliation ne s'accompagne pas de dégradation importante des bords des feuillets carbonés, comme observé sur les micrographies MET, mais de la formation de défaut en surface des charges, démontrés par l'augmentation du ratio de bande I_D/I_G en spectroscopie Raman. Ces défauts sont associés à la présence de groupements oxygènes en surface des charges, comme observé par ATG et XPS. Ces groupements sont majoritairement des carbonyles, des acides carboxyliques et des anhydrides. Cette fonctionnalisation et cette exfoliation impliquent une légère diminution de la stabilité thermique du graphite. L'un des points négatifs à prendre en compte, si une charge pure est recherchée, est la présence d'une pollution de tungstène au sein de la charge provenant des électrodes

employées lors du traitement plasma. Cependant l'utilisation d'électrodes en graphite par exemple est envisageable.

Il est intéressant de comparer ces premiers résultats sur les conséquences du traitement plasma avec les méthodes de fonctionnalisation chimique classiquement employées dans la littérature. Bien que l'exfoliation atteinte par le traitement plasma ne soit pas encore complète, elle reste intéressante et améliorable par des temps de traitement plus longs. Le point de comparaison le plus intéressant est l'état final des nano-feuillets de carbone obtenu. Les nano-charges KNG 180 traitées par plasma présentent une fonctionnalisation en oxygène entre 5 et 5,5 %m, avec un ratio I_D/I_G de 0,24. Les charges obtenues par les différentes méthodes d'élaboration d'oxyde de graphène donnent des nano-charges de GO avec un ratio I_D/I_G le plus souvent entre 0,8 et 1,1 [13, 14, 18], dans certaines situations des valeurs atteignant 1,7 ou 2,6 [14, 19]. Cette importante dégradation des feuillets s'accompagne de la formation de grandes quantités de groupements oxygénés qu'il est alors nécessaire de réduire pour retrouver des propriétés intéressantes, notamment électriques [13, 20, 21].

3.2.6 Perspectives : le greffage des diamines

Comme abordé dans le chapitre 1 bibliographique, l'une des solutions employées dans la littérature pour permettre une meilleure exfoliation et dispersion d'une nano-charge de graphite/graphène est de permettre la formation de liaisons covalentes entre la charge de carbone et la matrice polymère. L'une des méthodes de création de liaisons covalentes de la littérature particulièrement adaptée aux matériaux de cette étude est la méthode présentée par Hsiao M.C. *et al.,* en 2011 [22]. Dans leurs travaux, un graphite oxydé est exfolié sous la forme d'un graphène oxydé, avant d'être greffé de molécules de 1,6-diaminohexane, une diamine au squelette carboné. Les amines libres greffées au graphène oxydé peuvent alors réagir avec les anhydrides maléiques d'un PP-g-MAH suivant la même réaction employée dans le chapitre 2. Le chemin réactionnel envisagé est résumé en figure III.25.

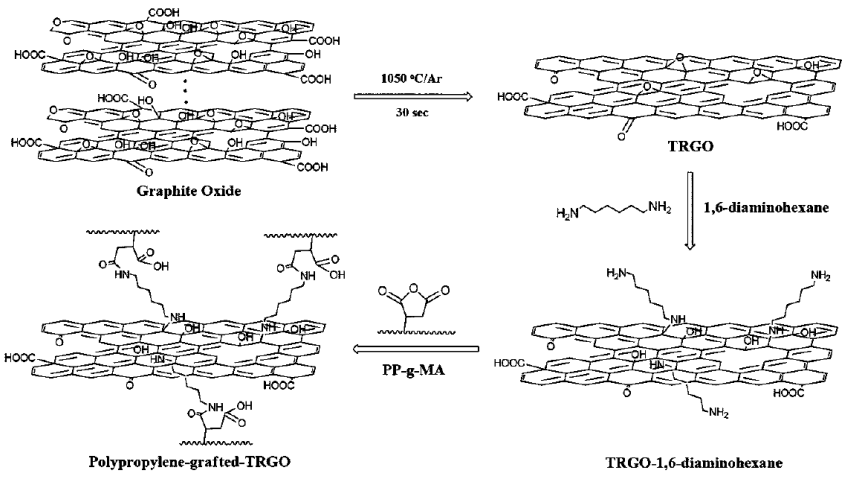


Figure III.25: Chemin réactionnel proposé par Hsiao et al., 2011 [22].

Le protocole expérimental présenté dans leurs travaux a été adapté aux nano-charges et diamines de cette étude. 500 mg de nano-charges KNG 180 traitées par plasma sont dans un premier temps dispersées dans 200 ml de THF dans un ballon en verre à triple col, sous agitation magnétique. L'atmosphère dans le ballon est une atmosphère d'azote pour éviter de possibles réactions d'oxydation. Une fois la dispersion complète de la charge obtenue, 1,5 g de la polyétherdiamine THF 100 est mélangé dans 50 ml de THF, jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Ce mélange est alors ajouté au contenu du ballon.

Le ballon est placé dans un bain d'huile, puis est chauffé à 80°C pendant 24H. L'homogénéité du mélange est assurée par le mouvement du barreau magnétique, et le niveau de THF est maintenu par une colonne de refroidissement à eau. Après les 24H de traitement, le contenu du ballon est filtré pour récupérer la nano-charge qui est lavée à plusieurs reprises à l'éthanol pour retirer tout résidu de THF et de diamine non greffée.

La figure III.26 présente les micrographies MET obtenues pour la nano-charge KNG 180 après greffage des molécules de diamines :

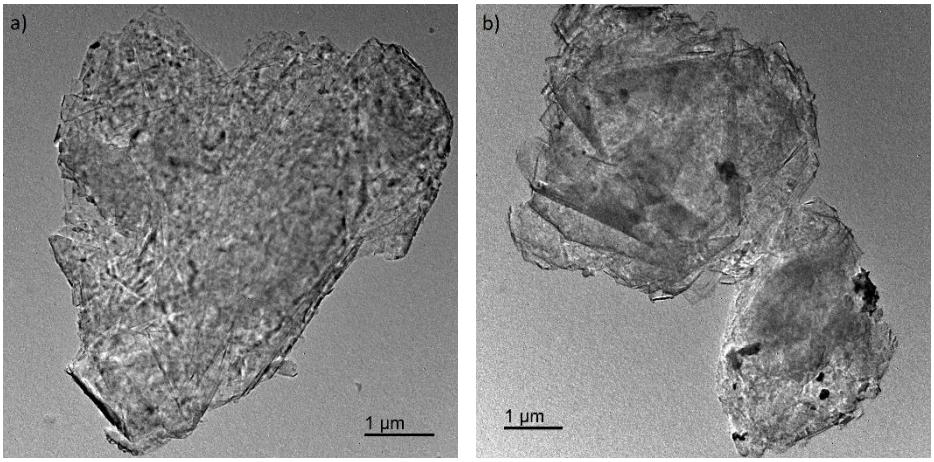
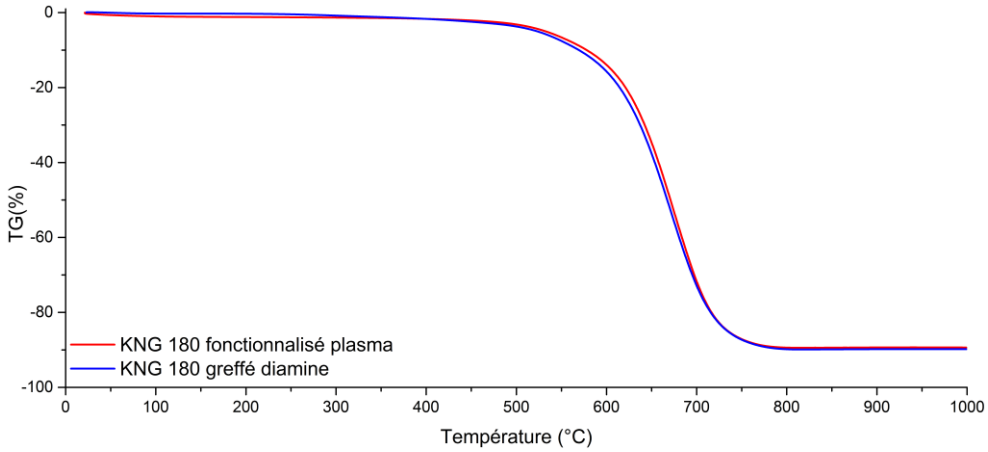


Figure III.26: Micrographie MET de la nano-charge KNG 180 traitées par plasma et greffées de diamine.

On observe peu de différences entre la charge traitée par plasma avant et après la réaction de greffage de la diamine THF 100. Les bords des feuillets de carbone restent bien définis et ne présentent pas les déchirures et défauts classiquement observés sur les charges plus lourdement fonctionnalisées. La pollution de tungstène en surface des charges, déjà observé en partie 3.2.1 suite au traitement plasma.

Afin de confirmer le greffage des molécules de diamines en surface des nano-charges KNG 180 traitées, une analyse par ATG sous air et sous hélium couplée spectrométrie de masse a été réalisée. Les résultats sont résumés en figures III.27 et III.28.



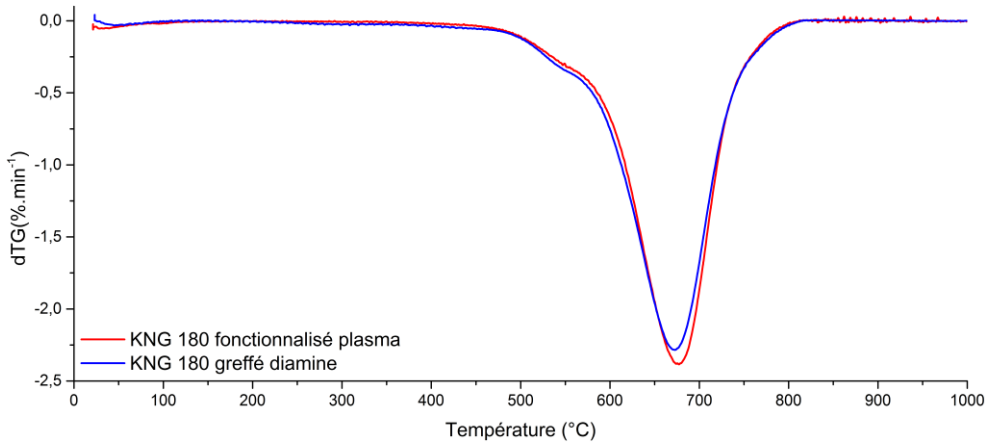
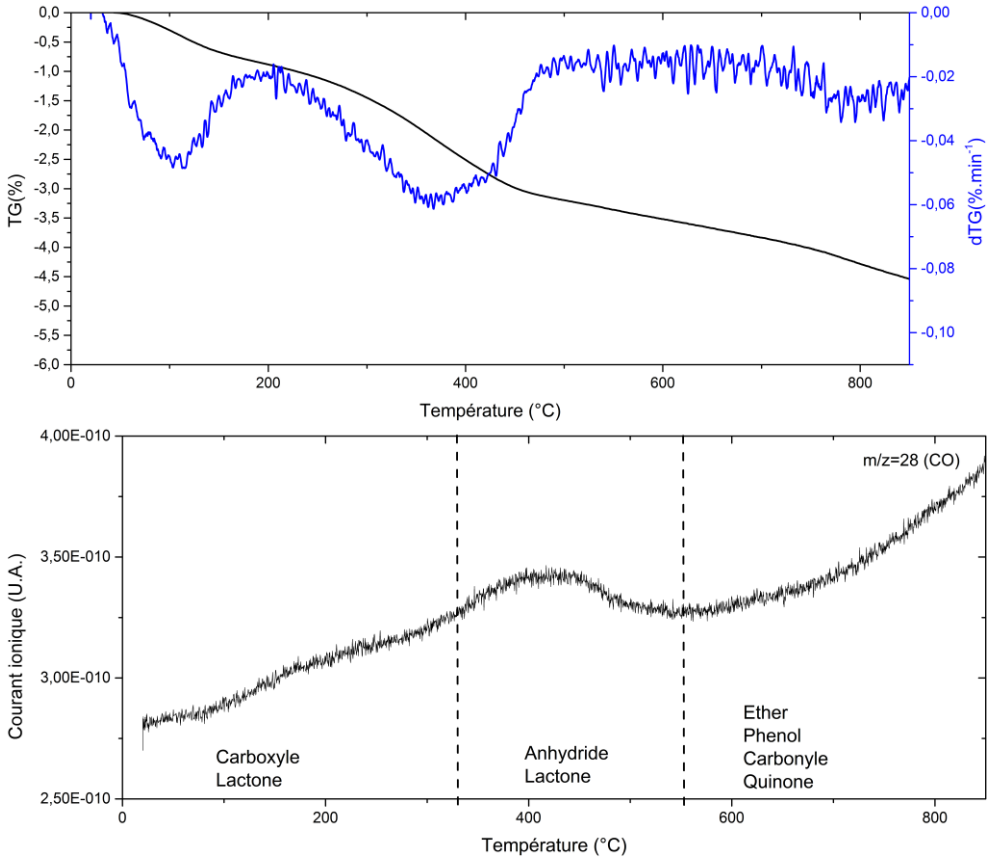


Figure III.27: Comparaison des résultats d'ATG sous air des nano-charges KNG 180 traitées par plasma et greffé de molécules de diamine.

Aucun changement significatif de la dégradation thermique des nano-charges traitées après le greffage des molécules de THF 100 n'est observé. Les températures caractéristiques de la dégradation des deux charges sont extrêmement proches, avec un début de dégradation aux alentours de 500°C, un pic dans la vitesse de dégradation à 670°C, et un taux de cendre à 10 %m. Cette dernière valeur confirme que la pollution de tungstène observée sur les micrographies MET est toujours présente.



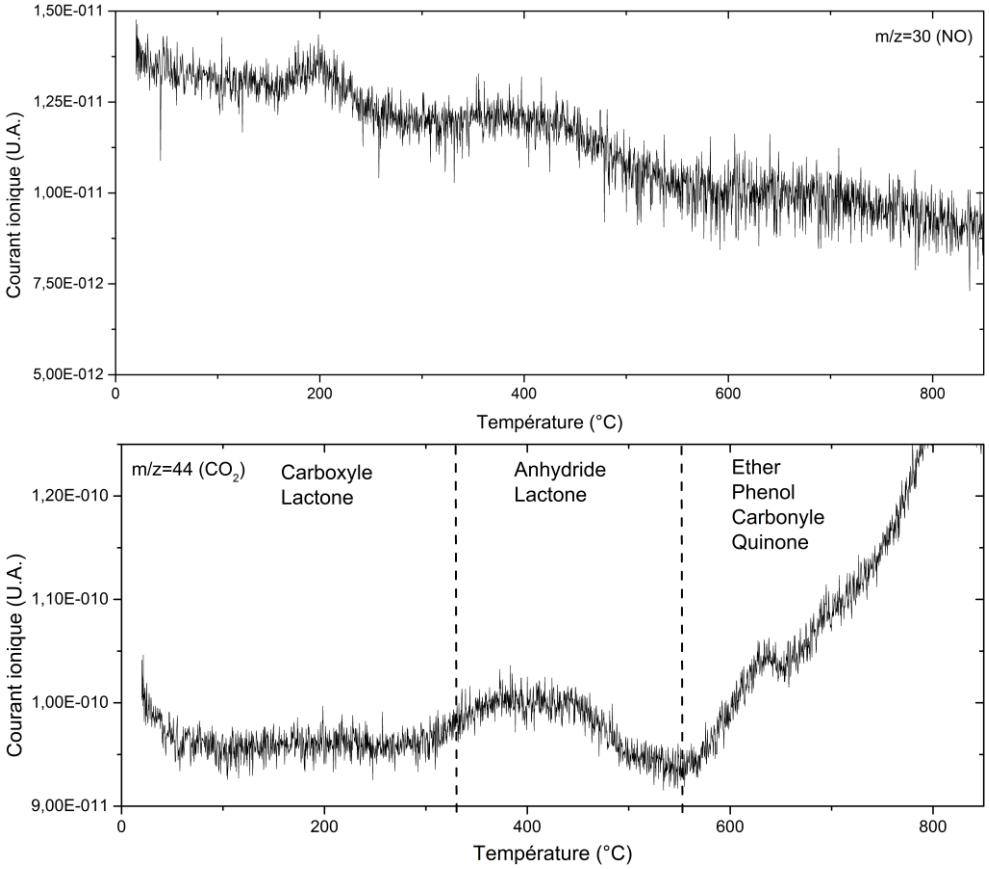


Figure III.28: Evolution de la perte de masse et du spectre de masse m/z = 28 (CO), 30 (NO) et 44 (CO_2) de la nano-charge KNG 180 traitée par plasma et greffé diamine lors des essais ATG sous hélium réalisé à 5 °C.min^{-1}.

Les mesures de courant ionique présentées en figure III.28 permettent d'étudier l'évolution de la fonctionnalisation des charges après le traitement de greffage. Contrairement à la charge simplement traitée par plasma, qui présente une perte de masse régulière avec l'augmentation de la température, les charges greffées présentent deux pertes de masse plus importantes vers 200°C et vers 450°C. Les canaux 28 et 44, associés à l'émission de CO et CO_2, montrent tous deux des pics d'intensités au niveau de ces pertes de masse indiquant une émission de CO et CO_2 par la nano-charge. Le même constat est réalisable pour le canal 30, associé à l'émission gazeuse des groupements azote (amine, amide…). La première perte de masse est associable à la dégradation de la molécule de THF 100, l'évolution du canal 30 d'azote indiquant l'émission du groupement amine libre présent en extrémité de la chaîne de polyéther, alors que l'émission des molécules de CO et CO_2 sont associables à la dégradation du squelette de THF et de PPG de la THF 100. La deuxième perte de masse est plus facilement associable aux groupements présents en surface des feuillets de graphite, et confirme la présence de groupements azote greffés, mais aussi qu'une partie des groupements oxygène n'ont pas été utilisés lors de l'opération de greffage présentant une dégradation à plus haute température. Le greffage des molécules de diamines, bien que confirmé ici, n'utilise pas l'ensemble des groupements possibles et reste donc améliorable.

La dernière analyse réalisée sur la nano-charge KNG 180 après le greffage des diamines THF 100 est une analyse par spectroscopie Raman (Cf. figure III.29). L'objectif de cette mesure est de mettre en évidence la formation potentielle de nouveaux défauts de structure au sein des feuillets de carbone suite au greffage.

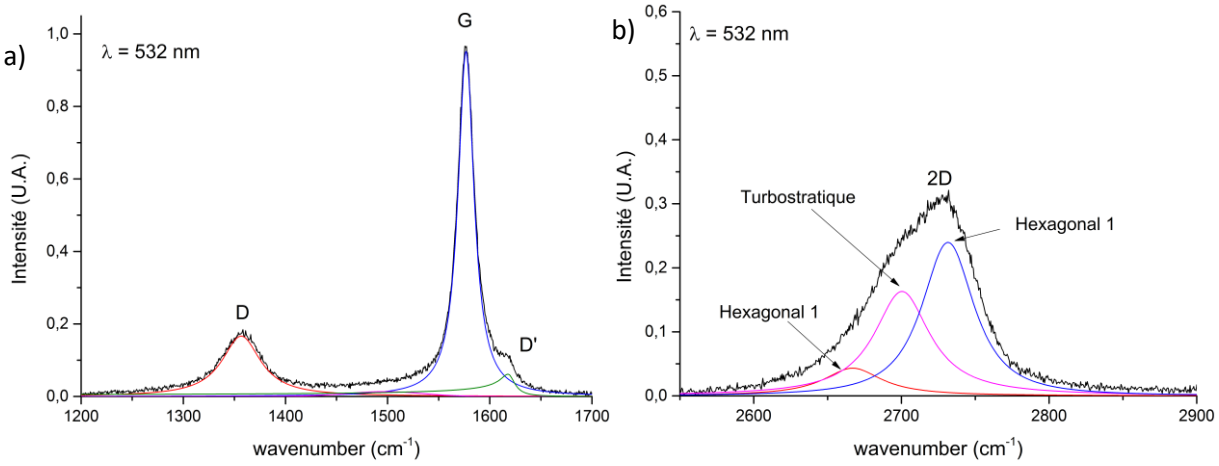


Figure III.29: Spectres Raman normalisés des régions a) D-G et b) 2D des nano-charges KNG 180 après greffage des diamines.

Le spectre Raman des charges greffées présente les 4 bandes vibrationnelles classiques du graphite : D, D', G et 2D. Le rapport d'intensité des bandes D et G est de 0,23 dans le cas de la charge de graphite après greffage, soit la valeur mesurée pour la charge après traitement plasma. L'opération de greffage de la diamine n'a donc pas impliqué la création de nouveaux défauts au sein de la structure des feuillets. La bande vibrationnelle 2D, peut également être divisée en 3 composantes, dont la répartition reste la même que la charge traitée plasma avant le greffage des diamines, indiquant que l'opération de greffage n'a pas non plus modifié le type d'empilement des plans de graphène.

En conclusion, les résultats obtenus indiquent que cette opération de greffage des molécules de diamine en surface des charges traitées est possible, et que l'opération n'implique pas la création de nouveau défaut, ni de modification supplémentaire de la structure des nano-charges. Le greffage reste néanmoins limité du fait de la faible quantité de groupements oxygénés en surface des charges, et demande à être amélioré avant de pouvoir être utilisée pour la production de nanocomposite, nécessitant de surcroit d'importante quantité.

3.3 Elaboration des nanocomposites

La méthode d'élaboration choisie pour la production des nanocomposites est le mélange fondu. Cette méthode a été retenue car elle est la plus présente dans la production industrielle de ce type de matériaux. Les nanocomposites de ce chapitre ont donc été produits par extrusion réactive au laboratoire LRGP de Nancy sur la même extrudeuse que celle utilisée au chapitre 2 pour l'élaboration des matrices réticulées (Cf. Chapitre 2 partie 2.1).

Le procédé d'élaboration a dû être adapté pour permettre l'ajout des nano-charges de graphite en concentration contrôlée. L'ajout en débit continu de la nano-charge lors de l'extrusion a constitué le premier défi de l'élaboration. Afin de contourner les différents problèmes posés par le graphite (prise en eau, arrivée irrégulière, formation de paquets et d'agrégats…), ce dernier a dans un premier temps été mélangé à l'agent réticulant (sous forme liquide) afin de pouvoir être injecté en une seule étape lors de l'extrusion. La haute viscosité du mélange charge/polyéther-diamine ne permettant pas de réaliser des injections à des taux de charges supérieurs à 5 %m, une solution a dû être mise en place. Pour chaque concentration visée, la nano-charge est ajoutée dans un premier temps à la THF 100 puis mélangée dans un bécher. Le mélange est ensuite dilué à l'aide d'un solvant : le mésitylène, afin d'obtenir un mélange de faible viscosité injectable. La solution est alors passée en bain d'ultrasons pendant 30 min pour assurer un mélange avec une dispersion des charges parfaitement homogène avant de réaliser l'extrusion.

Le mésitylène a été choisi comme diluant du fait de sa très bonne compatibilité observée avec les nano-charges de carbone, permettant une très bonne dispersion de ces dernières en solution et limitant leurs agglomérations en amont de l'injection. La deuxième raison est la parfaite miscibilité du solvant avec la polyétheramine, assurant l'homogénéité du mélange final. Enfin, la température d'ébullition du mésitylène, à 165°C, permet son extraction directement lors de l'extrusion.

Suite à la préparation du mélange charge/agent réticulant/solvant, et un passage en bain d'ultrasons, ce dernier est placé dans une seringue pour permettre son injection directement lors de l'extrusion. Le mélange est ajouté à l'aide d'un pousse-seringue au débit souhaité (cf. figure III.30).



Figure III.30: Montage du procédé d'extrusion des nanocomposites: 1) arrivée du polypropylène, 2) système de pousse-seringue, 3) aspiration des vapeurs, 4) système de pompe à vide.

Le matériau de base, le CA 100, est introduit en début d'extrusion sous la forme de granulés en débit massique contrôlé de 1.7 $g.min^{-1}$ par un système d'envoi par vis. La vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse est fixée à 20 rpm. Le pousse-seringue permet alors une injection du mélange charges/agent réticulant/solvant en débit volumique calculé pour atteindre un ratio NH_2:MAH de 1:1, ainsi que la concentration en nano-charge de carbone souhaitée. Un système de pompe sous vide a été ajouté au montage avant la filière pour extraire le mésitylène gazeux avant la sortie du matériau en filière. Le système est relié à un piège sous azote liquide illustré par la figure III.31.



Figure III.31: Piège sous azote du mésitylène gazeux extrait du mélange extrudé.

Le profil de vis ainsi que les différentes températures des zones de chauffe de l'extrudeuse sont présentées en figure III.32. La première partie de l'extrusion est composée de 12 éléments de convoyage lors de la montée en température des granulés jusqu'à 190°C, permettant la fusion complète du CA 100. Le matériau fondu arrive dans une zone de mélange composée de 9 palets de mélange et d'une demi-vis d'anti-convoyage, conçue pour permettre l'homogénéisation du matériau, mais aussi pour libérer l'eau potentiellement contenue par le CA 100. La demi-vis d'anti-convoyage permet de maintenir le matériau fondu en zone de mélange jusqu'à homogénéisation complète. Le matériau fondu passe alors par 8 éléments de convoyage. Une ouverture est réalisée dans la chambre d'extrusion, permettant l'injection du mélange charges/agent réticulant/solvant, avant d'arriver sur une nouvelle zone de mélange de même conception que la première. Cette deuxième zone assure le mélange homogène de l'ensemble des éléments notamment pour assurer la dispersion de la nano-charge. La diminution importante de la viscosité du mélange avec l'ajout du mésitylène permet un mélange homogène rapide de la matrice. La dernière étape du profil de vis diffère de celui vu au Chapitre 2 partie 2.1 sur l'élaboration des matrices réticulées. Cette partie commence par deux vis de convoyage simple, puis de deux vis de convoyage à pas long, et deux vis de convoyage simple. Les vis à pas long permettent de libérer un volume suffisant au sein de la chambre d'extrusion pour permettre l'évaporation du mésitylène présent dans la matrice. La pompe sous vide est branchée à la chambre d'extrusion au-dessus de cette zone pour permettre une complète extraction, ce qui a été vérifié par analyse FTIR des nanocomposites. La température de la chambre diminue sur les dernières zones pour arriver à 170°C au niveau de la filière, permettant la sortie d'un jonc d'1 mm de diamètre.

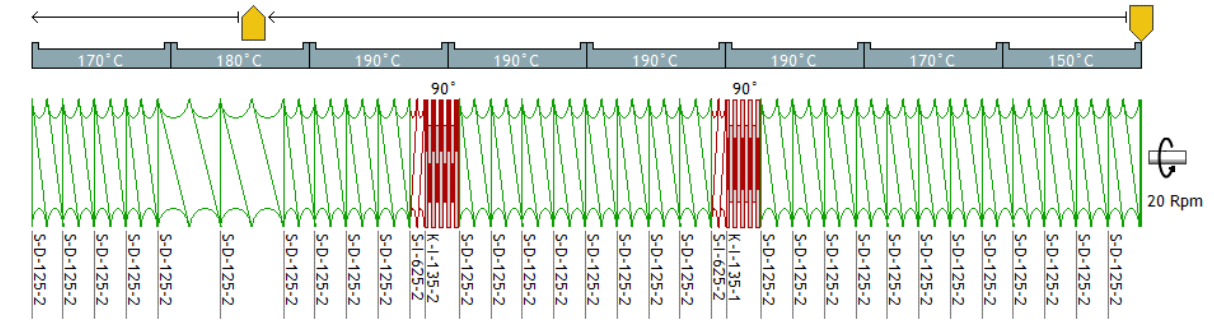


Figure III.32: Profil de vis d'extrusion et de température

Ce jonc est ensuite découpé sous forme de granulés d'environ 1 mm de long avant d'être injecté dans un procédé similaire à celui employé pour les matrices réticulées présenté au Chapitre 2, partie 2.1. Le matériau est dans un premier temps placé dans un compounder bi-vis, pour être chauffé à 190°C. Dans un second temps le matériau est placé dans une cellule chauffante à 190°C avant d'être injecté dans un moule à 110°C. L'injection se réalise en trois étapes : dans la première, le matériau est injecté en 20 secondes dans le moule sous une pression de 5 bars. La pression est ensuite augmentée jusqu'à 10 bars en 20 secondes, puis est maintenue à nouveau pendant 20 secondes. Ces étapes ont été choisies afin de limiter l'orientation des nano-charges et de la matrice lors de l'opération.

Afin de caractériser l'orientation de la microstructure des plaques injectées, des clichés WAXS ont été réalisés. Les différents clichés sont regroupés en figures III.33 et III.34.

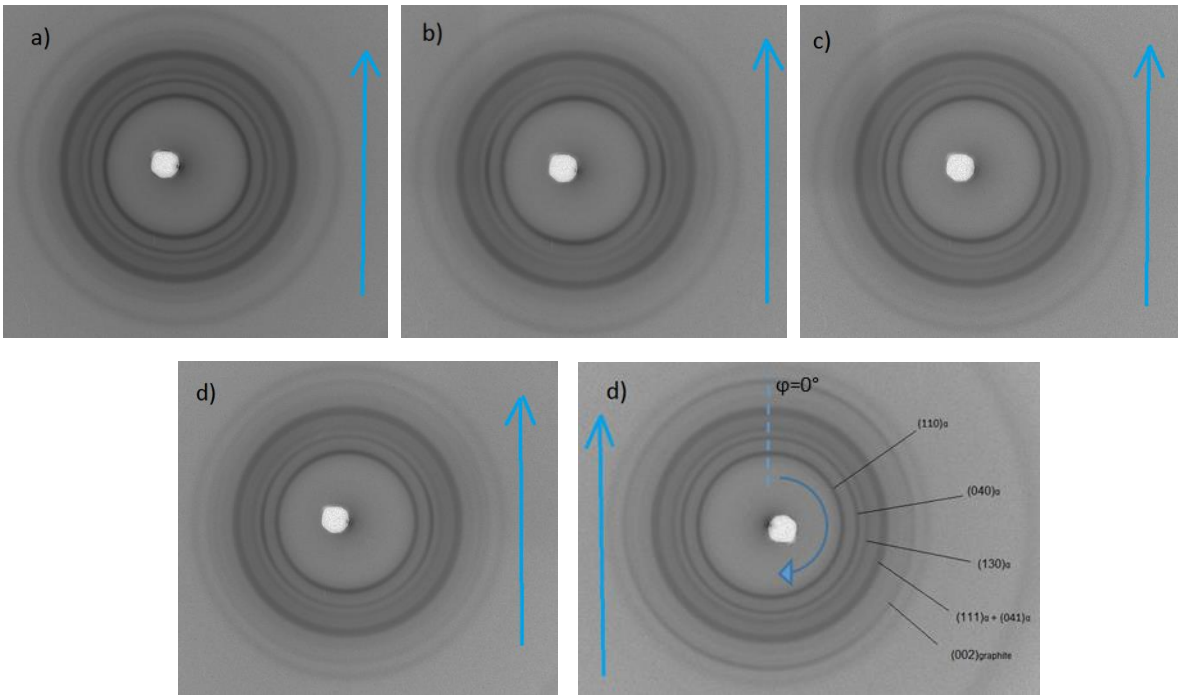


Figure III.33: Cliché WAXS 2D des nanocomposites chargés KNG 180 à a) 1, b) 3, c) 5, d) 10 et e) 20 %m. Le sens d'injection des échantillons est indiqué par une flèche bleue. Les plans cristallographiques sont indiqués sur le clichés d) à titre d'exemple.

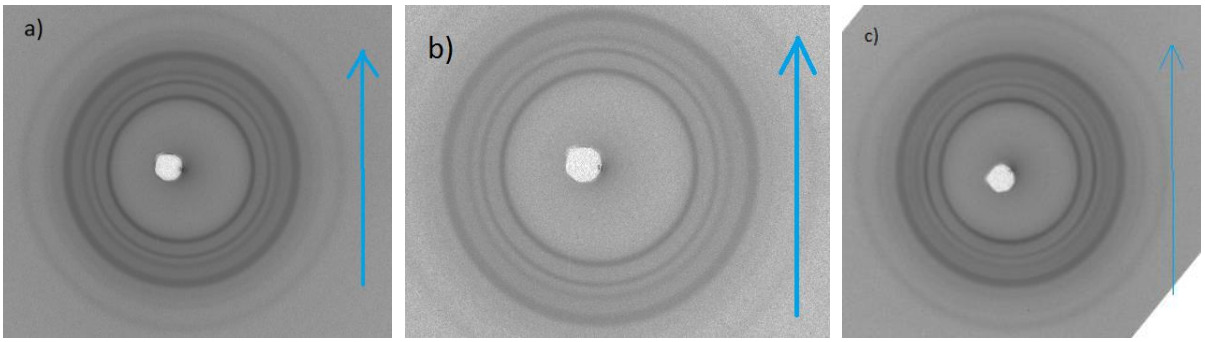


Figure III.33: Cliché WAXS 2D des nanocomposites chargés KNG 180 traité à a) 1, b) 3, c) 5 %m. Le sens d'injection des échantillons est indiqué par une flèche bleue.

Les différents clichés présentent les différents plans de diffractions du polypropylène, les plans (110), (040), (130), (111) et (041). Les facteurs d'orientation d'Hermans des différentes directions caractéristiques de la maille cristalline ont eu été calculés pour ses différents nanocomposites, et sont résumés dans le tableau III.1 et le tableau III.2. La direction de références X pour le calcul des facteurs d'Hermans et le sens d'injection lors de la mise en forme.

Tableau III.1: évolution des facteurs d'Hermans des différentes directions caractéristiques de la maille cristalline α des nanocomposites chargés KNG 180

Matériaux	KNG 180 1%m	KNG 180 3%m	KNG 180 5%m	KNG 180 10%m	KNG 180 20%m
$F_{A/X}$	0	0,08	0,04	0,04	0,01
$F_{b/X}=F_{(040)/X}$	0	-0,18	-0,08	-0,06	-0,02
$F_{c/X}$	0	0.11	0,04	0,02	0,01

Tableau III.2: évolution des facteurs d'Hermans des différentes directions caractéristiques de la maille cristalline α des nanocomposites chargés KNG 180 traité

Matériaux	KNG 180 T 1%m	KNG 180 T 3%m	KNG 180 T 5%m
$F_{A/X}$	0,001	0,002	-0,06
$F_{b/X}=F_{(040)/X}$	0,1	0,02	0,03
$F_{c/X}$	-0,011	-0,022	0,03

Les valeurs des facteurs d'orientation d'Hermans calculées pour la majorité des nanocomposites, bien que différentes de 0, restent faibles, ce qui indique l'orientation de la structure cristalline des matériaux n'est pas significative. Le seul nanocomposite présentant des valeurs significatives est le nanocomposite chargé KNG 180 non traités à 3 %m. Ce matériau présente une valeur de $F_{b/X}$=-0,18, ce qui indique une orientation partielle des lamelles cristallines à 90° par rapport à la direction X, soit le sens du flux d'injection. Cette orientation n'étant pas observée pour les autres nanocomposites, l'hypothèse est ici un défaut dans le procédé d'injection du matériau en question.

La figure III.34 présente l'évolution de l'intensité du pic (002) du graphite hexagonal suivant l'angle azimutale pour le nanocomposite chargés à 20 %m de KNG 180 non traité, les profils des autres nanocomposites chargés KNG 180 sont donnés en Annexes A. Comme montré en figure III.32, la direction de référence est alignée sur le sens du flux d'injection. La mesure n'a été réalisé que pour les nanocomposites chargés de KNG 180 non traités. Les nanocomposites chargés KNG 180 traités présentent une intensité de diffraction du plan (002) du graphite hexagonal trop faible pour permettre une mesure due à leur taille inférieure.

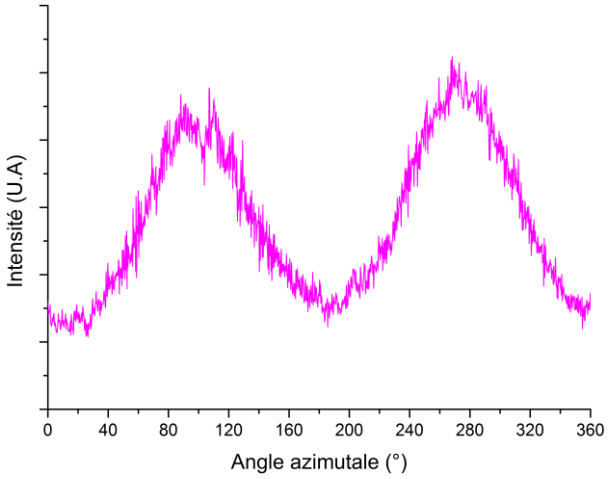


Figure III.34: profil azimutal du plan de diffraction (002) du graphite hexagonal du nanocomposite chargés KNG 180 à 20 %m.

Une variation de l'intensité du plan (002) est observable suivant l'angle azimutal pour les différents nanocomposites, avec notamment deux pics d'intensité vers 90° et 270°. Cette variation indique une orientation partielle des nano-charge de graphite, les feuillets composant les charges étant en partie aligné sur la direction de traction. Afin de mieux comprendre l'orientation des charges au sein des nanocomposites, une observation par microscopie optique en transmission des nanocomposites a été réalisée. Les échantillons sont des coupes microtomiques épaisses de 20 µm. Les figures III.35 et III.36 regroupent les clichés réalisés pour les nanocomposites chargés de KNG 180 non traités et traités.

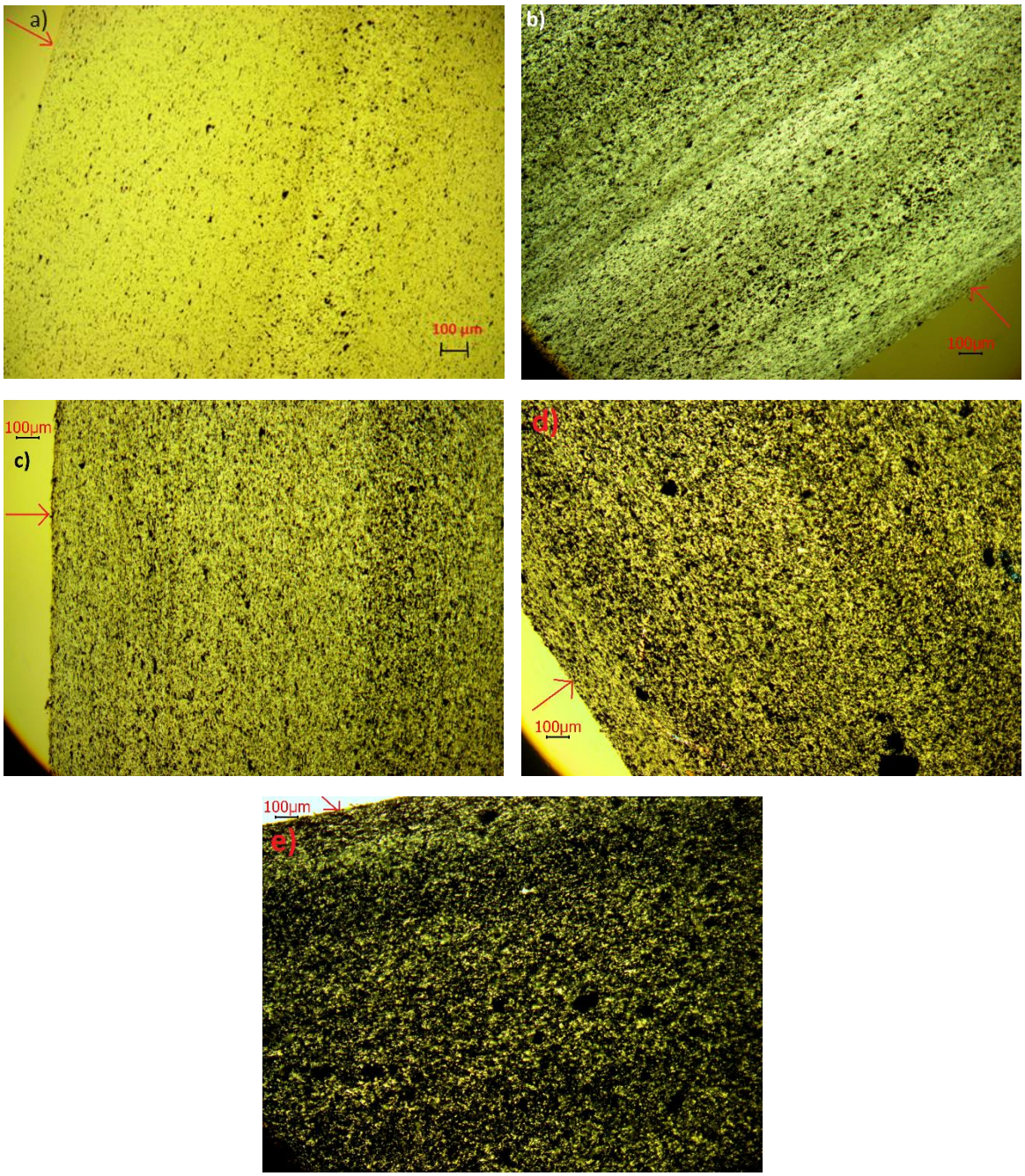
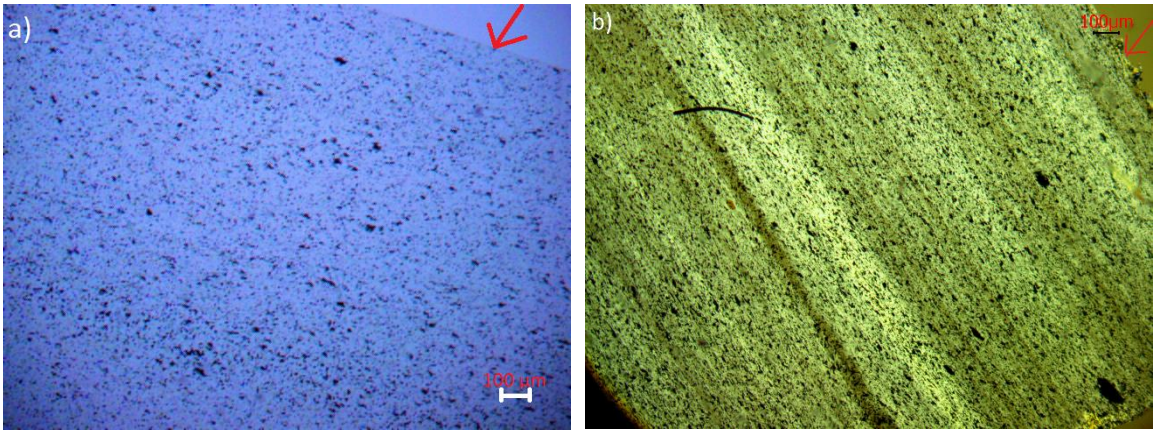


Figure III.35: Observation au microscope optique en transmission des nanocomposites chargés KNG 180 à a) 1 %m, b) 3 %m, c) 5 %m, d) 10 %m, e) 20 %m. La flèche rouge indique la surface de la plaque injectée.



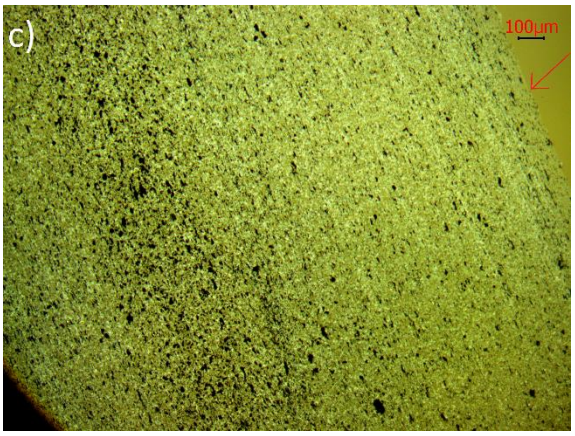


Figure III.36: Observation au microscope optique en transmission des nanocomposites chargés KNG 180 traité à a) 1 %m, b) 3 %m, c) 5 %m. La flèche rouge indique la surface de la plaque injectée.

Les différents clichés mettent en évidence une variation de la dispersion et surtout de l'orientation des charges dans l'épaisseur des échantillons. Pour les nanocomposites chargés KNG 180 à 1, 3 et 5%m, les nano-charges dans le premier millimètre de l'épaisseur apparaissent surtout comme de fins traits noirs, elles sont principalement observées suivant leurs épaisseurs, et sont donc alignées. Il est à noter que du fait de leurs alignements, les feuillets composant les charges sont bien alignés suivant la direction de traction. Au contraire dans le millimètre de cœur les nano-charges apparaissent sous différentes formes, allant du trait au disque, leurs orientations sont donc plus aléatoires. Du fait des hautes concentrations des nanocomposites à 10 et 20 %m, les observations sont rendues plus difficiles, une tendance des charges à l'agglomération est malgré tout notée. Les nanocomposites chargés KNG 180 traité présentes eux aussi une évolution suivant leurs épaisseurs, avec un alignement plus marqué des charges dans le premier millimètre d'épaisseur des plaques. La méthode de mise en forme, l'injection, a donc impacté la structure des nanocomposites en impliquant un alignement des charges suivant la direction d'injection.

Les éprouvettes mécaniques et les échantillons de DMA des différents matériaux ont été usiné par CharlyRobot afin de faire correspondre la légère orientation des plaques injectées, ainsi que les directions d'injection, à la direction de sollicitations mécaniques qui sera appliquée.

3.4. Les nanocomposites chargés de graphite KNG 180

Dans cette partie sont présentés les résultats de la caractérisation des nanocomposites chargés KNG 180, en termes de composition et de stabilité thermique, d'effets de la nano-charge sur la réaction de réticulation, puis sur la microstructure de la matrice, de dispersion des nano-charges au sein des plaques injectées et finalement d'évolution des propriétés mécaniques.

3.4.1 Vérification du taux de charge et stabilité thermique

La méthode la plus simple pour permettre une estimation de la concentration en nano-charges de carbone des nanocomposites est l'analyse ATG. Les mesures ont été réalisées entre 20 et 1000°C à une vitesse de chauffe de 20°C.min^{-1}. Les résultats des essais réalisés sur les nanocomposites chargés KNG 180 sont donnés en figure III.37 et dans le tableau III.3.

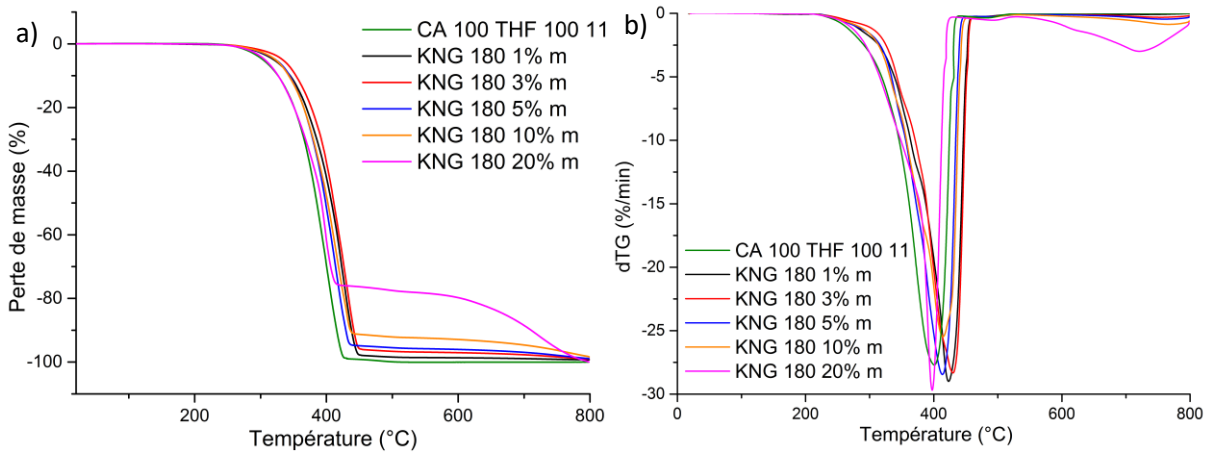


Figure III.37: Evolution de a) la perte de masse et b) dérivé de la perte de masse (droite) des différents nanocomposites chargés KNG 180 de référence.

Tableau III.3: Evolution des températures de début de dégradation (T_{onset}) des nanocomposites chargés KNG 180, de la température de dégradation à 5 et 50% des matériaux ($T_{5\%}$ et $T_{50\%}$), de la température de dégradation maximale (T_{max}) et du taux de charge estimé à 450°C.

