



HAL
open science

Influence de la dispersion sur le comportement rhéologique de nanocomposites polypropylène/argile

Wiboon Lertwimolnun, Bruno Vergnes

► **To cite this version:**

Wiboon Lertwimolnun, Bruno Vergnes. Influence de la dispersion sur le comportement rhéologique de nanocomposites polypropylène/argile. *Rhéologie*, 2005, 5, pp. 27-35 - <http://www.legfr.fr/larevue/?Page=article&Vol=0005&NumArticle=2>. hal-00509538

HAL Id: hal-00509538

<https://minesparis-psl.hal.science/hal-00509538>

Submitted on 13 Aug 2010

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

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

Influence de la dispersion sur le comportement rhéologique de nanocomposites polypropylène/argile

W. Lertwimolnun et B. Vergnes

*CEMEF, Ecole des Mines de Paris, UMR CNRS 7635,
BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex*

Reçu le 22 Février 2004 – Version finale acceptée le 17 Mai

Résumé : Des nanocomposites polypropylène/argile modifiée ont été préparés par mélange à l'état fondu à l'aide d'un mélangeur interne. Un polypropylène fonctionnalisé anhydride maléique (PP-g-MA) a été utilisé comme compatibilisant afin d'améliorer la qualité de la dispersion. Le degré de dispersion a été caractérisé par la diffraction des rayons X, la microscopie électronique en transmission et les mesures rhéologiques en régime dynamique. L'effet de la concentration de PP-g-MA et des conditions opératoires a été examiné. On montre que le degré de dispersion dépend à la fois de la concentration en PP-g-MA et des conditions de malaxage. Les mesures rhéologiques montrent que les modules G' sont très sensibles au niveau de dispersion. Une loi de Carreau-Yasuda à seuil, dont les paramètres dépendent de l'état de dispersion, est proposée pour décrire le comportement de ces matériaux.

Mots-clés : Nanocomposites, Montmorillonite, Mélangeur interne, Dispersion, Rhéologie

Abstract: Polypropylene/organoclay nanocomposites have been prepared via direct melt intercalation in an internal mixer. The maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MA) was used as a compatibilizer to improve the dispersibility of the clay. The structures of nanocomposites have been characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy as well as melt rheology. The effects of concentration of PP-g-MA and processing parameters were investigated. It is found that the degree of dispersion depends on both concentration and processing conditions. The study of linear viscoelastic properties shows that the storage modulus G' is very sensitive to the microstructure of nanocomposites. A Carreau-Yasuda law with a yield stress is proposed to describe the viscous behavior of these materials.

1. Introduction

Les argiles lamellaires de type montmorillonite sont de plus en plus utilisées comme renfort dans des matrices polymères. En les dispersant au niveau nanométrique, ces minéraux augmentent, de façon considérable, les propriétés mécaniques ainsi que le niveau d'imperméabilité et la résistance au feu avec un faible taux de charge [1]. Ces améliorations de propriétés sont néanmoins liées à la morphologie du nanocomposite, qui va de la morphologie intercalée (pénétration des chaînes de polymère entre les feuillets des particules primaires) à la morphologie exfoliée (dissociation totale des feuillets).

D'après Vaia et al. [2], les nanocomposites à renfort d'argile peuvent être obtenus directement par mélange des argiles dans un polymère à l'état fondu. Une difficulté réside cependant dans la compatibilité entre les argiles et les polymères. Pour remédier à ce problème, les argiles utilisées sont, en général,

modifiées par des surfactants cationiques, tels que l'alkylammonium.

Dans le cas du polypropylène, Kawasumi et al. [3] ont montré qu'il est nécessaire d'ajouter un compatibilisant comme le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA), afin d'améliorer la compatibilité entre le polypropylène et l'argile. Les caractéristiques nécessaires du PP-g-MA ne sont toutefois pas encore bien définies. Kawasumi et al. [3] ont montré que le taux de greffage doit être suffisamment élevé, tout en conservant la miscibilité entre le PP-g-MA et la matrice. Koo et al. [4] ont observé une meilleure dispersion en utilisant un PP-g-MA de basse masse moléculaire. Kato et al. [5] ont examiné la différence de groupement polaire entre PP-MA et PP-OH, mais aucune différence n'a été observée.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à des mélanges polypropylène/argile, compatibilisés ou non par du PP-g-MA. Le but est de mieux

comprendre l'influence du taux de compatibilisant, ainsi que celle des conditions opératoires (temps de mélange, température, vitesse de rotation), avant de réaliser ces matériaux par extrusion bivis. Nous avons quantifié les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à transmission (MET) et les mesures rhéologiques en mode dynamique.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux utilisés