Matériaux	T_{onset} (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	Taux de charge (%m) mesurés
CA 100 + THF 100 1:1	210	304	385	402	0
KNG 180 1%m	215	320	408	424	1,2
KNG 180 3%m	217	332	410	430	3,3
KNG 180 5%m	216	321	396	414	4,9
KNG 180 10%m	210	319	397	415	9
KNG 180 20%m	215	306	393	397	23

Le tableau III.3 récapitule les valeurs des températures caractérisant la dégradation des matrices. La température T_{onset} représente la température de début de dégradation du matériau, les températures $T_{5\%}$ et $T_{50\%}$ représentent respectivement les températures lorsque 5% et 50% de perte de masse sont atteint. T_{max} est la température avec la plus grande vitesse de dégradation. Cette température est estimée au minimum de la dérivée de la courbe de perte de masse. Finalement les taux de charges effectifs sont estimés par la masse de matériaux non dégradés à 475°C, après la dégradation complète de la matrice polymère mais avant la dégradation de la nano-charge.

Le taux de charge mesuré pour les différents matériaux reste proche des valeurs théoriquement visées lors de l'élaboration, la différence étant explicable par la difficulté d'injection en débit constant de la nano-charge de carbone. Les différences mesurées restent tolérables notamment à haut taux de charges (≥10 %m).

On observe une augmentation des différentes températures caractérisant la dégradation thermique des matériaux entre la matrice vierge (CA 100 THF 100 1:1), et les matériaux à 1 %m et à 3 %m. Cette augmentation est cohérente avec les résultats de la littérature [23-25]. L'ajout de la nano-charge apporte une stabilité thermique à la matrice polymère. Cette augmentation s'arrête à 3 %m de taux de charges. Finalement une diminution des différentes températures de dégradation est observée à partir du matériau à 5 %m, avec des valeurs minimales à 20 %m de taux de charges. Cette diminution, peut indiquer une tendance de la nano-charge à s'agglomérer à partir de 5 %m [23-25]. Ce résultat

demande à être confirmé par d'autres méthodes de caractérisation, telles que la diffraction des rayons X.

3.4.2 Effet de la nano-charge KNG 180 sur la réaction de réticulation

L'ajout de la nano-charge de carbone étant réalisé lors de l'extrusion, simultanément à la réaction de réticulation, il est nécessaire de vérifier l'influence possible de la charge de graphite sur cette dernière. La figure III.38 présente les résultats de détermination du taux de gel des différents nanocomposites.

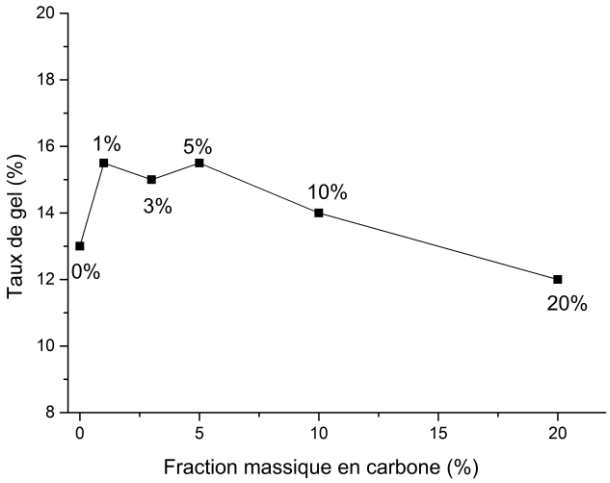


Figure III.38: Evolution du taux de gel pour les différents nanocomposites chargés KNG 180.

Le taux de gel augmente entre la matrice vierge et les matériaux chargés à 1, 3 et 5 %m de 13 à 15 %. Il diminue ensuite à 14% pour le matériau chargé à 10 %m, et finalement à 12,5 % pour le matériau à 20 %m de carbone. Pour les nanocomposites faiblement chargés (<5%m), qui présentent une augmentation de taux de gel, une partie de la fraction normalement soluble du matériau est piégée entre les nano-charges, et reste maintenue au sein du gel de la matrice. Cette capacité des nano-charges à piéger la matrice est comparable aux mécanismes à l'origine de l'augmentation de la résistance thermique des matrices observées par ATG précédemment, les charges de carbone limitant la mobilité des chaînes macromoléculaires du PP. A cela s'ajoute la bonne compatibilité entre la nano-charge et la polyéther-diamine, du fait de la polarité de leurs squelettes de THF ET PPG, permettant de conserver efficacement la charge de carbone au sein du réseau réticulé.

La chute importante du taux de gel pour les matrices à 10 et 20 %m est, comme la diminution de la stabilité thermique, explicable par une agglomération de la nano-charge au sein de la matrice, limitant sa capacité à retenir la fraction soluble au sein du gel, mais aussi par l'effet négatif des nano-charges sur la réaction de réticulation.

Cet effet est observable par spectroscopie infrarouge (cf figure III.39). Néanmoins, la matrice chargée à 20 %m n'a pas pu être étudiée par spectroscopie infrarouge, du fait de son taux de charge élevé rendant la réalisation de la mesure impossible. Plusieurs bandes absentes du spectre de la matrice non chargée, le CA 100 + THF 100 1 :1, sont observées. Les bandes à 1860 et 1780 cm^{-1} associées aux doubles liaisons C=O des groupements MAH indiquent qu'une partie des groupements MAH n'ont pas été consommés lors de la réaction de réticulation. La présence de la bande d'amine primaire à 1550 cm^{-1} confirme aussi la présence de groupements NH_2 libre et qui n'ont pas réagi avec les MAH. Une estimation de la fraction de MAH et de NH_2 n'ayant pas réagi est donnée dans le tableau III.4. La fraction de MAH libre au sein des nanocomposites est estimé par le rapport de l'intensité intégré des bandes vibrationnelles caractérisant l'anhydride maléique par l'intensité intégré de ces mêmes bandes

pour le CA 100 pur. La fraction de NH_2 est estimée par le rapport de la bande vers 1550 cm^{-1} avec la même bande pour le matériau CA 100 + THF 100 2:1.

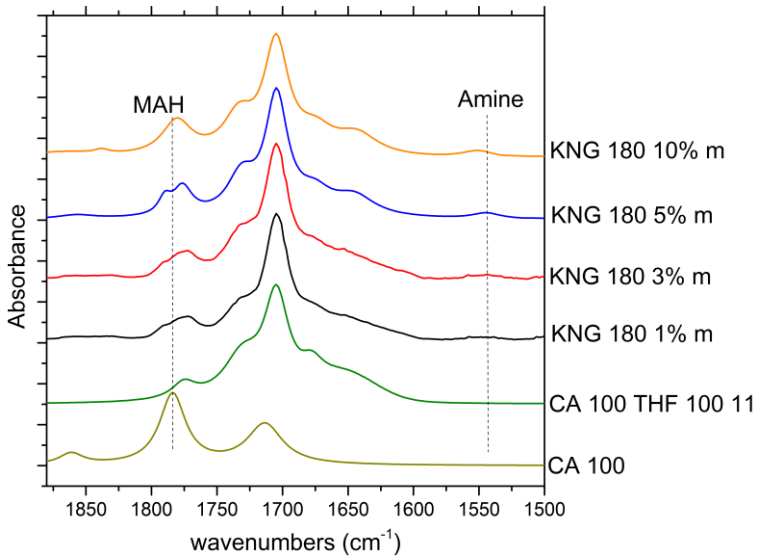


Figure III.39: Spectre infrarouge des différents nanocomposites chargés KNG 180

Tableau III.4: Estimation du taux de MAH résiduel au sein des différents nanocomposite chargés KNG 180

Matériaux	MAH résiduel (%)	NH_2 résiduel (%)
CA 100 THF 100 11	0	0
KNG 180 1%	4,5	5
KNG 180 3%	5	5
KNG 180 5 %	5	6
KNG 180 10%	8	9

L'ajout de la nano-charge KNG 180, même en faible concentration, implique une diminution de la réticulation de la matrice, mis en évidence par les fractions de MAH et de NH_2 résiduelles. La fraction de MAH résiduelle augmente légèrement, mais de manière peu significative avec l'augmentation du taux de charges. Les valeurs proches des fractions de MAH et NH_2 résiduelles indiquent que les diamines n'ayant pas réagi avec les MAH restent libres au sein de la matrice. Cette diminution de la réticulation des matériaux sera à prendre en considération lors de l'analyse de la microstructure et des propriétés mécaniques des nanocomposites.

3.4.3 Effet de la nano-charge KNG 180 sur la microstructure

L'ajout d'une nano-charge de carbone impact fortement la microstructure des nanocomposites. L'étude de la microstructure des différents nanocomposites est donc une étape importante de leur caractérisation. Afin de mettre en évidence l'effet de la nano-charge sur la microstructure, l'analyse par DSC a été réalisée.

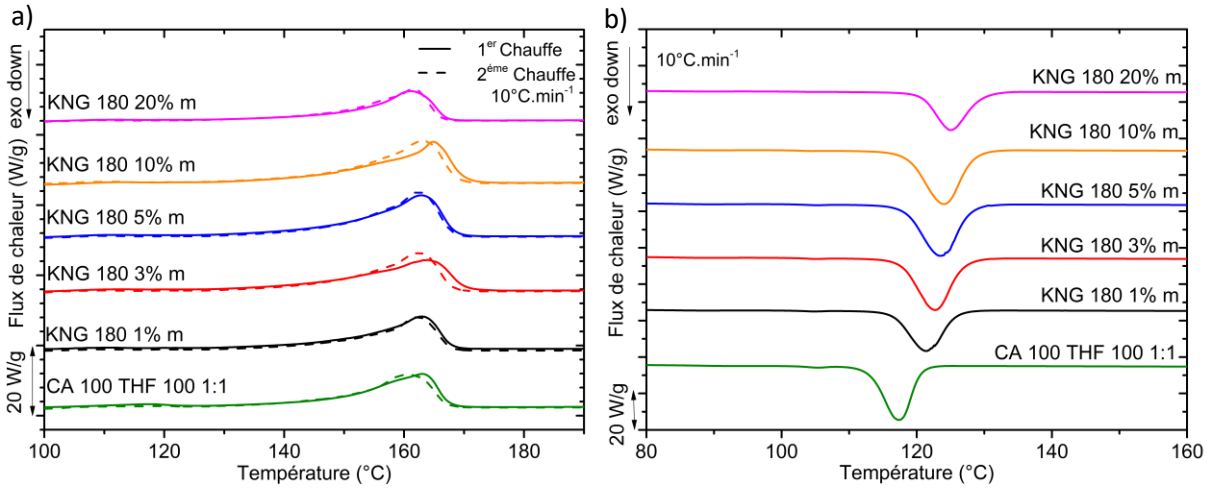


Figure III.40: thermogrammes DSC de a) fusion et de b) cristallisation des différents nanocomposites chargés de graphite KNG 180.

La figure III.40 présente les résultats des analyses DSC des différents nanocomposites en fonction de leur taux de charges. Les tests sont réalisés en trois étapes dans les mêmes conditions que les matrices réticulées (voir Chapitre 2 partie 2.2.1 et 2.3.1). Le tableau III.5 présente les valeurs les plus importantes extraites de ces courbes. Le taux de cristallinité des nanocomposites, calculé en prenant en compte la fraction massique en carbone, augmente avec le taux de charges, pour un maximum de 50 % atteint pour le matériau chargé à 20 %m de carbone. Cette augmentation se retrouve en première comme en deuxième chauffe. Une augmentation importante de la température de cristallisation est aussi observée. Cette augmentation montre que la nano-charge de graphite dans la matrice joue le rôle d'agent nucléant hétérogène lors du refroidissement, permettant la croissance de lamelles cristallines à sa surface à plus haute température [26, 27]. De la même manière la température $T_{f\,onset}$ de début de fusion, ainsi que la température T_f de fusion, respectivement à 120 et 163°C pour la matrice vierge, augmente jusqu'à 124 et 165°C pour le matériau chargé à 10 %m. Une chute de la température de fusion est observée pour le matériau à 20 %m. Cette diminution indique un affaiblissement de l'effet nucléant de la charge, qui peut une fois encore s'expliquer par l'agglomération de cette dernière, diminuant la surface de contact entre le carbone et la matrice. L'analyse des courbes de fusion ne révèle pas la présence de phases cristalline β ou δ du polypropylène (cf chapitre 1 partie 1.1).

Tableau III.5: Evolution des taux de cristallinité, température de fusion et de cristallisation des différents nanocomposites chargés KNG 180.

Matériaux	X_c 1ére Chauffe	T_f 1ére Chauffe (°C)	$T_{f\,onset}$ 1ére Chauffe (°C)	X_c 2ème Chauffe	T_f 2ème Chauffe (°C)	$T_{f\,onset}$ 2ème Chauffe (°C)	T_c (°C)
CA 100 THF 100 11	44	163	120	46	161	117	117
KNG 180 1%m	47	163	120	47	162	122	121
KNG 180 3%m	48	164	122	47	162	121	123
KNG 180 5%m	49	163	122	49	162	123	123,5
KNG 180 10%m	47	165	124	48	163	124	124
KNG 180 20%m	50	161	122	50	161	122	125

Afin de mieux étudier cet effet de nucléation de la nano-charge, une analyse par traitement SSA a été réalisée sur les différents matériaux de la gamme de nanocomposites chargés de graphite KNG 180 (Figure III.41). La principale évolution observée est l'augmentation de la proportion de la cristallinité composant la population de cristallites les plus épaisses, allant de 45% pour la matrice vierge à 65% pour le nanocomposite à 1 %m de carbone, et devient maximale pour le matériau à 5 %m, avec plus de 70% de la cristallinité. Cette augmentation, en la défaveur de la deuxième population de cristallite les plus épaisses, s'explique par la cristallisation en surface de la nano-charge de graphite, permettant la cristallisation de lamelles plus épaisses [28-33]. La diminution importante du nombre de lamelles de petite et moyenne épaisseur explique l'augmentation de $T_{f\ onset}$, et le resserrement du pic de fusion.

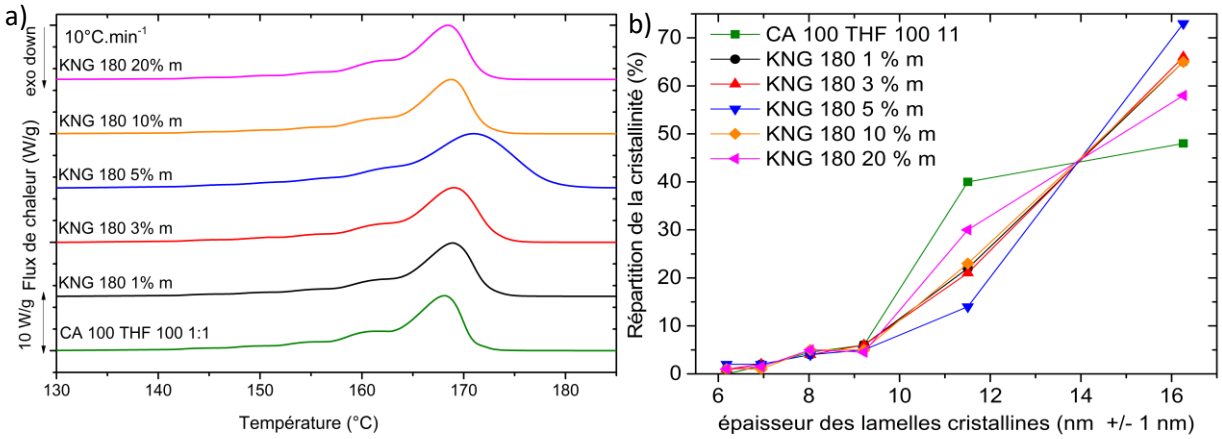


Figure III.41: a) Thermogrammes de la dernière chauffe du protocol SSA pour les différents nanocomposites chargés de graphite KNG 180, et b) répartition de la cristallinité parmi les différentes populations cristallines.

Cette augmentation est contrebalancée pour les matériaux à 10 et 20 %m, comme l'indique la diminution de la population de cristallites de la plus grande épaisseur, respectivement à 65 et 60 %, en faveur de la seconde plus épaisse. Ce résultat confirme l'affaiblissement de l'effet nucléant de la nano-charge KNG 180 au-delà de 5 %m. Cet affaiblissement s'explique encore par l'agglomération des charges déjà suspectée par les analyses ATG et par l'évolution du taux de gel. L'agglomération des charges implique une diminution de la surface de contact matrice/carbone, du nombre de points de nucléation disponibles et du volume entre les charges pour permettre une cristallisation de lamelles cristallines épaisses.

Afin de compléter l'analyse microstructurale des nanocomposites, des essais de diffraction des rayons X ont été réalisés sur un appareil doté d'une anticathode en molybdène générant un faisceau de longueur d'onde λ=0,7093 Å. Les résultats sont regroupés en figure III.42 et dans le tableau III.6. L'ajout de la nano-charge à 1 %m implique l'apparition du pic de diffraction (117) de la phase δ du PP vers 9,2°. La phase δ représente uniquement 1% de la cristallinité du nanocomposite chargé à 1 %m de carbone, mais augmente à 5 % pour les matériaux à 10 et 20 %m. De la même manière le taux de cristallinité globale (phase α et δ) augmente avec le taux de charges pour atteindre un maximum de 73% pour le matériau chargé à 5 %m. Une augmentation de l'intensité des pics de diffractions de type (0X0) de la maille α du polypropylène est observée, cette évolution est mise en évidence par le rapport de l'intensité du pic (040) par rapport à l'intensité totale du diffractogramme du PP (cf. tableau III.6). Cette évolution a déjà été observé dans la littérature et est associé à l'alignement et la cristallisation des chaînes de PP en surface des feuillets de graphite, indiquant la formation potentielle d'une transcristalinité en surface des feuillets [32,33].

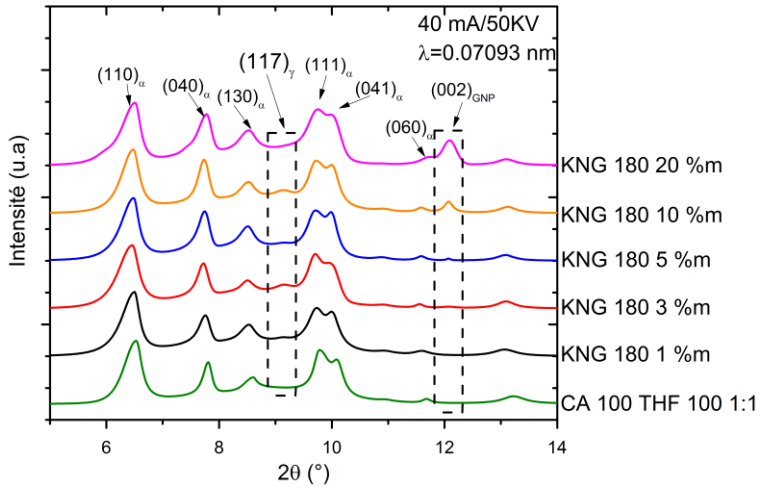


Figure III.42: Diffractogramme DRX des différents nanocomposites chargés KNG 180.

Tableau III.6: Evolution des taux de cristallinités des différents nanocomposites chargés KNG 180.

Matériaux	α%	δ%	X_c	$I_{(040)\alpha}/I_{total}$
THF 100 11	65	0	65	0,04
KNG 180 1 %m	65	1	66	0,06
KNG 180 3 %m	63	4	67	0,08
KNG 180 5 %m	70	3	73	0,1
KNG 180 10 %m	60	5	65	0,1
KNG 180 20 %m	63	5	68	0,11

Du fait de la faible concentration en carbone du nanocomposite à 1 %m, aucun pic de diffraction associé à la structure hexagonale du graphite n'est visible. Le pic de diffraction (002) du graphite hexagonal, provenant de l'empilement des plans de graphène, apparait à partir de 3 %m de carbone. L'intensité de ce pic augmente d'intensité entre les nanocomposites à 3, 5 et 10 %m.

3.4.4 Dispersion et compatibilité des nano-charges KNG 180 avec la matrice

Plusieurs résultats tendent à montrer une agglomération importante des nano-charges à partir du matériau chargé à 5 %m. Afin de mettre en évidence la différence de qualité de dispersion, et l'agglomération des nano-charges, des observations par microscopie électronique, à la fois en balayage (MEB) et en transmission (MET), ont été réalisées.

Les échantillons observés au MEB sont obtenus par cryofracture : un échantillon du matériau positionné sur une lame de couteau est plongé dans l'azote liquide jusqu'à refroidissement complet. L'échantillon est ensuite sorti et fracturé. Le procédé permet de produire une fracture franche et fragile de l'échantillon mettant à nu les nano-charges. Les micrographies sont par la suite réalisées sous pression de vapeur d'eau.

La figure III.43 présente deux micrographies MEB obtenues sur les surfaces cryofracturées du matériau à 1 %m. Une distance moyenne de 10 à 20 µm est mesurée entre les nano-charges. Une bonne qualité de dispersion et une absence d'agrégation marquée est observé. De plus, les nano-charges présentent une orientation alignée sur la direction du flux d'injection. Cette orientation est une conséquence de la méthode de mise en forme.

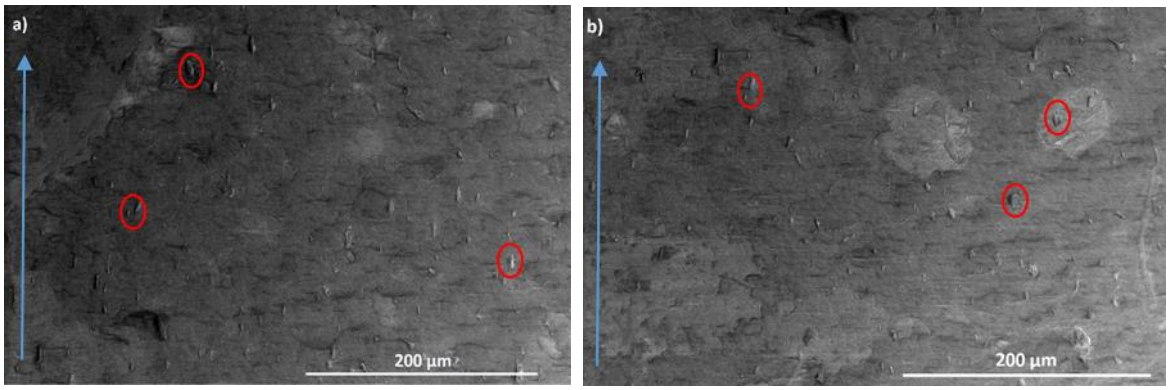


Figure III.43: Micrographies MEB de la surface cryofracturée du nanocomposite chargé à 1 %m de KNG 180. Mise en évidence de la dispersion. Certaines charges sont entourées en rouges pour une meilleure compréhension. La direction d'injection est indiquée par la flèche bleu.

Du fait du mode de préparation des échantillons, la cryofracture, une contrainte importante est appliquée sur les nano-charges en surface de l'échantillon lors de la fracture. Cette contrainte risque normalement d'amener à une décohésion charges/matrice. Cette décohésion est observable sur certaines charges, comme indiqué sur la figure III.44 a), il est à noter qu'elle n'est que partielle, les charges étant toujours maintenues dans la matrice. Il est aussi possible d'observer par MEB une bonne cohésion entre les nano-charges et la matrice, avec une interface charge matrice difficilement visible, comme sur la figure III.44, micrographie b). Donc malgré le mode de préparation des échantillons, une bonne adhésion charges/matrice est observée. L'orientation des charges observées en partie 3.3 est de nouveau visible.

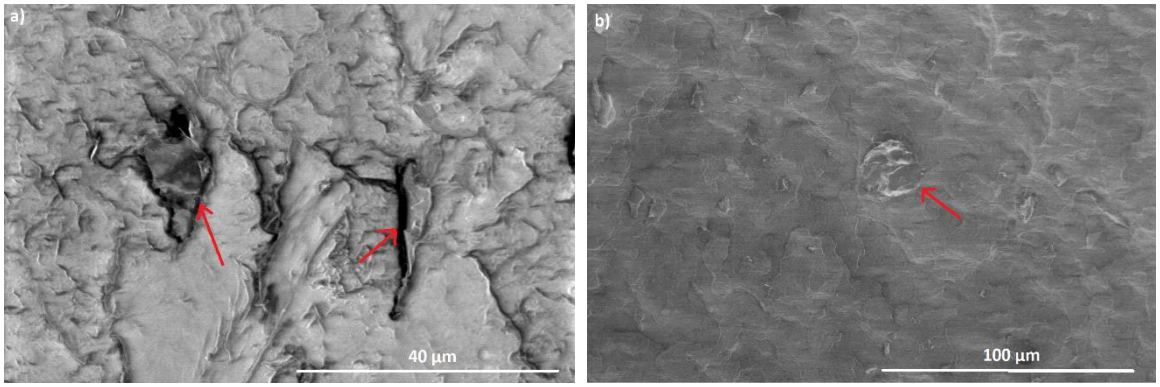


Figure III.44: Micrographies MEB de la surface cryofracturée du nanocomposite chargé à 1 %m de KNG 180. Mise en évidence de la compatibilité charge/matrice.

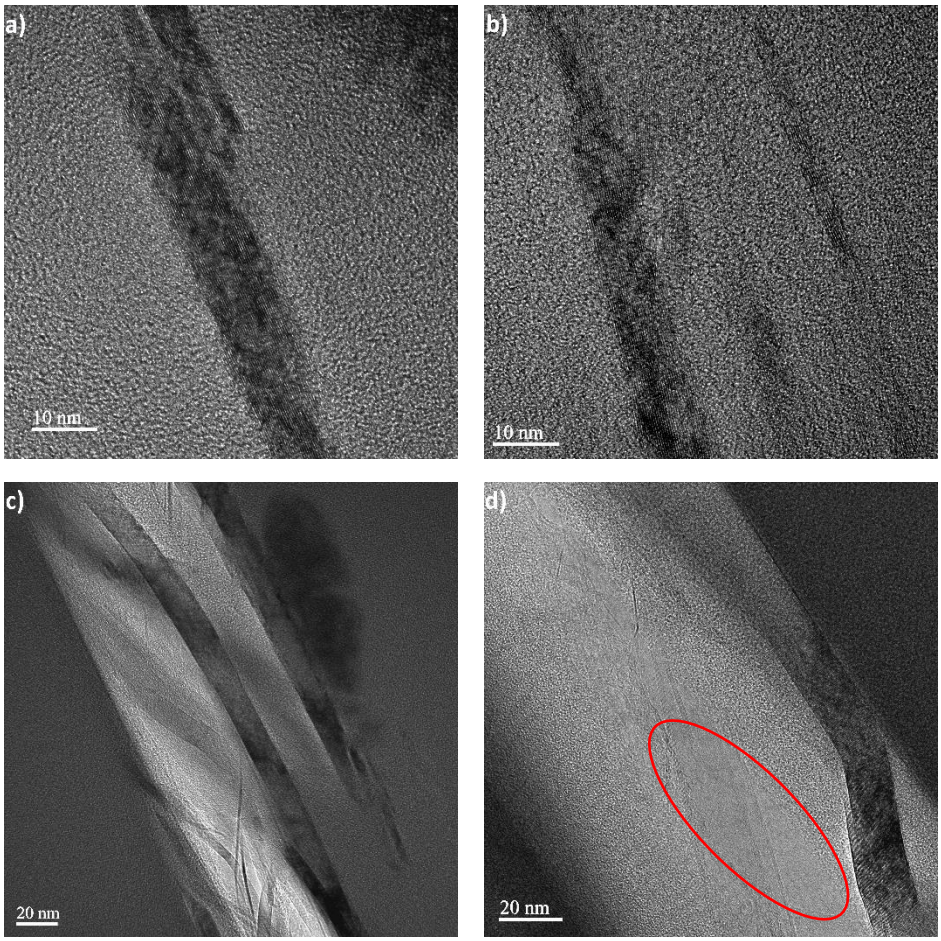


Figure III.45: micrographies MET du nanocomposite chargé à 1 %m de KNG 180.

La Figure III.45 regroupe différentes micrographies MET du graphite KNG 180 1 %m. Les micrographies a) et b) montrent que la structure en feuillet des nano-charges est conservée au sein de la matrice, avec un nombre de feuillets moyen entre 45 et 55 feuillets de graphène, correspondant à la valeur estimée par la diffraction des rayons X des nano-charges de référence. L'absence de zone de décohésion entre les charges de carbone et la matrice, qui aurait été un indicateur d'une faible compatibilité entre les deux éléments, indique au contraire une bonne compatibilité matrice/charge. Cette compatibilité se retrouve aussi dans la micrographie c). Sur cette image deux nano-charges proches, mais non agrégées, sont séparées par une épaisseur d'une vingtaine de nanomètres de polymère. De la même manière, dans la zone indiquée en rouge de la micrographie d), la préparation de l'échantillon a mis à nu le plan d'une nano-charge de carbone. Une transition de la surface du polymère à la surface de la nano-charge y est observée, ainsi qu'une absence de décohésion qui aurait pu être attendue pour une matrice comme le PP. Le polypropylène non modifié présentant normalement une faible compatibilité avec le graphite. L'utilisation de la molécule de polyéther-diamine lors de l'élaboration implique donc une meilleure cohésion matrice/charge.

La figure III.46 regroupe les micrographies MEB et MET du nanocomposite chargé KNG 180 à 3 %m. Les micrographies MET a) et b) montrent que la structure en feuillets des nano-charges de graphite est maintenue à ce taux de charge comme pour le matériau précédent. Une très bonne dispersion des nano-charges au sein de la matrice est observée en micrographie MEB c), avec une distance moyenne entre les charges entre 10 et 15 µm. On note malgré tout en micrographie MEB d) la formation de petits agglomérats regroupant 4 à 5 charges, sous une forme sphérique, pour un diamètre d'une vingtaine de µm. Les agrégats restent peu nombreux et de faibles tailles. Les charges de plus grand

diamètre présentent une dégradation de leurs bords, avec la présence de plis, résultant de l'élaboration par extrusion et des forces de cisaillement appliquées par les vis d'extrusion. La bonne cohésion observée à 1 %m est encore une fois constatée.

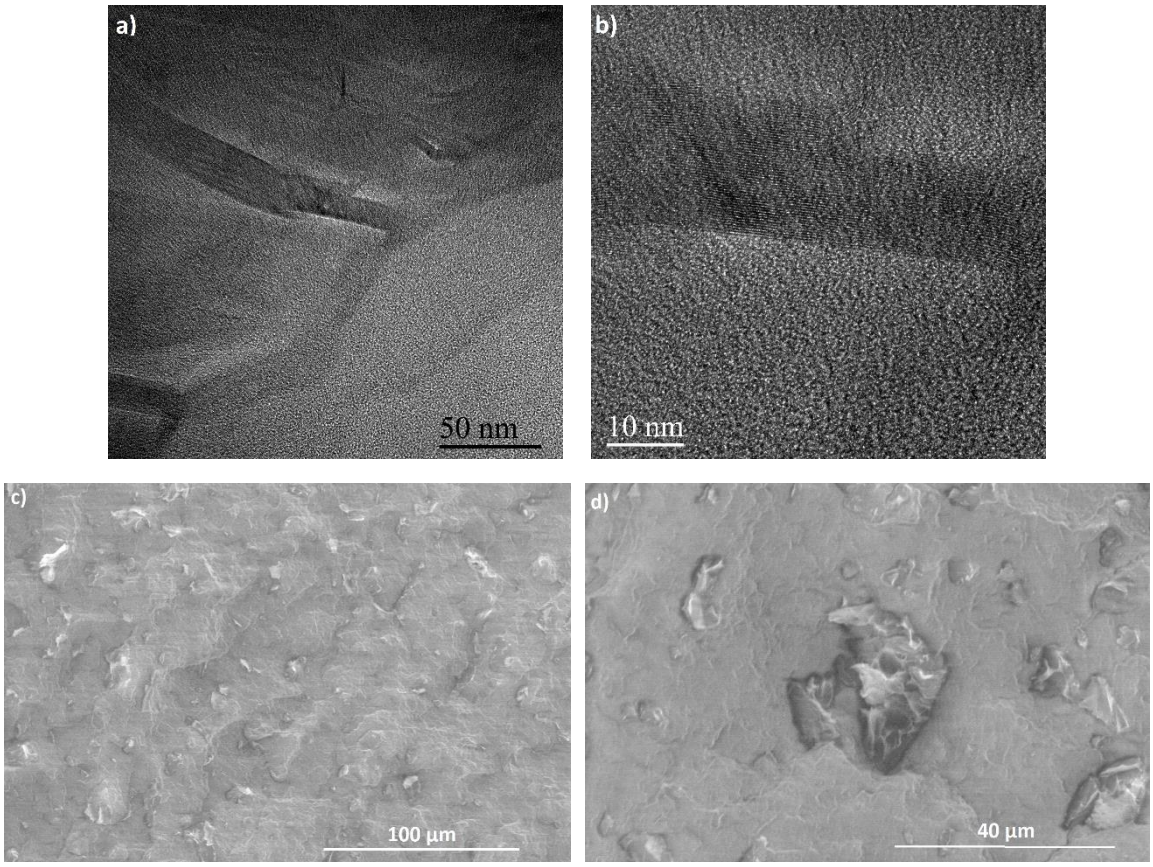


Figure III.46: Micrographies (a) et b)) MET et (c) et d)) MEB du nanocomposite chargé à 3 %m de KNG 180

Un constat similaire est réalisable pour le matériau chargé à 5 %m (cf figure III.47). Pour ce matériau l'état de dispersion de la charge reste de bonne qualité, avec une diminution de la distance entre charges, entre 10 et 15 µm, comme illustré sur la micrographie a). Comme à 3 %m, la présence d'agglomérats sur la micrographie b) est observée. Les agglomérats présents pour ce matériau sont d'une plus grande taille, composés de nombreuses charges, ce qui est en accord avec ce qui a été déjà vu par les précédentes techniques expérimentales. Finalement, une orientation globale des charges suivant la direction d'injection est observée. Cette orientation est moins prédominante qu'à 1 et 3 %m, surtout au niveau des charges composant les agglomérats.

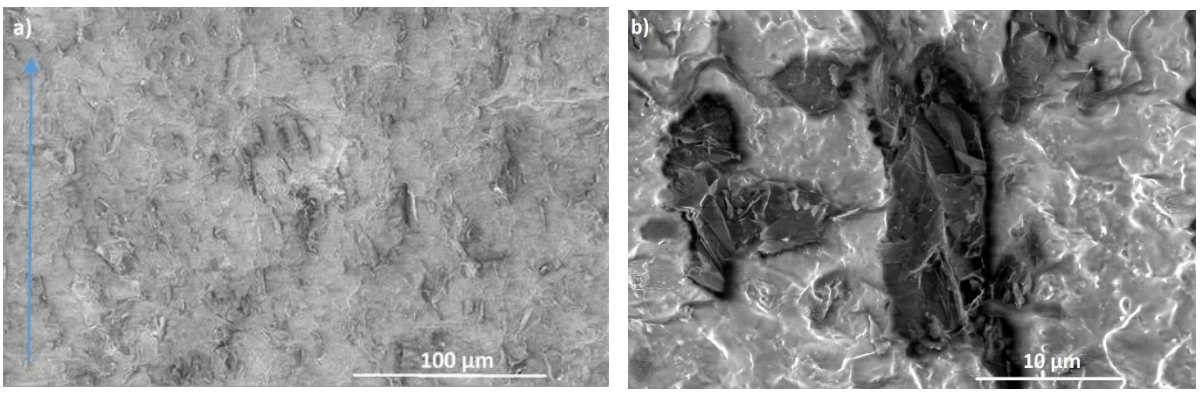
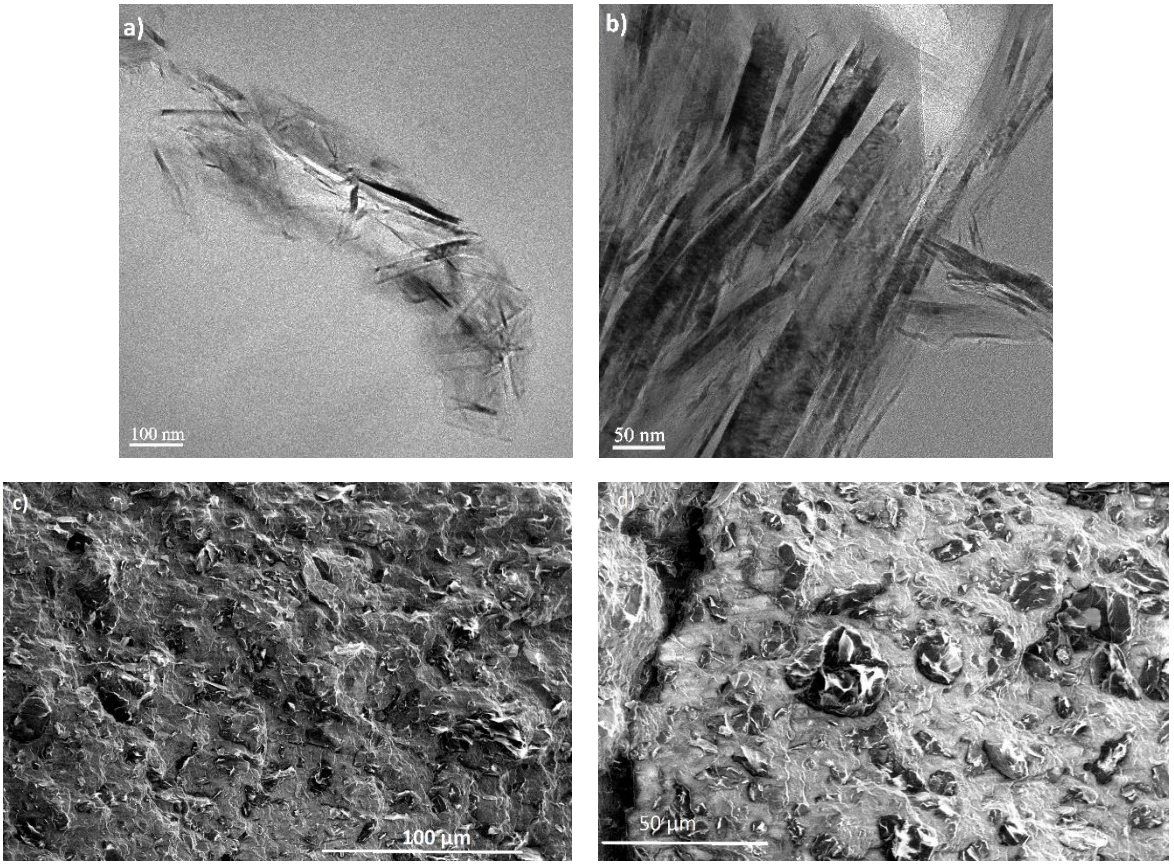


Figure III.47: Micrographie MEB du nanocomposite chargé à 5 %m de KNG 180. La flèche bleue en a) indique la direction d'injection.

Cette évolution devient flagrante pour les matériaux à 10 %m et 20 %m comme illustré sur la figure III.48. Dans le cas de ces deux matériaux, une distance moyenne entre charges entre 5 et 10 µm est observé sur les micrographies c), e) et f). De nombreux d'agglomérats sont formés au sein des matrices. Deux agglomérats formés au sein de la matrice chargée à 10 %m sont visibles sur les micrographies MET a) et b). Les charges composant les agglomérats sont collées les unes aux autres et non plus séparées par une épaisseur de matrice, à la différence du nanocomposite à 1 %m, et regroupent un grand nombre de charges. Les agglomérats peuvent atteindre une taille de l'ordre de la dizaine de micron (micrographie d)). De plus, les clichés a) et b) présentent des zones plus claires au milieu des agglomérats, indiquant la présence de vide entre les charges. Cette cavitation s'explique à la fois par le regroupement des charges de graphite, mais aussi par le changement de leur forme (micrographie d)). En effet un repli des feuillets sur eux-mêmes est observé, modifiant la forme des charges d'un disque vers une sphère. Une cavité se forme alors au milieu de la sphère de graphite formée. Ce changement de facteur de forme des feuillets et la présence des cavités, en plus de la distance moyenne entre les charges, signale une dégradation de la dispersion du graphite pour les concentrations supérieures à 5 %m.



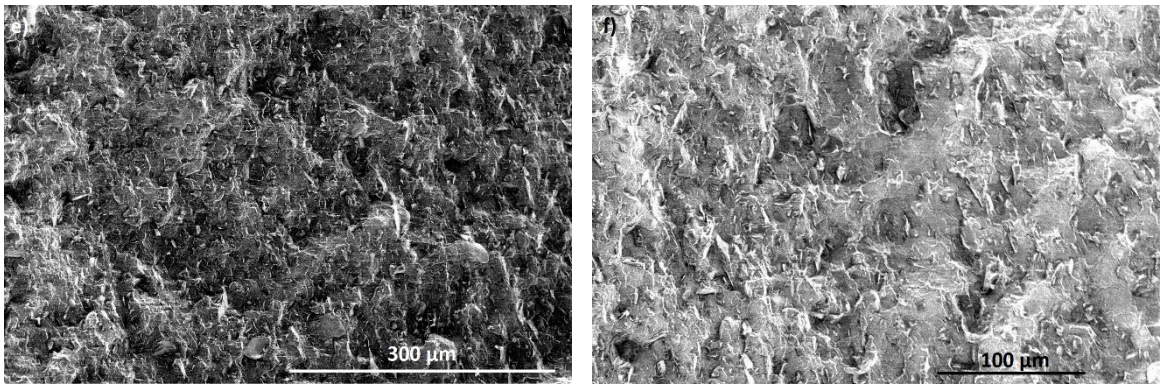


Figure III.48: Micrographie (a) et b)) MET et (c) et d)) MEB du nanocomposite chargé à 10 %m, et micrographie MEB (e) et f)) du nanocomposite chargé à 20 %m.

La spectroscopie diélectrique est une méthode d'analyse particulièrement intéressante pour l'analyse des nanocomposites notamment pour les interfaces charges/matrice. La figure III.49 présente l'évolution de la permittivité relative et de l'indice de perte en fonction de la fréquence pour la matrice CA 100 THF 100 réticulée en ratio 1:1 qui sert de base à l'élaboration des nanocomposites. Les essais ont été réalisés à la Faculté des Sciences de Sfax, en Tunisie.

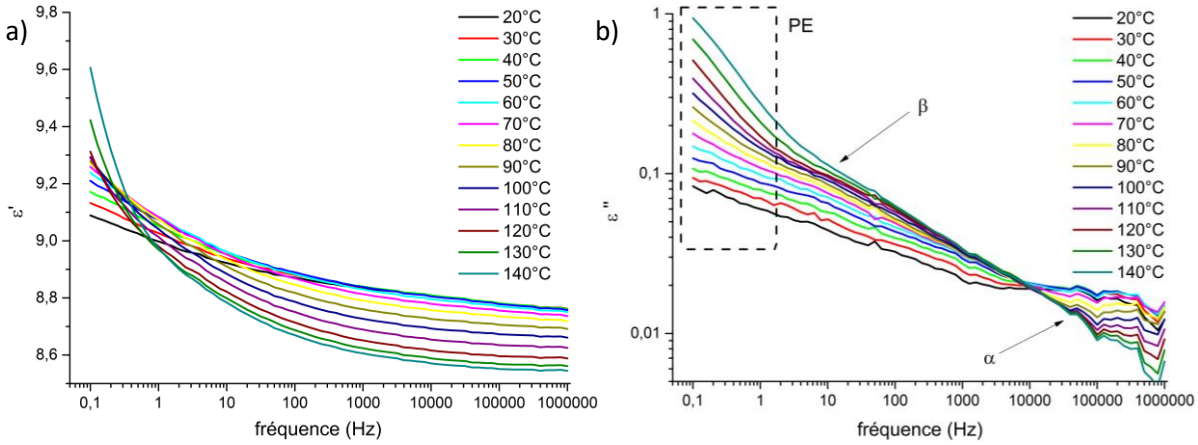


Figure III.49: Spectre diélectrique a) ε' et b) ε'' en fonction de la fréquence *du matériau CA 100 THF 100 1:1*

Trois mécanismes de relaxation sont observables sur le spectre diélectrique, le premier à haute température (à partir de 100°C) pour les fréquences entre 10^3 Hz et 1 MHz correspond à la relaxation α du polypropylène, associée à la phase cristalline du matériau [34]. La deuxième relaxation qui se produit entre 10^2 et 10^3 Hz est associable à la transition vitreuse du polypropylène (relaxation β). Elle peut aussi être associée aux groupements polaires greffés au polypropylène (acide carboxylique, amide et imide) dûs à la réticulation [35, 36]. Ces deux relaxations sont aussi observées en analyse DMA. La troisième relaxation trouvée classiquement dans le polypropylène est la relaxation γ associée aux mouvements des groupements méthyles de la chaîne du polypropylène. Celle-ci n'est ici pas visible, car elle se situe à plus basse température. Le dernier phénomène composant le spectre diélectrique de la matrice initiale est observé par la large dispersion des valeurs de ε' aux basses fréquences. Cette relaxation correspond à la polarisation de l'électrode (PE) [37].

La figure III.50 présente le spectre diélectrique du nanocomposite chargé à 1 %m de KNG 180. Les spectres des autres nanocomposites sont donnés en annexe C. Les différentes relaxations observées pour la matrice vierge sont ici présentées indépendamment de l'ajout de la charge de graphite KNG 180. Le principal changement observé est une nouvelle relaxation présente aux hautes températures. Cette relaxation est attribuée à l'effet Maxwell-Wagner-Sillars, ou MWS [38]. Cet effet est associé à

l'accumulation de porteurs de charges à l'interphase entre la nano-charge et la matrice de permittivités très différentes, et dépend fortement de la conductivité du matériau, de la nature de la charge, de son aspect de surface, de sa fraction mais aussi de la compatibilité avec la matrice [39, 40].

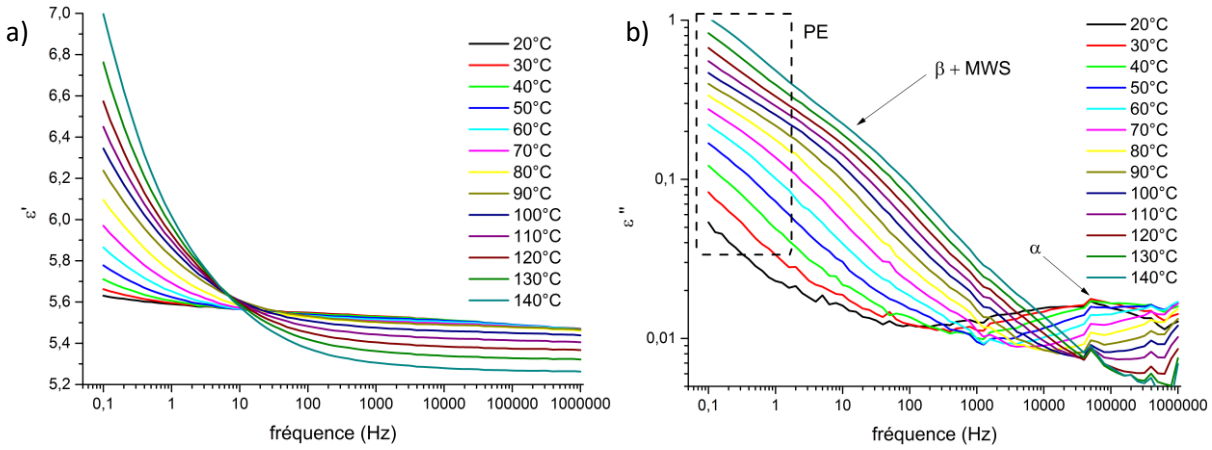


Figure III.50: Evolution de a) ε' et b) ε'' en fonction de la fréquence pour les différentes températures pour le nanocomposite chargée à 1 %m en graphite KNG 180.

La figure III.51 présente la comparaison des valeurs de ε' et ε'' à 100°C pour les différents nanocomposites, en fonction de la fréquence. Une augmentation globale des valeurs de ε' et ε'' est observée avec le taux de carbone, sauf pour les deux matériaux chargés à 3 et 5 %m qui présentent des valeurs extrêmement proches. Cette évolution est cohérente avec l'ajout de la nano-charge. Un changement important de la forme de la courbe aux hautes fréquences est aussi présent, ce qui indique un changement de la relaxation de polarisation interfaciale MWS.

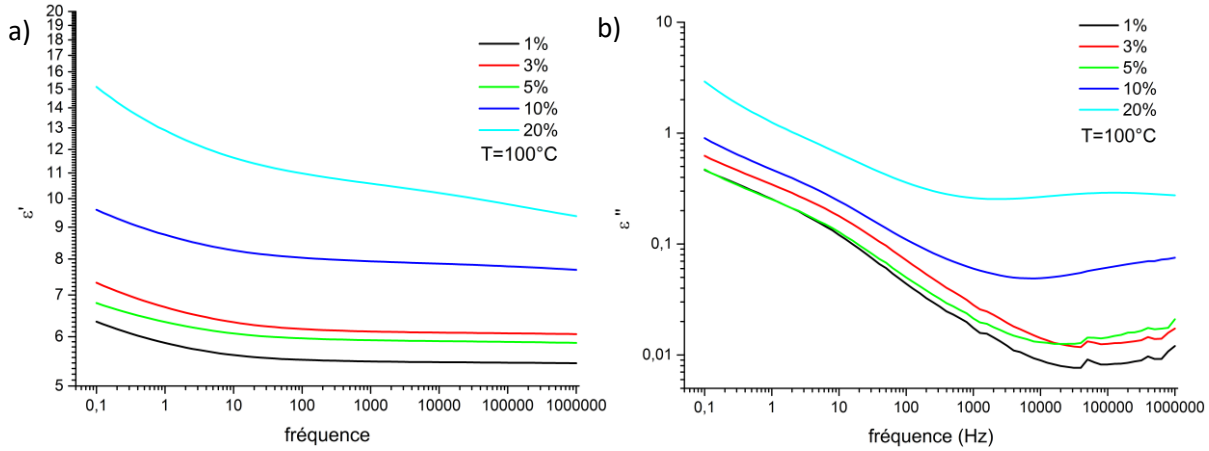


Figure III.51: Comparaison des spectres diélectriques a) ε' et b) ε'' en fonction de la fréquence des différents nanocomposites charges de graphite KNG 180 à 100°C

La déconvolution de la courbe ε'' des différents nanocomposites, réalisée à partir de la fonction d'Havriliak-Negami (HN) permet de mesurer l'intensité de la relaxation de polarisation interfaciale MWS $\Delta\varepsilon_{MWS} = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ [41]. La déconvolution est présentée en annexe C.

$$\varepsilon'' = \sum_i \left[\frac{\Delta\varepsilon_i \sin\beta\varphi}{\left[1+2(\omega\tau_{HNi})^{\alpha_i}\cos\left(\alpha_i\frac{\pi}{2}\right)+(\omega\tau_{HNi})^{2\alpha_i}\right]^{\frac{\beta_i}{2}}} \right] + j\,\frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0\,\omega} \qquad (3.1)$$

$$\text{Avec, } \varphi = arctan\ \frac{(\omega\tau)^{\alpha}\sin\left(\alpha\frac{\pi}{2}\right)}{1+(\omega\tau)^{\alpha}\cos\left(\alpha\frac{\pi}{2}\right)} \quad et \quad \tau_{max,\varepsilon} = \tau_{HN}\left[\frac{\sin\left(\frac{\alpha\beta\pi}{2+2\beta}\right)}{\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2+2\beta}\right)}\right]^{\frac{1}{\alpha}} \qquad (3.2)$$

Le tableau III.7 récapitule les valeurs d'$\Delta\varepsilon_{MWS}$ pour les différents nanocomposites chargés KNG 180 à différentes températures.

Tableau III.7: Evolution de l'intensité de la relaxation MWS pour les différents nanocomposites chargés KNG 180

Température (°C)	KNG 180 $1\%m$	KNG 180 $3\%m$	KNG 180 $5\%m$	KNG 180 $10\%m$	KNG 180 $20\%m$
100°C	*0.24*	*0.18*	*0.26*	*0.27*	*0.52*
110°C	*0.27*	*0.19*	*0.29*	*0.32*	*0.67*
120°C	*0.28*	*0.26*	*0.32*	*0.35*	*0.86*
130°C	*0.35*	*0.34*	*0.39*	*0.42*	*0.98*
140°C	*0.40*	*0.39*	*0.43*	*0.54*	*1.2*

On remarque une évolution des valeurs d'$\Delta\varepsilon_{MWS}$ avec la température pour une même matrice. Cette évolution s'explique par la plus grande mobilité des porteurs de charge à l'interphase charge/matrice aux hautes températures. Ce résultat est en accord avec la littérature, une augmentation de la température impliquant une augmentation de l'intensité de la relaxation MWS et d'un décalage de la relaxation vers les hautes fréquences. Cela est dû à la plus grande facilité des porteurs de charge à l'interphase à être réorientés dans le champ électrique aux hautes températures [42].

Le résultat le plus intéressant est l'évolution des valeurs de l'intensité de polarisation avec la concentration en nano-charge KNG 180. Cette évolution permet d'étudier l'évolution des interactions charge/charge et charge/matrice [43]. Une diminution des valeurs de l'intensité de la relaxation MWS entre le nanocomposite chargé à 1 %m et 3 %m est observée. Cette évolution avec l'augmentation du renfort s'explique par les interactions, qu'elles soient attractives ou répulsives, des charges de graphite KNG 180 entre elles et avec la matrice. La diminution observée s'explique ici par la plus grande compatibilité entre la charge et la matrice et l'augmentation de la surface d'interphase qui implique une diminution de la mobilité des dipôles et de leurs capacités à relaxer. A l'opposé, l'intensité de la relaxation MWS présente une augmentation aux plus hautes concentrations (>5 %m) en graphite KNG 180. L'augmentation de la concentration en carbone, et le début de l'agglomération des charges de graphite, comme observé par DRX, ATG et microscopie électronique, implique une diminution des distances charge à charge et l'augmentation de leurs interactions, au détriment de l'interaction charge/matrice. De plus, la formation d'agrégats limite la surface de contact entre la matrice polymère et les nano-charges KNG 180.

De manière générale, une diminution des valeurs d'intensité de la relaxation MWS est associable à une augmentation des interactions charge/matrice, et donc à une amélioration de la dispersion de la nano-charge et de sa compatibilité avec le polymère. Au contraire, une augmentation de $\Delta\varepsilon_{MWS}$ implique une dégradation de la dispersion et l'augmentation de la répulsion charge/matrice. Il est donc possible de caractériser l'état de dispersion de la nano-charge par l'évolution des valeurs de l'intensité de la polarisation, comme résumé en figure III.52. Les propriétés finales du nanocomposite, notamment mécaniques, dépendent fortement de la qualité de la dispersion, mais aussi de la compatibilité charge matrice, leur analyse est donc particulièrement importante (Cf chapitre 1 partie 1.1.5).

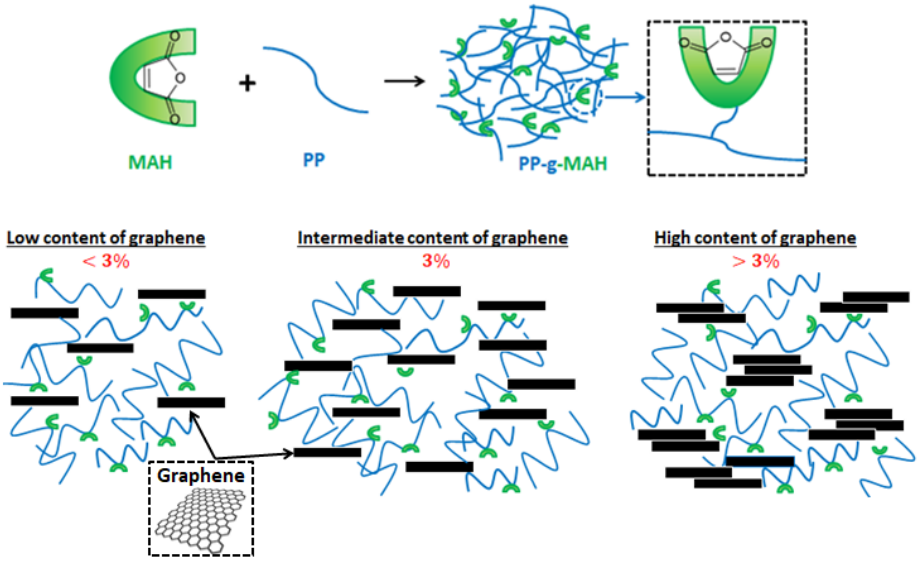


Figure III.52 : Evolution de la dispersion des charges et de leurs interactions avec la matrice en fonction de la concentration en carbone. (Schéma selon Agrebi Fatma).

Pour les faibles concentrations, <3 %m, la charge de carbone présente une bonne dispersion au sein de la matrice, et une bonne compatibilité avec cette dernière. L'interaction matrice/charge est maximale pour le matériau chargée à 3 %m, indiquant que l'effet de renfort sera maximal à cette concentration. Finalement, l'augmentation des valeurs d'$\Delta\varepsilon_{MWS}$ pour les plus haute concentration en charge indique une dégradation de la dispersion de la charge, ce qui est en accord avec les précédents résultats.

En conclusion, on remarque que les différentes matrices présentent une bonne dispersion du graphite jusqu'à 5 %m, avec un maintien du facteur de forme des nano-charges, et peu ou pas d'agglomérats, mais une distance entre charges de graphite trop grande pour permettre la percolation électrique due à une faible exfoliation. Comme les précédents résultats le laissaient supposer, l'ajout de 10 et 20 %m de carbone ne permet pas de corriger ce problème, les charges présentent alors une dégradation de leurs facteurs de formes, et la formation d'agglomérats de grande taille au sein de la matrice.

Le tableau III.8 donne les différentes valeurs de résistivité mesurées pour les matériaux nanocomposites de cette gamme. Les mesures sont réalisées sur un électromètre Keithley 610BR dans sa fonction ohmmètre. L'appareil est relié au dispositif expérimental par une courte section de coaxial d'émission et des fiches isolées téflon. Le dispositif de mesure se compose de deux pinces en laiton sur bloc de téflon blindé par une boîte de cuivre de 2 mm d'épaisseur. Un contacteur mercure coupe le courant lors de l'ouverture. Les échantillons sont d'abord métallisés sur les deux faces par une laque à l'argent dans laquelle on noie les deux fils de connexion en cuivre. La gamme de mesure couvre 10^3 à 10^{15} Ω, bien adaptée aux polymères courants, vierges et chargés.

La mesure commence par une mise à zéro de l'électromètre puis par la mesure de la tension aux bornes de l'échantillon. Les divers traitements subis par l'échantillon développant souvent des charges, celles-ci sont éliminées par court-circuitage au niveau de l'électromètre. La mesure de résistance est faite en fonction du temps et la valeur est donné à 3 minutes, temps généralement adapté pour ce type de mesures.

Tableau III.8: Evolution de la résistivité des nanocomposites chargés KNG 180.

Matériaux	KNG 180 1%m	KNG 180 3%m	KNG 180 5%m	KNG 180 10%m	KNG 180 20%m
Résistivité (10^{13} Ω.cm)	6,3	7,4	6,7	2	3

Les valeurs de résistivité restent dans le même ordre de grandeur quelle que soit la concentration en charge de carbone, malgré une légère diminution pour les matériaux à 10 et 20 %m. Les valeurs mesurées restent beaucoup trop élevées, et indiquent que les matrices présentent toujours un comportement isolant. Comme l'analyse de la dispersion l'a montré précédemment, les distances entres charges restent élevées (de l'ordre de la dizaine de µm), et ne permet pas la percolation électrique. Les précédents résultats d'ATG, de taux de gel, de SSA et de DRX indiquant une diminution de l'effet des charges pour des concentrations supérieures à 5 %m, sont cohérents avec les dispersions observées.

3.4.5 Effet de la nano-charge KNG 180 sur les propriétés mécaniques des nanocomposites

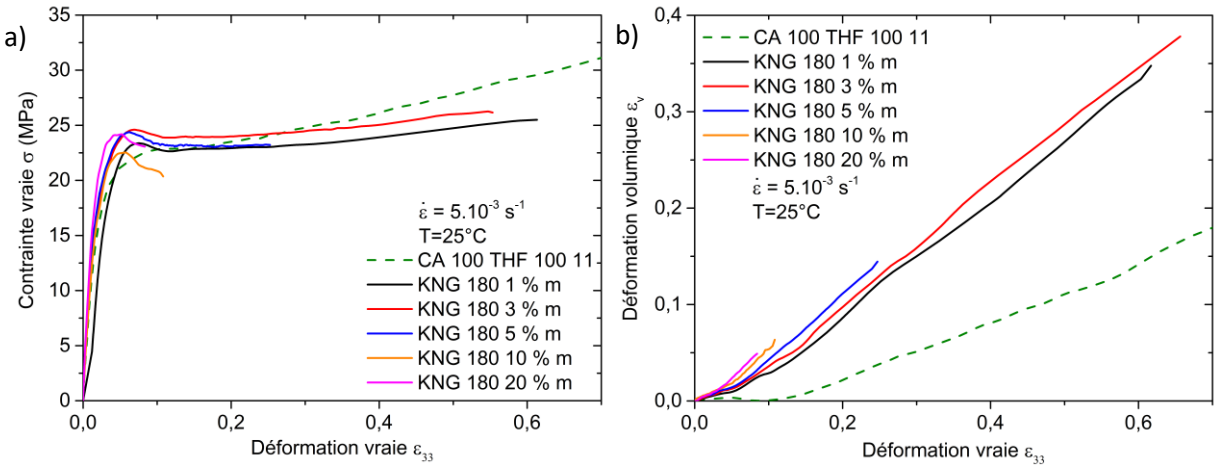


*Figure III.53: a) Comportement mécanique **vrai** des nanocomposites chargés KNG 180, et b) endommagement volumique estimé par VidéoTraction™*

La figure III.53 donne le comportement mécanique vrai des différents nanocomposites chargés KNG 180, obtenu grâce au système de VidéoTraction™. Les essais ont été réalisés à une vitesse de 5.10^{-3} s^{-1}. Comme prévu par la littérature, une importante diminution de l'allongement à la rupture est observée, pour une déformation vraie à la rupture de 0,62 pour le matériau chargé à 1 %m, et de 0,55 pour le matériau chargé à 3 %m, alors qu'elle était de 2 pour la matrice CA 100 + THF 100 1:1 en partie 2.6 [23, 44]. L'allongement diminue de manière brusque pour le nanocomposite à 5 %m, à 0,25. Cette seconde diminution correspond au début de la formation d'agglomérats des charges au sein de la matrice, comme observée par ATG, DRX et microscopie électronique, mais aussi de la diminution de la réticulation impliquée par l'ajout de la nano-charge signalée par les résultats FTIR. La chute de l'allongement continue avec les nanocomposites à 10 et 20 %m. Ces deux nanocomposites présentent un comportement mécanique quasi-fragile avec une rupture des le début de la déformation plastique. De manière intéressante, le matériau présentant le meilleur renfort de ses propriétés mécaniques est le nanocomposite chargée à 3 %m, ce qui est cohérent avec les résultats de l'analyse diélectrique dynamique qui ont montré la meilleure compatibilité charge/matrice pour ce matériau.

Cette diminution d'allongement s'accompagne d'une augmentation significative de la contrainte à la limite d'élasticité, maximum pour les matériaux à 3 et 5 %m. Une augmentation de l'endommagement

volumique avec le taux de charges est aussi notée, avec des valeurs d'endommagement volumique 3 à 4 fois supérieures à la matrice vierge, à déformation équivalente. Afin de mettre en évidence l'effet de cet endommagement volumique sur les propriétés mécaniques des nanocomposites, le comportement vrai intrinsèque des différents matériaux a été calculé (figure III.54). Le comportement vrai intrinsèque, obtenu en prenant en considération l'endommagement volumique des matériaux, met en évidence l'amélioration de la résistance à la traction pour les matériaux à 1 et 3 %m. Cette amélioration est contrebalancée à partir de 5 %m de nano-charges de carbone. Ces résultats mettent en évidence l'impact de l'agglomération des nano-charges de carbone sur les propriétés mécaniques des nanocomposites. On peut donc conclure que dans la configuration, CA 100+THF 100 1 :1 + KNG 180, la « percolation mécanique » est atteinte à 3 %m de nano-charges [45].

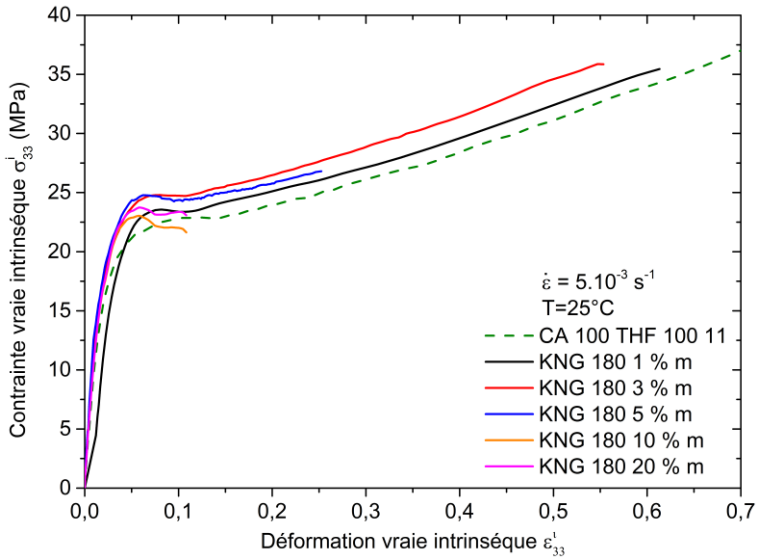
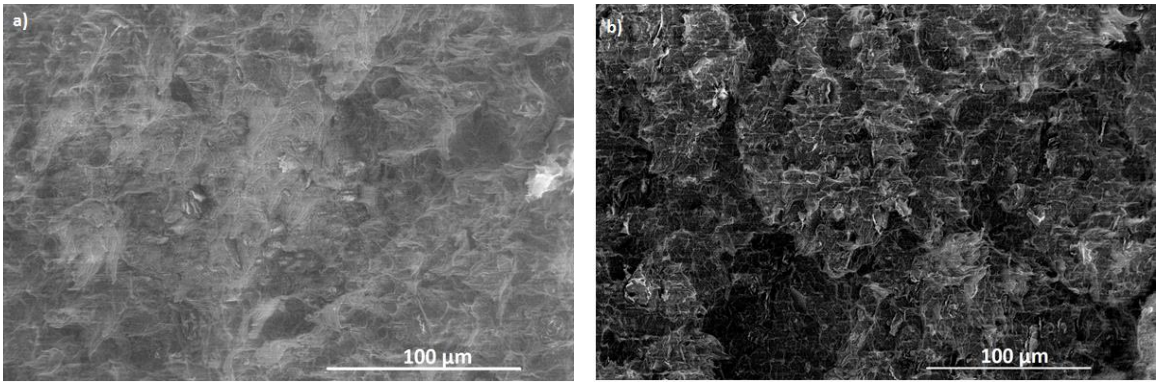


*Figure III.54: comportement mécanique **intrinsèque vrai** des nanocomposites chargés KNG 180*

La chute importante de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction à partir de 5 %m de nano-charges de carbone s'explique facilement par l'impact négatif de la nano-charge sur la réaction de réticulation, et le phénomène d'agglomération des nano-charges. Afin de mieux comprendre l'impact de la charge sur la rupture des matériaux, des micrographies MEB ont été réalisées sur les faciès de rupture des éprouvettes de traction (figure III.55).



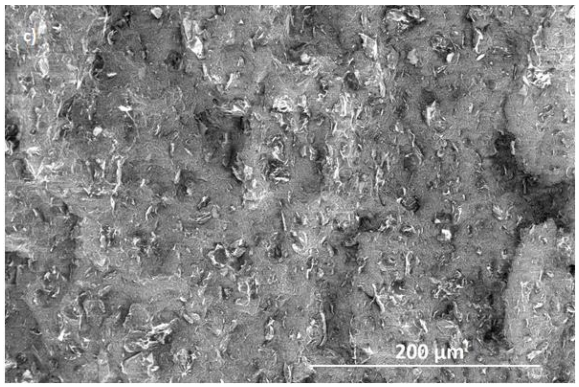


Figure III.55: Micrographies MEB des faciès de rupture des nanocomposites chargés à a) 1 %m, b) 3 %m et c) 10 %m.

Le matériau à 1 %m présente un faciès de rupture ductile, avec la présence de courtes fibrilles sur la majorité de la surface. Ces fibrilles sont plus courtes que celles observées pour la matrice vierge (cf chapitre 2 partie 2.2 et 2.3). Cette diminution s'explique par l'augmentation du phénomène d'endommagement volumique lors de la déformation plastique, mesurée en VidéoTraction™, au détriment des phénomènes d'orientation des chaînes macromoléculaires. Des zones de rupture plus fragiles et la formation de cavités autours des nano-charges sont présentes, confirmant l'effet de ces dernières sur l'endommagement volumique des nanocomposites. La micrographie b) indique que cette évolution se confirme à 3 %m, avec la présence de fibrilles de plus petites tailles, de zones de rupture fragiles plus nombreuses et d'une cavitation plus importante. Cette évolution est complète pour le matériau à 10 %m, avec un faciès de rupture fragile et la présence d'un grand nombre de charges/agglomérats en surface du matériau. La différence entre les faciès de rupture d'un matériau à l'autre est en parfait accord avec l'évolution des comportements mécaniques vrais des nanocomposites (cf figure III.54).

Afin d'obtenir des résultats complémentaires sur l'évolution du module d'Young E des matériaux, résultats difficilement mesurables par VidéoTraction™, mais aussi sur la variation de la mobilité des chaînes macromoléculaires, une analyse DMA des différents nanocomposites a été réalisée. La figure III.56 regroupe les résultats obtenus à une fréquence de 1 Hz.

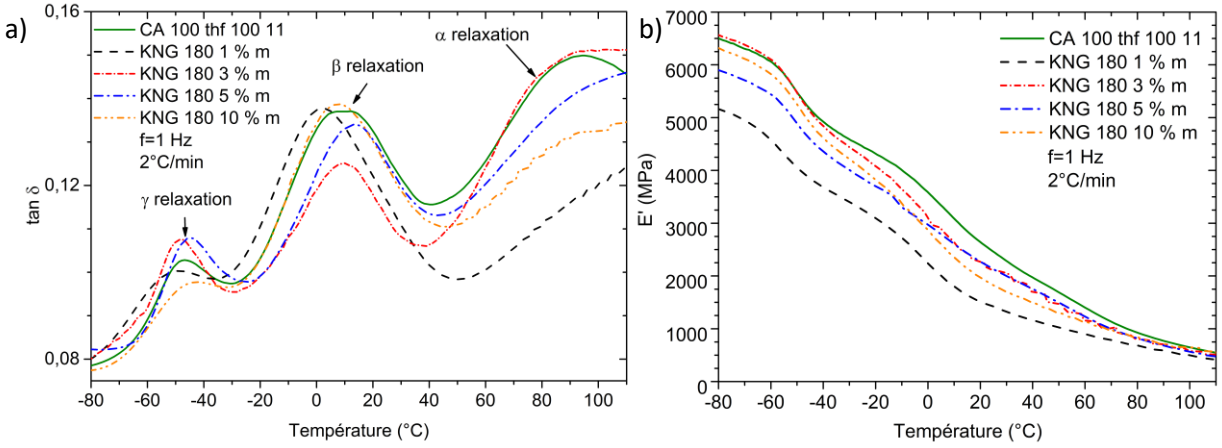


Figure III.56: Analyse DMA des nanocomposites chargés KNG 180, avec a) le facteur de perte et b) le module d'Young

D'une manière inattendue, le module d'Young chute lors de l'ajout de 1 %m de KNG 180 à la matrice. Cette diminution peut être expliquée par la diminution de la réticulation observée précédemment, la réticulation apportant une part importante des propriétés mécaniques de la matrice non chargée, sa diminution par l'ajout des charges de graphite doit contrebalancer en partie l'effet de renfort de ces

dernières. Une augmentation du module de Young entre la matrice à 1 et 3 %m est observée, indiquant que les nano-charges, à réticulation proche, présentent malgré tout son effet de renfort. Une nouvelle chute de module entre 5 et 10 %m est à signaler, pouvant être associée à la fois à la moins bonne qualité de dispersion de la charge, et à la diminution de la réticulation de la matrice.

Un constat similaire est réalisable pour le phénomène de relaxation β, associé à la transition vitreuse du polypropylène, observé sur la courbe de tan δ à 1 Hz (tableau III.9). Une chute importante de la température de la relaxation β associée à la transition vitreuse est observée entre la matrice initiale et le nanocomposite chargé à 1 %m. Cette diminution s'explique, comme pour le module d'Young, par l'impact des nano-charges sur la réticulation de la matrice. Cette évolution implique une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires. La température de transition vitreuse augmente ensuite pour les matériaux à 3 et 5 %m. La plus grande concentration en graphite contrebalance l'augmentation de mobilité observée, en limitant la mobilité macromoléculaire et en confinant la matrice. La dégradation de la qualité de dispersion, observée pour les matériaux chargés à 10 et 20 %m, et la présence de cavités au sein des agglomérats, se traduit ici par une chute de la température de relaxation de 10°C.

Tableau III.9: Evolution de la température de la relaxation β à 1 Hz pour les nanocomposites chargés KNG 180 et module d'Young estimé à -80°C.

Matériaux	CA 100 + THF 100 1:1	KNG 180 1 %m	KNG 180 3 %m	KNG 180 5 %m	KNG 180 10 %m
T_β (°C)	11	1	10	14	10
E (MPa) à -80°C	6500	5200	6500	6000	6300

3.4.6. Conclusions

L'ensemble des résultats de la caractérisation des nanocomposites chargés KNG 180 présentés dans cette partie permet de mettre en évidence les conséquences de l'ajout de la nano-charge KNG 180 à la matrice de CA 100 THF 100 1:1. L'analyse ATG a permis de montrer que le taux de carbone finalement atteint est proche de la concentration visée pour l'ensemble des matériaux, ce qui constitue généralement un défi lors de la production de nanocomposites par extrusion. L'analyse chimique montre que l'ajout de graphite lors de l'extrusion nuit à la réticulation de la matrice en limitant la réaction entre les groupements amine et MAH.

L'analyse de la microstructure des différents matériaux met en évidence le rôle d'agent de nucléation du graphite, conformément aux résultats de la littérature. Cet effet du graphite implique une augmentation du taux de cristallinité des nanocomposites, mais aussi une augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines, comme montré par SSA. Cet effet diminue pour les concentrations supérieures à 5 %m, indiquant une diminution de la qualité de la dispersion des nano-charges à partir de cette concentration. Ces résultats sont en bonne corrélation avec d'autres analyses, comme la DRX et l'ATG, et se retrouvent confirmés par l'étude de la dispersion du graphite par microscopie électronique. De manière intéressante, il a été observé que la spectroscopie diélectrique constitue un excellent outil pour caractériser la dispersion et la compatibilité charge/matrice.

L'ajout de 1 et 3 %m de graphite implique une augmentation de la résistance à la traction et de l'endommagement volumique observés par VidéoTraction™, mais aussi une chute importante de l'allongement à la rupture. Cette chute importante de l'allongement, conséquence attendue de l'ajout des nano-charges, est aggravée par la diminution de la réticulation observée par FTIR. L'agglomération des charges à partir de 5 %m implique une nouvelle diminution importante de l'allongement, et un retour à un comportement quasi fragile à partir de 10 %m.

L'absence de conductivité électrique soupçonnée par l'étude de la dispersion de la nano-charge et confirmée par les mesures de la résistance électrique des nanocomposites reste ici un problème. Bien qu'une bonne dispersion des charges au sein de la matrice soit observée à 1, 3 et 5 %m, la faible exfoliation des nano-charges ne permet pas la formation d'un réseau percolé. La diminution importante de la qualité de la dispersion aux concentrations supérieures, la formation d'agrégats et le repliement des feuillets de carbone, ne permet pas la formation de la percolation malgré l'importante concentration. Le traitement plasma réalisée en partie 3.1, impliquant une diminution du nombre de plans moyens des nano-charges de graphite, une meilleure exfoliation est théoriquement atteignable et permettra potentiellement d'atteindre la percolation.

3.5. Etude des nanocomposites chargés de nano-charges KNG 180 traitées par plasma

3.5.1 Vérification du taux de charges et stabilité thermique

Les différents nanocomposites élaborés à l'aide des nano-charges traitées ont été caractérisés par analyses ATG déjà présentées dans le cas des nanocomposites préparés avec le KNG 180. Les résultats des essais réalisés sur les nanocomposites chargés de KNG 180 traités sont illustrés par la figure III.57. Les différents résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.10.

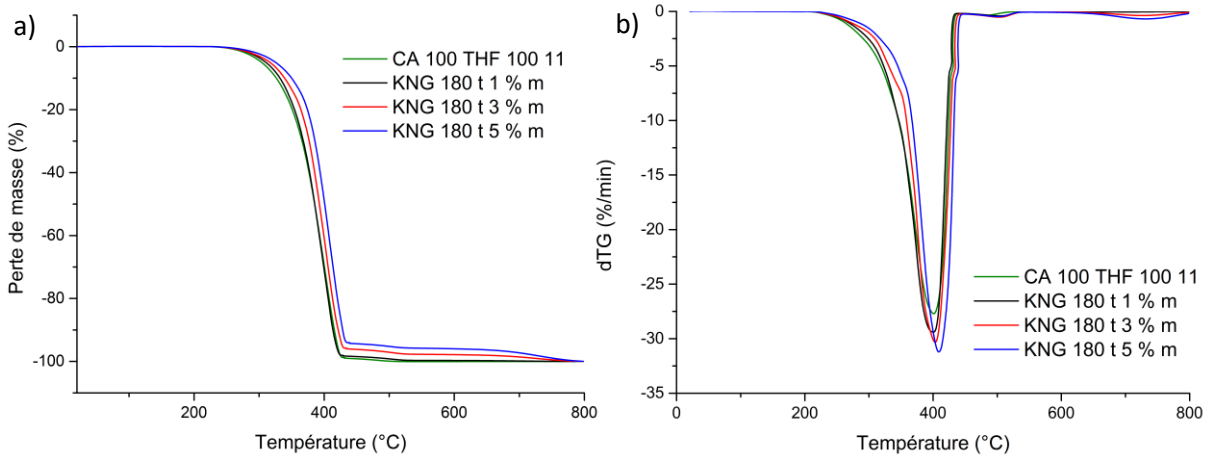


Figure III.57: Evolution de a) la perte de masse et dérivé de b) la perte de masse des différents nanocomposites chargés KNG 180 traités.

Tableau III.10: Evolution des températures de début de dégradation (T_{onset}) des nanocomposites chargés KNG 180 traités, de la température de dégradation à 5 et 50% des matériaux ($T_{5\%}$ et $T_{50\%}$), de la température de dégradation maximale (T_{max}) et du taux de charges estimé à 450°C

Matériaux	T_{onset} (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	Taux de charge (%m) mesurés
CA100/THF 1:1	210	304	385	402	0
KNG 180 f 1%	232	310	385	405	1,1
KNG 180 f 3%	238	317	393	403	2,7
KNG 180 f 5%	236	325	401	410	5,5

Comme avec les nanocomposites précédents, les différentes températures caractérisant la dégradation thermique des matrices augmentent. Mais, contrairement aux matrices vues dans la

partie précédente, cette augmentation ne s'arrête pas à 3 %m, mais continue à 5 %m. Ces résultats tendent à indiquer une meilleure dispersion de la nano-charge à 5 %m au sein de la matrice comparée au cas précédent [23-25].

3.5.2 Effet de la nano-charge KNG 180 traitée sur la réaction de réticulation

La figure III.58 présente les résultats de la détermination de taux de gel des différents matériaux nanocomposites produits avec des nano-charges KNG 180 traitées. Comme pour la gamme de nanocomposite précédente, le taux de gel augmente avec l'ajout de la nano-charge, avec 18 % de taux de gel pour le matériau à 1 %m. Cette augmentation est plus importante avec l'ajout de la charge traitée comparée aux matrices précédentes, aux alentours de 15%. Le KNG 180 traité par plasma, du fait des groupements oxygénés présentes en surface, et de son nombre inférieur en feuillets de carbone, impliquant un plus grand nombre de charge, retient plus efficacement la matrice lors de la mesure. On note aussi une diminution du taux de gel entre la matrice à 1 %m, 3 %m et à 5 %m, respectivement de 18, 17 et 16 %. Cette diminution peut soit indiquer une agglomération des nano-charges, ce qui serait en contradiction avec les résultats d'analyses ATG, soit une diminution de la réticulation entre ces matériaux. Afin de vérifier cette hypothèse une analyse FTIR des matériaux a été réalisée.

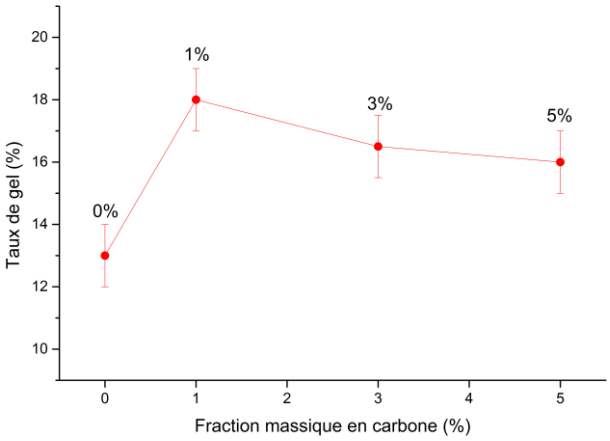


Figure III.58: Evolution du taux de gel pour les différents nanocomposites chargés de graphite KNG 180 traité.

La figure III.59 présente les spectres FTIR des différents matériaux entre 1500 et 1850 cm^{-1}. Comme dans le cas des matériaux précédents les bandes vibrationnelles caractérisant la présence de MAH, à 1860 et 1780 cm^{-1}, apparaissent avec l'ajout de la nano-charge. La présence de bandes vibrationnelles d'amine primaire (vers 1550 cm^{-1}) est aussi remarquée. Les bandes d'amine primaire présentent une intensité plus faible que les matériaux avec une charge non modifiée. Une estimation du MAH résiduel est donnée dans le tableau III.11.

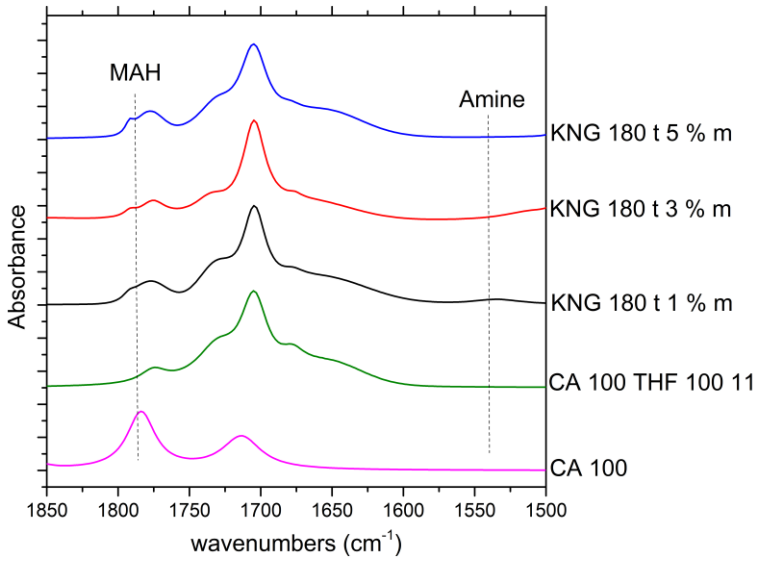


Figure III.59 : Spectre infrarouge des différents nanocomposites chargés KNG 180 traités.

Tableau III.11: Estimation du taux de MAH résiduel au sein des différents nanocomposite chargées KNG 180 traités.

Matériaux	MAH résiduel (%)	NH_2 résiduel (%)
CA 100 THF 100 11	0	0
KNG 180 f 1 %m	6	4
KNG 180 f 3 %m	8	1
KNG 180 f 5 %m	10	1

Dès l'ajout de 1 %m de nano-charges KNG 180 traitées, on mesure jusqu'à 6 % de MAH résiduel, indiquant un impact plus important de la charge traitée sur la réticulation, comparée au nanocomposites de même concentration chargés KNG 180 traités. La faible intensité des bandes d'amine primaire, malgré la grande quantité de MAH non réagi, indique qu'une partie des groupements NH_2 ont potentiellement réagi avec les groupements oxygénés en surfaces des feuillets de carbone. Cette réaction a été démontrée comme étant réalisable en partie 3.2.6. La création de liaisons covalentes entre la matrice et les nano-charges peut expliquer le plus haut taux de gel obtenu pour ces nanocomposites que pour les précédents, les nano-charges retenant plus efficacement la fraction soluble des matrices. La diminution rapide de taux de gel avec l'augmentation de la concentration en carbone s'explique par la diminution importante de la réticulation observée en figures III.58 et III.59. Il est cohérent ici d'attendre un impact beaucoup plus important de la charge sur les propriétés du nanocomposite, mais aussi une meilleure dispersion des nano-charges au sein de la matrice du fait des liaisons covalentes créées par le réseau 3D [23,44].

3.5.3 Effet de la nano-charge KNG 180 traitée sur la microstructure

Afin d'étudier l'effet de la nano-charge traitées sur la microstructure des nanocomposites, une analyse par DSC des plaques injectées a été réalisée. Les différents endothermes sont donnés en figure III.60, les résultats extraits de ces courbes sont regroupés dans le tableau III.12.

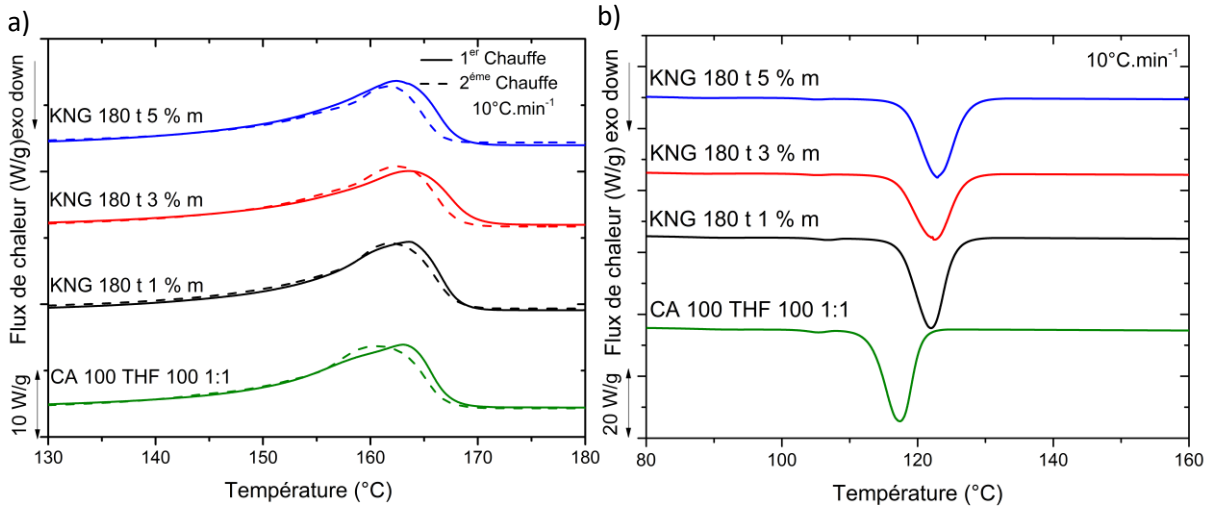


Figure III.60: Thermogrammes de a) fusion et de b) cristallisation des différents nanocomposites chargés KNG 180 traités.

Une augmentation de X_c, T_f, T_{fonset}, et de T_c avec le taux de charges traitées, comme dans le cas des charges non traitées. A taux de charges équivalent les nanocomposites chargés KNG 180 traités présentent une température de fusion légèrement inférieure aux matrices précédentes, mais une température T_{fonset} supérieure. Cette différence indique une épaisseur cristalline majoritaire plus petite, mais aussi une moins grande dispersion de la taille des lamelles, surtout par une diminution du nombre de lamelles fines, et donc une plus grande régularité de la perfection cristalline. Les taux de cristallinité restent proches quel que soit le taux de charges, et similaires à ceux obtenus avec les nano-charges non traitées. On remarque encore une fois l'absence de pic de fusion de la phase δ, alors que sa présence est notée dans les résultats de DRX présentés en figure III.62.

Tableau III.12: Evolution des taux de cristallinité, température de fusion et de cristallisation des différents nanocomposites chargés KNG 180 traités.

Matériaux	X_c 1ére Chauffe	T_f 1ére Chauffe (°C)	$T_{f\,onset}$ 1er Chauffe (°C)	X_c 2ème Chauffe	T_f 2ème Chauffe (°C)	$T_{f\,onset}$ 2ème Chauffe (°C)	T_c (°C)
CA 100 THF 100 11	44	163	120	46	161	117	117
KNG 180 1 %m	47	163	124	47	162	124	121
KNG 180 3 %m	48	164	126	48	162	125	122
KNG 180 5 %m	48	163	126	48	163	125	123

Afin de mieux comprendre cette différence de microstructure, le protocole SSA a été appliqué à ces nanocomposites (cf figure III.61).

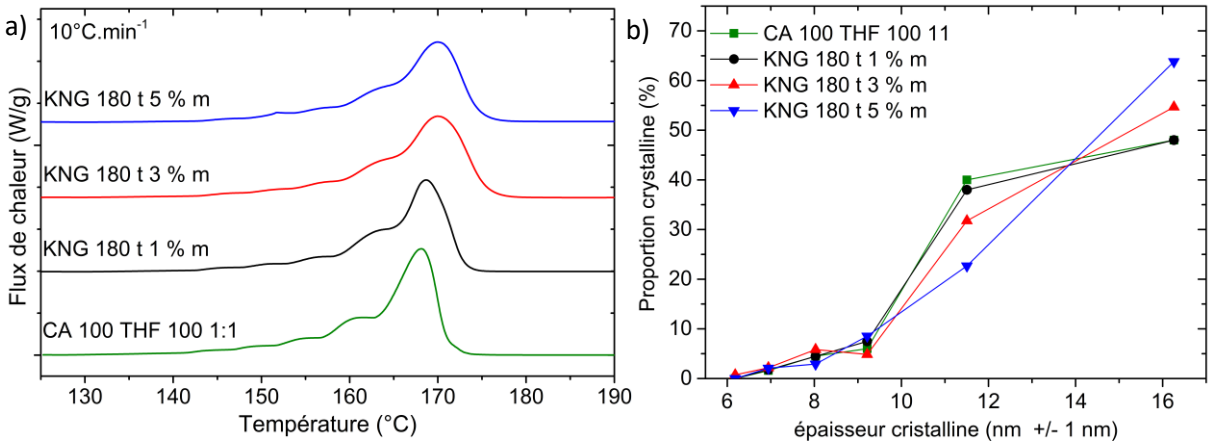


Figure III.61: a) Thermogrammes de la dernière chauffe du protocole SSA pour les différents nanocomposites chargés KNG 180 traités, et b) répartition de la cristallinité parmi les différentes populations cristallines.

Peu de changement entre la matrice chargée à 1 %m de carbone et la matrice vierge sont observés, mais une variation importante pour les nanocomposites à 3 et 5 %m est visible. La population cristalline majoritaire, correspondante aux cristallites les plus épaisses, passe d'environ 50 % de la cristallinité à 55 % pour la matrice à 3 %m de carbone, puis à 65 % pour le matériau à 5 %m. Aucune inversion de la tendance n'est visible contrairement à la gamme précédente, les taux de carbone supérieurs n'ayant pas pu être produits. Afin d'obtenir des résultats complémentaires sur la microstructure des matériaux, mais aussi de la qualité de la dispersion des nano-charges, les spectres de DRX de ces nanocomposites sont donnés dans la figure III.62, et les principaux résultats qui en sont extraits sont indiqués dans le tableau III.13.

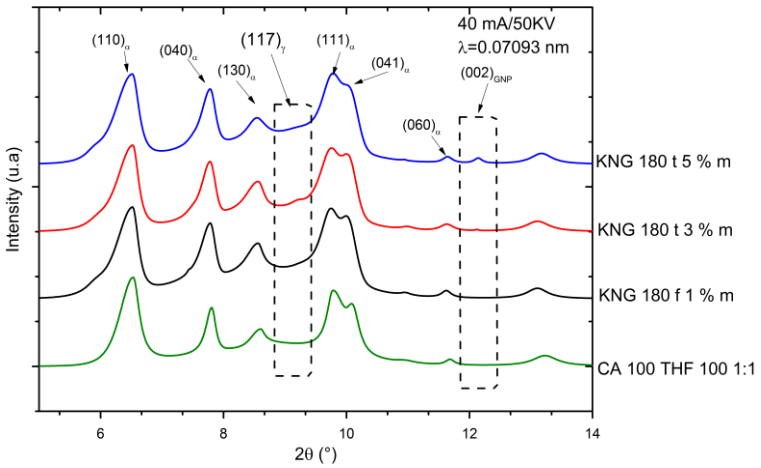


Figure III.62: Diffractogramme DRX des différents nanocomposites chargés KNG 180 traités.

Tableau III.13: Evolution des intensités relatives des pics de diffraction et taux de cristallinité des différents nanocomposites chargés KNG 180 traités.

Matériaux	α%	δ%	X_c	$I_{(040)\alpha}/I_{total}$
CA 100 + THF 100 11	65	0	65	0,03
KNG 180 1% f	63	2	65	0,08
KNG 180 3% f	65	2	67	0,09
KNG 180 5% f	59	4	63	0,1

L'apparition du pic (117) de la phase δ, qui représente 4 % de la cristallinité du nanocomposite chargé à 5 %m, est observée. Le taux de cristallinité global des matrices ne varie pas avec le taux de charge de manière significative. Le pic de diffraction (002) du graphite hexagonal est observé pour les matériaux, mais à plus faible intensité nanocomposite chargé KNG 180. De la même manière, le rapport des intensités $I_{(040)\alpha}/I_{total}$, présente une augmentation importante avec le taux de charges, qui comme en partie 3.4.3 est associée à la formation potentielle d'une transcristallinité.

3.5.4 Dispersion et compatibilité des nano-charges de KNG 180 traitées avec la matrice

Comme pour les matrices de la gamme KNG 180, les matériaux chargés par les charges de graphite KNG 180 traité par plasma ont été analysés par MET et MEB afin d'étudier l'évolution de la dispersion des nano-charges traitées. La figure III.63 regroupe les micrographies de la matrice chargée à 1 %m.

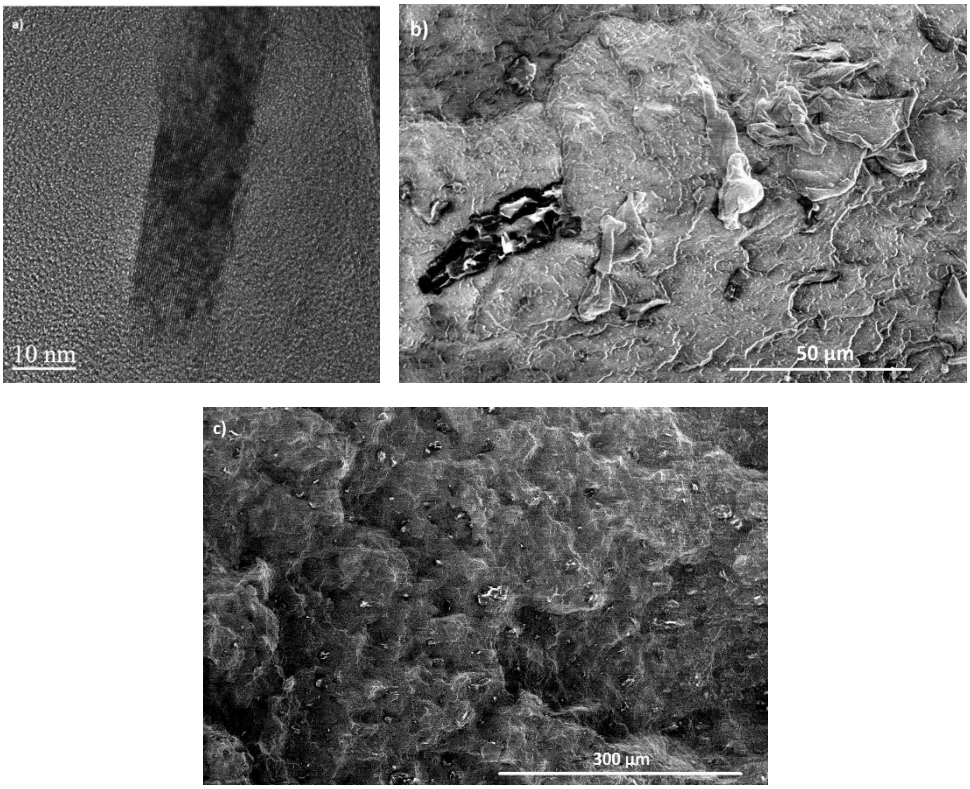


Figure III.63: Micrographies (a) MET et (b) et c)) MEB du nanocomposite chargé à 1 %m de KNG 180 traités.

La distance moyenne entre charges est estimée, pour ce matériau, entre 10 et 15 µm. A même taux de charge, la diminution de l'épaisseur des charges traitées par plasma, démontrée par diffraction des rayons X, implique une augmentation du nombre des charges, et donc une distance moyenne plus faible. La micrographie a) met en évidence l'absence de décohésion entre la charge et la matrice, voire même, comme en micrographie b), de charge de graphite particulièrement bien incorporée à la matrice, ce qui est cohérent avec la présence de liaisons covalentes entre les deux éléments, comme supposé suite à l'analyse FTIR. De la même manière, la figure III.64 présente les analyses du nanocomposite chargé à 3 %m de charge traitée.