L'argile utilisée est la Cloisite[®]20A, commercialisée par la société Southern Clay Products. C'est une argile de type Na⁺-montmorillonite, échangée cationiquement avec des ions alkyl ammonium quaternaire. Elle est séchée environ 12 heures à 100 °C avant l'opération de mélange. Le polypropylène utilisé comme matrice est un homopolymère (Atofina PPH5060, MFI = 6g/10min, $T_f = 164^\circ\text{C}$). L'agent compatibilisant est un polypropylène greffé anhydride maléique (Atofina OREVAC CA100, MFI = 10 g/min, $T_f = 161^\circ\text{C}$). Le taux de greffage d'anhydride maléique est de 1%. Selon le producteur, l'OREVAC CA100 a une bonne compatibilité avec le polypropylène utilisé. La viscosité limite du PP est de 5400 Pa.s à 200°C. Sur la gamme de fréquence étudiée, la viscosité de l'OREVAC est de 5 à 10 fois plus faible.

2.2 Elaboration des nanocomposites

Les mélanges ont été réalisés à l'aide d'un mélangeur interne Haake Rheomix 600. Le coefficient de remplissage est de 80 % (sans prendre en compte le volume de l'argile). Le polypropylène et l'argile ont été pré-mélangés avant introduction dans le malaxeur. Dans un premier temps, nous avons testé l'influence du compatibilisant en faisant varier la concentration du PP-g-MA dans les conditions suivantes : vitesse de rotation $N = 100$ tr/min, température de régulation $T_r = 180^\circ\text{C}$, temps de mélange $t_m = 10$ min. Plusieurs formulations ont ensuite été choisies afin d'étudier l'influence des paramètres opératoires. La fraction massique d'argile utilisée est fixée à 5 % dans tous les cas. La notation utilisée par la suite pour définir les mélanges sera PP/PP-g-MA/ Cloisite[®]20A, exprimée en % massiques.

2.3 Caractérisation des nanocomposites

La distance interlamellaire a été mesurée par diffraction X avec un appareil Philips X'Pert PRO,

en utilisant la raie Cu- K_α ($\lambda = 0,154$ nm). La plage d'angle balayée est comprise entre 2° et 10°. Les échantillons ont été préparés sous la forme de disques de diamètre 50 mm et d'épaisseur environs 2 mm, par compression dans un moule thermostaté à 180°C. Les mesures ont été effectuées quatre fois, sur deux surfaces d'échantillons, afin d'obtenir les valeurs moyennes de la distance interlamellaire. Les morphologies ont été observées par microscopie électronique à transmission sur des coupes préparées par ultra-microtomie à froid. Le MET est un Philips CM 12.

2.4 Mesures rhéologiques

Les mesures ont été effectuées sur un rhéomètre plan-plan (RMS 800, Rheometrics) de diamètre 25 mm, en mode oscillatoire à 220°C. Comme pour la diffraction X, les échantillons ont été préparés par compression dans un moule à 180°C. Les modules élastiques G' et G'' ont été mesurés dans le domaine linéaire, pour des fréquences allant de 100 à 0,1 rad/s. La durée moyenne d'un balayage est de l'ordre de 10 min.

3. Résultats et discussion

3.1 Influence de la concentration en PP-g-MA

Les spectres de diffraction X des nanocomposites préparés avec plusieurs taux de compatibilisant sont présentés sur la Figure 1. Pour le mélange non compatibilisé (95/0/5), le pic de diffraction du mélange est identique à celui de l'argile seule (distance interlamellaire de 2,47 nm pour la Cloisite[®]20A et 2,53 nm pour le mélange). Ceci indique qu'il n'y a ni intercalation, ni exfoliation : les chaînes de PP ne peuvent pas pénétrer à l'intérieur des lamelles. Par contre, dans le cas des mélanges avec le PP-g-MA, la distance interlamellaire augmente régulièrement avec le taux de PP-g-MA. On passe de 2,75 nm pour un taux de 5 % à 3,11 nm pour un taux de 25 %. Au-delà de 25 %, la position du pic est difficile à déterminer à cause d'une trop faible intensité. Ceci laisse à penser que, dans ces conditions, la plupart des plaquettes d'argile ont été complètement dispersées dans la matrice.