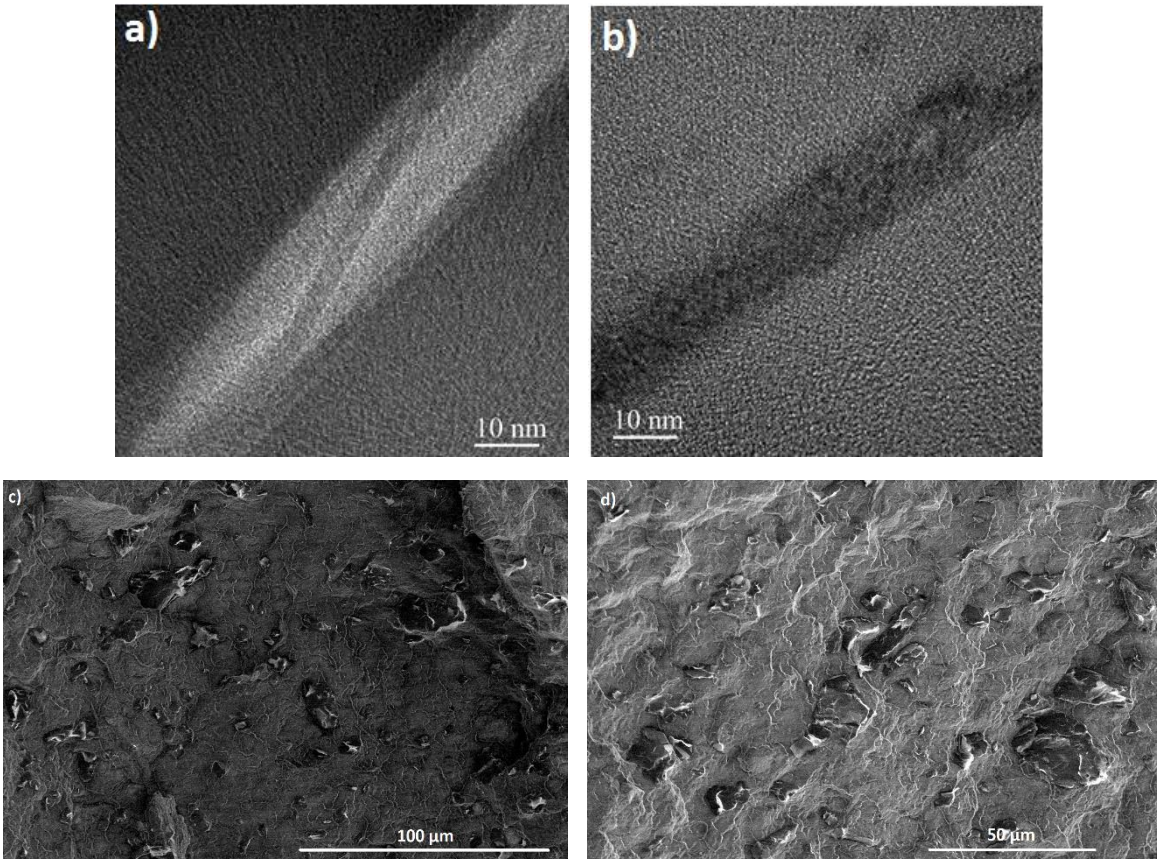


Figure III.64: Micrographies (a) et b)) MET et (c) et d)) MEB du nanocomposite chargé à 3 %m de KNG 180 traités.

Les micrographies TEM a) et b) montrent que les charges de carbone ne présentent aucune décohésion avec la matrice, la séparation des deux éléments étant difficilement visible, ceci est dû aux liaisons covalentes créés entre le graphite et la matrice. Cette cohésion est visible sur l'image MEB d), les charges de graphite ne présentent pas de décohésion avec le polymère. Au contraire, on constate un recouvrement des charges par la matrice. Malgré tout, certaines charges présentent des défauts comme des plis, résultats à la fois du traitement plasma et du cisaillement lors de l'extrusion. La distance moyenne entre charges est estimée entre 10 et 15 µm sur le cliché c).

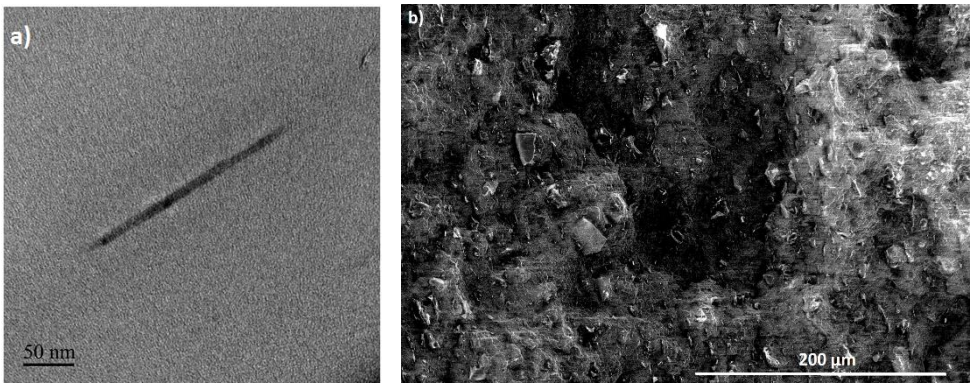


Figure III.65: Micrographies a) MET et b) MEB du nanocomposite chargé à 5 %m de KNG 180 traités.

La figure III.65 présente les micrographies de la matrice chargée à 5 %m. Comme pour les matériaux précédents, une dispersion de la nano-charge supérieure à son équivalent non traitée est atteinte, avec une distance moyenne entre charge entre 5 et 10 µm. On note la présence de petits agglomérats

de deux ou trois charges, mais plus rares et plus petits que pour la matrice chargée à 5 %m de graphite KNG 180 non modifié.

Comme pour la gamme de matériaux chargées de KNG 180, les nanocomposites chargés de KNG 180 traités par plasma ont été caractérisés par spectroscopie diélectriques dynamique. La figure III.66 présente les spectres diélectriques du matériau chargé à 1 %m de graphite KNG 180 traité. Les autres spectres diélectriques sont donnés en annexe C.

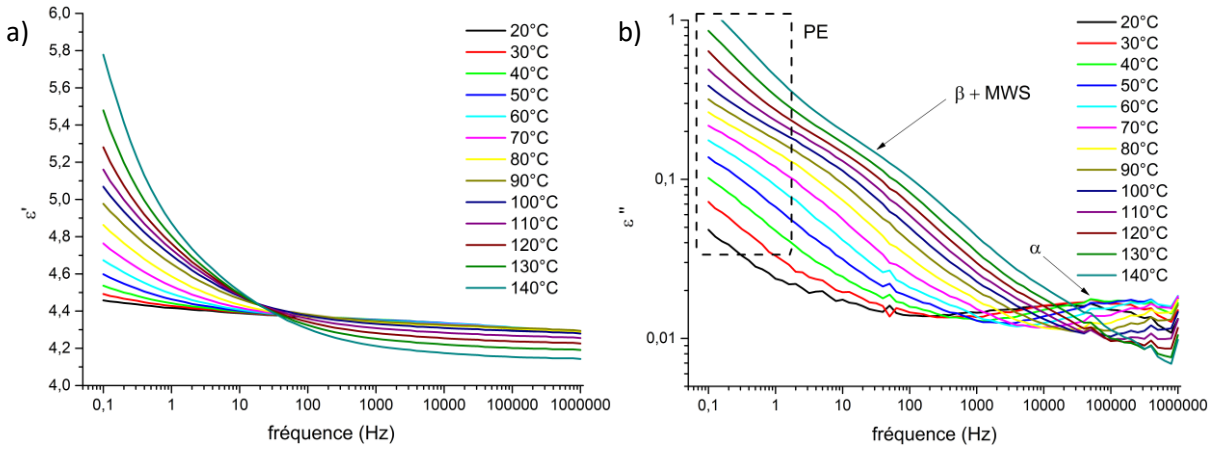


Figure III.66: Spectres diélectriques a) ε' et b) ε'' en fonction de la fréquence du nanocomposite chargée à 1 %m de KNG 180 traités par plasma

Comme pour la gamme de nanocomposites précédente, les différentes relaxations du PP sont observées, ainsi que la polarisation de l'électrode et la relaxation MWS, il est donc possible de caractériser la qualité de la dispersion et de la compatibilité des charges traitées avec la matrice polymère. La figure III.67 présente la comparaison des spectres diélectriques des différents nanocomposites chargés KNG 180 traités ou non, entre 1 et 5 %m.

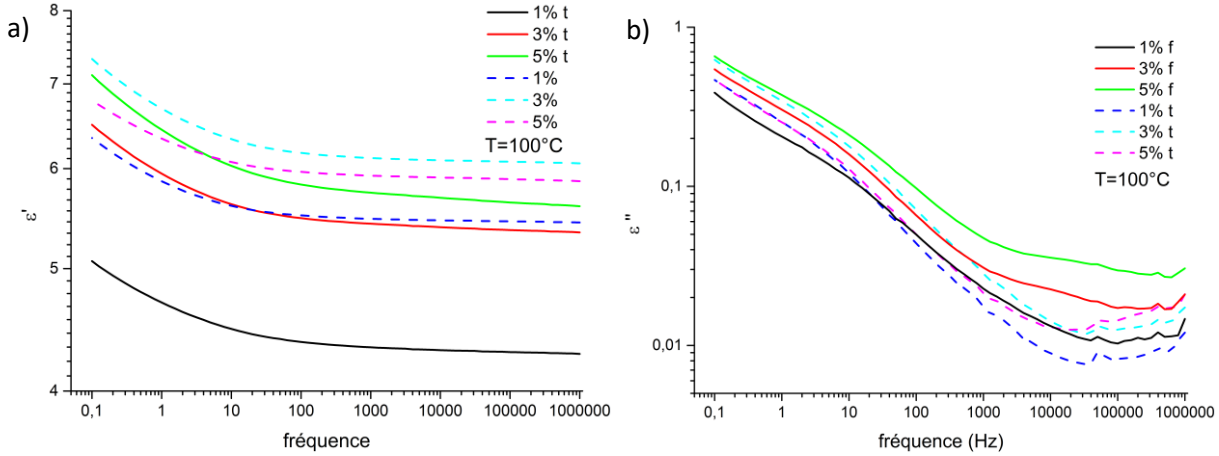


Figure III.67: Comparaison des spectres diélectriques ε' et ε'' en fonction de la fréquence des différentes nanocomposites chargés KNG 180 traités entre 1 et 5 %m à 100°C

L'évolution des valeurs de ε' et ε'' présente une augmentation avec le taux de carbone plus marquée pour la gamme KNG 180, malgré des valeurs de ε' inférieures à concentration équivalente pour la charge traitée par plasma. De la même manière, un changement dans la forme de la courbe de ε'' est observé, avec des valeurs équivalentes à basses fréquences, mais plus élevées aux hautes fréquences, ce qui indiquent une variation de la relaxation MWS. La déconvolution des différentes courbes a permis de calculer les valeurs de $\Delta\varepsilon_{MWS}$ données dans le tableau III.14.

Tableau III.14: Evolution de l'intensité de la relaxation MWS pour les différents nanocomposites chargés KNG 180 traités par plasma, les charges traitées sont indiquées par la désignation « t » en rouge (les valeurs mesurées à concentration équivalente de KNG 180 non traité sont données pour comparaison).

Température (°C)	KNG 180 $\boldsymbol{t}$ 1%m	KNG 180 1%m	KNG 180 $\boldsymbol{t}$ 3%m	KNG 180 3%m
100°C	*0.19*	*0.24*	*0.10*	*0.18*
110°C	*0.20*	*0.27*	*0.12*	*0.19*
120°C	*0.22*	*0.28*	*0.13*	*0.26*
130°C	*0.29*	*0.35*	*0.15*	*0.34*
140°C	*0.35*	*0.40*	*0.19*	*0.39*

Température (°C)	KNG 180 $\boldsymbol{t}$ 5%m	KNG 180 5%m
100°C	*0.46*	*0.26*
110°C	*0.49*	*0.29*
120°C	*0.51*	*0.32*
130°C	*0.39*	*0.39*
140°C	*0.43*	*0.43*

Comme pour la gamme initiale de nanocomposites chargés de KNG 180, une augmentation des valeurs d'$\Delta\varepsilon_{MWS}$ avec la température pour une même matrice est observée. Cette évolution s'explique ici aussi par la plus grande mobilité des porteurs de charge aux hautes températures [43].

Une diminution est observée à température équivalente entre le nanocomposite chargé à 1%m de KNG 180 traités et celui à 3%m traité. Cette évolution indique une augmentation des interactions matrice/charge et est cohérente avec l'augmentation de la surface d'interaction entre la charge et la matrice. Une augmentation importante est ensuite observée entre le nanocomposite chargé à 3%m et à 5%m de charge traitée. Cette évolution peut indiquer une dégradation importante des interactions charges/matrices, mais aussi une augmentation importante des interactions charges/charges. Les précédents résultats d'ATG, de DRX mais aussi les observations par MEB et MET n'ayant pas montré de dégradation de la dispersion des nano-charges entre ces deux concentrations, il est plus cohérent d'associer cette évolution a la plus grande interaction entre charges. Le traitement par plasma ayant diminué l'épaisseur des nano-charges, ces dernières peuvent se répartir de manière plus homogène au sein de la matrice diminuant la distance entre charge et augmentant leur interaction. Malgré cette amélioration, il n'a pas été possible d'atteindre une dispersion permettant la percolation.

A taux de charges et température équivalente, les nanocomposites chargés à 1 et 3 %m de graphite traités par plasma présentent des valeurs d'$\Delta\varepsilon_{MWS}$ plus basses aux valeurs estimées pour les nanocomposites chargés par le KNG 180. Ces différents matériaux présentent donc tous une bonne dispersion des charges, cette différence de valeurs est logiquement associable a une meilleure compatibilité des charges oxydées avec la matrice polymère. Ces résultats confirment donc l'amélioration des interactions matrice/charges due à la fonctionnalisation des feuillets de graphène par le traitement plasma.

Le Tableau III.15 donne les résultats de la mesure de résistivité des différentes matrices. La méthode de mesure est la même que celle présenté en partie 3.4.4.

Tableau III.15: Evolution de la résistivité des nanocomposites chargés KNG 180 traités.

Matériaux	KNG 180 f 1 %m	KNG 180 f 3 %m	KNG 180f 5 %m
Résistivité (10^{13} Ω.cm)	2,8	2,9	2,9

Bien que des valeurs de résistivités inférieures à celles mesurées pour les nanocomposites élaborés avec des nano-charges non modifiées soient atteintes, les valeurs mesurées restent élevées et indiquent un comportement isolant. Comme cela a été montré par l'étude de la dispersion des charges au sein des matrices, malgré une meilleure exfoliation, la percolation électrique n'est pas atteinte.

3.5.5 Effet de la nano-charge KNG 180 traitée sur les propriétés mécaniques des nanocomposites

Les résultats précédents de l'analyse des matrices chargées par des charges traitées par plasma montrent à la fois une meilleure dispersion et une meilleure exfoliation des charges, mais aussi un effet négatif plus important sur la réticulation, avec près de 10 % de MAH résiduel pour le nanocomposite à 5 %m. Il est donc important d'analyser l'influence de ces changements sur le comportement mécanique des matrices. Le comportement vrai et l'endommagement volumique des différents matériaux obtenus par VidéoTraction™ à une vitesse de déformation vraie de 5.10^{-3} s^{-1} sont rassemblés sur la figure III.68.

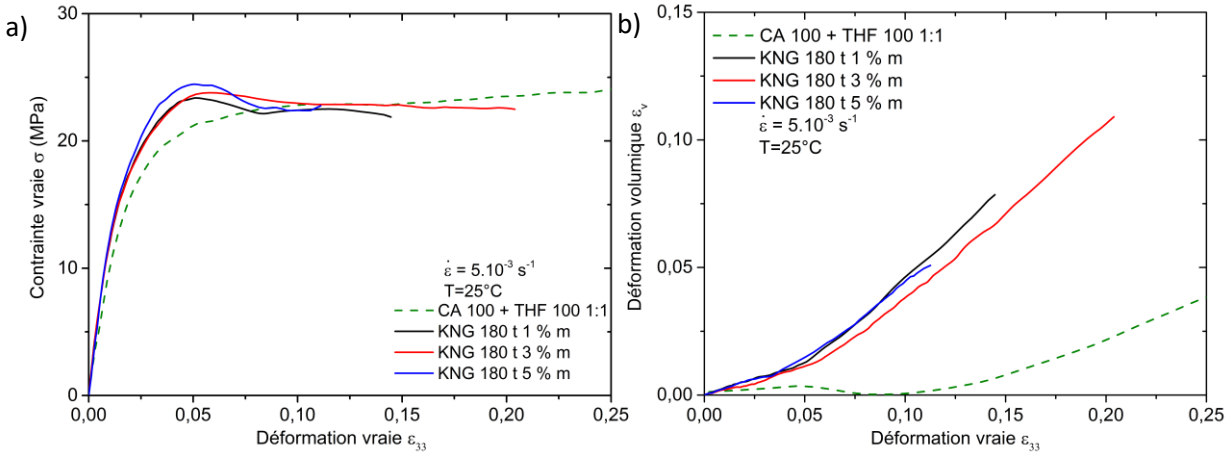


*Figure III.68: a) Comportement mécanique **vrai** des nanocomposites chargés KNG 180 traités, et b) endommagement volumique estimé par VidéoTraction™*

Alors que l'analyse diélectrique a mis en évidence une meilleure compatibilité des charges traitées avec la matrice polymère, ce qui implique normalement un meilleur renfort de la matrice, une très grande diminution de l'allongement à la rupture avec l'ajout de la charge traitées est observée, seulement de 0,2 à 1 %m, 0,15 à 3 %m, et finalement 0,1 pour le nanocomposite à 5 %m. Cette dernière matrice, avec 10% de MAH non réagi, présente un comportement mécanique quasi fragile proche de celui du CA 100 non réticulé. La diminution de la réticulation des matrices implique une trop grande diminution des propriétés mécaniques des matrices, malgré une augmentation importante de l'endommagement volumique et de la contrainte vraie à la limite élastique. Comme pour les nanocomposites présentés en partie 2, le comportement vrai intrinsèque des différentes matrices a été calculé (figure III.69).

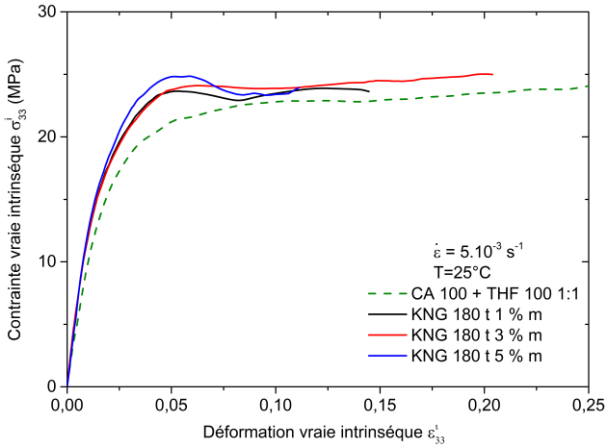


*Figure III.69: Comportements mécaniques **intrinsèques vrais** des nanocomposites chargés de graphite KNG 180 traités.*

Bien qu'une augmentation de la résistance à la traction soit mesurée, elle reste minime par rapport à la diminution de la déformation à la rupture. Comme pour les matrices précédentes, la rupture des éprouvettes est étudiée par micrographie MEB *post mortem*, les résultats sont présentés sur la figure III.70.

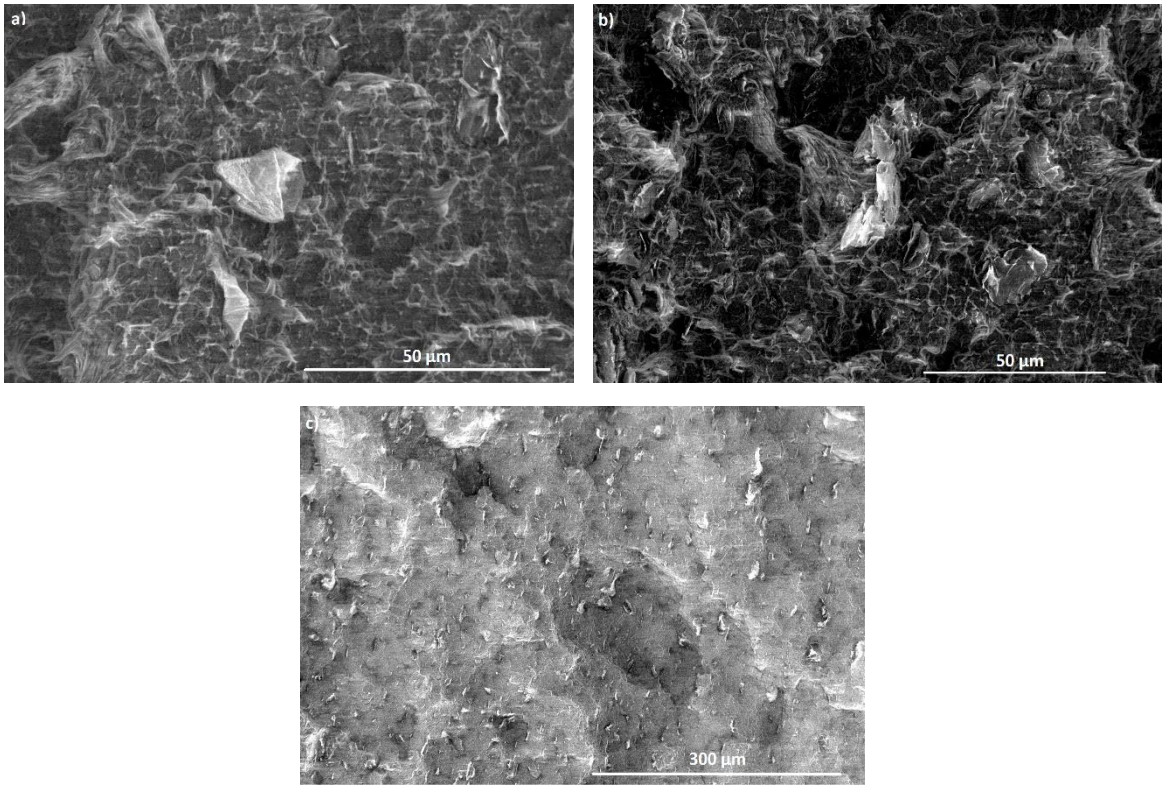


Figure III.70: Micrographies MEB des faciès de rupture des nanocomposites chargés KNG 180 traités à a) 1 %m, b) 3 %m et c) 5 %m.

La micrographie a) correspond au matériau chargé à 1 %m de KNG 180 traités, et montre un début de structure fibrillaire, cohérente avec une rupture dans le domaine de déformation plastique. Des charges de graphite peu dissociées de la matrice sont présentes en surface de la rupture. De la même manière la micrographie b) présente le facies de rupture du matériau à 3 %m de charges traitées. La matrice présente une structure fibrillaire, mais aussi des charges de graphite avec une faible décohésion. Contrairement aux deux premiers matériaux, l'absence de fibrilles pour le facies de

rupture de la matrice chargée à 5 %m est cohérente avec le comportement mécanique du matériau, tout comme la plus grande décohésion de la nano-charge avec la matrice polymère.

Une analyse DMA des différents nanocomposites chargés de KNG 180 traités a été réalisée. La figure III.71 présente les résultats de l'analyse DMA des différentes matrices chargées par les nano-charges KNG 180 traitées.

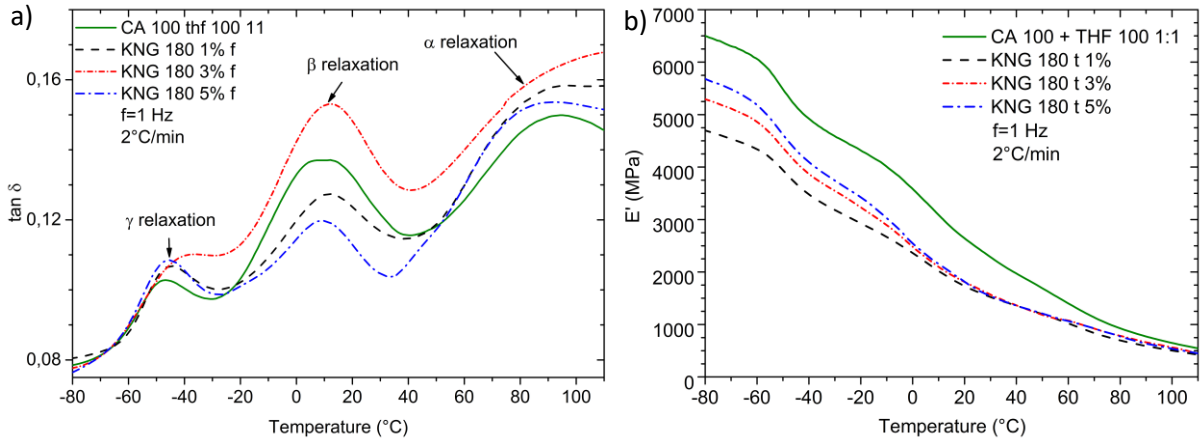


Figure III.71: Résultats DMA des nanocomposites chargés KNG 180 traités, avec a) le déphasage et b) le Module d'Young à 1Hz.

On note une diminution du module d'Young lors de l'ajout de 1 %m de nano-charges traitées du a l'importante diminution de la réticulation des matrices. On remarque une augmentation du module d'Young entre les matériaux à 1 %m et à 3 %m, puis entre les matériaux à 3 %m et 5 %m. On observe ici un renfort important induit par l'ajout du graphite traité. De la même manière, la température de relaxation associée à la transition vitreuse augmente pour le matériau chargé à 1 %m et pour la matrice à 3 %m (tableau III.16). Cette augmentation s'inverse pour la matrice chargée à 5 %m. Les variations présentées restent très faibles, mais mettent en évidence une diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires du polymère induit par la présence du carbone. L'inversion observée pour la dernière matrice peut indiquer une diminution de la qualité de la dispersion de la nano-charge pour cette concentration ou être une conséquence de l'importante chute de réticulation observée par FTIR. La très faible différence observée d'une matrice à une autre ne permet pas de conclure de manière définitive.

Tableau III.16: Evolution de la température de la relaxation β à 1 Hz pour les nanocomposites chargés KNG 180 traités.

Matériaux	CA 100 + THF 100 1 :1	KNG 180 f 1 %m	KNG 180 f 3 %m	KNG 180 f 5 %m
T_β (°C)	11	12	13	11
E (MPa) à 80°C	6500	4700	5300	5700

3.5.6 Conclusions

Tout comme dans la partie précédente les différentes analyses permettent d'étudier l'impact du traitement des nano-charges sur les propriétés des nanocomposites. L'analyse ATG des matériaux met en évidence une augmentation de la résistance thermique des matériaux, mais fournit aussi une première indication sur l'amélioration de la dispersion des nano-charges au sein de la matrice. L'analyse chimique montre que le traitement par plasma, et la fonctionnalisation de la charge augmente l'impact négatif du graphite sur la réaction de réticulation. Malgré un taux de MAH résiduel supérieur les bandes vibrationnelles caractérisant la présence d'amine primaire sont d'une plus faible intensité, indiquant la possibilité d'une réaction de greffage des molécules de polyéther-diamines avec

les oxydes en surface des nano-charges de carbone. Cette réaction, employée par certains auteurs de la littérature pour permettre la création de liaisons covalentes nano-charges/matrice et augmenter la dispersion du carbone [33], a été démontrée comme réalisable avec les nano-charges de KNG 180 traitées dans la partie 3.1.

De la même manière l'effet nucléant des nano-charges par analyse DSC est constaté, avec une augmentation de la température de fusion des nanocomposites et une amélioration de la perfection cristalline de la phase α du PP, mise en évidence par l'analyse SSA des matériaux. L'analyse WAXS a montré la cristallisation de la phase δ du polypropylène, mais surtout une plus faible intensité du pic de diffraction du graphite à 5 %m comparé au nanocomposite chargé du KNG 180 non modifié, indiquant une meilleure dispersion de la charge traitée. L'analyse des matériaux par microscopie électronique montre une meilleure dispersion de la nano-charge au sein des matrices, avec la présence d'un point de recouvrement de la matrice sur les nano-charges, confirmant la création de liaison covalentes avec la matrice. Malgré cette amélioration de la dispersion et de l'exfoliation du graphite, la distance entre charges reste trop élevée pour permettre la percolation, ce qui est confirmé par les mesures de résistivité.

La conséquence problématique de la diminution de la réticulation est la chute importante d'allongement à la rupture des matériaux, ce qui indique un retour à un comportement fragile. Malgré la meilleure dispersion de la nano-charge au sein de la matrice, ainsi que de la création de liaisons covalentes, la trop grande diminution de la réticulation n'est pas contrebalancée.

3.6 Analyses de l'effet des nano-charges sur les micro-mécanismes de déformation des nanocomposites

Comme pour les matrices réticulées élaborées en chapitre 2, il est intéressant d'étudier l'évolution des micromécanismes des déformations des matériaux avec les changements apportés. Cette partie est donc consacrée à l'analyse des micromécanismes de déformation des nanocomposites. Cette analyse se concentre sur quatre matériaux, les nanocomposites chargés KNG 180 à 1 %m, 3%m et 5 %m, et le nanocomposite chargé KNG 180 traités par plasma à 1%m.

Les deux premiers nanocomposites, du fait de leur ductilité, ont pu être analysés par diffraction des rayons X sur des échantillons *Post mortem* déformé par VidéoTraction™, et par Spectroscopie Raman i*n situ*, alors que les autres nanocomposites n'ont pu être analysés que par spectroscopie Raman, leur faible ductilité rendant impossible l'analyse *post mortem*.

3.6.1 Analyse *post mortem* des nanocomposites chargés de nano-charge KNG 180 à 1 et 3%m

Les figure III.72 et II.73 présentent les résultats de l'élaboration mécanique des échantillons chargés KNG 180 de référence à 1 %m et 3%m.

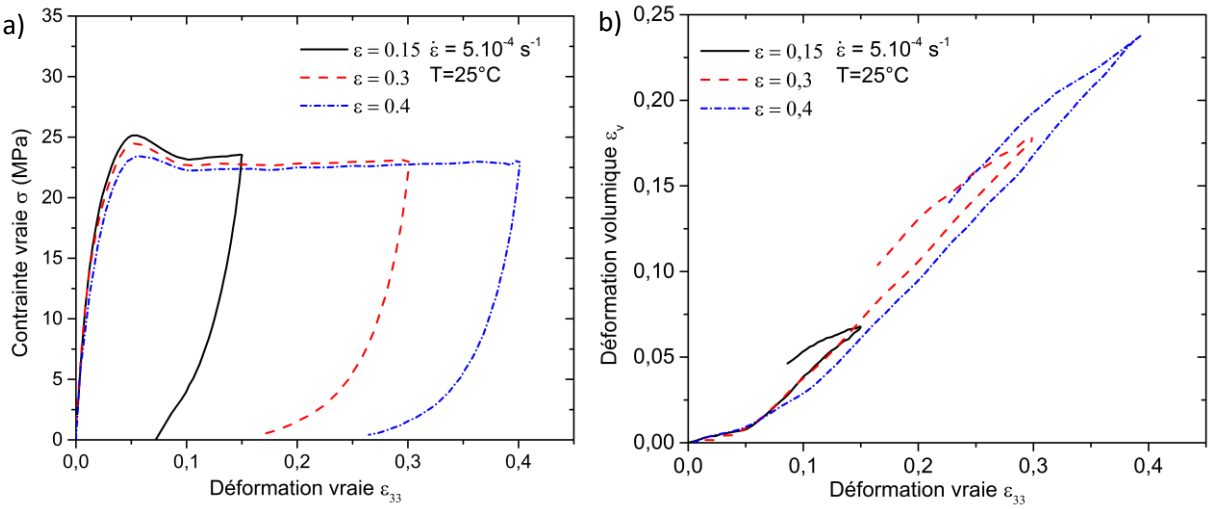


Figure III.72: Résultats mécaniques de la préparation des échantillons déformés en traction uniaxiale avec a) comportement mécanique vrai et b) déformation volumique pour le nanocomposite chargé KNG 180 1 %m.

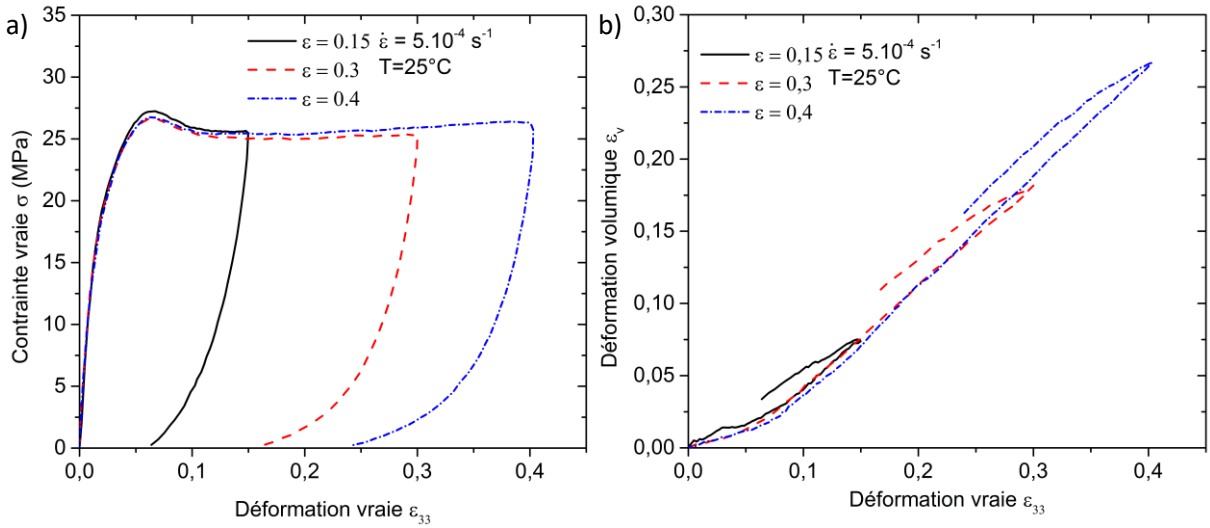


Figure III.73: Résultats mécaniques de la préparation des échantillons déformés en traction uniaxiale avec a) comportement mécanique vrai et b) déformation volumique pour le nanocomposite chargé KNG 180 3 %m.

Du fait du plus faible allongement à la rupture des nanocomposites, les déformations vraies obtenues sont 0,15, 0,3 et 0,4. Comme en partie 2.5.2 et 2.5.3, lors du retour à contrainte nulle des échantillons, l'évolution de la déformation volumique est similaire à celle des éprouvettes déformées des matrices réticulées à 0,3 de déformation vraie. Comme précédemment cette évolution particulière indique une diminution de la déformation axiale ε_{33} plus rapide que celle des déformations axiales ε_{11} et ε_{22}. Cette évolution est associée à la formation de cavités sous la forme de craquelures perpendiculaires à la direction de traction lors de l'adoucissement structural. L'évolution observée dans les parties 2.5.2 et 2.5.3 pour les déformations à 0,6 et à 0,9, indiquant un changement dans la forme des cavités, de crazes vers une forme de sphères puis de tubes, n'est pas observée ici, l'ajout des nano-charges diminuant l'allongement à la rupture de manière trop importante pour permettre cette évolution.

Les tableaux III.17 et III.18 présentent les valeurs de déformation vraie résiduelle calculées pour les différents échantillons.

Tableau III.17: Déformation vraie résiduelle des différents échantillons post mortem du nanocomposite chargé à 1 %m de KNG 180

Déformation vraie	0,15	0,3	0,4
Déformation vraie résiduelle	0,04	0,08	0,15

Tableau III.18: Déformation vraie résiduelle des différents échantillons post mortem du nanocomposite chargé à 3 %m de KNG 180

Déformation vraie	0,15	0,3	0,4
Déformation vraie résiduelle	0,03	0,085	0,14

Les figures III.74 et III.75 présentent les clichés WAXS des différentes éprouvettes déformées, les mesures sont réalisées au centre des VER.

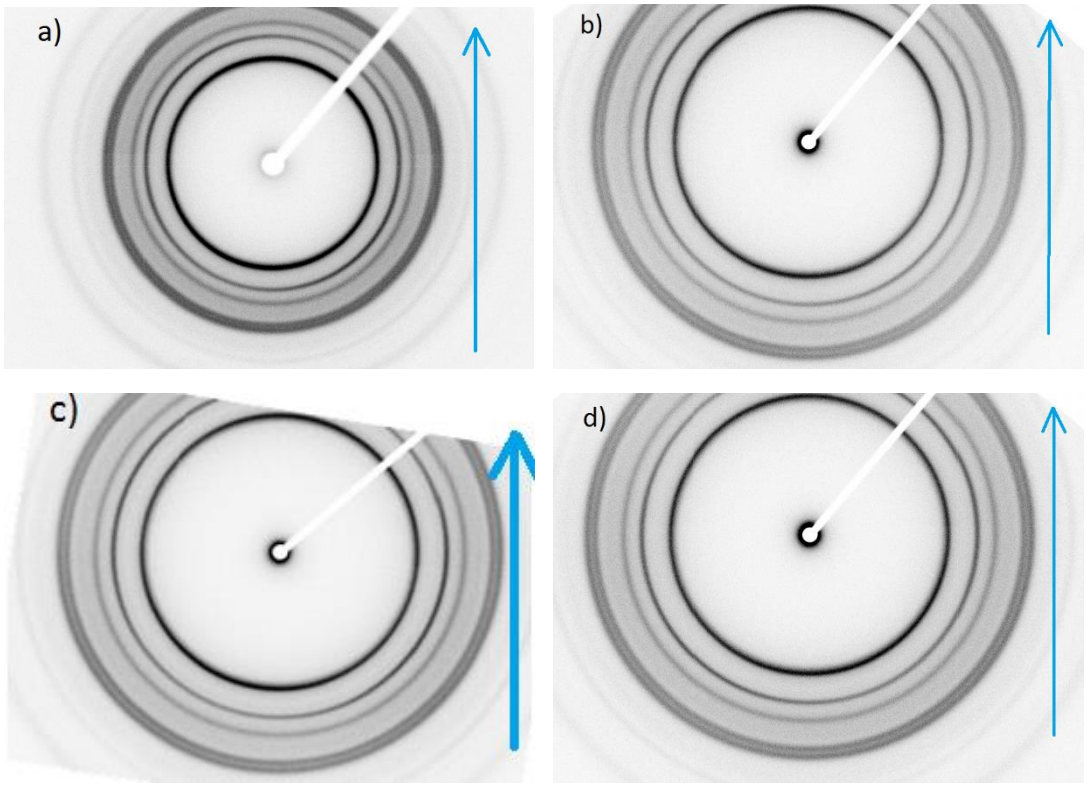
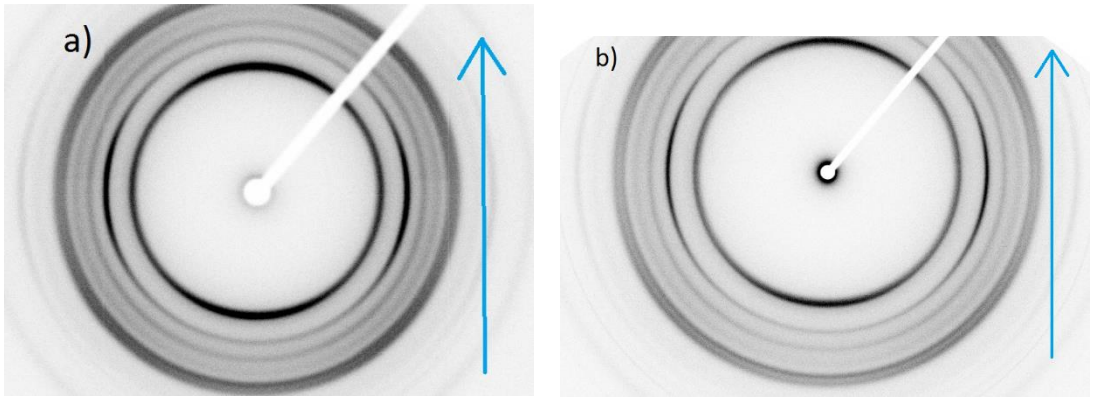


Figure III.74: cliché WAXS 2D des différentes éprouvettes pré déformées avec en a) ε_{33}=0, b) ε_{33}=0,04, c) ε_{33}=0,08, d) ε_{33}=0,15, du nanocomposite chargé à 1%m de graphite KNG 180. Les flèches indiquent le sens de traction appliqué.



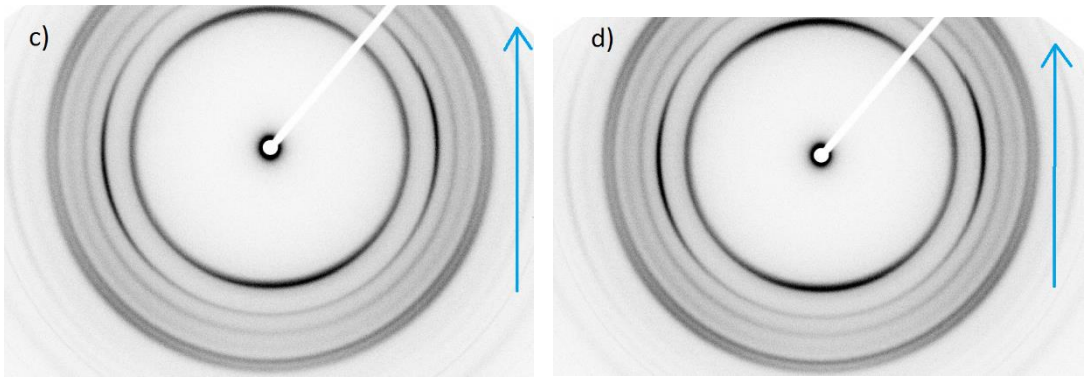


Figure III.75: cliché WAXS 2D des différentes éprouvettes pré déformées avec en a) ε_{33}=0, b) ε_{33}=0,03, c) ε_{33}=0,085, d) ε_{33}=0,14, du nanocomposite chargé à 3%m de KNG 180. Les flèches indiquent le sens de traction appliqué.

Les 5 anneaux de diffraction caractéristiques de la maille α du polypropylène, représentant depuis le centre du cliché les plans (110), (040), (130), (111) et (131), sont observés sur l'ensemble des clichés. L'analyse des clichés a permis de mettre en évidence l'évolution de l'orientation des lamelles cristallines. La figure III.76 récapitule l'évolution des facteurs d'Hermans des deux matériaux. La direction de références X pour le calcul des facteurs d'Hermans est la direction de traction appliquée aux éprouvettes.

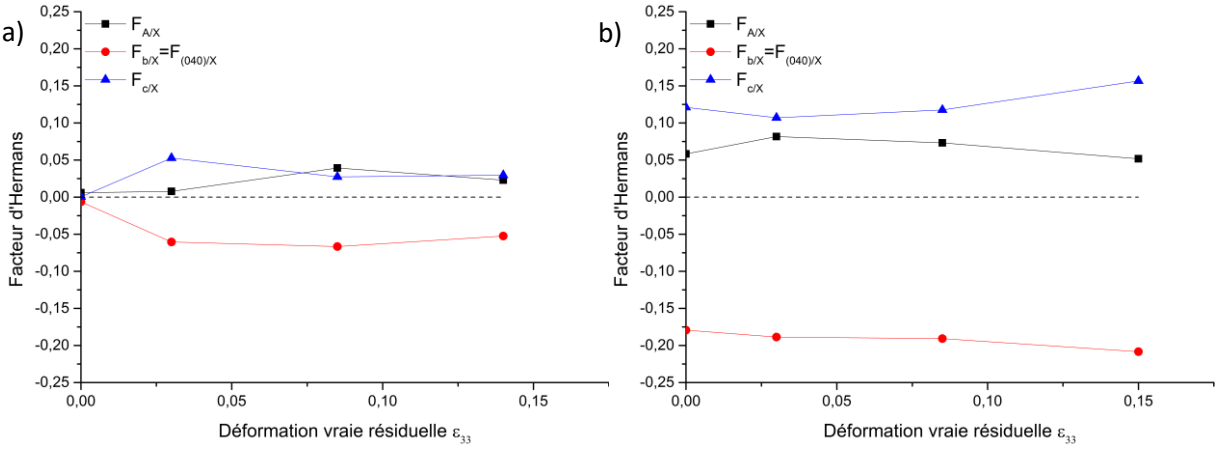


Figure 76: Evolution des facteurs d'Hermans des différentes directions cristallines avec la déformation vraie résiduelle des nanocomposites chargés à a) 1 %m, et b) 3 %m de KNG 180.

Le nanocomposite chargé à 1%m de graphite KNG 180 montre à l'état initial des valeurs de facteurs d'orientation nulles, indiquant l'absence d'orientation de la structure cristalline. Au contraire, le nanocomposite chargé à 3%m montre une orientation initiale bien plus importante de sa microstructure. Cette orientation est due à un problème lors de l'injection des plaques.

Le nanocomposite chargé à 1%m montre une légère diminution de la valeur $F_{b/X}$ entre l'état initial et l'éprouvette déformé à 0,04 de déformation vraie résiduelle, indiquant une orientation des lamelles cristallines lors de la déformation viscoélastique et de l'adoucissement structural. Le matériau présente ensuite une stabilisation des valeurs de facteurs d'Hermans, l'endommagement volumique est donc le principal mécanisme de déformation du matériau lors de la déformation plastique. Au contraire, aucune évolution significative des facteurs d'Hermans du nanocomposite chargé à 3%m avec la déformation n'est observée. Le matériau montre donc une orientation initiale de sa microstructure supérieure au nanocomposite chargé à 1%m, mais une absence d'orientation lors de la déformation viscoélastique et plastique. Comme montré en figure III.53, le nanocomposite chargé à 3%m de graphite KNG 180 présente un endommagement volumique plus important que le nanocomposite

chargé à 1%m. Les mécanismes d'orientation et l'endommagement volumique étant en concurrence, l'absence d'orientation pour le nanocomposite à 3%m est cohérente. Aucune variation significative de la diffraction des nano-charges de KNG 180 non traitées n'a été observée lors de la déformation des matériaux.

La figure III.77 présente les taux de cristallinité estimés à partir des clichés WAXS 2D intégrés.

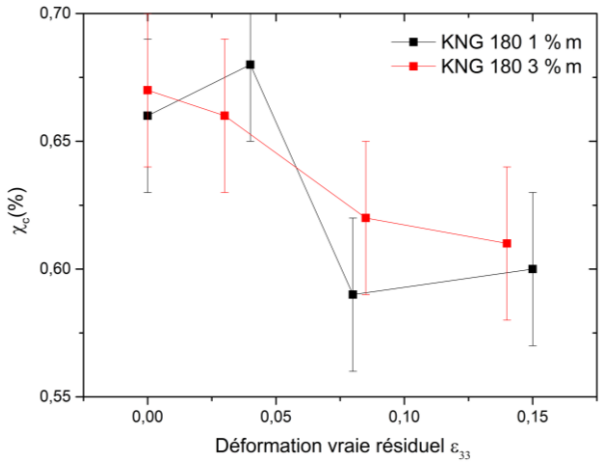


Figure III.77: Evolution du taux de cristallinité estimé par la déconvolution des diffractogrammes DRX

L'estimation du taux de cristallinité des éprouvettes déformées des variations peu significatives, l'écart entre l'état initial et l'éprouvette la plus déformée n'étant que de 6% pour les deux matériaux. La déformation vraie résiduelle maximale atteinte pour les deux matériaux est ici trop faible pour permettre une dégradation de la structure cristalline.

L'analyse p*ost mortem* de ces deux matériaux met donc en évidence une différence importante dans les micromécanismes d'orientation en fonction du taux de nano-charges. L'augmentation de la concentration en carbone va ainsi impliquer une augmentation de l'orientation initiale de la microstructure des matériaux, ainsi que de l'endommagement volumique lors de la déformation. Ces changements s'accompagnent d'une absence de l'orientation de la structure lors de la déformation. Il est donc intéressant de compléter ces résultats par une analyse par Raman *in situ*.