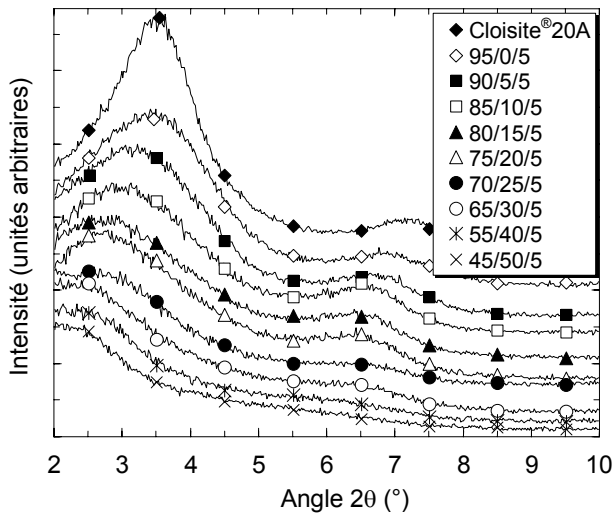


Figure 1 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X pour les mélanges PP/PP-g-MA/Cloisite[®] 20A en fonction de la concentration en PP-g-MA

Les propriétés rhéologiques des suspensions sont très sensibles à la structure, à la taille, à la forme des particules et au traitement de surface de la phase dispersée. La rhéométrie dynamique est donc un outil de choix pour caractériser l'état de dispersion de l'argile [6].

Nous avons tout d'abord mesuré le module élastique G' en fonction de la déformation, afin de connaître le domaine linéaire des nanocomposites obtenus. La Figure 2 présente l'évolution du module élastique normalisé en fonction de la déformation à une fréquence de 1 rad/s pour les nanocomposites réalisés avec plusieurs taux de compatibilisant.

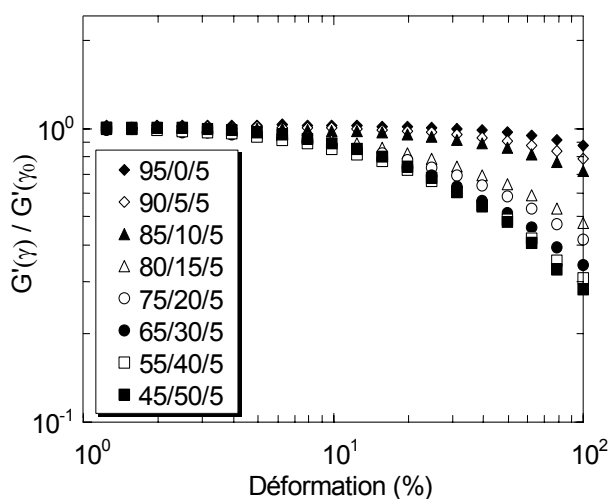


Figure 2 : Comparaison du domaine linéaire des nanocomposites obtenus ($\omega = 1 \text{ rad/s}$, $T = 220^\circ\text{C}$)

Le domaine linéaire diminue lorsque l'on augmente la concentration du PP-g-MA, ce qui peut être un signe que les mélanges obtenus présentent une

différence d'état de dispersion, car le taux de charge est le même (la déformation limite du PP et du PP-g-MA est de l'ordre de 30% et 10%, respectivement). La déformation utilisée par la suite pour étudier le comportement rhéologique est donc comprise entre 4% et 10 %, selon la concentration en PP-g-MA.

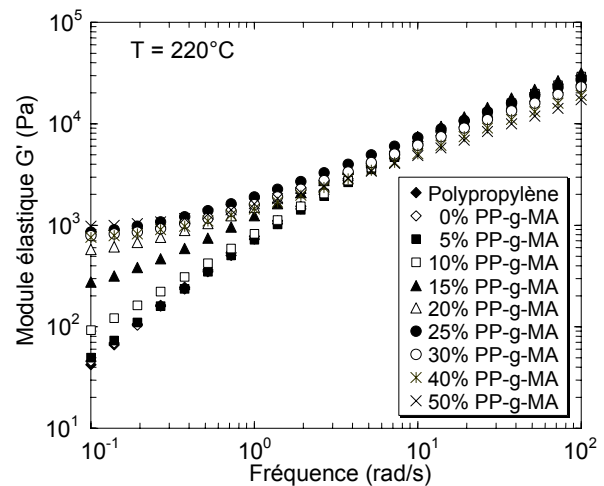


Figure 3 : Comparaison des modules élastiques G' des mélanges PP/PP-g-MA/Cloisite[®] 20A en fonction de la concentration en PP-g-MA

($T_r = 180^\circ\text{C}$, $N = 100 \text{ tr/min}$, $t_m = 10 \text{ min}$)

La Figure 3 présente l'évolution des modules élastiques G' avec la fréquence, pour différentes concentrations de PP-g-MA.