3.6.2 Analyses Raman *in situ* des échantillons chargés de nano-charge KNG 180 traitées et non traitées

De la même manière que l'analyse des matrices réticulées présentée dans le chapitre 2, l'utilisation de la spectroscopie Raman est un excellent outil de suivi *in situ* des micromécanismes de déformation des matériaux polymères. Contrairement aux essais du chapitre 2, les essais ont été ici obtenus avec un laser de longueur d'onde 488 nm. Cette longueur d'onde a été sélectionnée pour étudier la possibilité d'analyser la nano-charge au sein de la matrice, car là plus adaptée à l'analyse des charges de graphite. Malgré ce changement de longueur d'onde, les bandes vibrationnelles du graphite n'ont pas était observées. Le montage expérimental a été modifié par l'utilisation du microscope Raman Labram, permettant l'emploi de différentes longueurs d'onde. Un système d'autofocus a été employé pour maintenir le focus du microscope en surface de l'échantillon lors de sa striction. Du fait du faible volume analysé, seules les analyses avec polarisation du signal ont été réalisées afin d'étudier les micromécanismes d'orientation des nanocomposites.

La figure III.78 récapitule l'évolution du facteur d'orientation des lamelles cristallines pour les nanocomposites chargés KNG 180 de référence. Les mesures ont été réalisées avec une polarisation

alignée parallèlement à la direction de traction, les intégrations sont réalisées de 800 cm^{-1} à 1500 cm^{-1}.

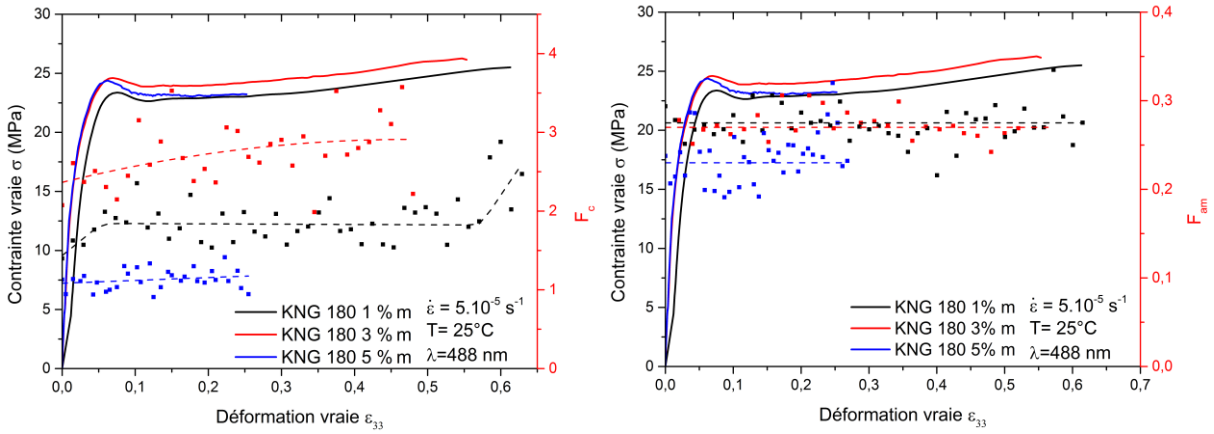


Figure III.78 : Evolution de l'indice Raman caractérisant l'orientation des chaines du PP des lamelles cristallines et de la phase amorphe lors de la déformation des nanocomposites chargés KNG 180 à 1, 3 et 5 %m.

Une variation importante des facteurs d'orientation entre les matériaux est observée. Le nanocomposite chargé à 1%m montre une augmentation du facteur d'orientation des chaînes des lamelles cristallines suivant la direction de traction lors de la déformation viscoélastique, avant de se stabiliser lors de l'adoucissement structural et du plateau de plasticité. Le facteur d'orientation augmente de nouveau qu'en fin de déformation plastique avant la rupture, le facteur d'orientation maximal étant égal à 2,5, une valeur inférieure aux deux matrices réticulées analysées en partie 2.5.2 (3,4 pour la matrice CA 100 + THF 100 1:1, et 4,5 pour le CA 100 +T3000 1:1). Cette évolution indique une diminution importante des mécanismes d'orientation par l'ajout de la nano-charge KNG 180, tout en augmentant de manière importante l'endommagement volumique. Les mécanismes d'endommagement volumique par cavitation et les micromécanismes d'orientation sont des mécanismes en opposition, cette évolution est donc ici cohérente et confirme les résultats d'analyses *post mortem* (Cf partie 3.6.1).

Le nanocomposite chargé à 3%m présente un facteur d'orientation des chaînes de la phase cristalline initial supérieur au nanocomposite chargé à 1%m, ce qui est un résultat logique aux vues de l'analyse des clichés de diffraction WAXS des nanocomposites. Une très faible augmentation du facteur d'orientation des chaînes de la phase cristalline est observable lors de la déformation du nanocomposite. Ces résultats sont en accord avec les résultats de l'analyse des échantillons *post mortem* qui ont montré une absence de mécanismes d'orientation lors de la déformation. L'augmentation de la concentration en carbone implique donc une diminution importante de l'orientation de la structure cristalline lors de la déformation en favorisant les mécanismes de cavitation, les cavités se formant préférentiellement à l'interphase matrice/charge. Ce résultat se confirme avec le nanocomposite chargé à 5%m qui présente une valeur du facteur d'orientation des chaînes cristallines F_c constante lors de la déformation. Cet impact des nano-charges sur les micromécanismes d'orientation est certainement amplifié par la diminution de la réticulation des matrices mise en évidence par FTIR, la réticulation étant nécessaire au mécanisme d'orientation comme montré au chapitre 2 partie 2.5. La faible intensité des bandes vibrationnelles nécessaire au critère d'orientation des chaînes de polyéther n'a pas permis de réaliser cette mesure lors de l'analyse des nanocomposites. L'influence du graphite sur l'orientation des polyéthers n'a pas pu être suivie. L'analyse du facteur d'orientation des chaînes de la phase amorphe des nanocomposites montre une absence d'orientation de la phase amorphe.

De la même manière, la figure III.79 regroupe l'évolution des facteurs d'orientation des phases cristallines et amorphe pour le matériau chargé à 1 %m de KNG 180 traités par plasma, comparé au matériau chargé à 1 %m de KNG 180.

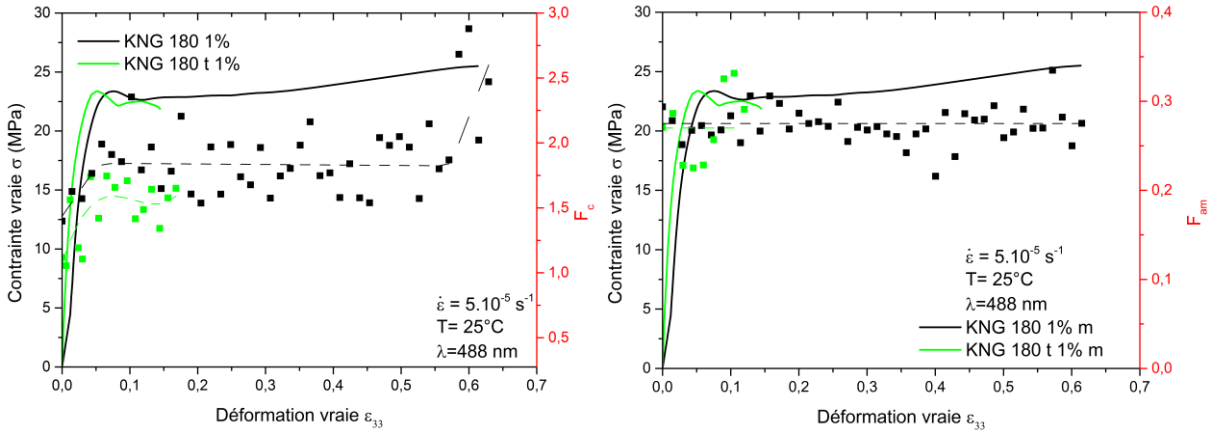


Figure 79: Evolution de l'indice Raman caractérisant l'orientation des chaines des lamelles cristallines et de la phase amorphe lors de la déformation des nanocomposites chargés de graphite KNG 180 à 1 %m et de graphite KNG 180 traité par plasma

Du fait du très faible allongement à la rupture du matériau chargée KNG 180 traité par plasma, peu de points ont pu être obtenus. Comme pour le nanocomposite KNG 180, le nanocomposite renforcée par des charges traitées montre une légère augmentation de la valeur du facteur d'orientation des chaînes de la phase cristalline lors de la déformation viscoélastique, avant de se stabiliser. La diminution importante de la réticulation de la matrice suite à l'ajout des charges oxydées a potentiellement diminué l'enchevêtrement de la phase amorphe et le nombre de molécules de liens, ce qui explique aussi l'absence de variation du facteur F_{am} caractérisant l'orientation des chaînes de PP de la phase amorphe. Ce changement associé à l'augmentation importante de l'endommagement volumique induit par l'ajout de la nano-charge explique la rupture rapide du matériau.

3.7 Conclusions et perspectives

3.7.1 Conclusions

En conclusion de cette partie, il a été démontré que le procédé d'extrusion développé pour l'élaboration des nanocomposites a permis d'atteindre les taux de charges visés, première difficulté de l'élaboration d'un nanocomposite produit par mélange fondu. De la même manière, une bonne dispersion des nano-charges, que ce soit du KNG 180 ou du KNG 180 traité, est atteinte pour des concentrations comprises entre 1 et 5 %m. Très peu d'agrégats, et seulement de petites tailles, sont observés, tout comme un bon maintien du facteur de forme des nano-charges. Les concentrations supérieures en KNG 180, 10 et 20 %m, montrent une importante agglomération des nano-charges, sous la forme d'agrégats de plusieurs dizaines de µm de diamètre, mais aussi une modification de la morphologie des charges sous la forme de sphères, supprimant l'intérêt du facteur de forme du graphite, et créant des cavités au sein des nanocomposites. Cette formation d'agrégats se confirme par l'analyse WAXS des matrices.

La fonctionnalisation de la charge de graphite a permis, en apportant les groupements oxygénés en surface des charges, la création de liaisons covalentes avec la matrice. Ces liaisons covalentes, associées à la diminution de l'épaisseur des charges, amène à une amélioration de la dispersion des nano-charges. Malgré cette évolution aucun matériau n'a de distance entre charges suffisamment petite pour permettre la percolation électrique. Cette absence de percolation se confirme par la

mesure de la résistivité des matériaux, qui prouve leurs comportements isolants. Des pistes d'améliorations seront discutées plus tard en perspective.

L'autre constat problématique est l'influence des différentes nano-charges sur la réticulation de la matrice CA 100 + THF 100 1:1, visible par l'analyse FTIR. L'effet diffère de manière importante entre les deux nano-charges. Le KNG 180 limite la réticulation de la matrice en réduisant la réaction entre les groupements MAH et NH_2. Le KNG 180 traité possède un effet plus important du fait de la réaction des groupements amines avec les oxydes en surfaces des nano-charges, source potentielle de liaisons covalentes.

Dans les deux configurations, on observe que l'ajout de la nano-charge va impacter positivement la résistance thermique des matériaux, mais va aussi jouer le rôle d'agent nucléant, impliquant une augmentation du taux de cristallinité, et de la température de fusion des nanocomposites. Cet effet est confirmé par l'analyse SSA des matériaux. On remarque aussi que cet effet est moins important lorsque que la dispersion des charges se dégrade, la formation d'agrégats induisant une réduction de la surface de contact entre charge et matrice, l'effet de nucléation est alors diminué.

L'analyse mécanique des différents matériaux aux petites et grandes déformations permet de mettre en évidence l'effet des charges sur le comportement mécanique des matériaux. Les matériaux chargés de KNG 180 présentent une augmentation de la résistance à la traction, mise en évidence par le comportement vrai intrinsèque, mais au prix de l'allongement à la rupture, conséquence à la fois de l'ajout de la nano-charge et de la diminution de la réticulation. Une dégradation importante des propriétés mécaniques est observée à partir de 5 %m de concentration en carbone, ce qui correspond à la formation des premiers grands agrégats. L'ajout de la nano-charge, non seulement influence la réticulation, mais aussi entraine une diminution importante des mécanismes d'orientation de la structure cristalline lors de la déformation, tout en augmentant l'endommagement volumique. De la même manière, l'effet plus important des charges traitées sur la réticulation implique un retour de la matrice à un comportement mécanique quasi fragile, malgré la création de liaisons covalentes avec la matrice.

3.7.2 : Perspectives :

Plusieurs pistes d'améliorations du procédé d'élaboration et de la composition des nanocomposites sont envisageables pour résoudre les différents problèmes observés. Le principal problème, l'impact de la nano-charge sur la réticulation de la matrice peut être corrigé par une modification du procédé d'extrusion. Dans notre situation, l'ajout simultané de la nano-charge et de l'agent réticulant, la THF 100, explique la limitation de la réaction observée par FTIR. Il sera intéressant d'ajouter les deux éléments de manière séparée en deux points différents de l'extrusion. La THF 100 peut par exemple être ajoutée dans un premier temps avant une zone de mélange, assurant que la réticulation soit complète, la nano-charge pouvant être ajoutée lors d'une étape ultérieure par la même méthode employée ici.

La comparaison des deux charges a permis de mettre en évidence l'amélioration de la dispersion de la charge suite au traitement plasma, mais aussi l'insuffisance de l'exfoliation atteinte pour permettre la percolation, l'amélioration du traitement est donc nécessaire. La méthode d'élaboration permettant d'atteindre une bonne dispersion du carbone entre 1 et 5 %m, il est envisageable d'atteindre la percolation électrique pour ces concentrations si une parfaite exfoliation de la charge vient à être obtenue. De la même manière, le greffage de groupements amine en surface des charges réalisées en partie 3.1 et la création de liaisons covalentes observées pour les matériaux chargés KNG 180 traités ouvrent des possibilités d'élaboration intéressante. L'objectif étant d'obtenir une charge suffisamment

exfoliée et fonctionnalisée pouvant être greffée avec de la polyéther-diamine. Les nano-charges pourront alors être employées en remplacement de l'agent réticulant.

3.8 Références

[1] Bruggeman P.J., Kushner M.J., Locke B.R., Gardeniers J.G.E., Graham W.G., Graves D.B. et al., *"Plasma-Liquid Interactions: A review and Roadmap"*, Plasma Scources Science and Technologies, 25, 2016, 053002.

[2] Deen W.M., *"Analysis of transport phenomena"* 2012, New York: Oxford University press.

[3] De Groot S.R., Mazur P., *"Non-equilibrium thermodynamics"*, New York : Dover Publications, Inc.

[4] Garette B.C., Schenter G.K., and Morita A., *"Molecular simulations of the transport of molecules across the liquid/vapor interface of water",* Chemistry Review, 106, 2006, 1355-74.

[5] Lukes P., Dolezalova E., Sisrova I., Clupek M., *"Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H_2O_2 and HNO_2",* Plasma Sources Science and Technology 23, 2014, 015019.

[6] Rao K.S., Senthilnathan J., Liu Y.F. et Yoshimura M., "*Role of Peroxide Ions in Formation of Graphene Nanosheets by Electrochemical Exfoliation of Graphite*", Scientific reports, 4, 2014, 4237.

[7] Thanh D.V., Li L., Chu C.W., Yena P. et Wei K., *"Plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite for rapid production of graphene sheets"*, RSC Advances, 4, 2014, 6946.

[8] Hamdan A ;, Noel C., Kosior F., Henrion G., et Belmonte T., "*Dynamics of bubbles created by plasma in heptane for micro-gap conditions. The journal of the Acoustical Society of America*", 134, 2013, 991-1000.

[9] Hamdan A., Marinov I., Rousseau A., Belmonte T., *"Time-resolved imaging of nanosecond-pulsed micro-discharges in heptane"*. Journal of applied physics D: Applied physics, 47, 2013, 055203.

[10] S. Sheshmani and M.A. Fashapoyeh, *"Suitable Chemical Methods for Preparation of Graphene Oxide, Graphene and Surface Functionalized Graphene Nanosheets"*, Acta Chim. Slov. 60, 2013, 813–825.

[11] C. Bagri, C. Matteri, M. Acik et al, *"Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide"*, Nature Chemistry, 2, 2010, 581-7.

[12] Yuan B., Bao C., Song L., Hong N., Liew K.M., Hua Y., "*Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties"*, Chemical Engineering Journal 237, 2014, 411–420.

[13] Panwar V., Chattree A., Pal K., "*A new facile route for synthesizing of graphene oxide using mixture of sulfuric–nitric–phosphoric acids as intercalating agent*", Physica E 73, 2015, 235–241.

[14] Poh H.L., Sanek F., Ambrosi A., Zhao G., Soferb Z., Pumera M., "*Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties*", Nanoscale, 4, 2012, 3515.

[15] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko et al, *"Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy"*, Nano Letters, 12, 2008, 3925-30.

[16] Figuereido J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A. et al., *"Modification of the surface chemistry of activated carbons"*, Carbon 37 (9), 1999, 1379-89.

[17] Speyer L. "Elaboration de mousses de graphene par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimique", Thése de doctorat, Université de Lorraine, 2016.

[18] Chua C.K., Sofer Z., Pumera M., "*Graphite Oxides: Effects of Permanganate and Chlorate Oxidants on the Oxygen Composition*", Chem. Eur. J. 18, 2012,13453 – 13459.

[19] S. Niyogi, E. Bekyarova, M.E. Itkis, H. Zhang, K. Shepperd, J. Hicks, M. Sprinkle, C. Berger, C.N. Lau, W.A. deHeer, E.H. Conrad, R.C. Haddon, *"Spectroscopy of Covalently Functionalized Graphene"*,

[20] Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D. et al., "*Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*", Carbon 45 (7), 2007, 1558-65.

[21] Gomez-Navarro C., Weitz R.T., Bittner A.M. et al., "Electronic transport properties of individual chemically reduced oxide graphene sheets", Nano Letters 7 (11), 2007, 3499-503.

[22] Min-Chien Hsiao, Shu-Hang Liao, Yu-Feng Lin, Chung-An Wang, Nen-Wen Pu, Han-Min Tsai, Chen-Chi M. Ma, *Preparation and characterization of polypropylene-graft-thermally reduced graphite oxide with an improved compatibility with polypropylene-based nanocomposite*, Nanoscale 3 (2011) 1516–1522.

[23] Huan Pang, Tao Chen, Gangming Zhang, Baoqing Zeng, Zhong-Ming Li, *An electrically conducting polymer/graphene composite with a very low percolation threshold*, Materials Letters 64 (2010) 2226–2229.

[24] Adarsh Pradip Bafana, Xingru Yan, Xin Wei, Manisha Patel, Zhanhu Guo, Suying Wei, Evan K. Wujcik, *Polypropylene nanocomposites reinforced with low weight percent graphene nanoplatelets*, Composites Part B 109 (2017) 101-107.

[25] Songmei Zhao, Fenghua Chen, Yingjuan Huang, Jin-Yong Dong, Charles C. Han, Crystallization behaviors in the isotactic polypropylene/graphene composites, Polymer 55 (2014) 4125-4135.

[26] Jing Zhong, Avraam I. Isayev, Xiaoping Zhang, *Ultrasonic twin screw compounding of polypropylene with carbon nanotubes, graphene nanoplates and carbon black*, European Polymer Journal 80 (2016) 16–39.

[27] Songmei Zhao, Fenghua Chen, Yingjuan Huang, Jin-Yong Dong, Charles C. Han, Crystallization behaviors in the isotactic polypropylene/graphene composites, Polymer 55 (2014) 4125-4135.

[28] Kyriaki Kalaitzidou, Hiroyuki Fukushima, The nucleating effect of exfoliated graphite nanoplatelets and their influence on the crystal structure and electrical conductivity of polypropylene nanocomposites, Journal of Materials Science 43 (2008) 2895–2907.

[29] Y-S. Jun, J. G. Um, G. Jiang, A. Yu, *A study on the effects of graphene nano-platelets (GnPs) sheet sizes from a few to hundred microns on the thermal, mechanical, and electrical properties of polypropylene (PP)/GnPs composites*, eXPRESS Polymer Letters 12 (2018) 885–897.

[30] A. Ridhore and J.P. Jog, A Dynamic Mechanical and Dielectric Relaxation Study of PP-g-MAH/ Clay Nanocomposites, The Open Macromolecules Journal, 2012, 6, 53-58

[31] Motori, A.; Montanari, G.; Saccani, A.; Patuelli, F. Electrical conductivity and polarization processes in nanocomposites based on isotactic polypropylene and modified synthetic clay. J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys., 2007, 45,705-713

[32] Bohning, M.; Goering, H.; Fritz, A.; Brzezinka, K.; Turky, G.; Schonhals, A.; Schartel, B. Dielectric study of molecular mobility in poly (propylene-graft-maleic anhydride)/clay nanocomposites. Macromolecules, 2005, 38, 2764-2774

[33] F. Agrebi, N. Ghorbel, A. Ladhar, S. Bresson, A. Kallel, Enhanced dielectric properties induced by loading cellulosic nanowhiskers in natural rubber: Modeling and analysis of electrode polarization, Materials Chemistry and Physics, 200 (2017) 155-163

[34] X. Jin, S. Zhang, J. Runt, Observation of a fast dielectric relaxation in, semicrystalline poly(ethylene oxide), Polymer 43 (2002) 6247e6254

[35] S. Havriliak, S.J. Havriliak, Comparaison of the Havriliak-Negami and stretched exponential functions, Polymer 37 (1996) 4107e4110

[36] A. Triki, M. Guicha, Med ben Hassen, M. Arous, Z. Fakhfakh, Studies od dielectric relaxation in natural fibres reinforced unsaturated polyester, J Mater Sci. 46 (2011) 3698-3707

[37] F. Agrebi, N. Ghorbel, A. Ladhar, S. Bresson, A. Kallel, Enhanced dielectric properties induced by loading cellulosic nanowhiskers in natural rubber: Modeling and analysis of electrode polarization, Materials Chemistry and Physics, 200 (2017) 155-163

[38] A. Ladhar, M. Arous, H. Kaddami, Z. Ayadi, A. Kallel, Correlation between the dielectric and the mechanical behavior of cellulose nanocomposites extracted from the rachis of the date palm tree, Paper presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017

[39] Sung Hun Ryu, A.M. Shanmugharaj, *Influence of long-chain alkylamine-modified graphene oxide on the crystallization, mechanical and electrical properties of isotactic polypropylene nanocomposites,* Chemical Engineering Journal 244 (2014) 552–560.

Conclusion générale et Perspectives:

Conclusion Générale:

L'objectif de ce travail de thèse a été l'élaboration et la caractérisation d'un nanocomposite à base de polypropylène chargé de nano-charges de graphite et/ou graphène pour la réalisation d'un composite multicouche métal/polymère. Un tel composite feuillets pourra être employé dans la construction automobile ou plus généralement dans le domaine du transport, permettant un allégement de structure et donc des économies d'énergie. Cet objectif se place dans la dynamique de transition écologique. Ce nanocomposite doit présenter à la fois des propriétés mécaniques intéressantes, notamment d'absorption de chocs, mais aussi une bonne adhésion aux surfaces métalliques, assurant le maintien de la structure en feuillet, et une bonne propriété de conductivité thermoélectrique. Ces dernières propriétés sont particulièrement importantes, car elles permettent l'emploi de méthodes de mise en forme industrielle, comme le soudage à l'arc électrique.

La matrice de base sélectionnée pour l'élaboration de ce nanocomposite est le polypropylène isotactique greffé de groupements d'anhydride maléique (PP-g-MAH). Cette matrice a été choisie du fait de la grande réactivité des groupements MAH avec les oxydes présents en surface des métaux, permettant une bonne adhésion du polymère sur le métal. Les groupements MAH présentent aussi l'intérêt d'améliorer la compatibilité de la chaîne macromoléculaire du PP avec les différentes nano-charges de carbone comme le graphite, permettant une meilleure dispersion et compatibilité de ces dernières. Le PP-g-MAH présentant un comportement mécanique fragile, du fait des mécanismes de rupture de chaînes macromoléculaires impliqués par le greffage du MAH. Il a donc été nécessaire de trouver une solution pour modifier de manière importante les propriétés mécaniques de la matrice.

Une solution existant dans la littérature pour modifier efficacement les propriétés mécaniques d'une matrice polymère est la réticulation. La méthode de réticulation qui a été employée dans ce travail de thèse se base sur la réaction possible entre les groupements MAH et les groupements amine. Les chaînes macromoléculaires du PP-g-MAH possédant en moyenne plusieurs groupes MAH, l'utilisation d'une molécule possédant plusieurs groupements amines libres permettent la formation d'un réseau 3D au sein de la matrice.

Deux molécules de polyéther-amine ont été sélectionnées pour réaliser la réticulation de deux PP-g-MAH (greffés à 1 et 3 %m de MAH). Les deux molécules de polyéther présentent une structure différente : la première est une diamine linéaire, la deuxième une triamine. Le choix de ces molécules se base sur différents résultats de la littérature sur la réaction de greffage des diamines au PP-g-MAH, et sur la grande stabilité thermique de ces molécules, permettant de réaliser les différentes réactions à l'état fondu du polypropylène. La méthode d'élaboration choisie a été l'extrusion réactive. Cette technologie permet une grande adaptabilité au niveau de l'élaboration, mais aussi une production de matériaux en plus grande quantité et une bonne transposition au niveau industriel, l'un des objectifs du nanocomposite final.

Trois configurations ont été testées, le PP-g-MAH à 1%m en MAH réticulé par la polyéther-diamine, le PP-g-MAH à 1% réticulé par la polyéther-triamine et le PP-g-MAH à 3%m en MAH réticulé par la polyéther-diamine. Chaque configuration ayant été réalisée pour différents ratios NH_2:MAH, allant de 0,33:1 à 2:1. Les différents matériaux élaborés ont permis de mettre en évidence l'impact de la réaction de réticulation sur les propriétés des matrices de PP-g-MAH, mais aussi l'importance de la configuration sélectionnée (Taux initial en MAH, ratio NH_2:MAH, structure de la molécule réticulante).

La réticulation des différentes matrices a dans un premier temps été démontrée par mesure de leurs taux de gel. Une augmentation des valeurs de taux de gel a été observée pour chaque configuration

entre les matériaux purs (à 0% de gel) et les matériaux réticulés en ratios molaires NH_2:MAH croissants. Cette mesure de taux de gel a mis en évidence d'importantes variations entre les configurations, le PP-g-MAH à 3%m réticulé par la polyéther-diamine présentant des valeurs trois fois plus élevées que le PP-g-MAH à 1%m réticulé par la polyéther-diamine. La spectroscopie infrarouge a confirmé la formation d'un réseau macromoléculaire au sein du PP-g-MAH, par l'évolution de l'intensité des bandes vibrationnelles caractérisant le MAH, les amines, mais surtout les produits de leurs réactions, les groupements amides et imides. Ces résultats ont confirmé la réticulation complète des matrices au ratio équimolaire, ainsi que l'excès de diamine au ratio supérieur à 1:1.

L'impact de la réticulation sur la microstructure des matrices a été analysé par WAXS, SAXS et DSC, via la méthode de fractionnement thermique SSA. Les résultats ont mis en évidence une diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines majoritaires du PP d'autant plus importante que la réticulation des matériaux est grande. En effet, la mobilité des chaînes macromoléculaires du PP diminuant avec le développement du réseau tridimensionnel, la cristallisation des lamelles cristallines les plus épaisses est limitée en faveur de lamelles plus fines. Cette évolution de l'épaisseur des lamelles cristallines s'accompagne d'une augmentation de la longue période des matrices. L'une des conséquences problématiques de la réticulation des matrices polymères semi-cristallines est une diminution de leur taux de cristallinité impliqué par la diminution de la mobilité des chaînes et de la plus grande viscosité. Cet effet n'a été observé ici que dans le cas de la matrice PP-g-MAH à 3%m dans les configurations plus réticulées, avec une chute de taux de cristallinité de 6% entre le matériau initial et la matrice au ratio 1:1. Il est donc possible de réticuler la matrice à 1%m de MAH sans diminuer son taux de cristallinité.

Le résultat le plus spectaculaire de la réticulation des matrices reste le changement de comportement mécanique observé, allant du comportement fragile des matrices PP-g-MAH vierge à un comportement ductile pour les matrices complètement réticulées. Les différentes matrices réticulées en ratio équimolaire présentent des comportements différents, indiquant une fois encore l'importance de l'architecture moléculaire de l'agent réticulant choisi. Le PP-g-MAH greffé à 3%m en MAH et réticulé par la polyéther-diamine est le matériau présentant les propriétés mécaniques les moins intéressantes, du fait de son très faible endommagement volumique. Les deux matrices basées sur le PP-g-MAH à 1%m présentent quant à elles des propriétés mécaniques proches avec une augmentation importante de leurs allongements à la rupture, mais aussi de leurs endommagements volumiques. Il a été observé une chute de la contrainte pour les matériaux présentant un ratio supérieur au 1:1, les molécules de polyéther en excès jouant visiblement le rôle d'agent plastifiant au sein des matrices. Afin de mettre en évidence le rôle de la réticulation dans ce changement de comportement mécanique, les micromécanismes de déformation du PP-g-MAH à 1%, ainsi que des PP-g-MAH à 1% réticulé par les deux agents réticulant en ratio équimolaire ont été étudiés.

Dans cet objectif, deux techniques expérimentales ont été utilisées : la spectroscopie Raman qui permet des analyses *in situ* à la déformation mécanique, et la diffraction des rayons X via des analyses *post mortem* d'échantillons pré-déformés. L'analyse Raman s'est basée sur différents travaux déjà existant sur la caractérisation des mécanismes d'orientation et d'endommagement volumique du polypropylène. Afin de compléter cette analyse, un nouveau critère caractérisant l'orientation des chaînes de polyéther au sein du polypropylène a été proposé. Il emploi les intensités intégrées des bandes vibrationnelles situées à 1045 et 1060 cm^{-1} attribuées à des vibrations moléculaires propres aux groupements THF et PPG structurant les molécules réticulantes. Le PP-g-MAH, du fait de sa faible masse molaire moyenne, présente très peu d'enchevêtrements au sein de sa phase amorphe et par conséquent peu de molécules de lien entre les lamelles cristallines. Lors d'une déformation en traction, la phase amorphe ne permet pas la transmission de la contrainte aux lamelles cristallines et la formation des premières cavités va impliquer la rupture rapide de l'échantillon. Au contraire, la

réticulation du polymère permet la formation de liaisons de haute énergie entre les chaînes macromoléculaires au sein de la phase amorphe, augmentant la densité d'enchevêtrements et le nombre de molécules de lien, ce qui implique une meilleure transmission de la contrainte aux lamelles cristallines et l'orientation des différentes phases. Le nouveau critère Raman caractérisant l'orientation des polyéthers a permis de mettre en évidence l'importance de la réticulation dans ces mécanismes, mais aussi une potentielle rupture d'une partie des molécules de lien en début de déformation plastique. La rupture de ces molécules permet l'initiation de l'endommagement volumique, tout d'abord sous forme de craquelures, qui s'ouvrent pour finalement donner des cavités sous la forme de tubes orientés dans la direction de traction. L'endommagement volumique constitue le principal mécanisme de déformation lors de la première moitié du durcissement structural des matériaux. En seconde partie de durcissement structural, quand la phase amorphe atteint un allongement maximal de ses molécules de liens dû au développement des cavités, l'endommagement volumique se stabilise. Une orientation rapide de la phase cristalline ainsi qu'une fragmentation des lamelles, indiquant la formation d'une structure fibrillaire, a été observée. La molécule de triamine, d'une taille plus importante que la diamine, présente une sensibilité à la rupture moins importante ce qui implique une formation de la structure fibrillaire plus rapide et une orientation plus importante des chaînes de PP composant la phase cristalline. Ces différents résultats ont permis la détermination des comportements mécaniques vrais intrinsèques des deux matériaux.

La comparaison des différentes matrices a mis en évidence la grande variété de configuration et de propriétés pouvant être obtenue par ce procédé de réticulation. Le PP-g-MAH greffé à 1%m de MAH et réticulé par la molécule de polyéther-triamine en ratio molaire NH_2:MAH de 3:2, présente à la fois des propriétés mécaniques intéressantes avec un allongement à la rupture important, mais aussi des groupements amines NH_2 libres et pendants au sein de la matrice. Ce type de matériau pourra servir ultérieurement de base à l'élaboration d'autres matrices fonctionnalisées par l'emploi des groupements amines. La matrice G 3015 (PP-g-MAH greffé à 3%m de MAH) réticulée par la molécule de THF 100 (polyéther diamine) en ratio molaire NH_2:MAH de 1:1, présente une structure cristalline particulière constituée de deux longues périodes orientées de manière orthogonale, résultat de sa grande viscosité induite par la réticulation. Finalement, la matrice CA 100 + THF 100 en ratio 1:1 est la matrice offrant les meilleures caractéristiques pour l'élaboration des nanocomposites chargés GNP. Elle présente à la fois un allongement à la rupture important, mais aussi un fort endommagement volumique, propriété recherchée pour le nanocomposite final. De plus, cette matrice reste la plus simple à élaborer et à mettre en forme. Elle a donc été sélectionnée pour l'élaboration des différents nanocomposites.

L'analyse des résultats de la littérature sur l'élaboration des nanocomposites a mis en évidence la nécessité de fonctionnaliser, mais surtout d'exfolier et de disperser les nano-charges de graphite pour obtenir des nanocomposites aux propriétés mécaniques et thermoélectriques recherchées. Les différentes méthodes d'élaboration qui existent aujourd'hui présentent toutes un certain nombre d'avantages et d'inconvénients. D'une manière générale, la production d'une grande quantité de nano-charges impliquera une dégradation importante de leurs propriétés, qu'elle soit mécanique et/ou électrique. Les méthodes permettant la production de nano-charges de haute qualité ne permettent pas l'élaboration des quantités visées pour une production industrielle. De ce fait, une nouvelle méthode de fonctionnalisation de nano-charges a été mise au point. Cette dernière se base sur l'emploi de décharges plasma pulsées en surface d'un liquide, dans notre cas de l'eau, dans laquelle est dispersée la nano-charge de graphite initiale, le KNG 180. L'étude de ce traitement original a permis de mettre en évidence que les décharges plasma en surface du liquide impliquent d'importants changements du milieu réactionnel caractérisés par une chute importante du pH, une augmentation de la conductivité, la formation d'espèces oxydantes et une augmentation importante de la

température. Le regroupement de ces éléments associés aux très fortes ondes de choc implique la modification des nano-charges de graphite. Leur analyse après traitement a montré que les décharges ont permis une diminution de leurs épaisseurs au travers de l'exfoliation d'une partie de leurs plans de graphène, démontré par diffraction des rayons X, ainsi qu'une légère oxydation de leurs surfaces, avec la présence supposée de groupements carbonyles et carboxyles, observés par analyses ATG. Ces modifications s'accompagnent de la création de défauts au sein des feuillets confirmée par spectroscopie Raman, mais en des proportions largement inférieures aux méthodes de traitement chimique classiquement employées. Les nano-charges produites ont pu être utilisées pour l'élaboration des nanocomposites. Le greffage de diamine sur les charges par l'emploi des groupements oxygénés en surface des feuillets a aussi été démontré comme possible.

Le procédé d'élaboration par extrusion réactive mis au point pour l'élaboration des matrices réticulées a été modifié pour permettre l'ajout des nano-charges de carbone. Le graphite/graphène étant facilement dispersé dans le solvant mésitylène, tout comme la molécule de polyéther diamine, ce dernier a été employé. La nano-charge, qu'elle ait subi ou non le traitement plasma, a été dispersée avec l'agent réticulant dans le solvant, avant d'être dispersée par ultrasons et d'être introduite dans la chambre d'extrusion. Un système de pompe et de piège sous azote, ajouté en fin d'extrusion, permet l'extraction du mésitylène avant la sortie de filière.

Deux gammes de nanocomposites ont ainsi pu être élaborées, chargées soit de nano-charges de graphite KNG 180, soit de KNG 180 traité par plasma. La principale conséquence de l'ajout de la nano-charge, qu'elle soit traitée ou non, est la diminution de la réticulation des matrices. Les nano-charges, mélangées à l'agent réticulant ont limité la réaction de greffage des amines avec les greffons MAH du PP. Cet effet a été mis en évidence par FTIR et son impact est plus important dans le cas des charges traitées. L'explication proposée pour comprendre cette différence avec les charges initiales est la réaction entre les amines de la polyéther-diamine et les oxydes en surface des charges traitées favorisée encore par l'ajout de défauts issus du traitement plasma. Les groupements amines greffés aux charges ne pouvant plus réagir avec les MAH du CA 100, la réaction de réticulation est donc plus diminuée. En parallèle, la qualité de la dispersion des nano-charges a pu être observée pour les deux gammes de matériaux. Une bonne dispersion des charges est observée par MEB et TEM pour des concentrations massiques entre 1 %m et 5 %m, ce qui est confirmé par les résultats de diffraction des rayons X et d'ATG. On note aussi la bonne corrélation entre la qualité de la dispersion, la compatibilité charge/matrice et les résultats de spectroscopie diélectrique dynamique. Une dégradation de la dispersion est notée pour les concentrations supérieures à 5%m. De manière intéressante, une amélioration de la dispersion et de l'exfoliation des nano-charges suite au traitement par plasma est observée, ce qui confirme l'importance du traitement des charges pour l'élaboration des nanocomposites PP/GNP. Malgré cela, aucun des nanocomposites produits n'a présenté d'amélioration importante de conductivité électrique, indiquant que l'exfoliation des charges de graphite n'est pas suffisante pour assurer la percolation électrique pour les fractions massiques étudiées sans agglomération.

La diminution de la réticulation impliquée par l'ajout des nano-charges a également diminué de manière importante l'allongement à la rupture des nanocomposites qui, quel que soit l'état de la charge introduite, présentent ainsi une augmentation de l'endommagement volumique, mais une chute importante de l'allongement à la rupture. Le nanocomposite présentant les meilleures propriétés mécaniques notamment en termes de comportement vrai intrinsèque est celui chargé à 3 %m de graphite non traité. Du fait de l'effet plus important de la charge traitée sur la réticulation, les nanocomposites de cette gamme montrent, malgré la meilleure compatibilité charge/matrice observée par spectroscopie diélectrique, une chute plus importante de l'allongement à la rupture, ainsi

qu'un comportement se rapprochant d'un comportement fragile avec l'augmentation du taux de charges. Une analyse des effets des nano-charges sur les micromécanismes de déformation des matrices a été entamée et les premiers résultats montrent que l'ajout de la nano-charge impacte négativement l'orientation des chaînes macromoléculaires du PP tout en augmentant son endommagement volumique.

Perspectives:

Comme décrit dans le chapitre 2, plusieurs configurations de réticulation d'une matrice de PP greffée MAH ont été réalisées, en employant différentes structures de polyéther, comme agent réticulant. Du fait des différences de propriétés, notamment mécaniques, observées dans les différentes configurations, il serait intéressant de chercher à employer d'autres molécules, comme des diamines linéaires au squelette purement carboné ou des molécules plus complexes à l'exemple des calixarènes permettant d'apporter de nouvelles propriétés telles que la complexation d'ions de métaux lourds . Cette dernière formulation est en cours de publication dans ACS Applied Polymer Materials.

Il serait aussi nécessaire de compléter l'analyse des micromécanismes de déformation des matrices réticulées via des analyses de la déformation par diffraction de rayon X *in situ* afin d'étudier plus en détail la formation de la structure fibrillaire lors du durcissement structural. D'autres pistes d'amélioration des facteurs d'orientation Raman caractérisant l'orientation des différentes phases des matrices sont aussi envisagées et feront prochainement l'objet d'une publication.

Le traitement des charges par plasma est encore ici simplement effleuré, d'autres configurations, par variation des conditions expérimentales (atmosphère de décharge, type de milieu liquide, formes et types de décharge) sont possibles et en cours. Il est nécessaire de pousser ce nouveau traitement pour atteindre des épaisseurs de charges de plus en plus fines, jusqu'à atteindre si possible des mono-feuillets de graphène à la fonctionnalisation contrôlée. Le procédé fait pour le moment l'objet d'un dépôt de brevet qui sera suivi d'une publication.

De telles charges devront être employées pour l'élaboration de nanocomposites par extrusion réactive pour permettre la percolation à des concentrations inférieures à 5 %m, soit la concentration maximale avant la formation d'agrégats dans le cas du procédé d'élaboration mise au point dans ce travail. La possibilité de greffer les molécules pluri-aminées directement en surface des charges de carbone oxydés, qui a été démontré comme possible, reste l'une des plus prometteuses pour améliorer la dispersion des nano-charges et obtenir une réticulation optimale, en les utilisant comme des agents réticulants.

Des changements du procédé d'extrusion réactive sont encore envisageables afin d'améliorer l'élaboration des nanocomposites, notamment par un ajout décalé de l'agent réticulant et des nano-charges, pour permettre à la fois la réticulation optimale de la matrice et la bonne dispersion de la nano-charge.

L'analyse de l'impact des nano-charges sur les micromécanismes de déformation des nanocomposites a été ici seulement abordée et demande à être approfondie. Les analyses se sont pour le moment limitées à l'évolution des mécanismes d'orientation. L'évolution de l'endommagement volumique, étape indispensable pour une compréhension complète, reste à être déterminée. Cette analyse est réalisable par Raman *in situ*, comme pour les matrices réticulées, mais en adaptant la longueur d'onde.

De la même manière, l'analyse *post mortem* et *in situ* n'a pas permis de mettre en évidence la décohésion matrice/nano-charge. Ce phénomène responsable de l'augmentation importante de l'endommagement volumique pourra être étudiée par des observations au MEB *in situ* comme cela a

déjà été réalisé par Ponçot (2009) dans le cas de PP et de charges minérales ($CaCO_3$ et µ-talc). La spectroscopie diélectrique ouvre aussi d'excellentes possibilités pour caractériser cette décohésion. En effet, la spectroscopie diélectrique a présenté au cours de cette étude plusieurs résultats intéressants dans l'analyse des différents nanocomposites, en mettant en évidence la compatibilité et la qualité de l'interphase matrice/charge, et en présentant des corrélations intéressantes avec la qualité de la dispersion de cette dernière. Il est envisageable d'adapter la spectroscopie diélectrique dynamique de manière *in situ* à la déformation mécanique, comme cela a été déjà fait avec la spectroscopie Raman, pour mettre en évidence les mécanismes de décohésion charge/matrice.