Pour les fréquences supérieures à 10 rad/s, le module G' diminue progressivement avec la concentration de PP-g-MA. Ceci est dû au fait que le PP-g-MA est beaucoup moins visqueux que le PP. La Figure 4 met en évidence l'influence de la concentration en PP-g-MA sur la viscosité de la matrice.

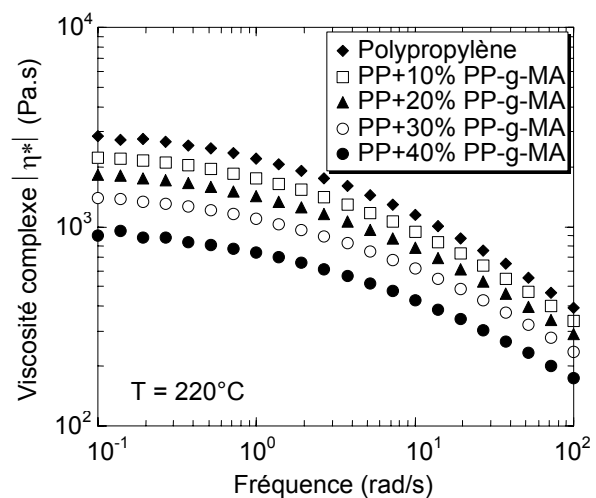


Figure 4: Courbes de viscosité complexe des mélanges PP/PP-g-MA préparés avec le mélangeur interne ($N = 100 \text{ tr/min}$, $T_{\text{rég}} = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10 \text{ min}$)

Cependant, pour les fréquences inférieures à 1 rad/s, on observe une augmentation de G' avec formation d'un plateau. Cette augmentation est très rapide entre 5 et 25 %. Au-delà de 25 %, les modules élastiques à faible fréquence peuvent être considérés comme identiques. Cette valeur limite de concentration en PP-g-MA est cohérente avec celle observée pour la diffraction des rayons X.

Des courbes de balayage en temps (durée 45 minutes) effectuées à la température de 220°C ont montré que les propriétés rhéologiques des matrices restaient constantes. Ceci confirme que la matrice ne se dégrade pas à la température de mesure et que la remontée du module G' est effectivement due à la présence de la charge.

Généralement, l'augmentation de G' à faible fréquence est attribuée aux contacts entre les lamelles dispersées [7,8]. Ainsi, les différences observées sur la Figure 3 sont certainement liées à la différence de l'état de dispersion. Les résultats obtenus par les deux techniques nous permettent de dire que le degré de dispersion est comparable pour un taux de PP-g-MA supérieur à 25%, et correspond à un certain niveau de dispersion individuelle des lamelles.

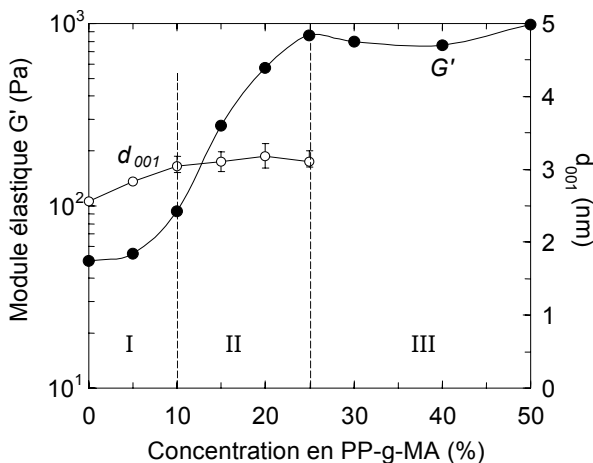


Figure 5 : Variation du module G' à 0,1 rad/s et de la distance interlamellaire d_{001} avec la concentration en PP-g-MA ($T_r = 180^\circ\text{C}$, $N = 100 \text{ tr/min}$, $t_m = 10 \text{ min}$)