Annexe A:

Cliché SAXS/WAXS des différents matériaux:

A.1.1 cliché SAXS des matériaux CA100 + THF 100, G3015 + THF 100 et CA 100 + T3000

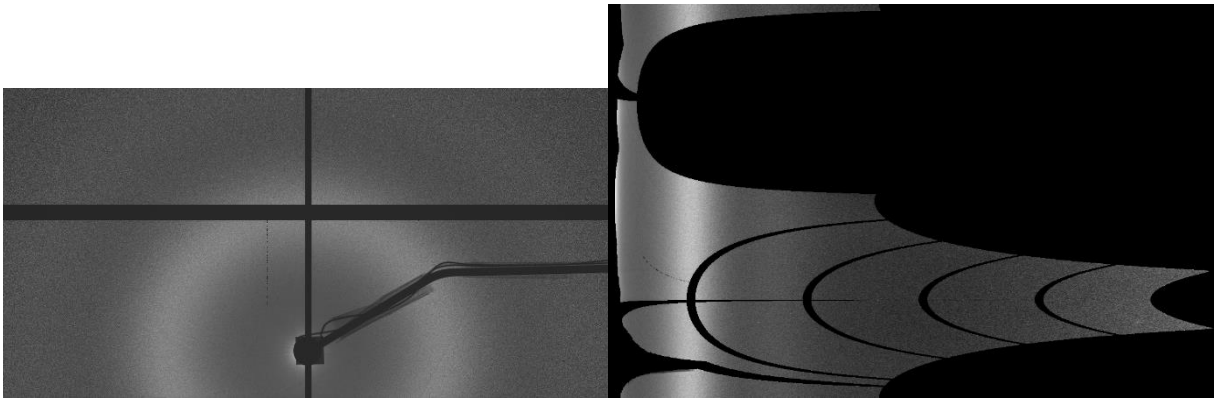


Figure A.1 : Cliché SAXS et « cake » du matériau CA 100 pur

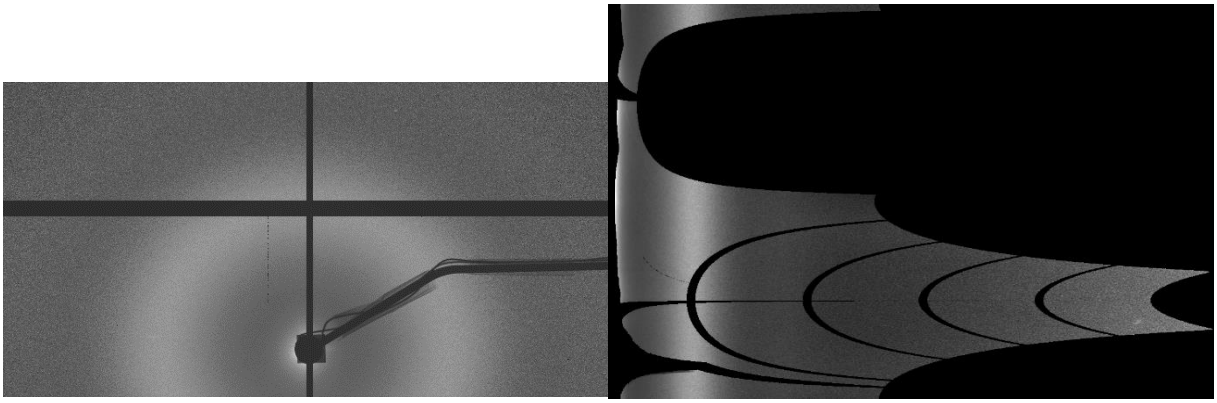


Figure A.2 : Cliché SAXS et « cake » du matériau CA 100 THF 100 1:3

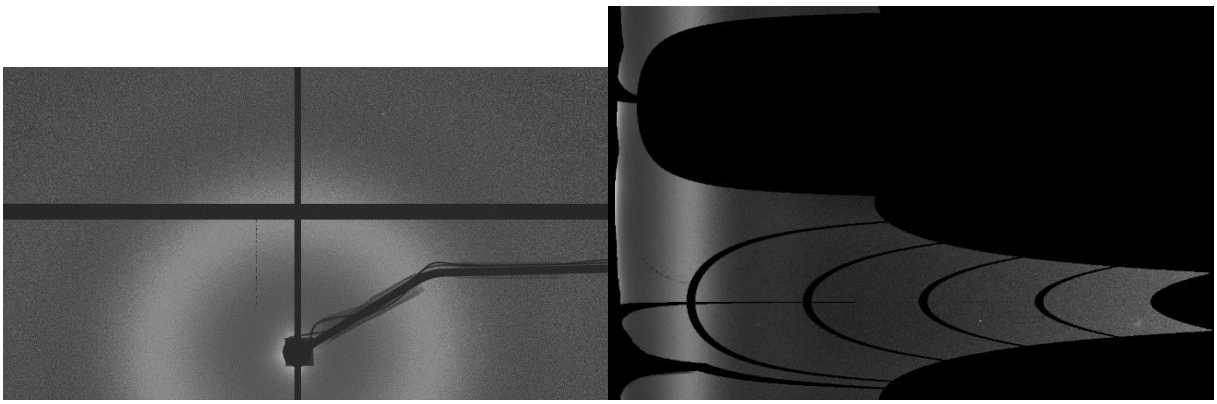


Figure A.3 : Cliché SAXS et « cake » du matériau CA 100 THF 100 1:2

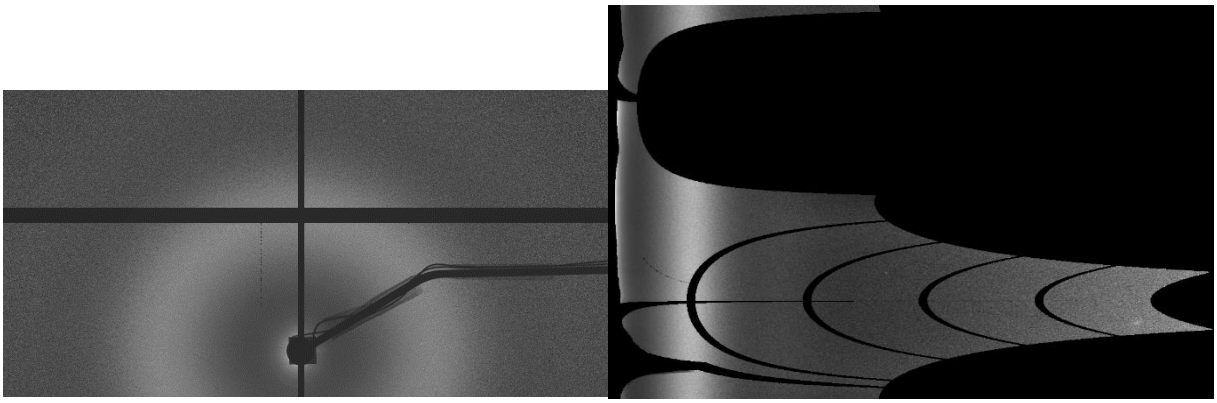


Figure A.4 : Cliché SAXS et « cake » du matériau CA 100 THF 100 2:3

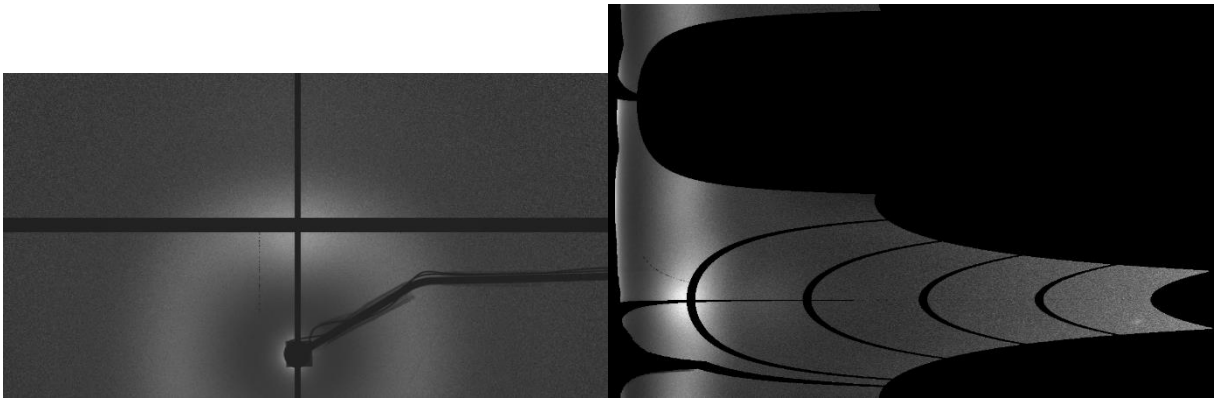


Figure A.5 : Cliché SAXS et « cake » du matériau CA 100 THF 100 1:1

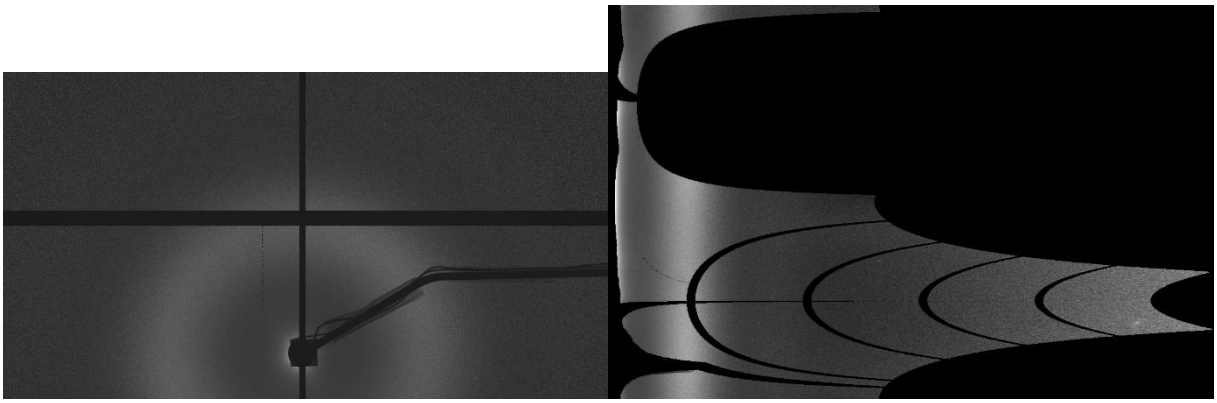


Figure A.6 : Cliché SAXS et « cake » du matériau CA 100 THF 100 3:2

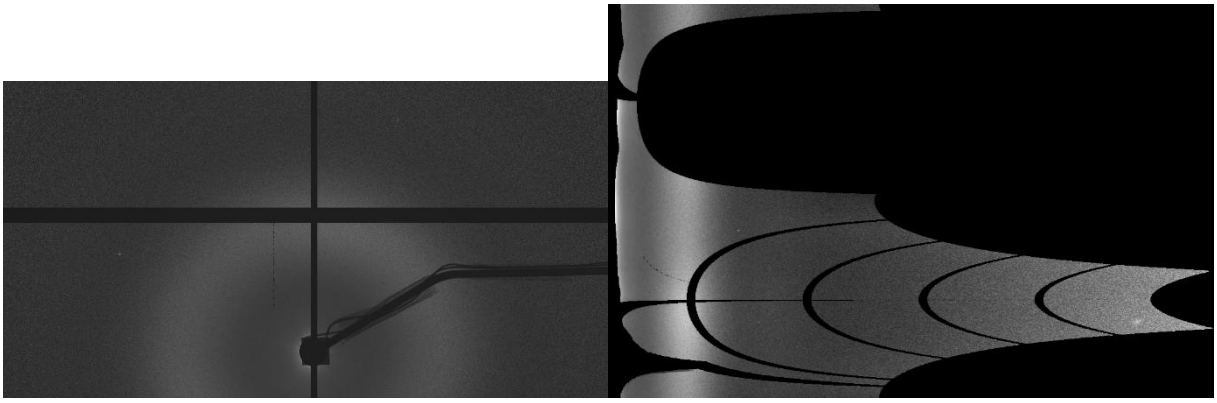


Figure A.7 : Cliché SAXS et « cake » du matériau CA 100 THF 100 2:1

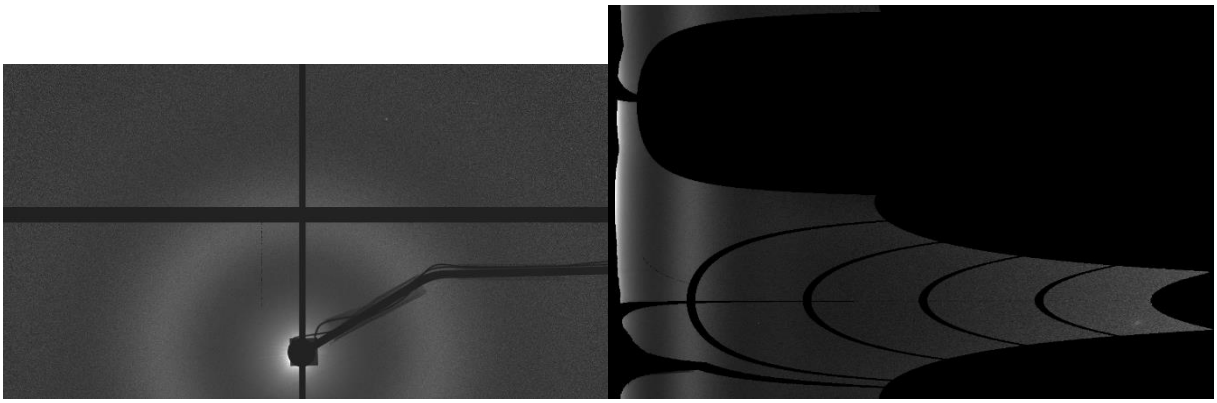


Figure A.8 : Cliché SAXS et « cake » du matériau G3015 THF 100 1:3

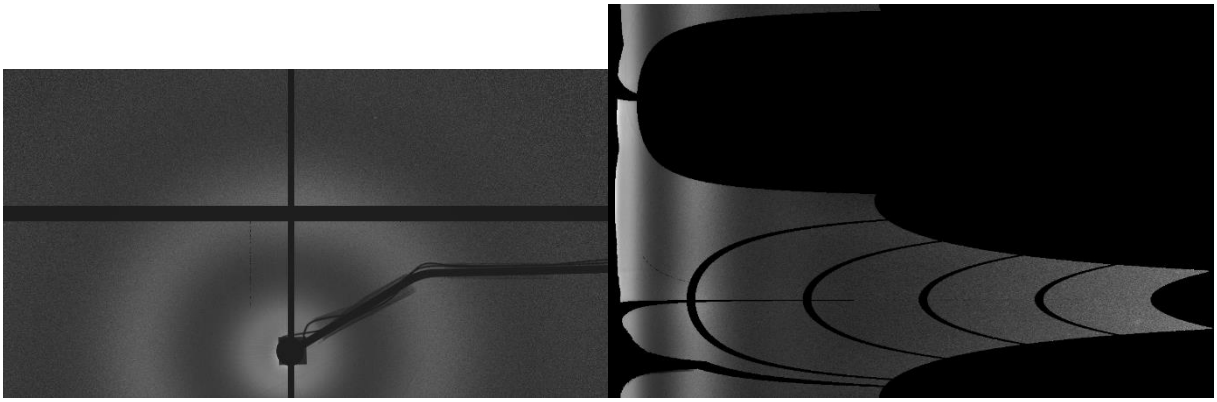


Figure A.9 : Cliché SAXS et « cake » du matériau G3015 THF 100 1:2

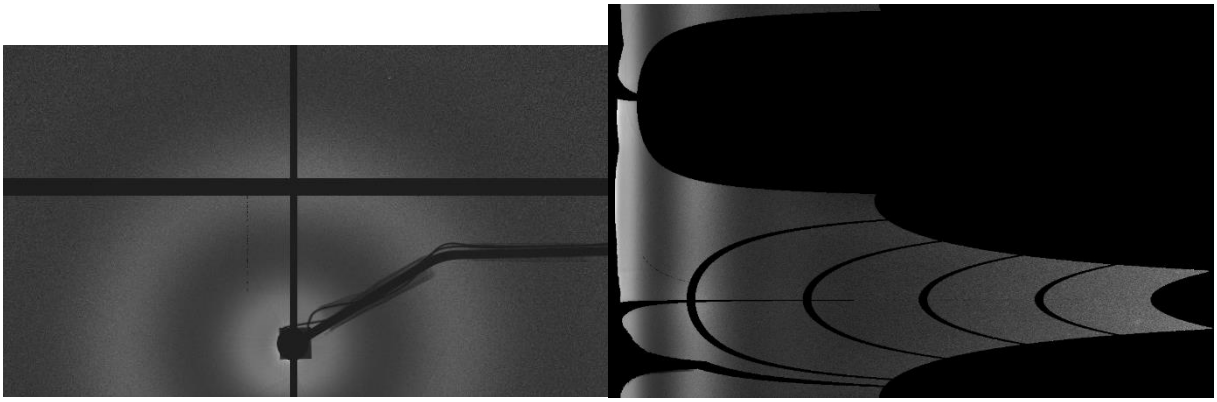


Figure A.10 : Cliché SAXS et « cake » du matériau G3015 THF 100 2:3

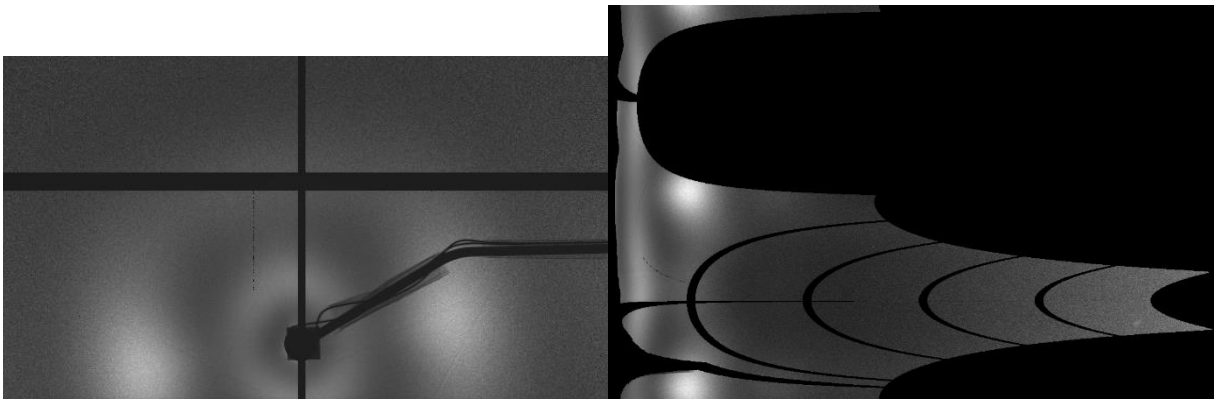


Figure A.11 : Cliché SAXS et « cake » du matériau G3015 THF 100 1:1

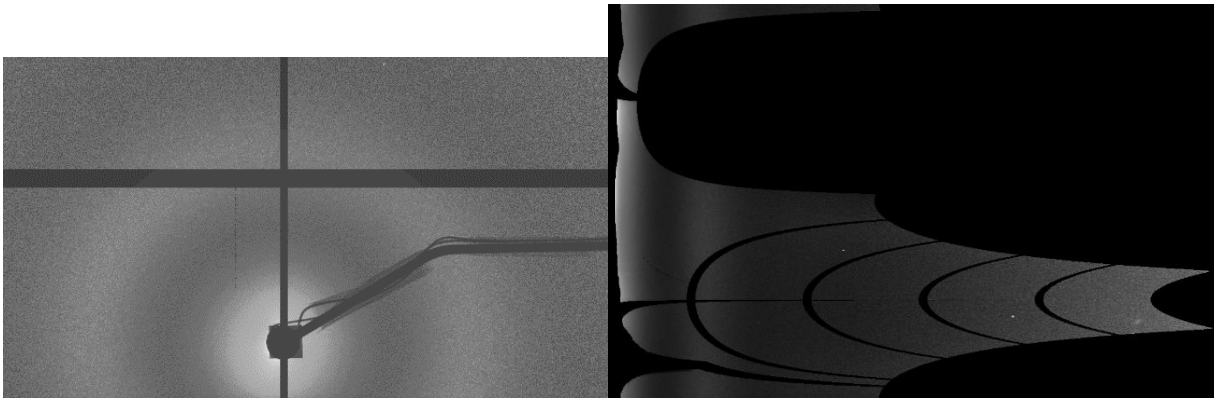


Figure A.12 : Cliché SAXS et « cake » du matériau G3015 THF 100 2:1

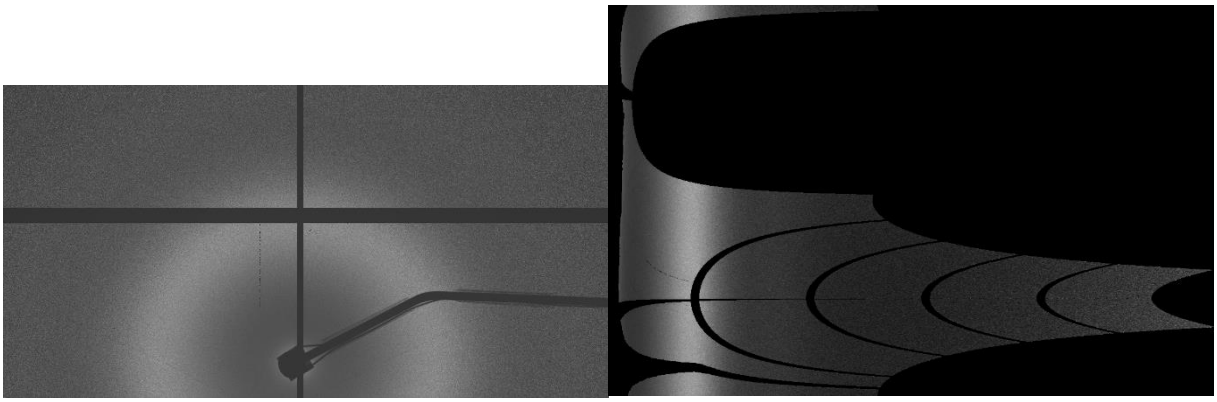


Figure A.13 : Cliché SAXS et « cake » du matériau CA 100 T3000 1:3

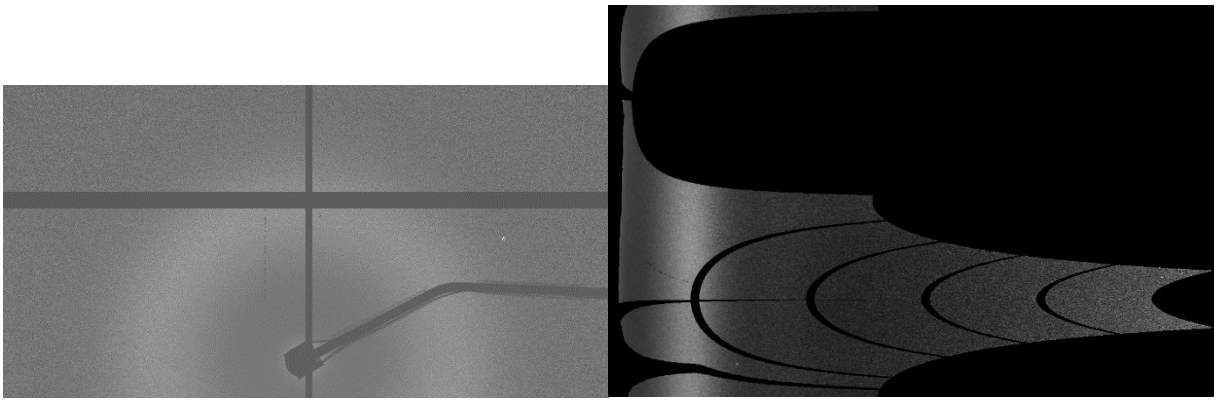


Figure A.13 : Cliché SAXS et « cake » du matériau CA 100 T3000 1:2

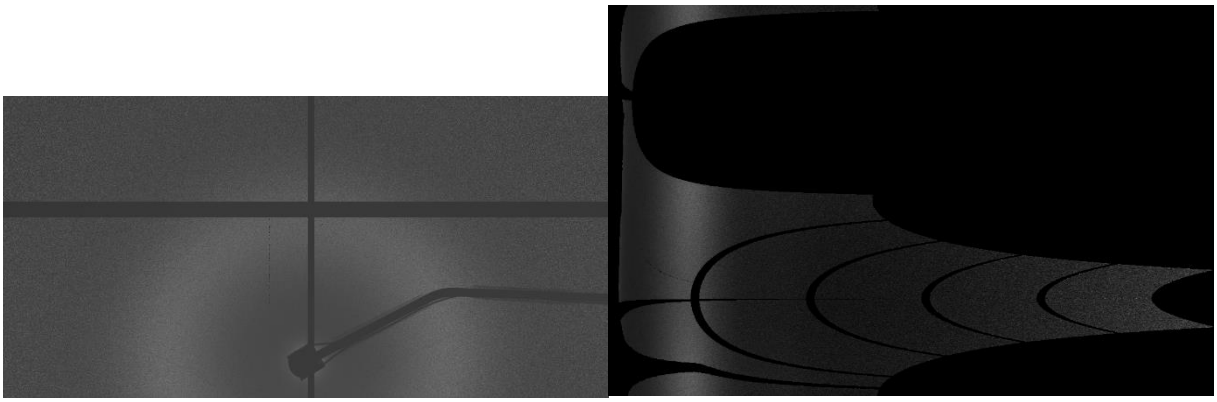


Figure A.14 : Cliché SAXS et « cake » du matériau CA 100 T3000 2:3

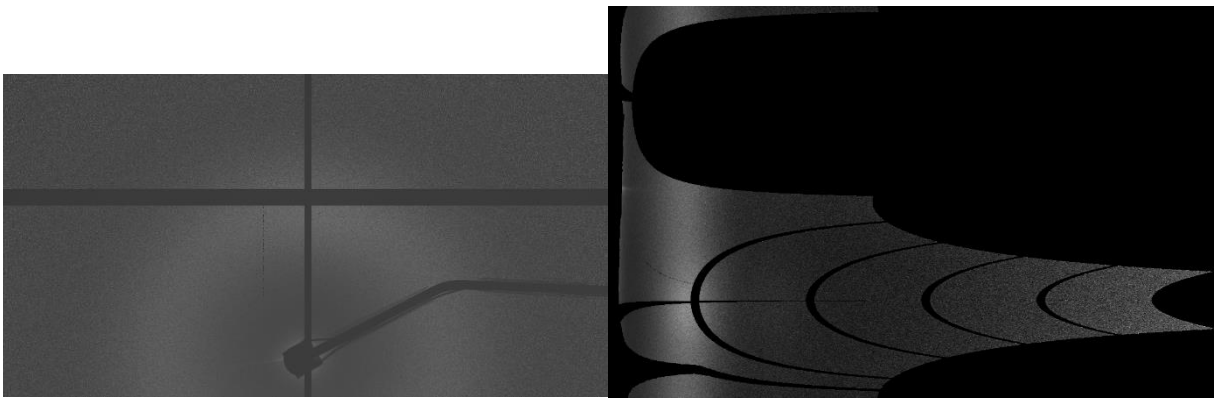


Figure A.15 : Cliché SAXS et « cake » du matériau CA 100 T3000 1:1

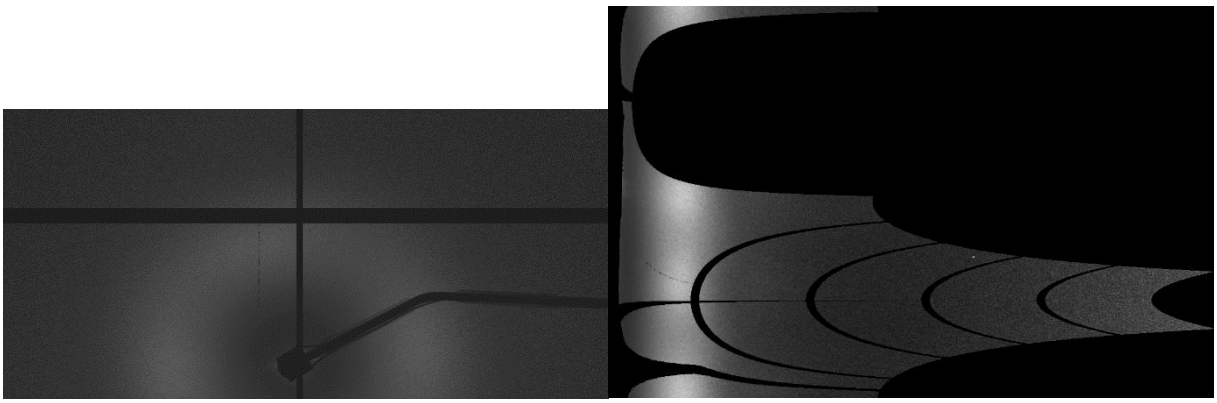


Figure A.16 : Cliché SAXS et « cake » du matériau CA 100 T3000 3:2

A.1.2 Cliché WAXS et intégration azimutale des matrices réticulés et nanocomposite:

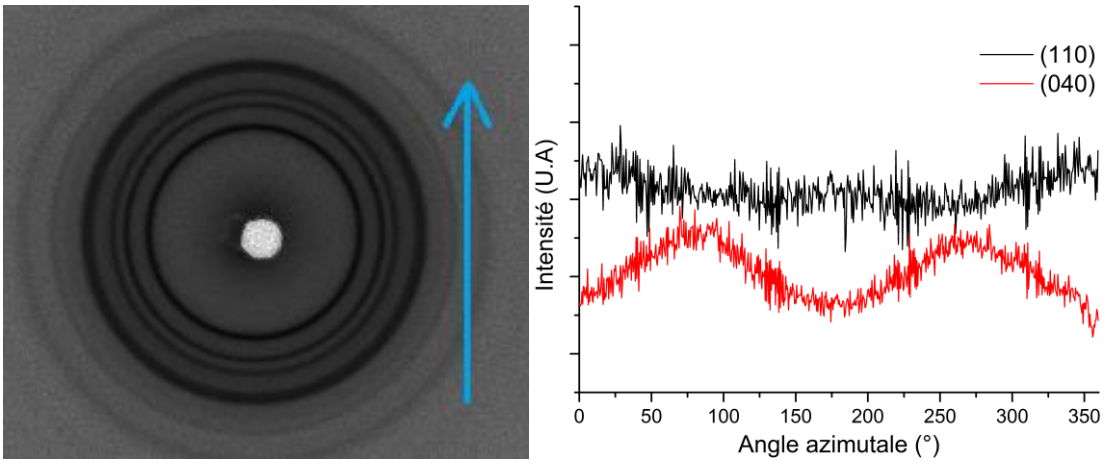


Figure A.17 : Cliché WAXS 2D du CA 100 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

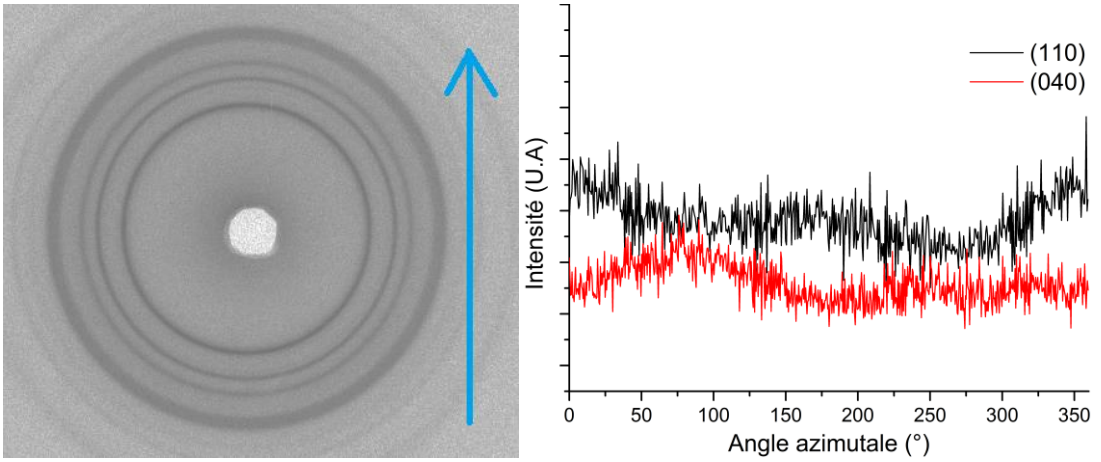


Figure A.18 : Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1:3 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

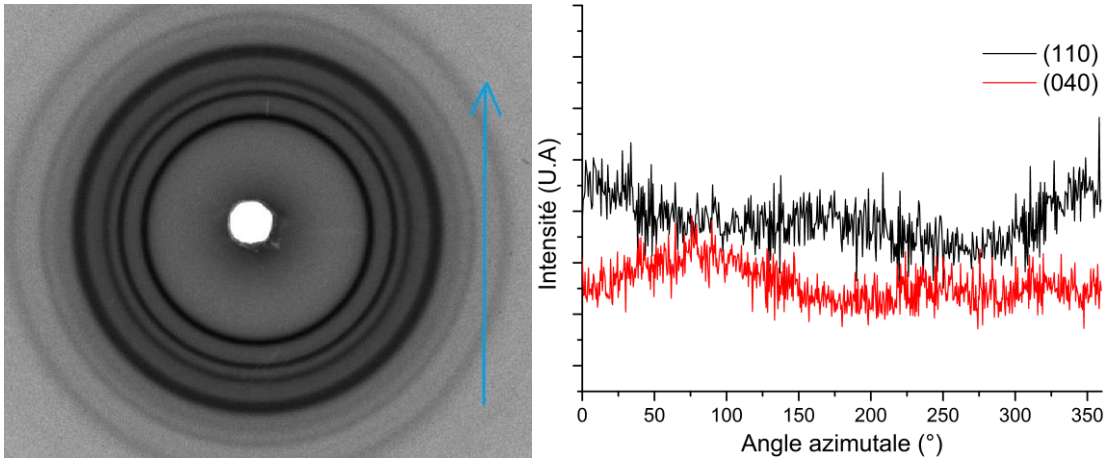


Figure A.19 : Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1:2 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

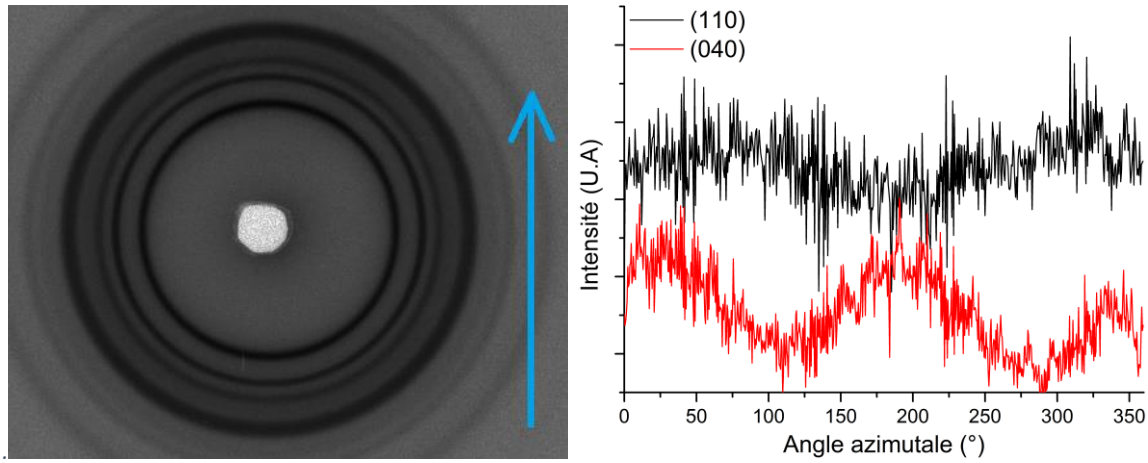


Figure A.20 : Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 2:3 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

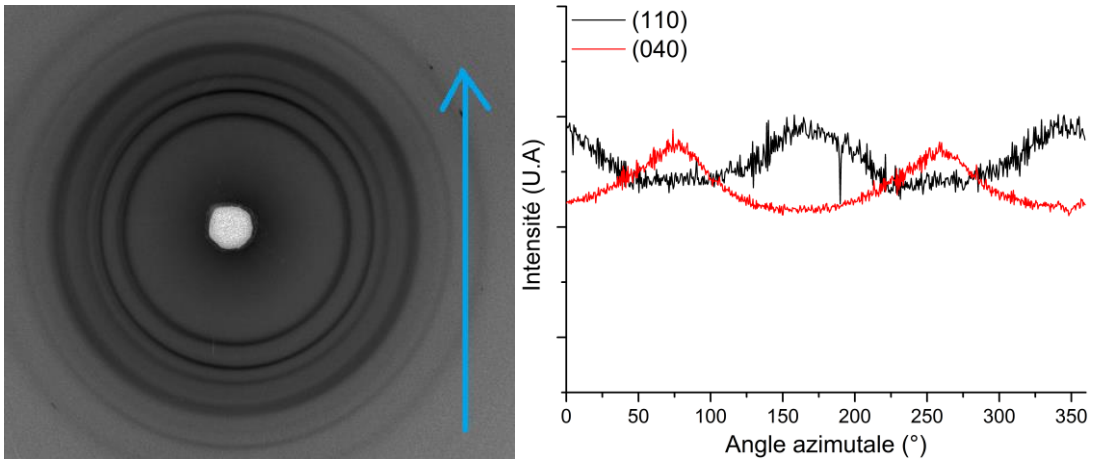


Figure A.21 : Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1:1 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

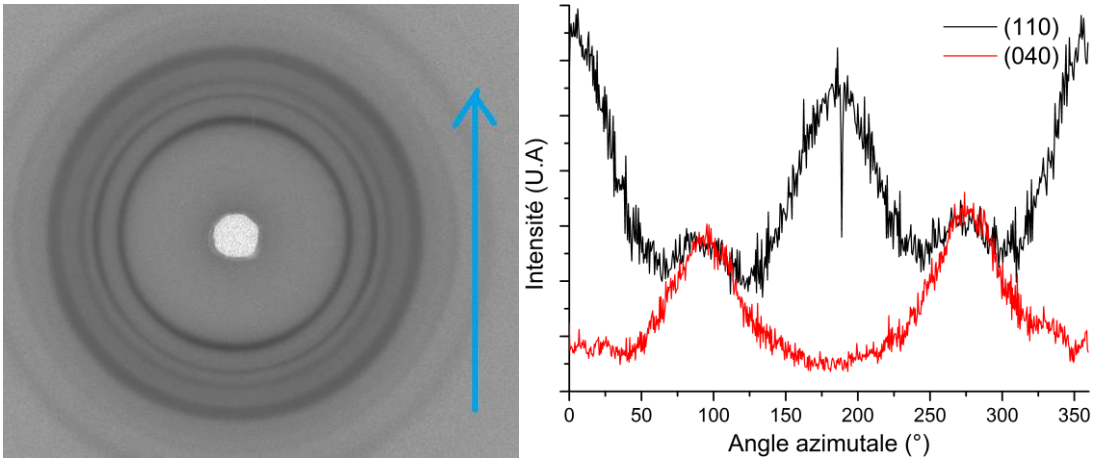


Figure A.22 : Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 3:2 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

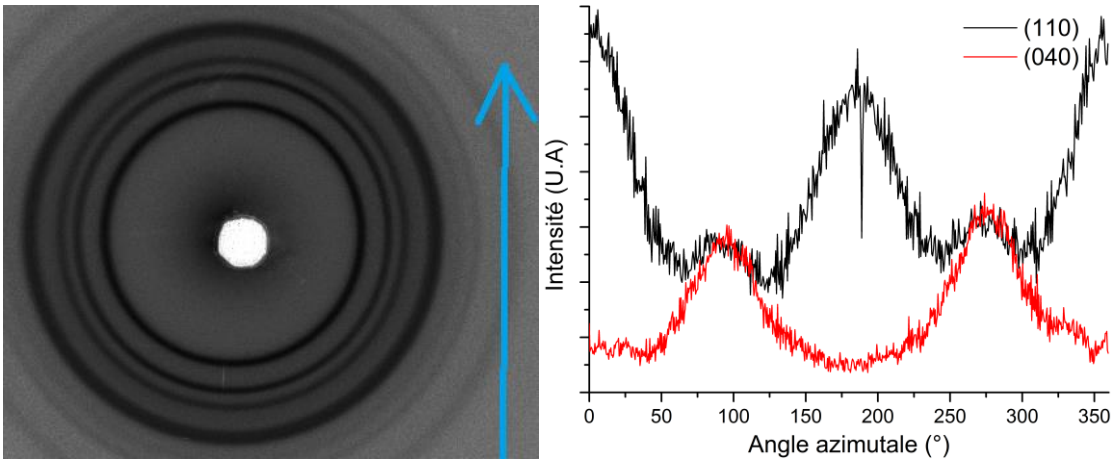


Figure A.23 : Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 2:1 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

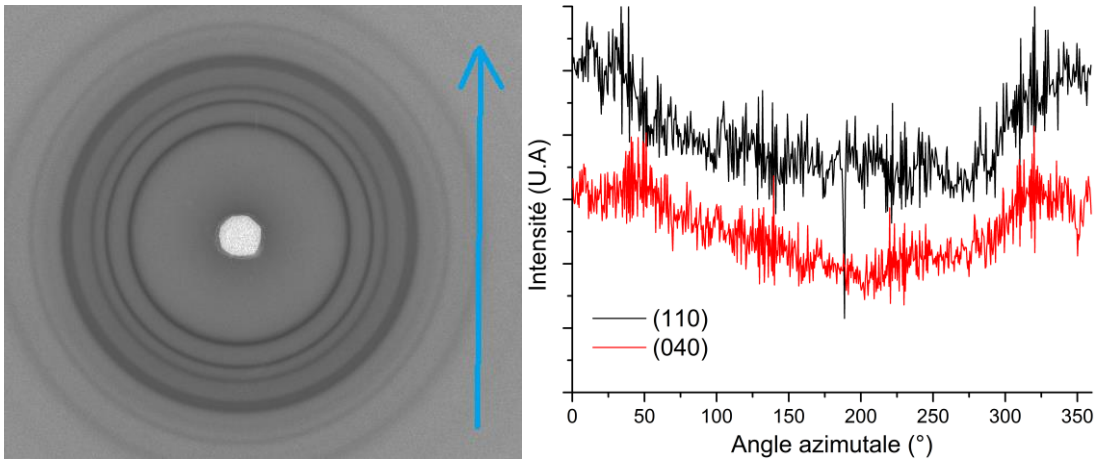


Figure A.24 : Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 2:1 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

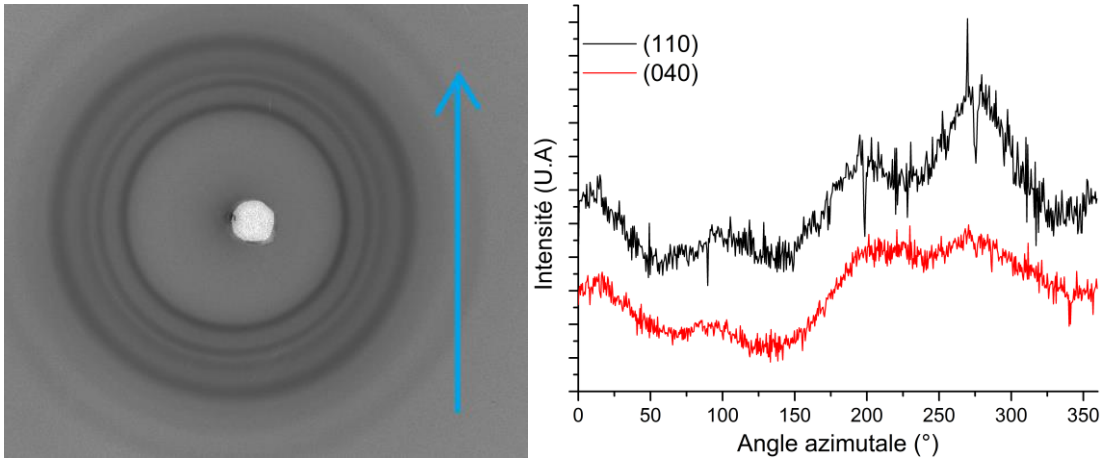


Figure A.25 : Cliché WAXS 2D du CA 100 T3000 1:3 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

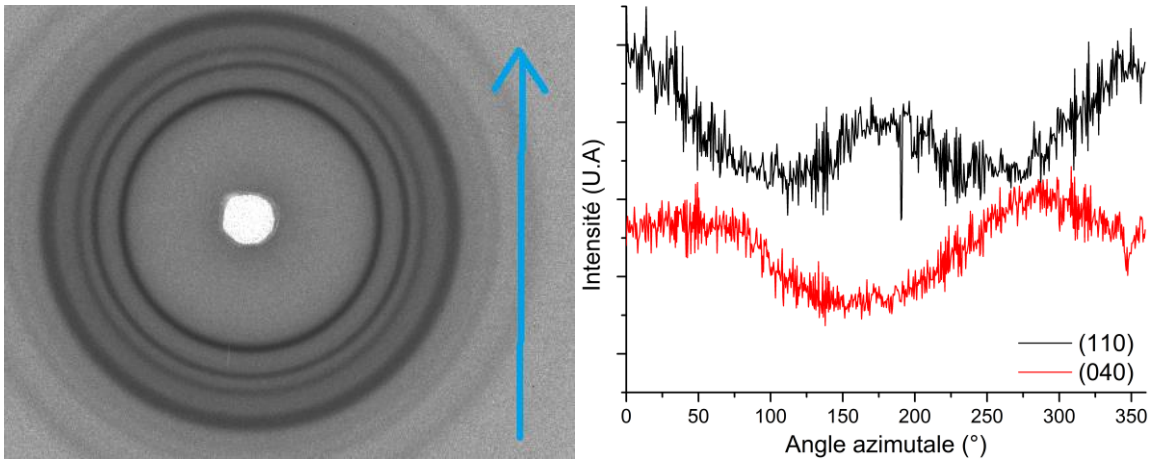


Figure A.26 : Cliché WAXS 2D du CA 100 T3000 1:2 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

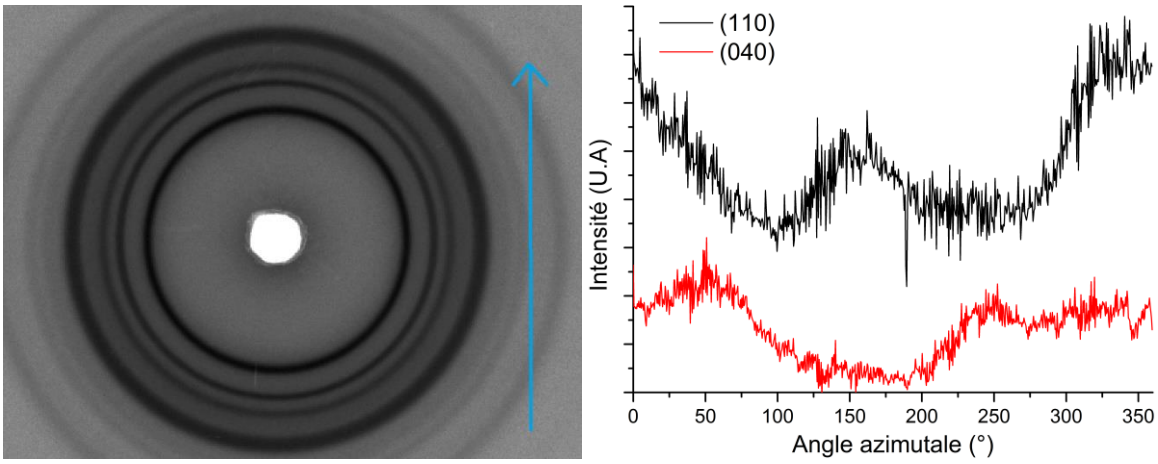


Figure A.27 : Cliché WAXS 2D du CA 100 T3000 2:3 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

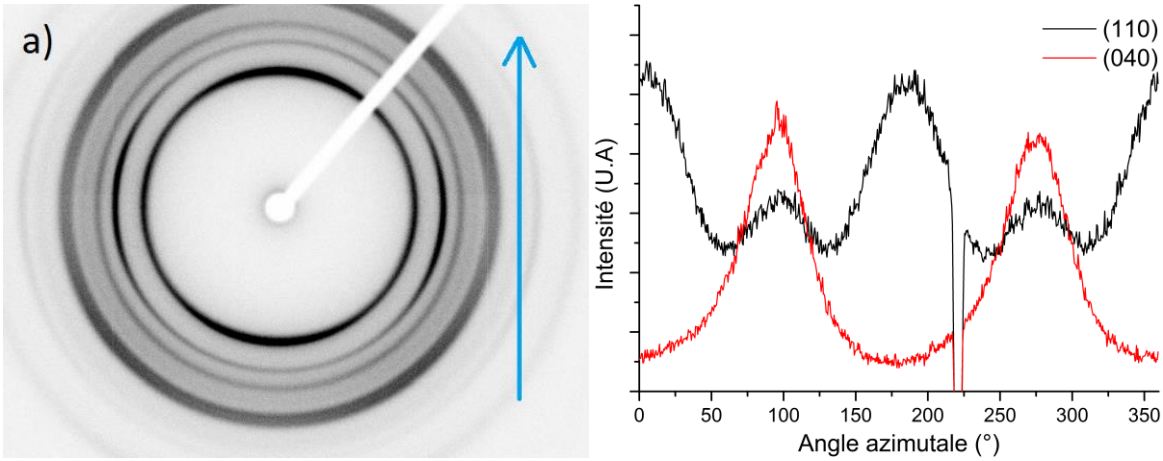


Figure A.28: Cliché WAXS 2D du CA 100 T3000 1:1 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

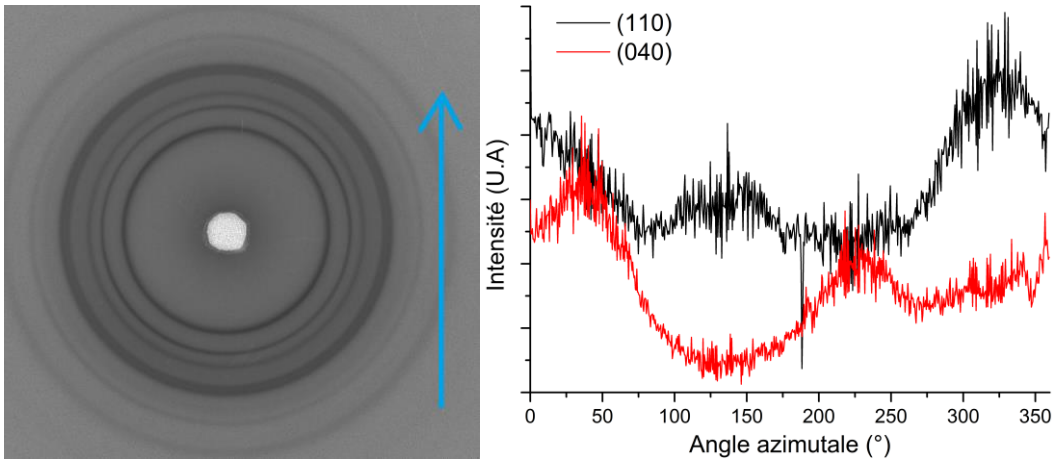


Figure A.29: Cliché WAXS 2D du CA 100 T3000 3:2 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

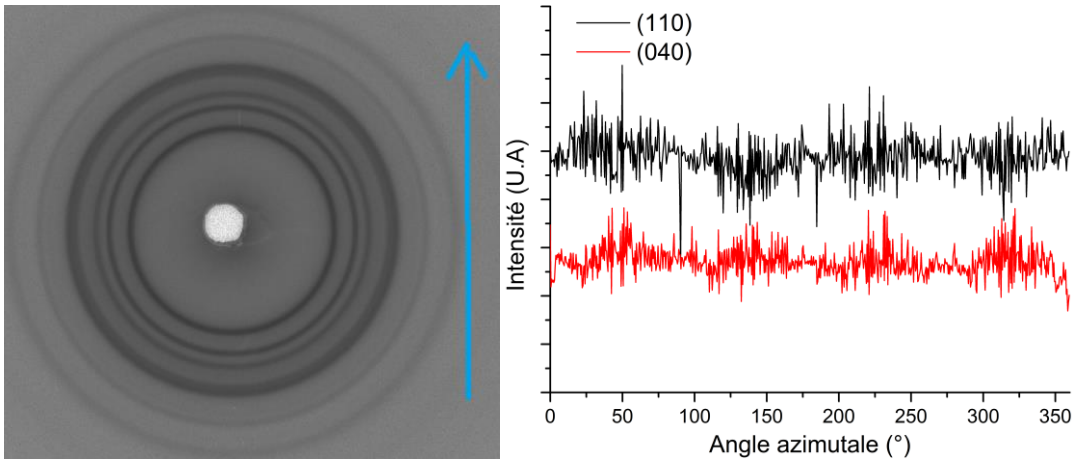


Figure A.30: Cliché WAXS 2D du G3015 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

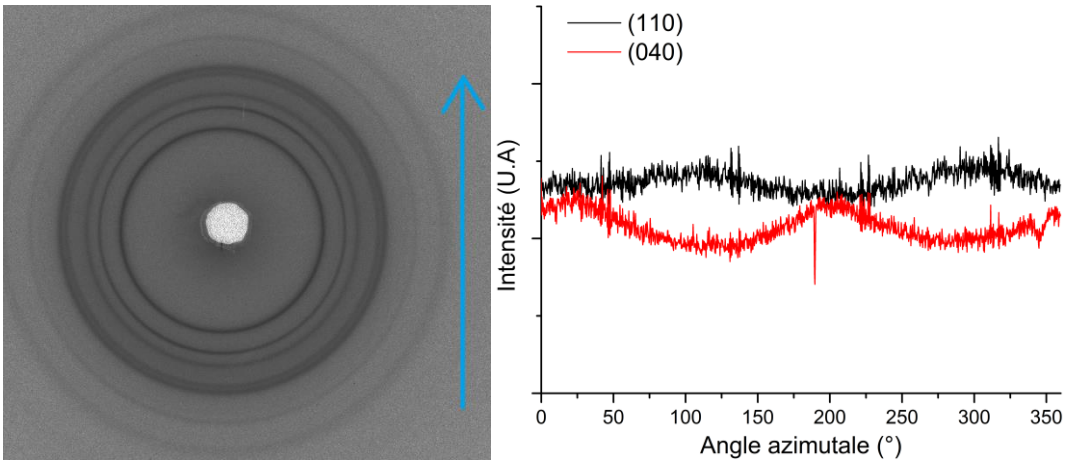


Figure A.31: Cliché WAXS 2D du G3015 THF 100 1:3 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

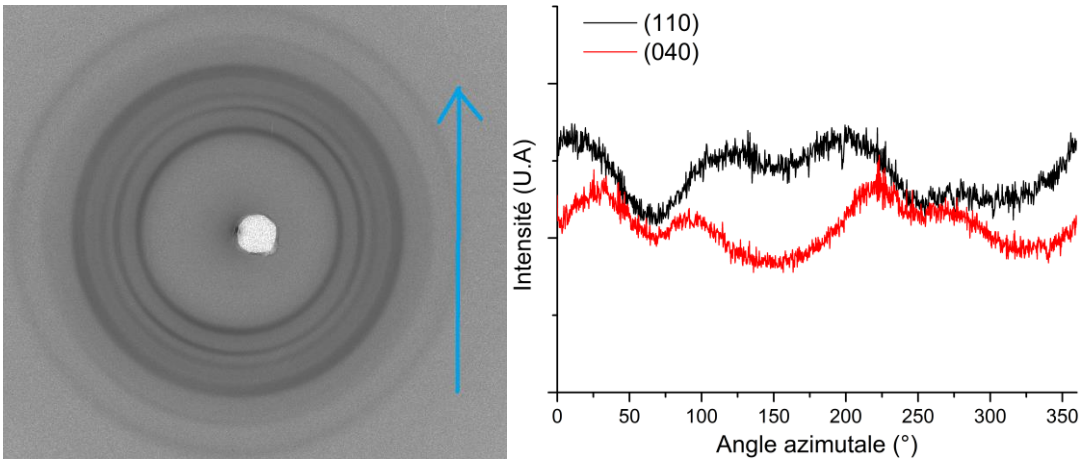


Figure A.32: Cliché WAXS 2D du G3015 THF 100 1:2 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

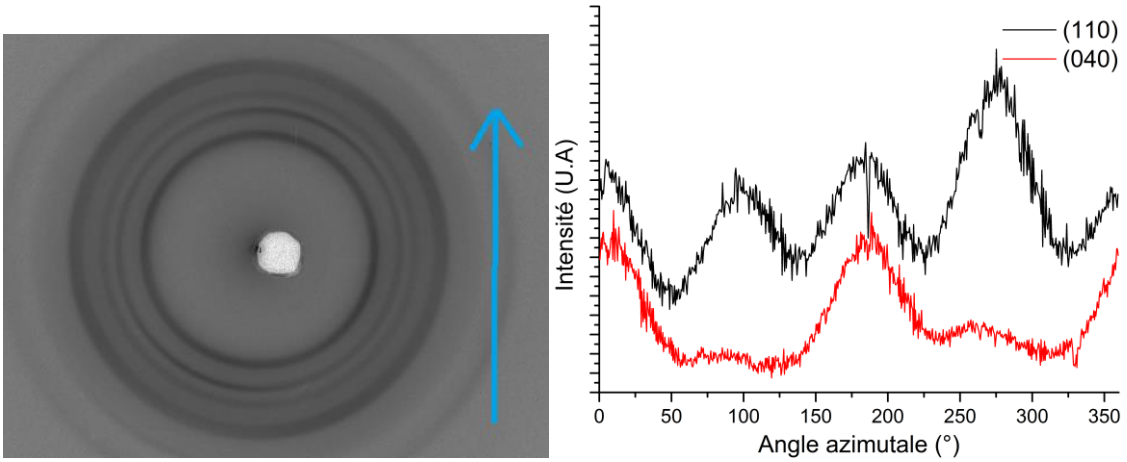


Figure A.33: Cliché WAXS 2D du G3015 THF 100 2:3 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

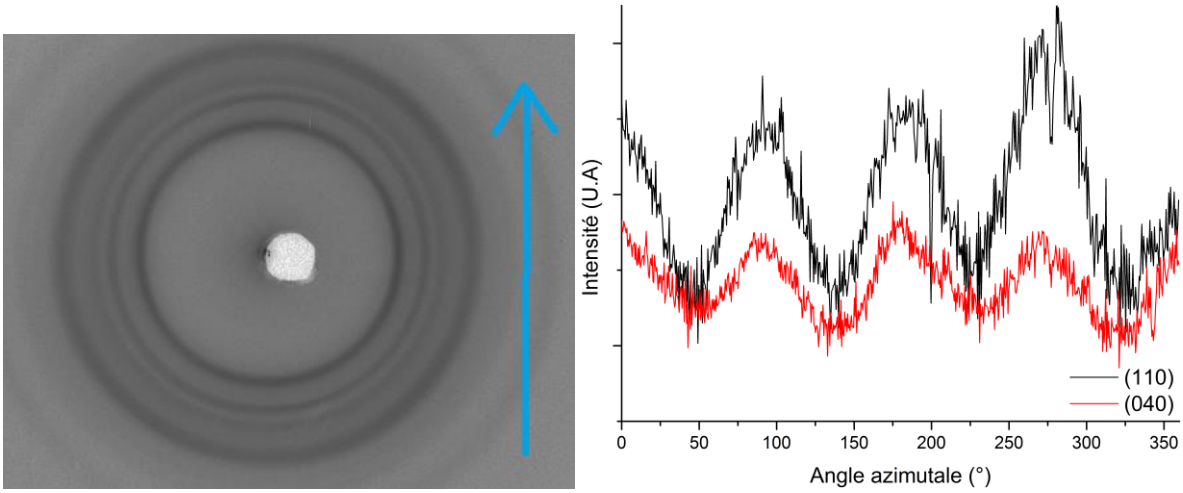


Figure A.34: Cliché WAXS 2D du G3015 THF 100 1:1 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

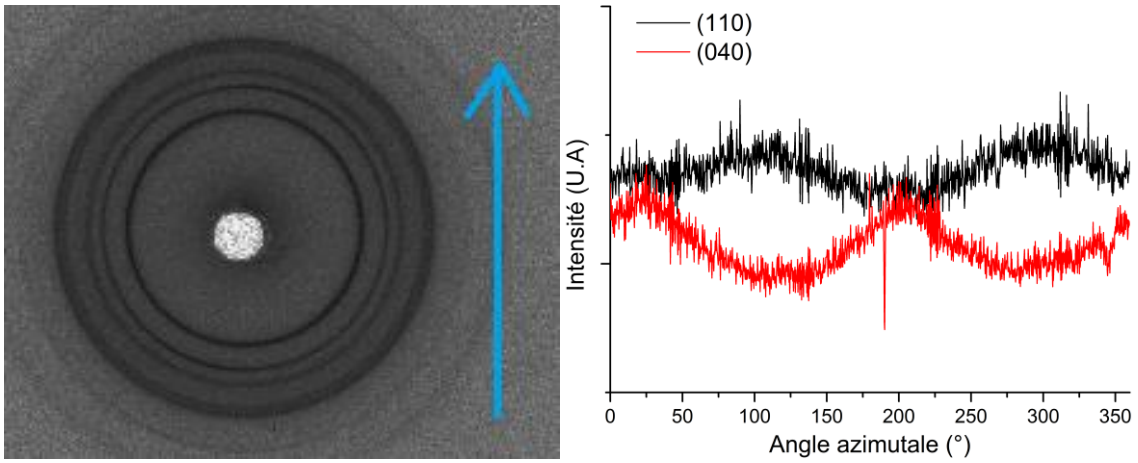


Figure A.35: Cliché WAXS 2D du G3015 THF 100 2:1 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

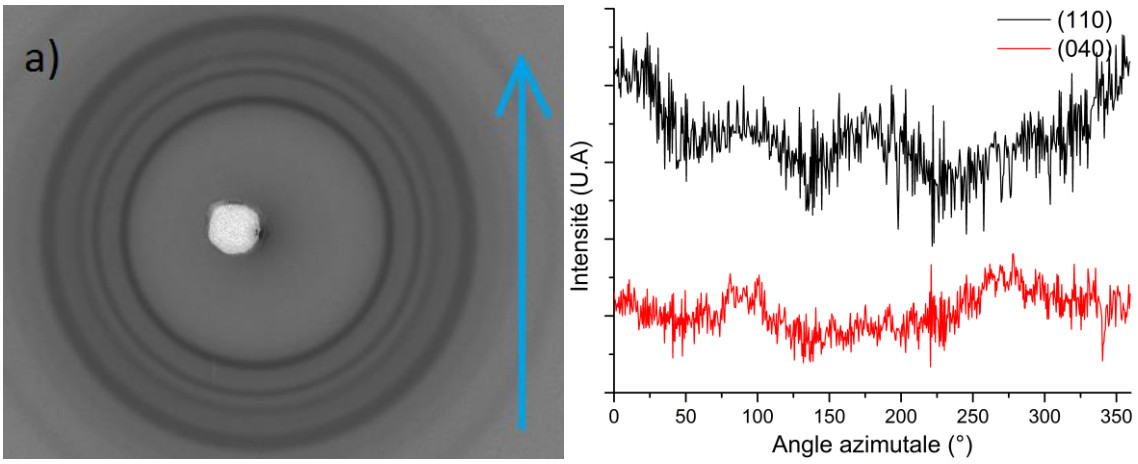


Figure A.36: Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1 :1 KNG 180 1%m et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

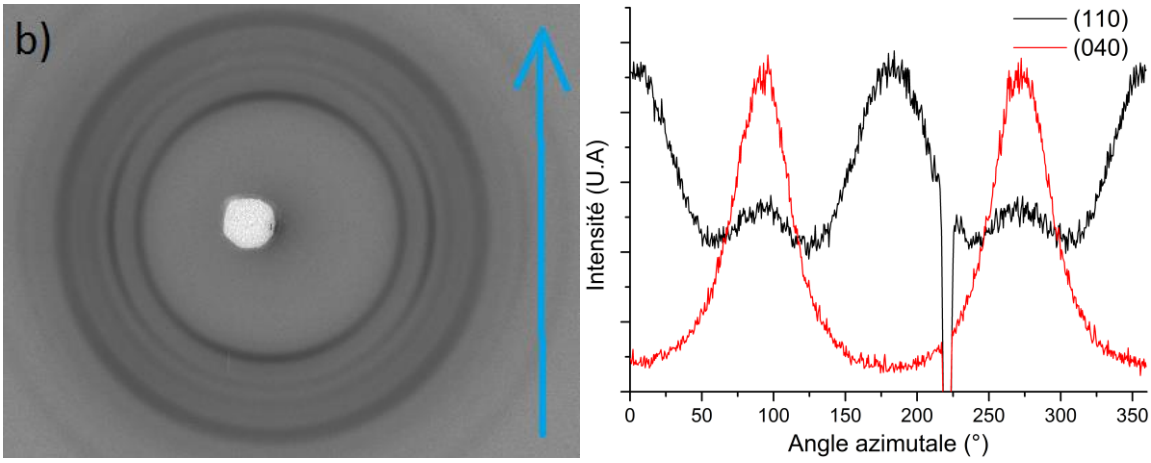


Figure A.37: Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1 :1 KNG 180 3%m et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

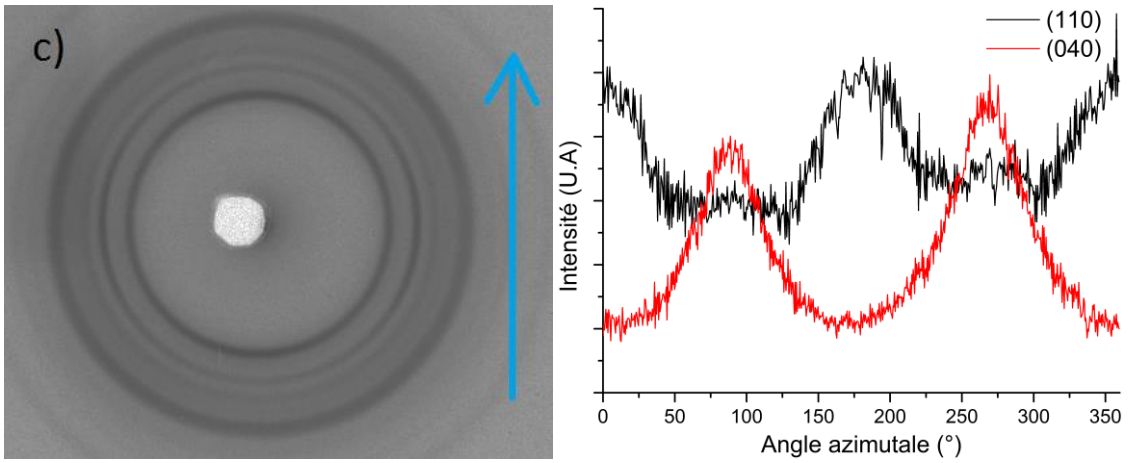


Figure A.38: Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1 :1 KNG 180 5%m et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

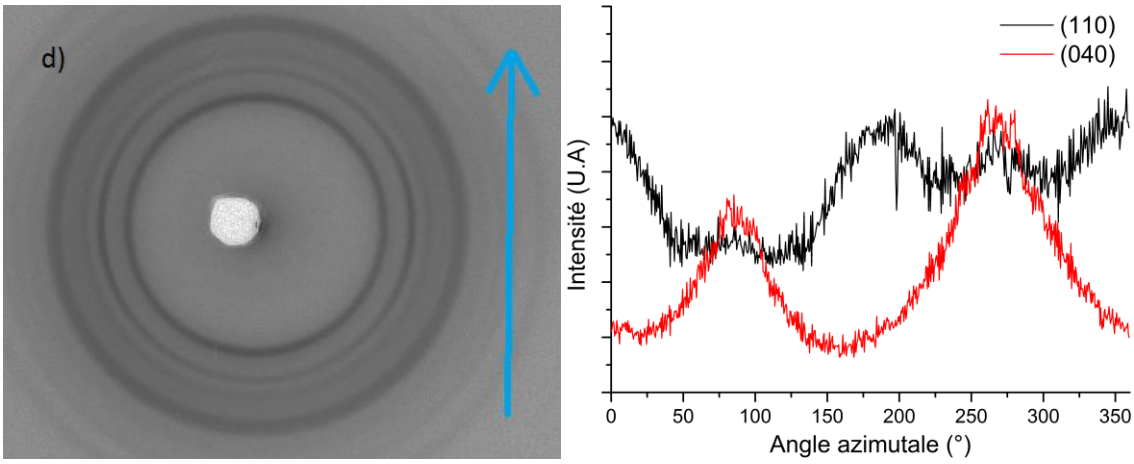


Figure A.39: Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1 :1 KNG 180 10%m et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

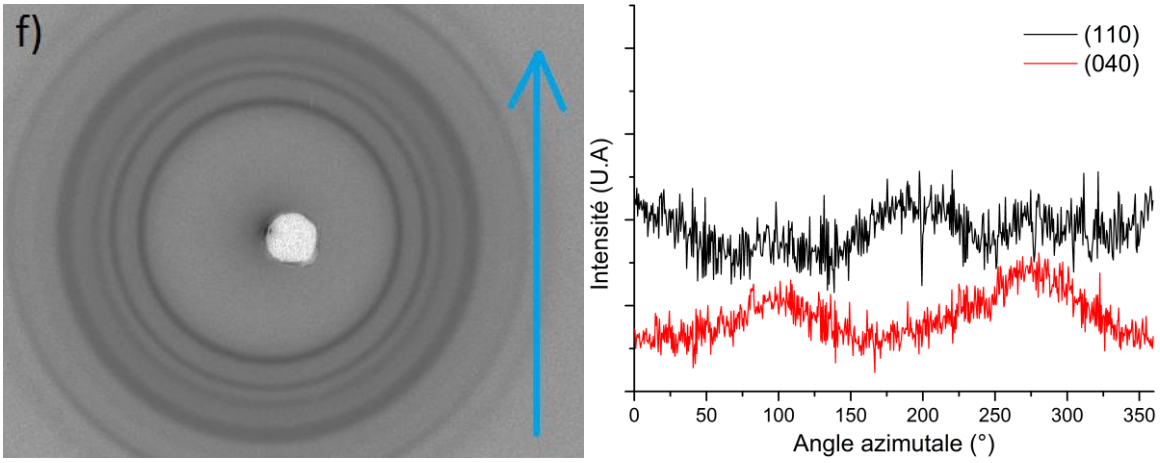


Figure A.40: Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1 :1 KNG 180 20%m et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

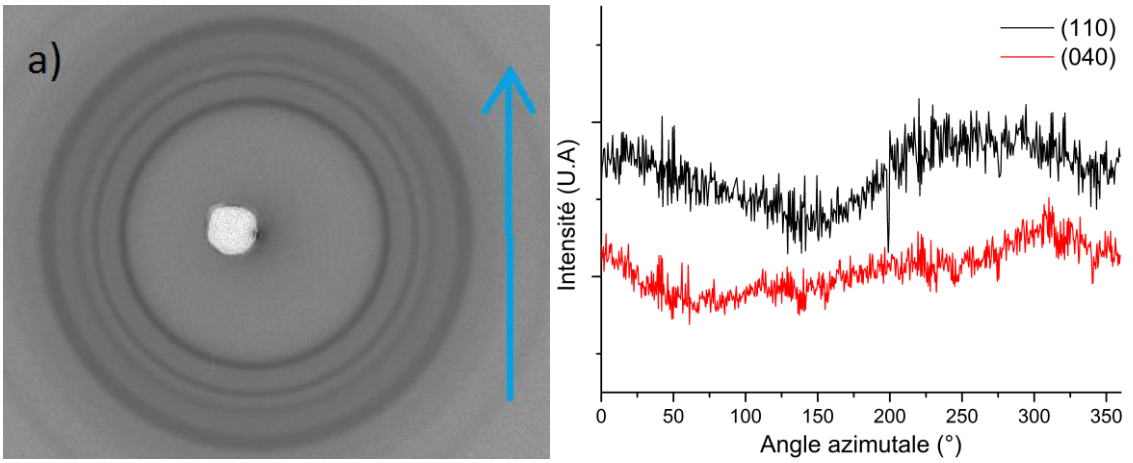


Figure A.41: Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1 :1 KNG 180 traité 1%m et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

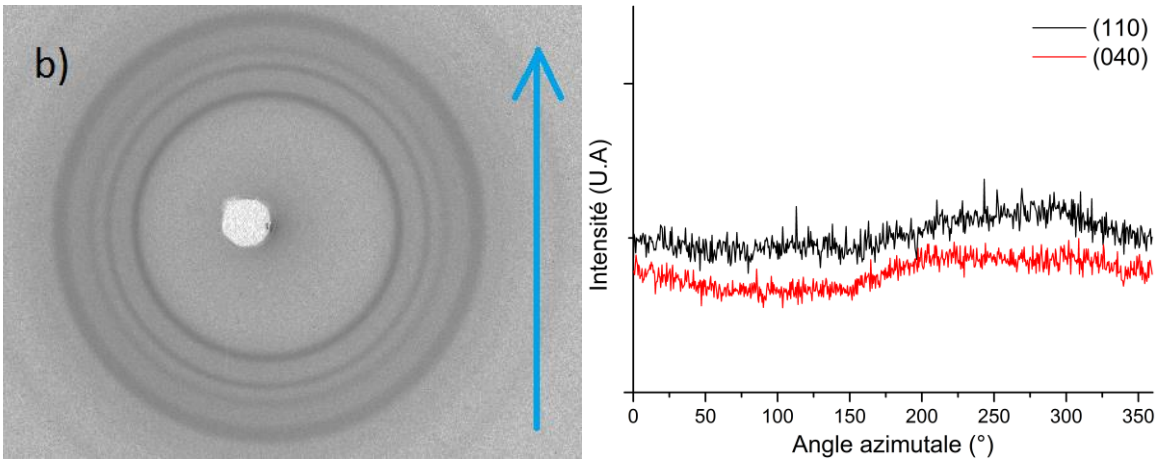


Figure A.42: Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1 :1 KNG 180 traité 3%m et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

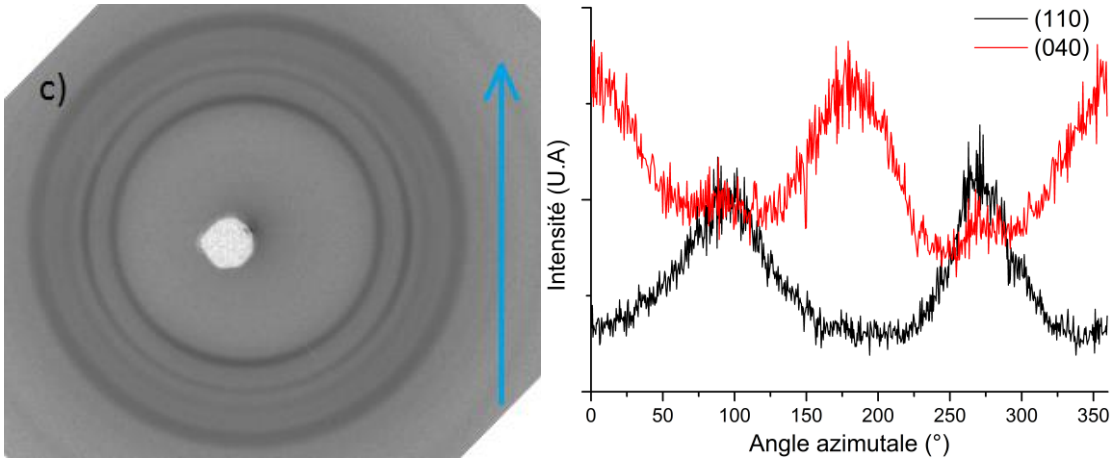


Figure A.43: Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1 :1 KNG 180 traité 5%m et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

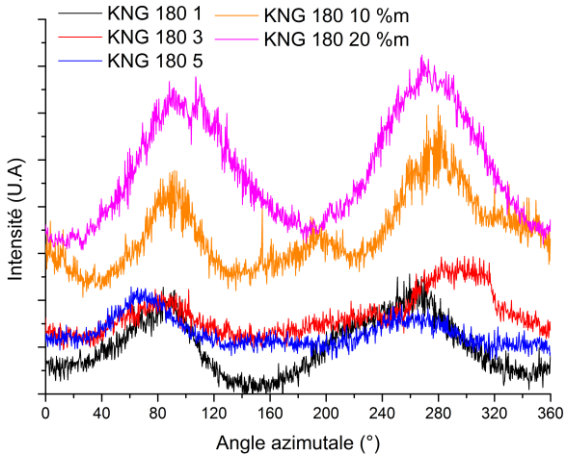


Figure A.44 : profil azimutal du plan de diffraction (002) du graphite hexagonal des nanocomposites chargés KNG 180 non traités.

A.1.3 Eprouvette déformé pour analyse Post mortem :

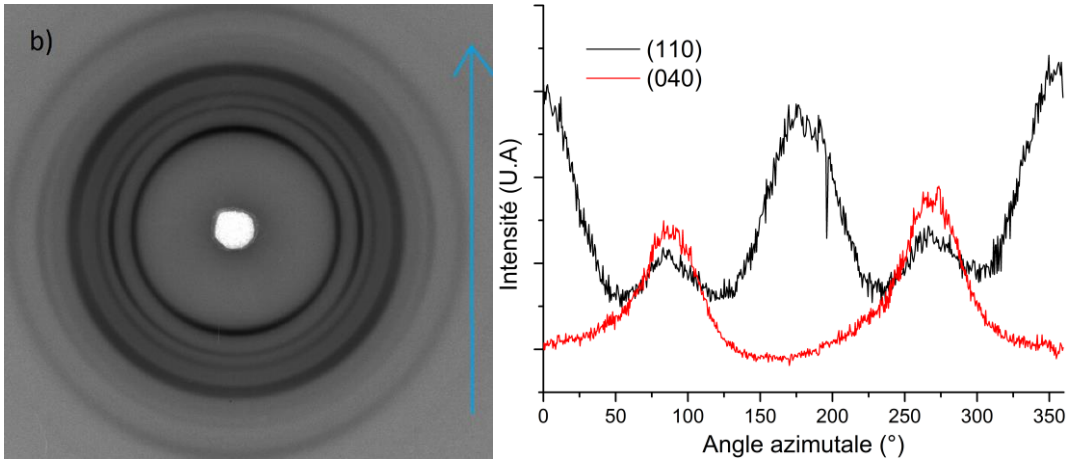


Figure A.45: Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1:1 déformé à ε_{33}=0,3 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

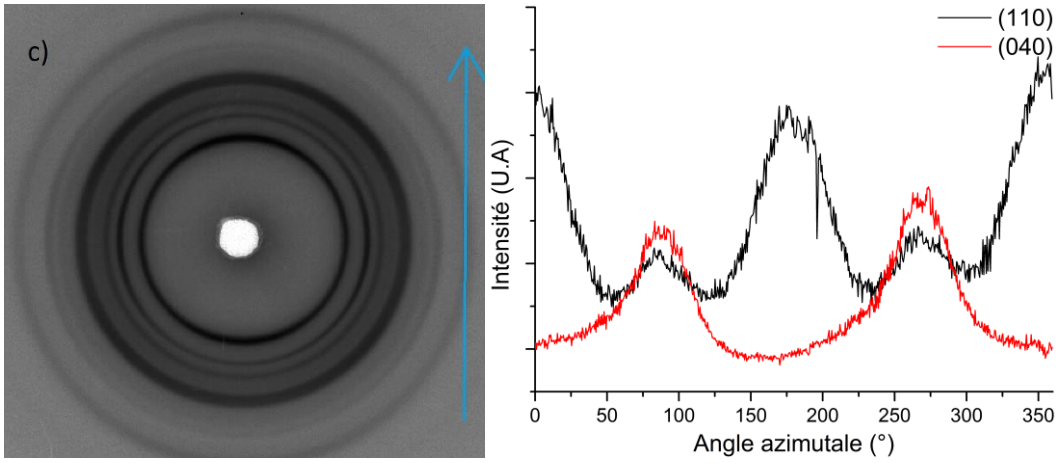


Figure A.46 : Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1:1 déformé à ε_{33}=0,6 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

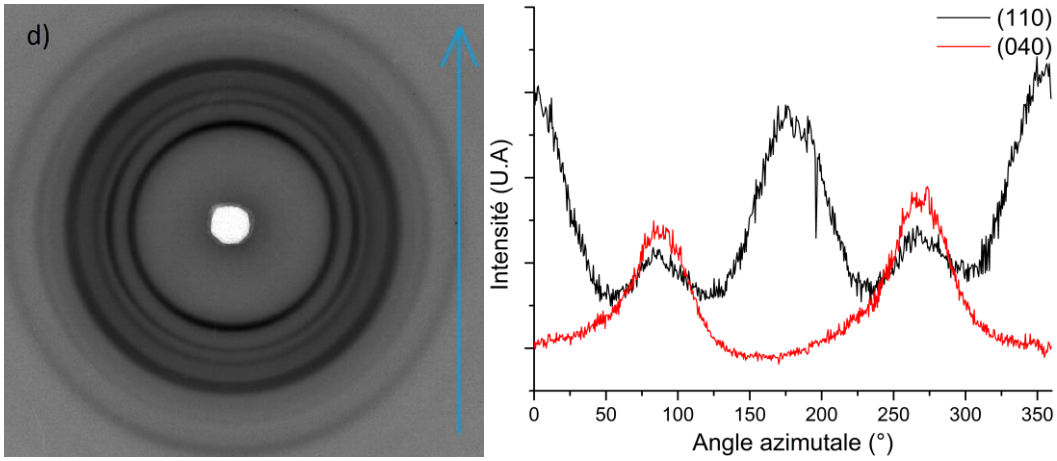


Figure A.47 : Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1:1 déformé à ε_{33}=0,9 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

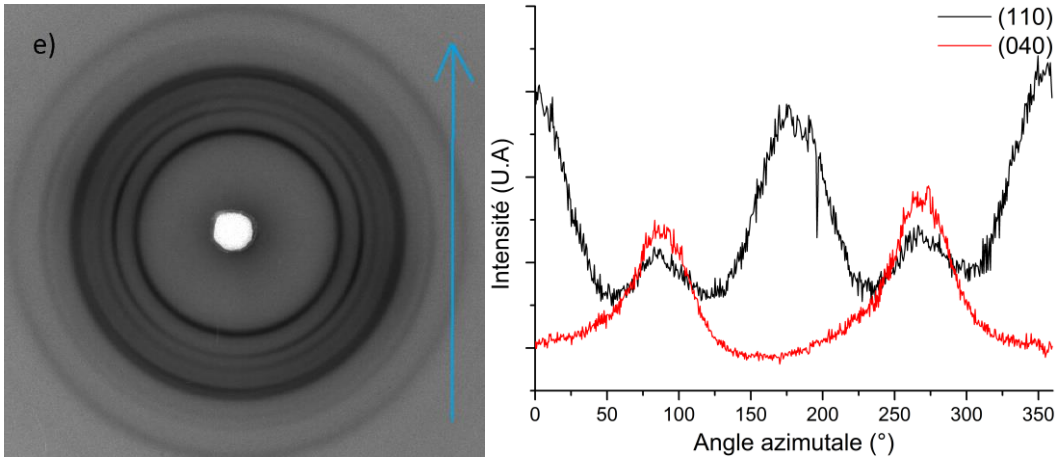


Figure A.48 : Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1:1 déformé à ε_{33}=1,2 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

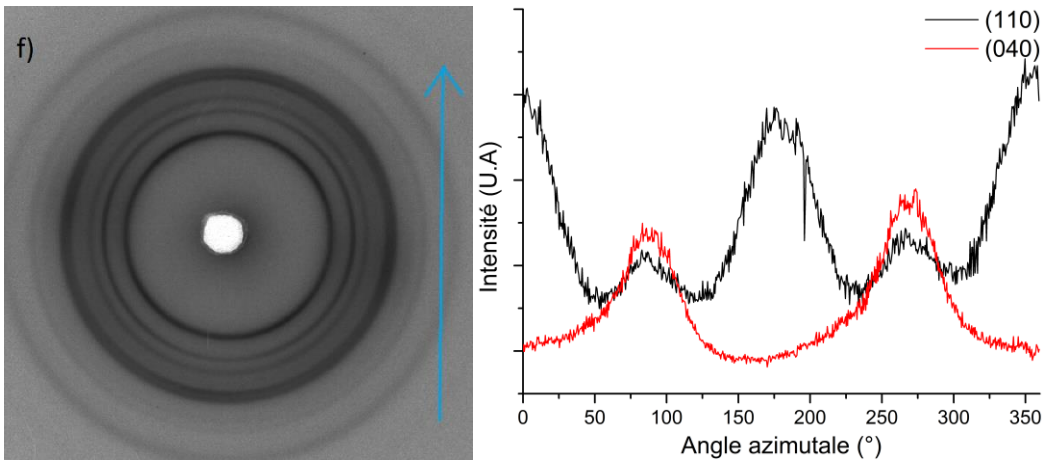


Figure A.49 : Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1:1 déformé à ε_{33}=1,5 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

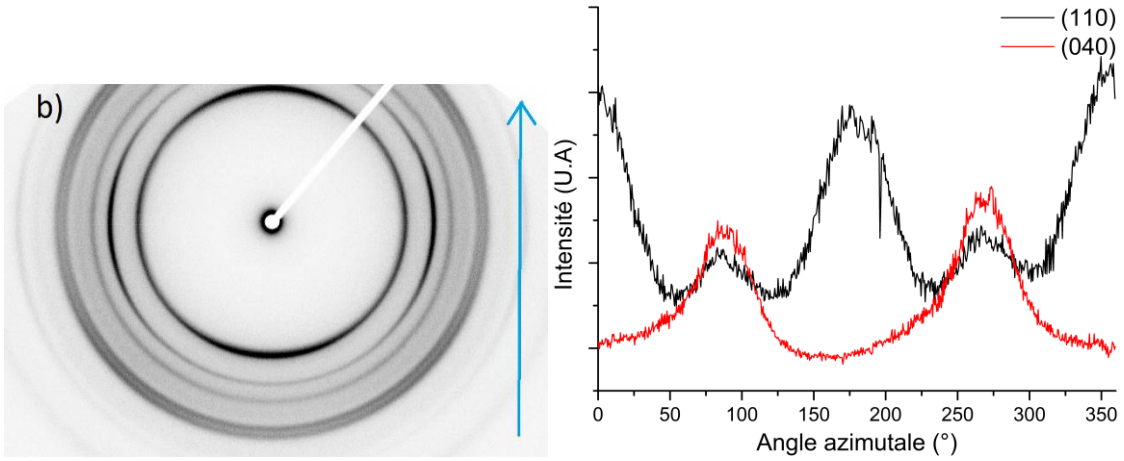


Figure A.50 : Cliché WAXS 2D du CA 100 T3000 1:1 déformé à ε_{33}=0,3 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

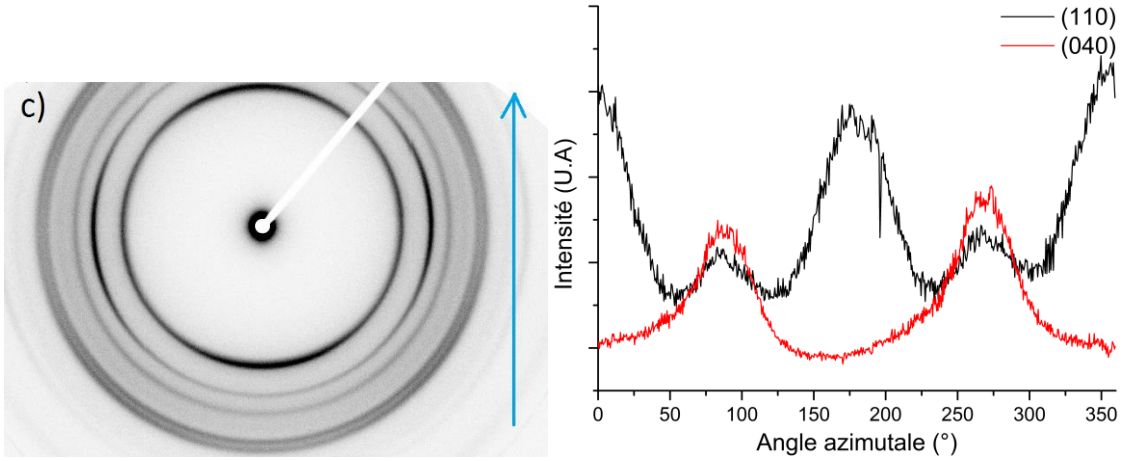


Figure A.51 : Cliché WAXS 2D du CA 100 T3000 1:1 déformé à ε_{33}=0,6 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

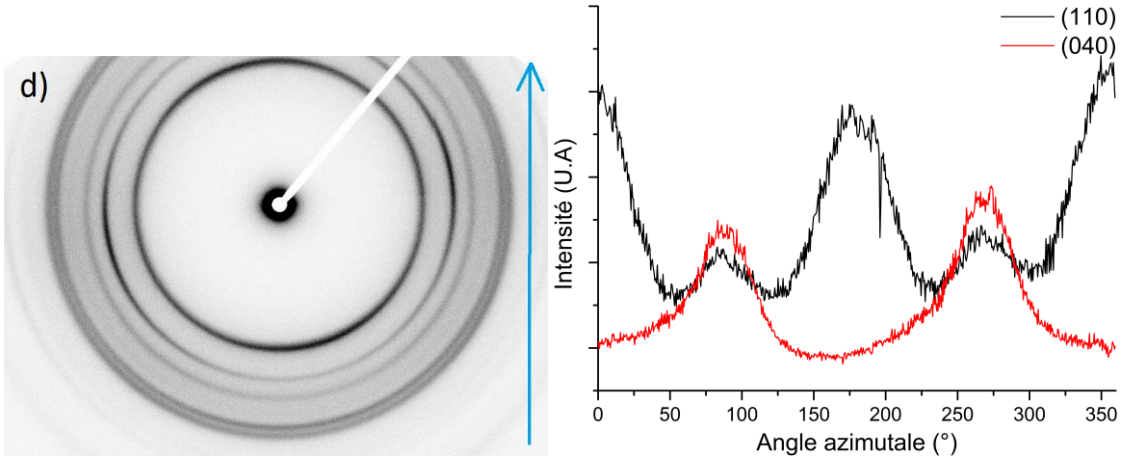


Figure A.52 : Cliché WAXS 2D du CA 100 T3000 1:1 déformé à ε_{33}=0,9 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

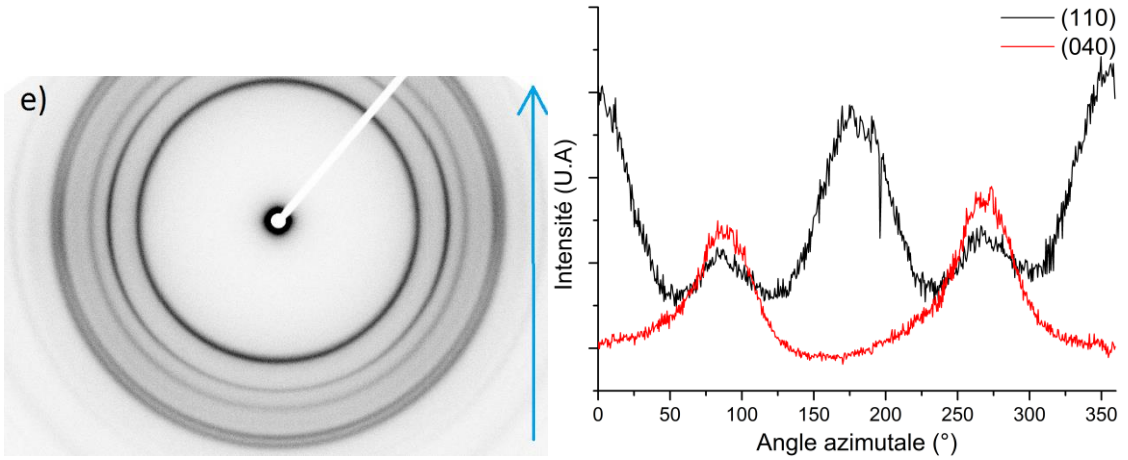


Figure A.53 : Cliché WAXS 2D du CA 100 T3000 1:1 déformé à ε_{33}=1,2 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

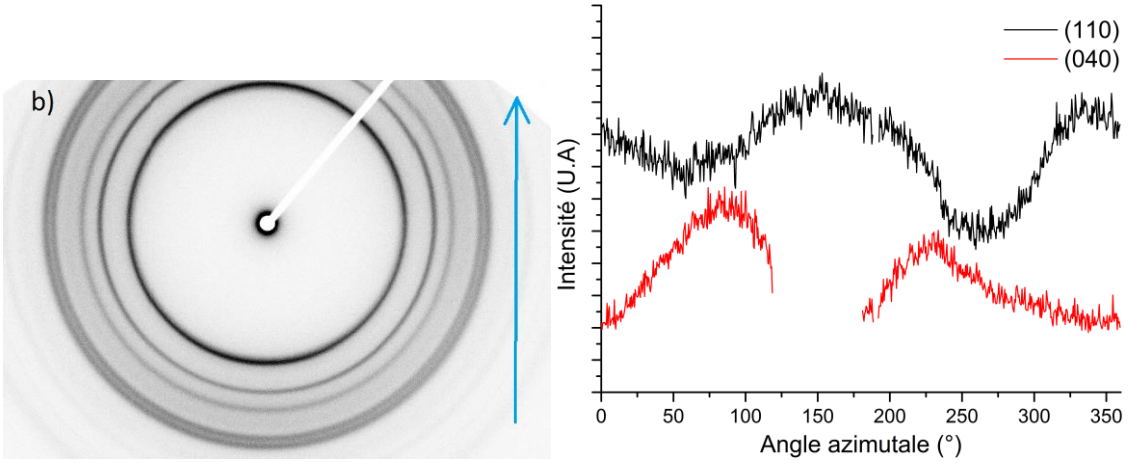


Figure A.54: Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1:1 KNG 180 1% m déformé à ε_{33}=0,15 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

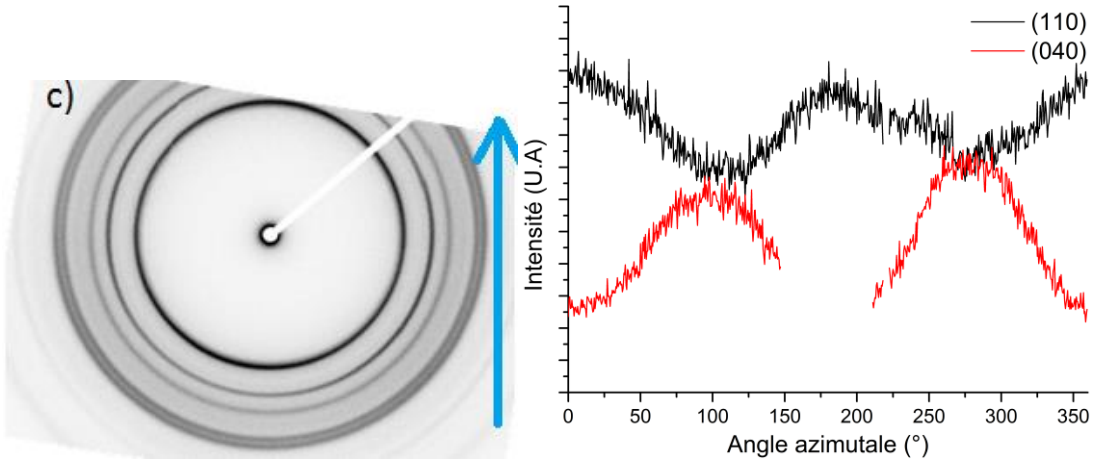


Figure A.55: Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1:1 KNG 180 1% m déformé à ε_{33}=0,3 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

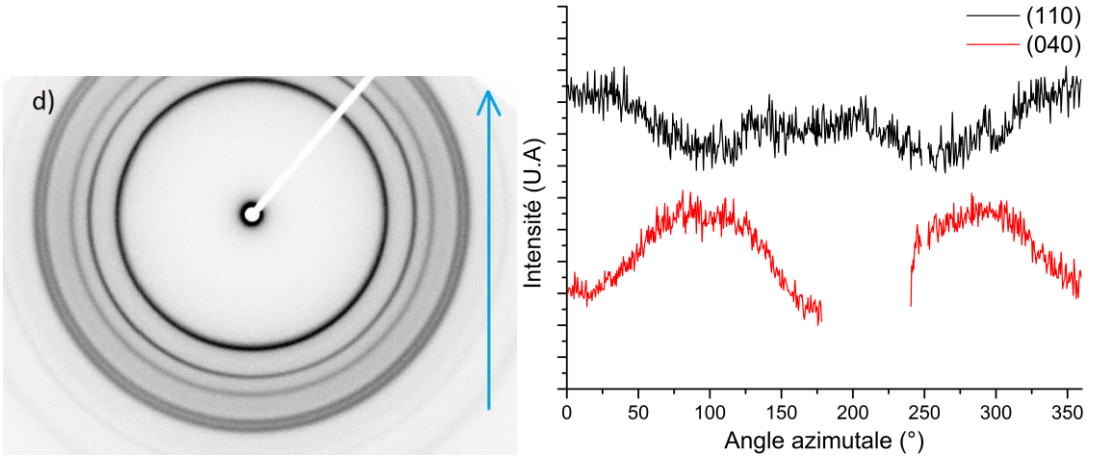


Figure A.56: Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1:1 KNG 180 1% m déformé à ε_{33}=0,4 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

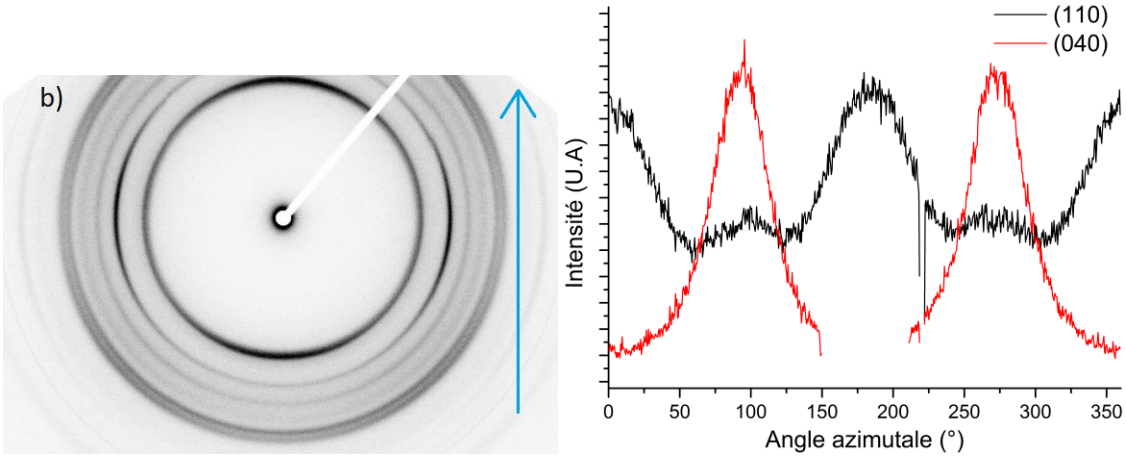


Figure A.57: Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1:1 KNG 180 3% m déformé à ε_{33}=0,15 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

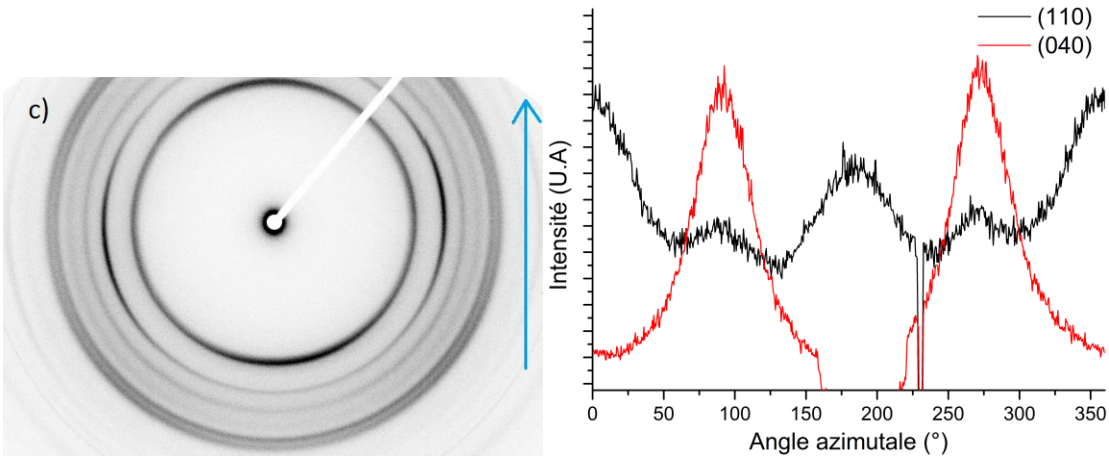


Figure A.58: Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1:1 KNG 180 3% m déformé à ε_{33}=0,3 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

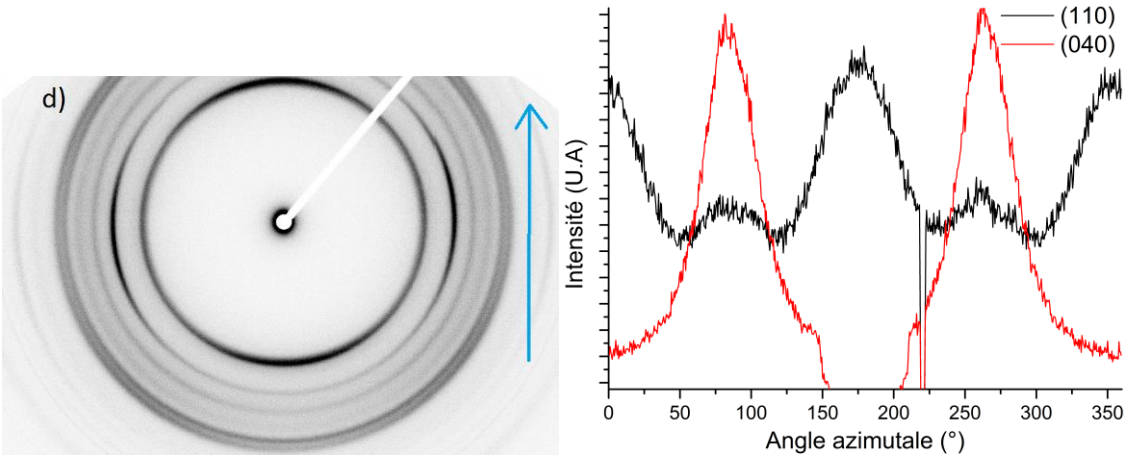


Figure A.59: Cliché WAXS 2D du CA 100 THF 100 1:1 KNG 180 3% m déformé à ε_{33}=0,4 et profile azimutale des plans de diffraction (110) et (040) du polypropylène.

Annexe B :

Programmation sous Matlab 7

Déconvolution des spectres Raman In-Situ :

```
close all ; clear all ;
warning('off','MATLAB:interp1:UsePCHIP')
tic

%"combien" is the number of spectra to fit
%combien = 0 to take all the spectra
combien=0;

%number of the first spectrum
spectre1=1;

%"ecrire" is to save the result
%ecrire = 2 if you want to save it when combien=1
%ecrire = 1, if you want to save it when combien=0
%ecrire = 0, no saving
ecrire=1;
feuille=2;
ptol=0.1; %maximum position difference between two successive spectra (cm-1)
ltol=0.1; %maximum fwhm difference between two successive spectra (cm-1)

%file openning and separation of wavenumber (Xp) / intensity (Yp)
filename='name'; %file name (don't put the extension here)
extension='.xlsx'; %extension of the readed file
dossier='C:\Chemin\'; %path to the folder that contains the file
A=xlsread([dossier,filename],1);
Xp=flipud(A(1:end,1));
Yp=flipud(A(1:end,2:end));


%lower bound, upper bound, starting valuer for each vibrational band
%parameters : [intensity, position, width, P7 factor]
Imax=(max(Yp(:,1))-min(Yp(:,1)))/1.5;
peak0low=[0,805,0,0]; peak0up=[50000,811,30,1]; peak0start=[Imax/1.5,808,4.5,0.4];
peak1low=[0,828,0,0]; peak1up=[50000,837,30,1]; peak1start=[Imax/5,835,9.5,0];
peak2low=[0,839,0,0]; peak2up=[50000,845,30,1]; peak2start=[Imax/2.5,842,4.3,0.42];
peak3low=[0,897,0,0]; peak3up=[50000,903,30,1]; peak3start=[Imax/3,900,3.2,0];
peak4low=[0,938,0,0]; peak4up=[50000,944,30,1] ; peak4start=[Imax/3,941,3.15,0.1];
peak5low=[0,970,0,0]; peak5up=[50000,976,30,1] ; peak5start=[Imax/2,973,9.9,0];
peak6low=[0,994,0,0]; peak6up=[50000,1003,30,1] ; peak6start=[Imax/3,998,5.5,0];
peak7low=[0,1020,3,0];peak7up=[50000,1045,5,1]; peak7start=[Imax/3.5,1034,3.8,0.15];
peak8low=[0,1058,0,0];peak8up=[50000,1062,6,1]; peak8start=[Imax/3,1060.9,3.4,0.07];
peak9low=[0,1038,0,0];peak9up=[50000,1048,30,1]; peak9start=[Imax/3,1043,10.1,0.07];

%points to put at zero for to eliminate the base line
inc=(max(Xp)-min(Xp))/size(Xp,1); %spectral resolution (cm-1)
%These are the points use for the baseline, feel free to change them and use your own
ptsbl=[min(Xp) 776 778 781 910 950 982 1020 1090 max(Xp)]; %en cm-1
pts=round((ptsbl-min(Xp))/inc)+1; %conversion of ptsbl from cm-1 to colomn  number

% above : parameters to change
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% bellow : nothing to change

%calcul du nombre de spectres dans le fichier (si combien=0)
S=size(Yp);
```

```
if combien==0
nbspectres=S(1,2);
else nbspectres=combien;
end

%pré-allocation de la matrice Result (50=nombre de bandes * 5)
Result=zeros(nbspectres,101);

%%%PSEUDO VOIGT : x*lorentzienne+(1-x)*gaussienne
LG0='A00*((1-A03)*(exp(-log(2)*((x-A01)/A02).^2))+A03/(1+((x-A01)/A02).^2))';
LG1='A10*((1-A13)*(exp(-log(2)*((x-A11)/A12).^2))+A13/(1+((x-A11)/A12).^2))';
LG2='A20*((1-A23)*(exp(-log(2)*((x-A21)/A22).^2))+A23/(1+((x-A21)/A22).^2))';
LG3='A30*((1-A33)*(exp(-log(2)*((x-A31)/A32).^2))+A33/(1+((x-A31)/A32).^2))';
LG4='A40*((1-A43)*(exp(-log(2)*((x-A41)/A42).^2))+A43/(1+((x-A41)/A42).^2))';
LG5='A50*((1-A53)*(exp(-log(2)*((x-A51)/A52).^2))+A53/(1+((x-A51)/A52).^2))';
LG6='A60*((1-A63)*(exp(-log(2)*((x-A61)/A62).^2))+A63/(1+((x-A61)/A62).^2))';
LG7='A70*((1-A73)*(exp(-log(2)*((x-A71)/A72).^2))+A73/(1+((x-A71)/A72).^2))';
LG8='A80*((1-A83)*(exp(-log(2)*((x-A81)/A82).^2))+A83/(1+((x-A81)/A82).^2))';
LG9='A90*((1-A93)*(exp(-log(2)*((x-A91)/A92).^2))+A93/(1+((x-A91)/A92).^2))';

FGL=[LG0,'+',LG1,'+',LG2,'+',LG3,'+',LG4,'+',LG5,'+',LG6,'+',LG7,'+',LG8,'+',LG9];

for s=spectre1:spectre1+nbspectres-1

%%%LIGNE DE BASE
ycorr=bf(Yp(:,s),pts,11,'pchip');
%ycorr=bf(Yp(:,s),pts,11,'pchip','confirm'); %confirm pour visualiser la ligne de
base
Yp2(:,1)=ycorr;
Yp3=Yp2;

%si points < 0 alors point=0
for i=1:size(Yp2,1)
    Yp2(i,1)=Yp3(i,1)+10;
    if Yp2(i,1)<0
        Yp2(i,1)=0;
    end
end

%%%DECONVOLUTION, CONDITIONS INITIALES

    if s>1 && nbspectres>1
%avec écart max sur la position, largeur et facteur p7
    peak0low=[0,A01-ptol,A02-ltol,0]    ;    peak0up=[500000,A01+ptol,A02+ltol,1]    ;
peak0start=[A00,A01,A02,A03];
    peak1low=[0,A11-ptol,A12-ltol,0]    ;    peak1up=[500000,A11+ptol,A12+ltol,1]    ;
peak1start=[A10,A11,A12,A13];
    peak2low=[0,A21-ptol,A22-ltol,0]    ;    peak2up=[500000,A21+ptol,A22+ltol,1]    ;
peak2start=[A20,A21,A22,A23];
    peak3low=[0,A31-ptol,A32-ltol,0]    ;    peak3up=[500000,A31+ptol,A32+ltol,1]    ;
peak3start=[A30,A31,A32,A33];
    peak4low=[0,A41-ptol,A42-ltol,0]    ;    peak4up=[500000,A41+ptol,A42+ltol,1]    ;
peak4start=[A40,A41,A42,A43];
    peak5low=[0,A51-ptol,A52-ltol,0]    ;    peak5up=[500000,A51+ptol,A52+ltol,1]    ;
peak5start=[A50,A51,A52,A53];
    peak6low=[0,A61-ptol,A62-ltol,0]    ;    peak6up=[500000,A61+ptol,A62+ltol,1]    ;
peak6start=[A60,A61,A62,A63];
    peak7low=[0,A71-ptol,A72-ltol,0]    ;    peak7up=[500000,A71+ptol,A72+ltol,1]    ;
peak7start=[A70,A71,A72,A73];
    peak8low=[0,A81-ptol,A82-ltol,0]    ;    peak8up=[500000,A81+ptol,A82+ltol,1]    ;
peak8start=[A80,A81,A82,A83];
    peak9low=[0,A91-ptol,A92-ltol,0]    ;    peak9up=[500000,A91+ptol,A92+ltol,1]    ;
peak9start=[A90,A91,A92,A93];
    end

%poids sur chaque point: mieux fitter les valeurs de + forte intensité
% poids=log(Yp2+1)+log(mean(Yp2));
poids=log(Yp2+1);
```

```
%%%FIT
fo=fitoptions('Method','NonlinearLeastSquares',...
              'Weights',poids,...
              'MaxFunEvals',100000,...
              'MaxIter',60000,...
              'TolFun',10e-6,...
              'TolX',10e-6,...

'Lower',[peak0low,peak1low,peak2low,peak3low,peak4low,peak5low,peak6low,peak7low,pe
ak8low,peak9low],...

'Upper',[peak0up,peak1up,peak2up,peak3up,peak4up,peak5up,peak6up,peak7up,peak8up,pe
ak9low],...

'StartPoint',[peak0start,peak1start,peak2start,peak3start,peak4start,peak5start,pea
k6start,peak7start,peak8start,peak9low],...
              'Robust','Bisquare');

ft=fittype(FGL,'coefficients',{'A00','A01','A02','A03',...
                               'A10','A11','A12','A13',...
                               'A20','A21','A22','A23',...
                               'A30','A31','A32','A33',...
                               'A40','A41','A42','A43',...
                               'A50','A51','A52','A53',...
                               'A60','A61','A62','A63',...
                               'A70','A71','A72','A73',...
                               'A80','A81','A82','A83',...
                               'A90','A91','A92','A93',...
                               },'options',fo);

[fitobject,gof]=fit(Xp,Yp2,ft) ; coeff=coeffvalues(fitobject);

%réattribution des valeurs du fit
A00=coeff(1,1) ; A01=coeff(1,2) ; A02=coeff(1,3) ; A03=coeff(1,4);
A10=coeff(1,5) ; A11=coeff(1,6) ; A12=coeff(1,7) ; A13=coeff(1,8);
A20=coeff(1,9) ; A21=coeff(1,10) ; A22=coeff(1,11) ; A23=coeff(1,12);
A30=coeff(1,13) ; A31=coeff(1,14) ; A32=coeff(1,15) ; A33=coeff(1,16);
A40=coeff(1,17) ; A41=coeff(1,18) ; A42=coeff(1,19) ; A43=coeff(1,20);
A50=coeff(1,21) ; A51=coeff(1,22) ; A52=coeff(1,23) ; A53=coeff(1,24);
A60=coeff(1,25) ; A61=coeff(1,26) ; A62=coeff(1,27) ; A63=coeff(1,28);
A70=coeff(1,29) ; A71=coeff(1,30) ; A72=coeff(1,31) ; A73=coeff(1,32);
A80=coeff(1,33) ; A81=coeff(1,34) ; A82=coeff(1,35) ; A83=coeff(1,36);
A90=coeff(1,37) ; A91=coeff(1,38) ; A92=coeff(1,39) ; A93=coeff(1,40);

%création des pearson VII pour le calcul de l'aire et le tracé des courbes
x=Xp;
LG0=A00*((1-A03)*(exp(-log(2)*((x-A01)./A02).^2))+A03./(1+((x-A01)./A02).^2));
LG1=A10*((1-A13)*(exp(-log(2)*((x-A11)./A12).^2))+A13./(1+((x-A11)./A12).^2));
LG2=A20*((1-A23)*(exp(-log(2)*((x-A21)./A22).^2))+A23./(1+((x-A21)./A22).^2));
LG3=A30*((1-A33)*(exp(-log(2)*((x-A31)./A32).^2))+A33./(1+((x-A31)./A32).^2));
LG4=A40*((1-A43)*(exp(-log(2)*((x-A41)./A42).^2))+A43./(1+((x-A41)./A42).^2));
LG5=A50*((1-A53)*(exp(-log(2)*((x-A51)./A52).^2))+A53./(1+((x-A51)./A52).^2));
LG6=A60*((1-A63)*(exp(-log(2)*((x-A61)./A62).^2))+A63./(1+((x-A61)./A62).^2));
LG7=A70*((1-A73)*(exp(-log(2)*((x-A71)./A72).^2))+A73./(1+((x-A71)./A72).^2));
LG8=A80*((1-A83)*(exp(-log(2)*((x-A81)./A82).^2))+A83./(1+((x-A81)./A82).^2));
LG9=A90*((1-A93)*(exp(-log(2)*((x-A91)./A92).^2))+A93./(1+((x-A91)./A92).^2));
F=LG0+LG1+LG2+LG3+LG4+LG5+LG6+LG7+LG8+LG9;

%%%RESULT
Result(s,1)=A00   ;   Result(s,2)=A01   ;   Result(s,3)=A02   ;   Result(s,4)=A03   ;
Result(s,5)=trapz(LG0);
Result(s,6)=A10   ;   Result(s,7)=A11   ;   Result(s,8)=A12   ;   Result(s,9)=A13   ;
Result(s,10)=trapz(LG1);
Result(s,11)=A20   ;   Result(s,12)=A21   ;   Result(s,13)=A22   ;   Result(s,14)=A23   ;
Result(s,15)=trapz(LG2);
Result(s,16)=A30   ;   Result(s,17)=A31   ;   Result(s,18)=A32   ;   Result(s,19)=A33   ;
Result(s,20)=trapz(LG3);
```

```
Result(s,21)=A40  ;  Result(s,22)=A41  ;  Result(s,23)=A42  ;  Result(s,24)=A43  ;
Result(s,25)=trapz(LG4);
Result(s,26)=A50  ;  Result(s,27)=A51  ;  Result(s,28)=A52  ;  Result(s,29)=A53  ;
Result(s,30)=trapz(LG5);
Result(s,31)=A60  ;  Result(s,32)=A61  ;  Result(s,33)=A62  ;  Result(s,34)=A63  ;
Result(s,35)=trapz(LG6);
Result(s,36)=A70  ;  Result(s,37)=A71  ;  Result(s,38)=A72  ;  Result(s,39)=A73  ;
Result(s,40)=trapz(LG7);
Result(s,41)=A80  ;  Result(s,42)=A81  ;  Result(s,43)=A82  ;  Result(s,44)=A83  ;
Result(s,45)=trapz(LG8);
Result(s,46)=A90  ;  Result(s,47)=A91  ;  Result(s,48)=A92  ;  Result(s,49)=A93  ;
Result(s,50)=trapz(LG9);
Result(s,51)=trapz(F);

s %#ok<NOPTS>
toc

end

%écriture dans l'excel, uniquement si tous les spectres (combien=0) et ecrire=1
if ecrire==1 && combien==0
xlswrite([dossier,filename],Result,feuille,'A2')
H=char('Intensité 0','Position 0','FWHM 0','L/G 0','Aire 0','Intensité 1','Position
1','FWHM 1','L/G 1','Aire 1','Intensité 2','Position 2','FWHM 2','L/G 2','Aire
2','Intensité 3','Position 3','FWHM 3','L/G 3','Aire 3','Intensité 4','Position
4','FWHM 4','L/G 4','Aire 4','Intensité 5','Position 5','FWHM 5','L/G 5','Aire
5','Intensité 6','Position 6','FWHM 6','L/G 6','Aire 6','Intensité 7','Position
7','FWHM 7','L/G 7','Aire 7','Intensité 8','Position 8','FWHM 8','L/G 8','Aire
8','Intensité 9','Position 9','FWHM 9','L/G 9','Aire 9','intégrale');
G=cellstr(H);
xlswrite([dossier,filename],G',feuille,'A1')
end

%tracé des courbes (expérimental + somme des pearsons7 + pearsons7 individuelles)
if nbspectres==1
plot(x,F,'r',Xp,Yp2,'k',x,LG0,'g',x,LG1,'g',x,LG2,'g',x,LG3,'g',x,LG4,'g',x,LG5,'g'
,x,LG6,'g',x,LG7,'g',x,LG8,'g',x,LG9,'g')
end

if ecrire==2 && nbspectres==1
extension='.xlsx';
COURBE=[Xp Yp2 F LG0 LG1 LG2 LG3 LG4 LG5 LG6 LG7 LG8 LG9];
xlswrite([dossier,filename,extension],COURBE,feuille,'A2')
H=char('Nombre            donde','Intensité            totale',            'Intensité
fittée','LG0','LG1','LG2','LG3','LG4','LG5','LG6','LG7','LG8','LG9');
G=cellstr(H);
xlswrite([dossier,filename,extension],G',feuille,'A1')
end

toc
```

Annexe C :

Résultats de l'analyse diélectrique Dynamique

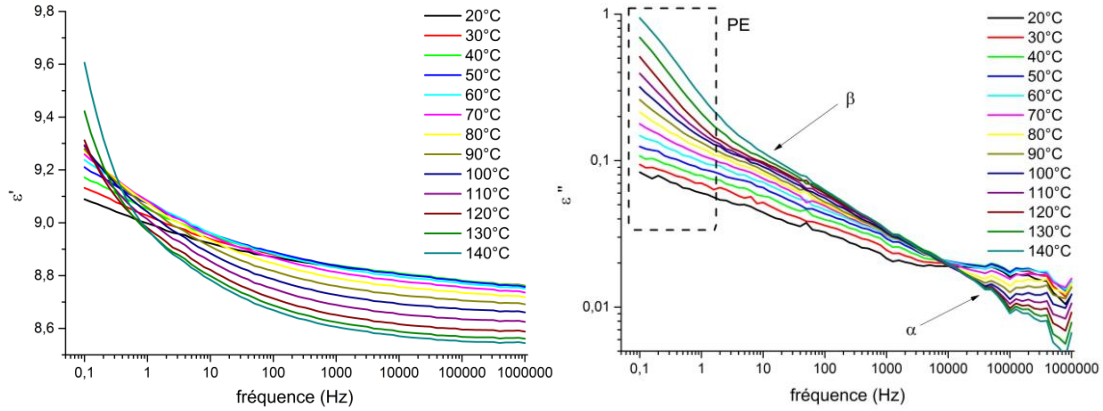


Figure A.60 : Spectre diélectrique ε' et ε'' en fonction de la fréquence du matériau CA 100 THF 100 1:1

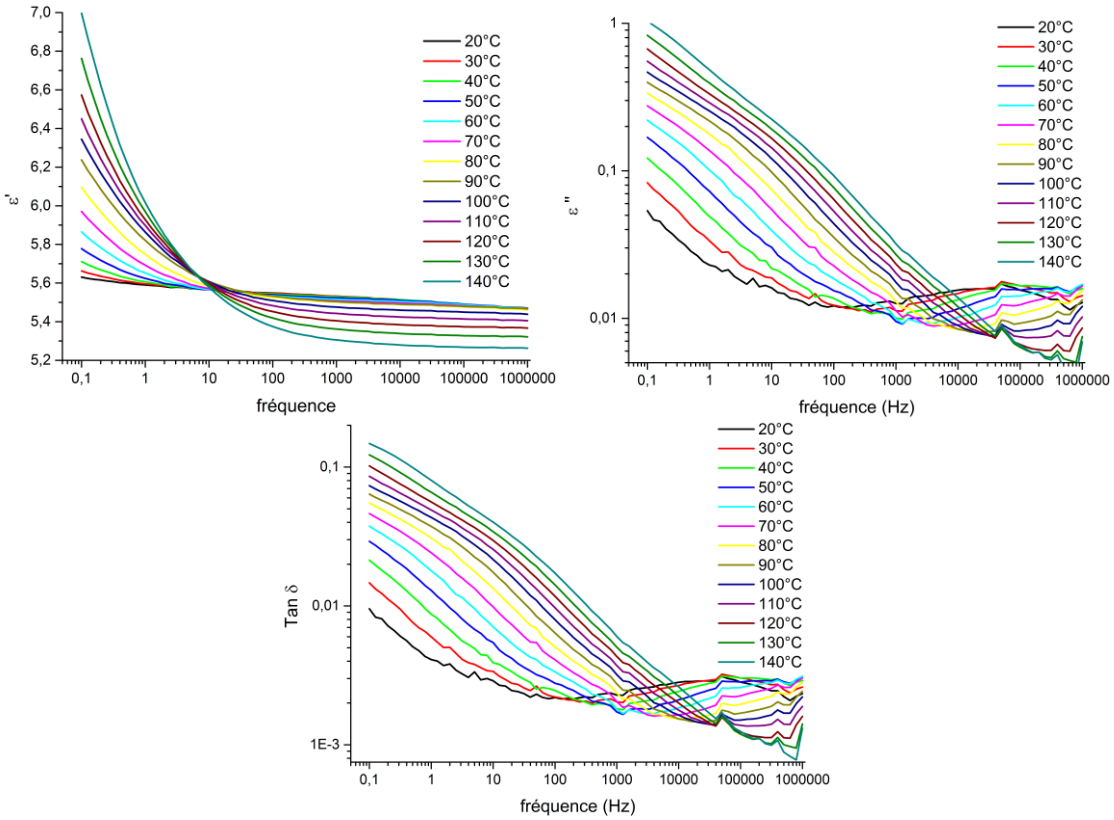


Figure A.61 : Spectre diélectrique ε', ε'', et Tan δ en fonction de la fréquence du matériau CA 100 THF 100 1:1 KNG 180 1%m

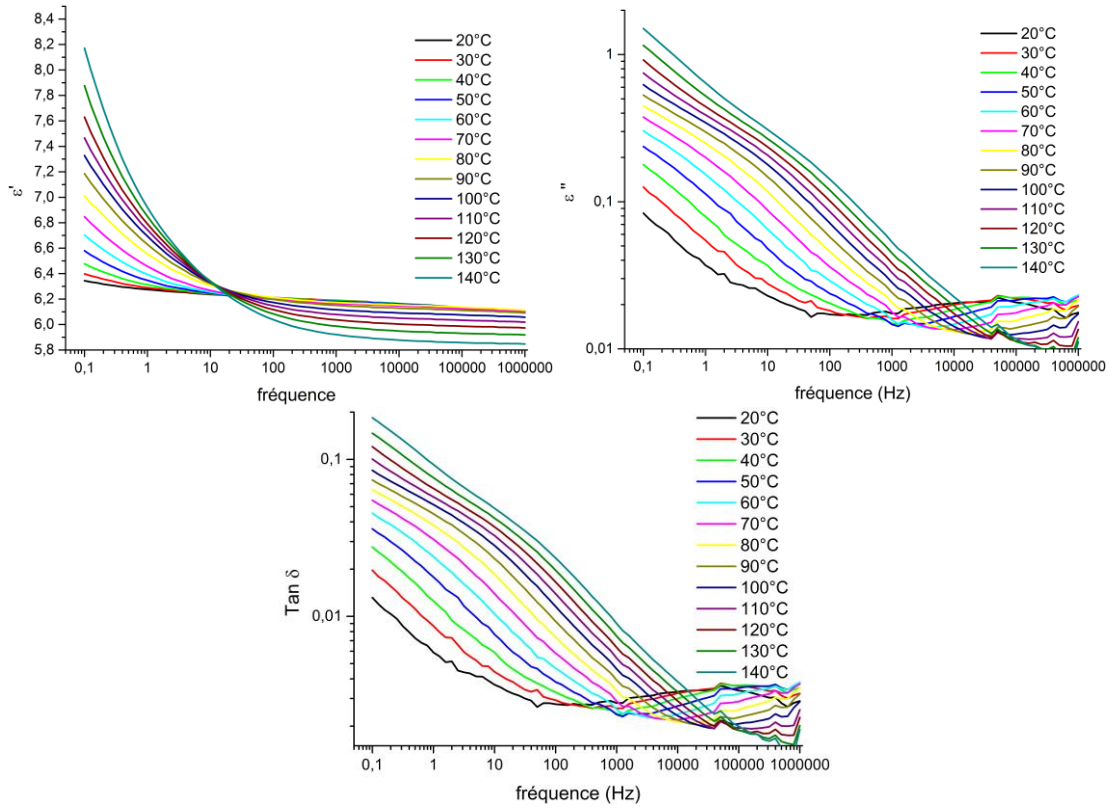


Figure A.61 : Spectre diélectrique ε', ε'', et Tan δ en fonction de la fréquence du matériau CA 100 THF 100 1:1 KNG 180 3%m

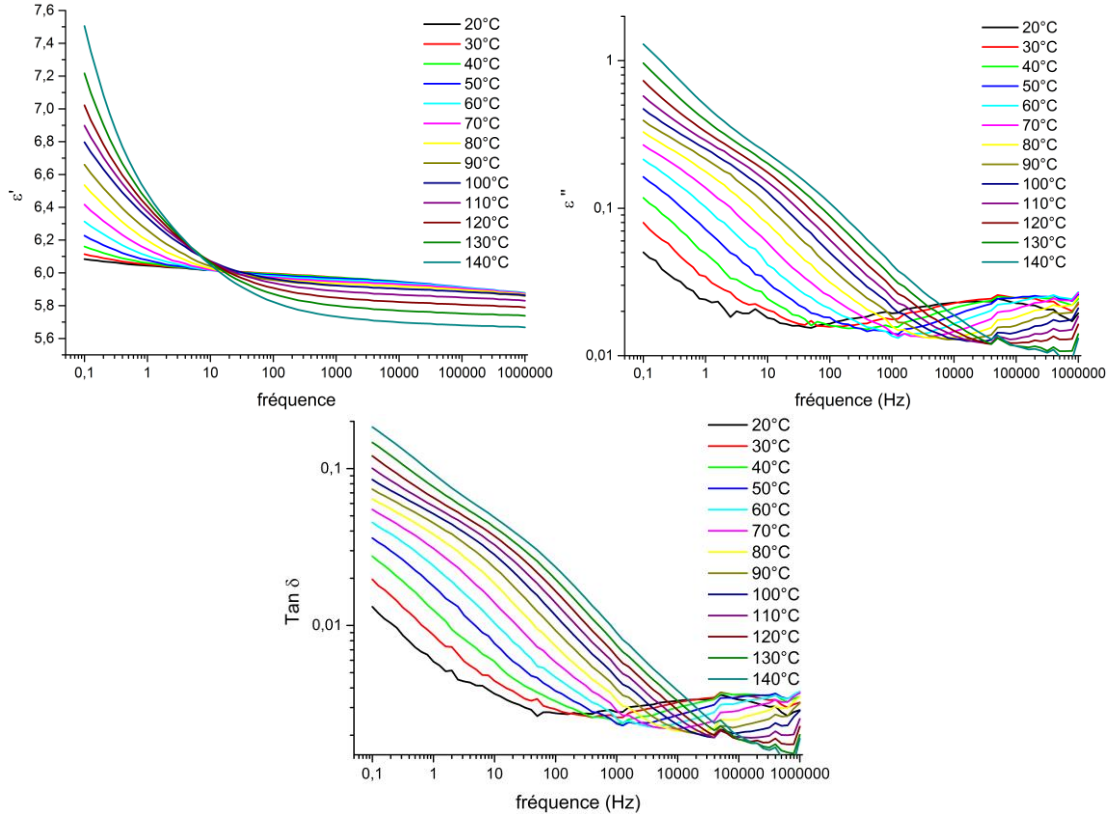


Figure A.62 : Spectre diélectrique ε', ε'', et Tan δ en fonction de la fréquence du matériau CA 100 THF 100 1:1 KNG 180 5%m

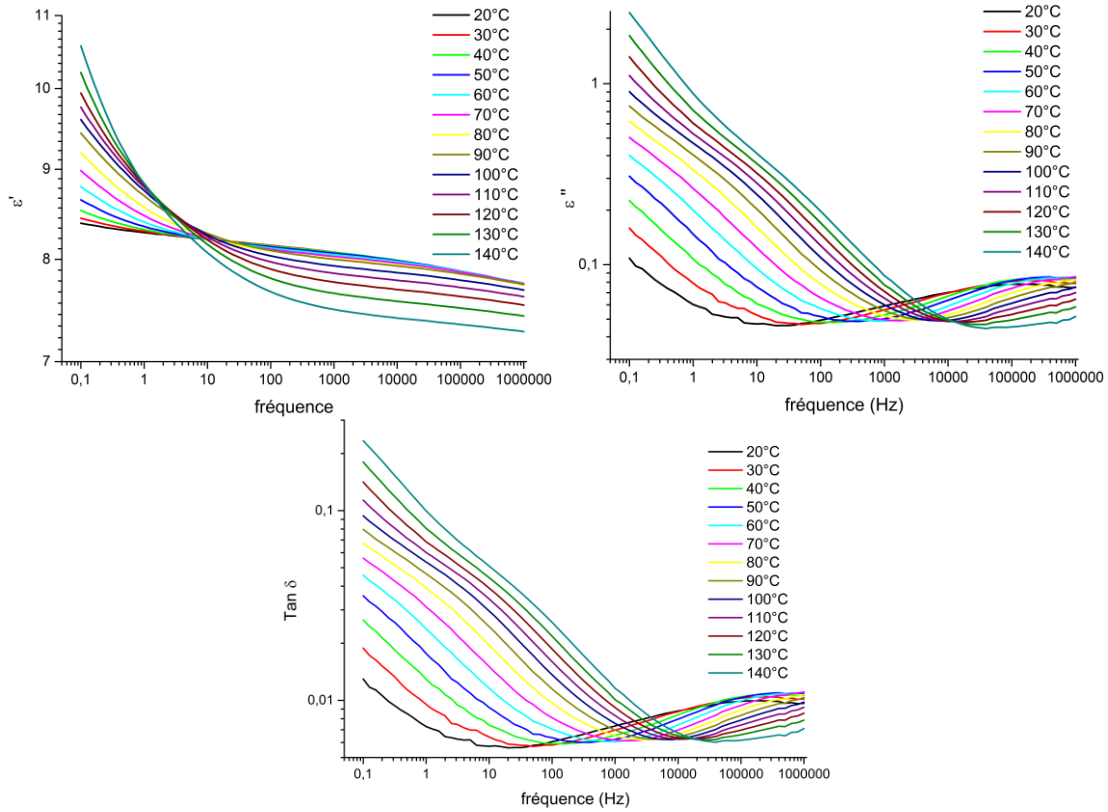


Figure A.63 : Spectre diélectrique ε', ε'', et Tan δ en fonction de la fréquence du matériau CA 100 THF 100 1:1 KNG 180 10%m

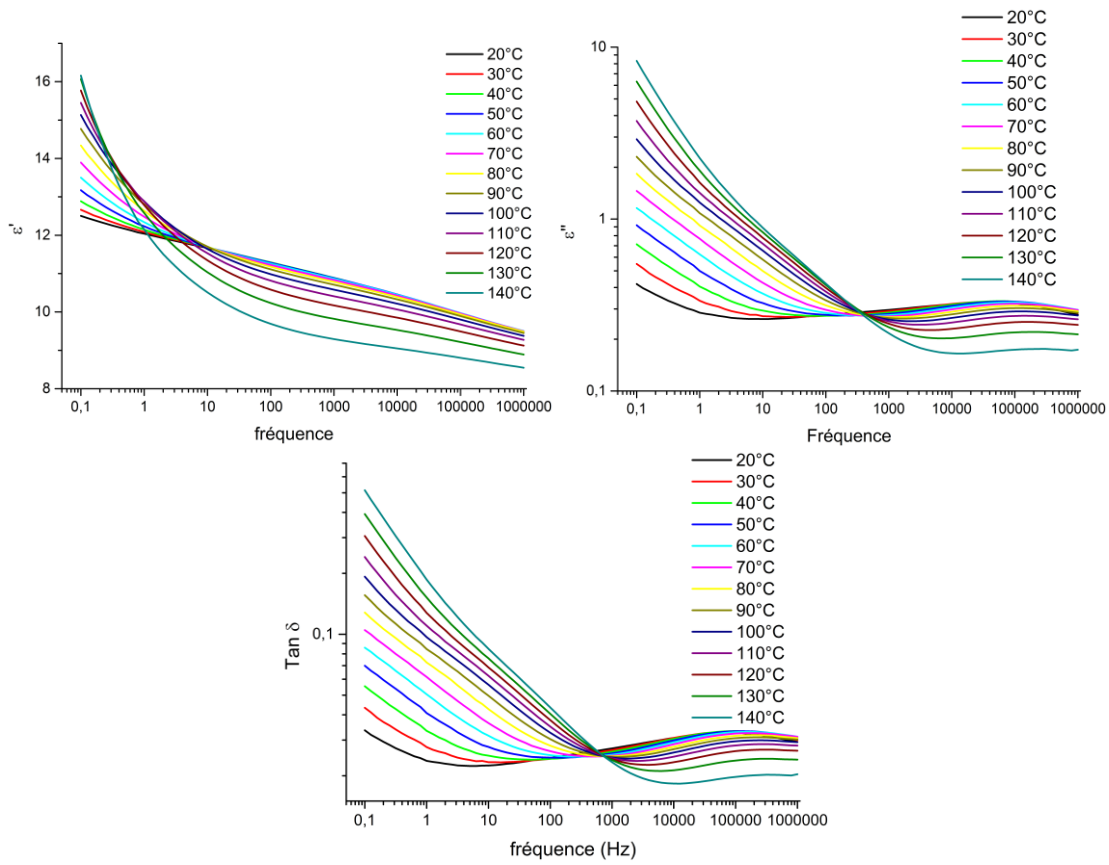


Figure A.64: Spectre diélectrique ε', ε'', et Tan δ en fonction de la fréquence du matériau CA 100 THF 100 1:1 KNG 180 20%m

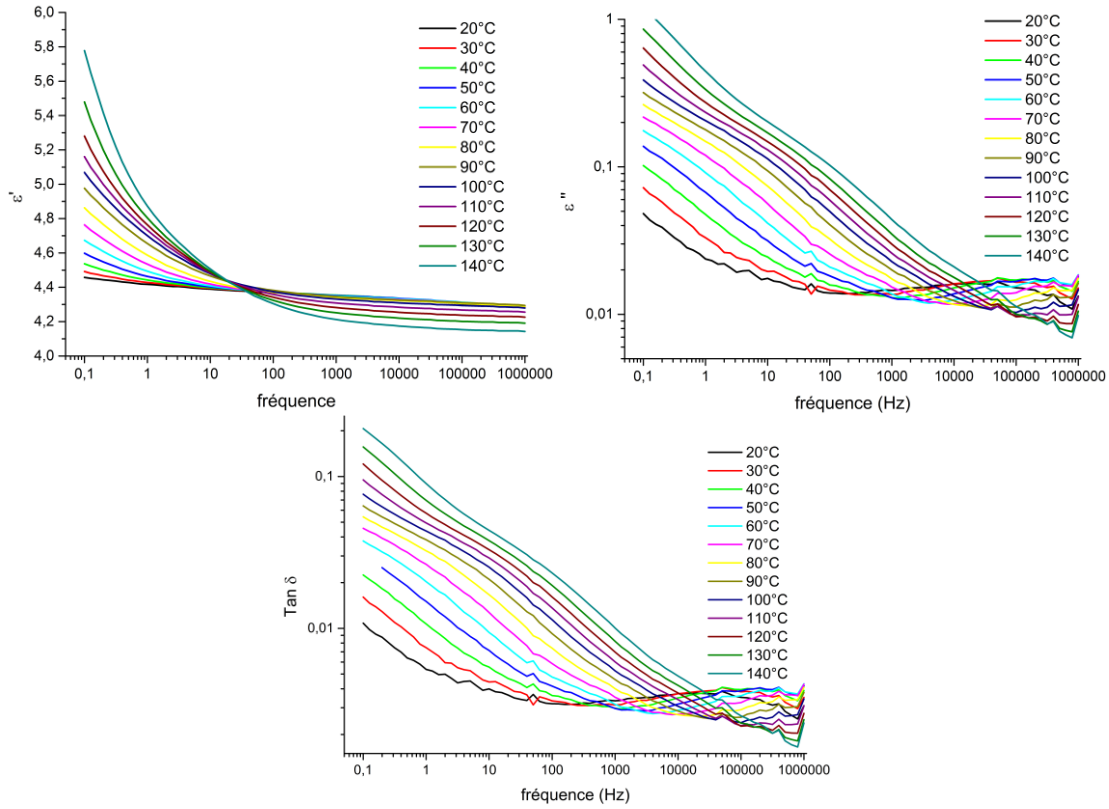


Figure A.65 : Spectre diélectrique ε', ε'', et Tan δ en fonction de la fréquence du matériau CA 100 THF 100 1:1 KNG 180 traité 1%m

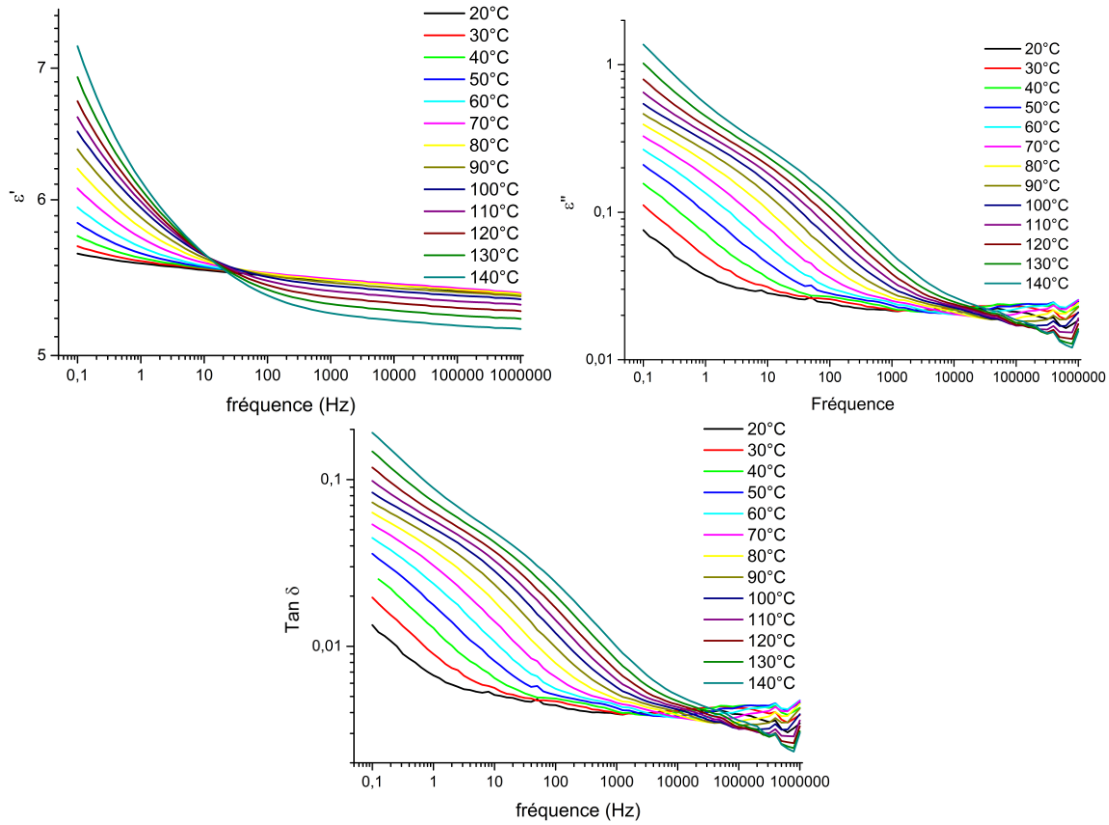


Figure A.66: Spectre diélectrique ε', ε'', et Tan δ en fonction de la fréquence du matériau CA 100 THF 100 1:1 KNG 180 traité 3%m

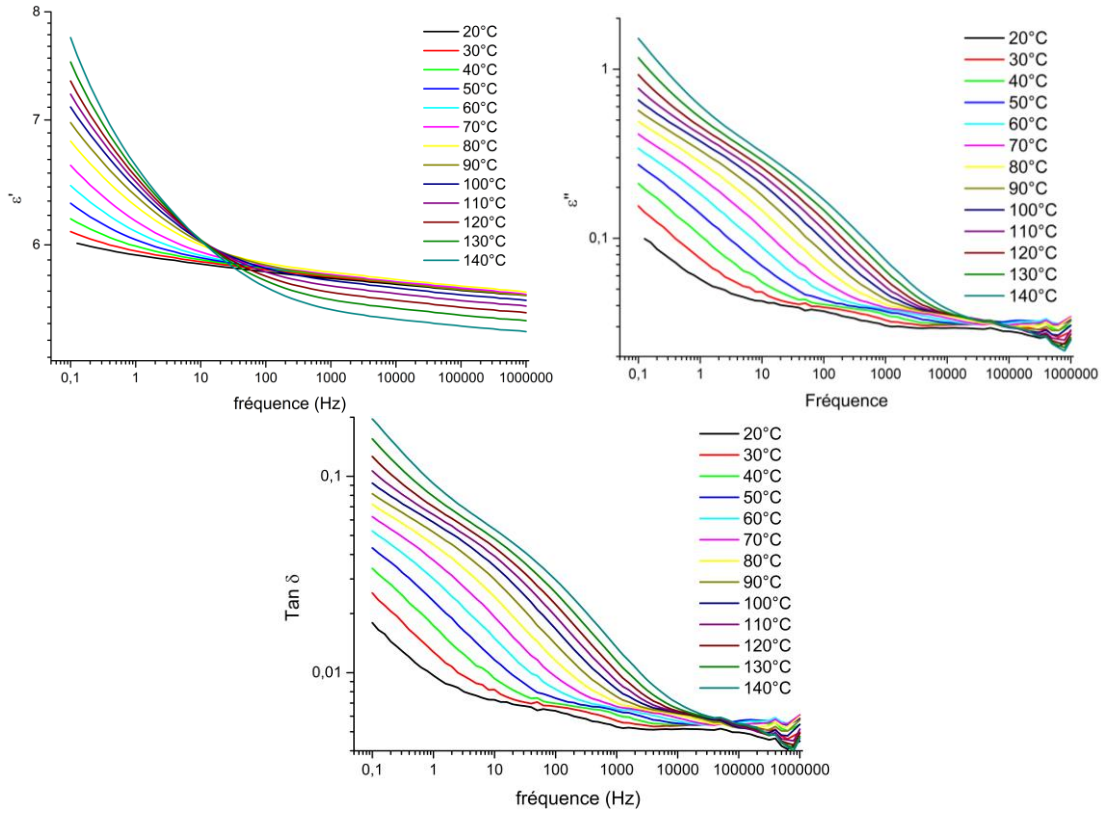


Figure A.67 : Spectre diélectrique ε', ε'', et Tan δ en fonction de la fréquence du matériau CA 100 THF 100 1:1 KNG 180 traité 5%m

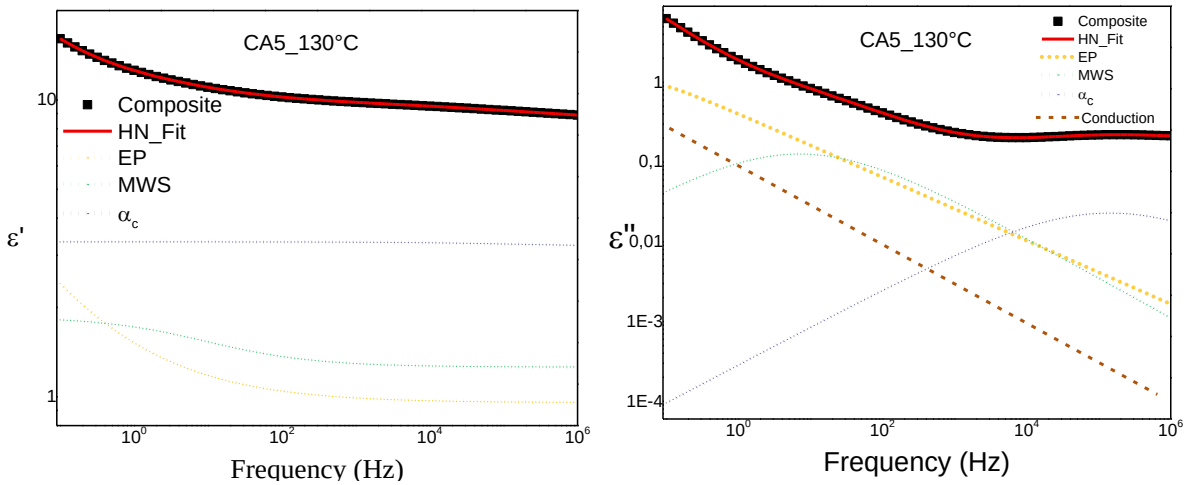


Figure A.68 : Exemple de la déconvolution des spectres diélectriques ε' et ε'', ici du nanocomposite chargé à 5 %m de KNG 180 traités. Mise en évidence de la polarisation de l'électrode, de la relaxation MWS et des relaxations du PP.

Elaboration et caractérisation d'une matrice polypropylène chimiquement modifiée et chargée GNP/graphène fonctionnalisés

Elaboration and characterization of a chemically modified polypropylene matrix re-inforced with functionalized GNP / graphene

Résumé :

Au cours de la dernière décennie, la prise de conscience écologique a fortement impacté les domaines de la recherche et de l'industrie. Pour diminuer la production de gaz à effet de serre, ainsi que la consommation en ressources premières, de nombreux changements sont à apporter au mode de production et de consommation humaine. Dans le domaine des transports, plusieurs pistes de recherche sont possibles, comme l'allégement des structures, permettant une économie d'énergie. L'une des meilleures pistes pour permettre cet allégement est l'élaboration de nouveaux matériaux composites métal/polymère. La partie organique d'un tel composite doit présenter une bonne adhésion aux surfaces métalliques, de bonnes propriétés mécaniques, notamment d'endommagement volumique, mais aussi de conductivité thermoélectrique. L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration d'une telle matrice par l'emploi de procédé facilement transposable à l'échelle industrielle.

Afin d'assurer l'adhésion aux surfaces métalliques, la matrice sélectionnée pour l'élaboration de ce multimatériau est le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MAH.) Cette matrice de départ, grâce à ses greffons MAH, présente des propriétés chimiques très intéressantes au détriment de ses propriétés mécaniques. Afin de contourner ce problème, une nouvelle méthode de réticulation du PP-g-MAH par l'emploi de polyéther amine (double et triple) à été développée. Plusieurs configurations de réticulation ont été réalisées par extrusion réactive. L'évolution de la réticulation suivant le type d'élaboration et son impact sur la microstructure et les propriétés mécaniques des matrices ont été déterminés. Le principal changement obtenu est le passage d'un comportement mécanique fragile à un comportement ductile. Ce changement de propriété a été analysé de manière post mortem et in situ à un essai de traction uniaxial, ce qui a permis de mettre en évidence l'impact de la réticulation sur les micro-mécanismes de déformation des matrices.

Afin d'apporter au matériau les propriétés de conductivité thermoélectrique souhaitées et un renforcement mécanique, la solution employée a été l'ajout d'une nano-charge de carbone lors de l'extrusion. La charge sélectionnée est une nano-charge de graphite. Afin d'améliorer la dispersion du carbone au sein du polymère, d'augmenter la compatibilité charge/matrice et d'assurer une percolation mécanique et électrique à faible concentration, une nouvelle méthode d'exfoliation/fonctionnalisation du graphite par décharges plasma pulsées en surface d'un liquide a été mise au point. Cette nouvelle méthode de fonctionnalisation a permis la diminution de l'épaisseur des nanocharges de carbone, ainsi que la légère oxydation de leurs surfaces, sans impliquer la création du défaut de structure. Le procédé d'extrusion a été modifié pour permettre l'ajout de ces nanocharges à la matrice réticulée. Deux gammes de nanocomposites ont été réalisées à l'aide de la nanocharge initiale et de celle traitée par plasma. Bien que de hautes teneurs en carbone aient pu être atteintes, il n'a pas été possible d'atteindre la percolation électrique, une meilleure exfoliation des nanocharges doit être obtenue par l'optimisation en cours des paramètres du traitement plasma. Malgré cela, une meilleure dispersion de la charge modifiée a été observée suite à à ce traitement, ainsi qu'une meilleure compatibilité charge/polymère.

Mots-Clés :

Composite métal/polymère, polymère semi-cristallin, polypropylène isotactique, polypropylène greffé anhydride maléique, réticulation, polyéther diamine, polyéther triamine, extrusion réactive, nanocomposite, graphite/graphène, fonctionnalisation, plasma, dispersion de nanocharge, microstructure, traction uniaxiale, déformation plastique, déformation volumique, micro-mécanisme de déformation, GNP (graphite nanoplatelets).

Abstract :

In the last decade, the environmental awareness of the need to reduce human impact on the natural environment gradually affects the research and industrial sector. Reducing the fuel consumption and the human gas emissions became a priority, the humanity needs to switch to more eco-efficient patterns of production and consumption. In the transport field, numerous new lines of research are possible, like lighter structure. Composite materials, like multi-layered steel/polymer, appeared to be the perfect candidates to reach that objective. The polymer part of such material needs to present good shock absorption and thermo-electrical properties, and good compatibility with a metallic surface. The objective of this thesis is the elaboration and characterization of a polymer material with such properties that can be produced at industrial scale.

To obtain good compatibility with the metal surfaces, the isotactic polypropylene-grafted-Maleic anhydride (iPP-g-MAH) was selected as the initial material. This matrix presents good chemical property, its major drawback is its brittleness, consequence of the MAH grafting reaction. A crosslinking reaction based on the reaction between MAH and amine groups of different multiple amine end molecules was used to modify the mechanical properties of the matrix. The PP-g-MAH were crosslinked by twin-screw reactive extrusion with different configurations. The reaction affects the microstructure and the mechanical behavior of the materials, with a switch from brittle to ductile. The switch is explained by the variation of micro-mechanism of deformation implied by the crosslinked network.

The solution used to modify the thermo-electrical properties of the material is the dispersion of different carbon nano-fillers such as graphite and graphene nanoparticles. To raise the dispersion quality of the fillers, and the compatibility between the carbon filler and the polymer matrix, a new method of functionalization of the graphite, by plasma discharge on liquid surface was developed. This new method implied a diminution of the filler thickness and an oxidation of the graphene surface, without any significative degradation of the filler quality. The twin-screw reactive extrusion process was modified to help the filler dispersion. Two types of nanocomposites were produced, one with an unmodified graphite filler and another one with a graphite modified by plasma treatment. Even with high filler concentration no electrical percolation was obtained, a high filler exfoliation process needs to be obtained. The functionalization of the graphite implied a carbon dispersion improvement, thus a better compatibility between the filler and the matrix.

Key Words:

Metal/polymer composite, semi-cristalline polymer, isotactic polypropylene, polypropylene graft anhydride maleic, crosslinked polymer, polyether diamine, polyether triamine, reactive extrusion, nanocomposite, graphite/graphene, plasma fonctionalization, nano-fillers dispersion, microstructure, uniaxial traction, plastic deformation, volume deformation, micro-mechanism of deformation, GNP (graphite nanoplatelets).