Afin de mieux comparer les résultats obtenus par la diffraction X et la rhéométrie, le module G' à 0,1 rad/s et la distance interlamellaire d_{001} ont été tracés en fonction de la concentration en PP-g-MA (Figure 5). Les évolutions de G' et d_{001} sont différentes : ces paramètres se stabilisent pour des concentrations en PP-g-MA au-delà de 25 et de 10%, respectivement. Trois régions peuvent être distinguées :

- Région I : entre 0% et 10%, on observe une forte augmentation de d_{001} tandis que le module G' augmente légèrement. Ceci correspond à une morphologie intercalée simple. La partie d'exfoliation à l'origine de la remontée de G' à basse fréquence reste limitée.

- Région II : entre 10% et 25%, on note une forte augmentation du module G' tandis que la distance d_{001} reste à peu près constante. Ceci indique qu'il est nécessaire d'avoir une certaine quantité de chaînes intercalées pour arriver à disperser les lamelles dans la matrice. D'autre part, on observe que la dispersion est améliorée progressivement pour un même niveau d'intercalation. Ceci montre que cette amélioration ne provient pas de l'augmentation de la distance interlamellaire. Une explication possible est que l'intercalation et l'exfoliation se produisent simultanément. La Figure 6 présente un schéma représentatif du mécanisme de dispersion de l'argile au sein du PP à l'aide de PP-g-MA. Dès que le PP et le PP-g-MA fondent, les chaînes de PP-g-MA diffusent à l'intérieur de l'espace entre les lamelles et, sous l'effet du cisaillement, les lamelles se dispersent dans la matrice. Plus la concentration en PP-g-MA est importante, plus la quantité de lamelles dispersées est importante. Cependant, pour une concentration en PP-g-MA trop importante (Région III), cet effet se stabilise. La diminution de viscosité (Figure 4), et donc de contrainte imposée par la matrice, est peut être la raison pour laquelle la dispersion n'est plus améliorée pour des concentrations en PP-g-MA supérieures à 25%.

L'observation des micrographies réalisées au MET permet de confirmer ces résultats. La Figure 7 présente les morphologies obtenues à un grossissement de 10000 pour les mélanges à 0, 5, 15 et 30 % de PP-g-MA. Sans compatibilisant, on observe principalement des amas de la taille du micron et quasiment pas de feuillet dispersés dans la matrice.

Quand on augmente la concentration en PP-g-MA, même s'il subsiste des amas parfois importants, on observe une nette augmentation du nombre de petites particules, indiquant clairement une augmentation de la qualité de la dispersion. Dans le meilleur des cas (30%), les particules sont réparties dans la matrice sous forme de petits agrégats ou de particules primaires relativement fines et proches les unes des autres. La Figure 8, à très fort grossissement, montre que dans ce dernier cas on observe bien des feuillets individualisés, correspondant à une exfoliation partielle de l'argile.

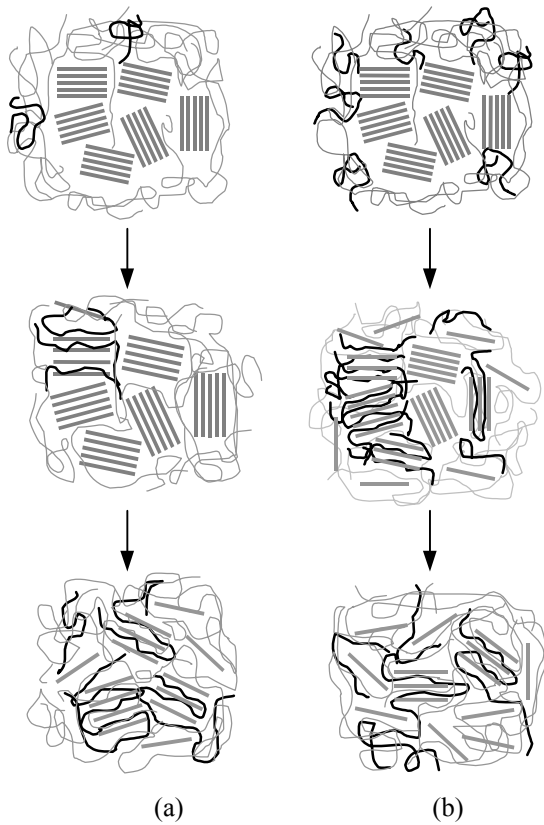
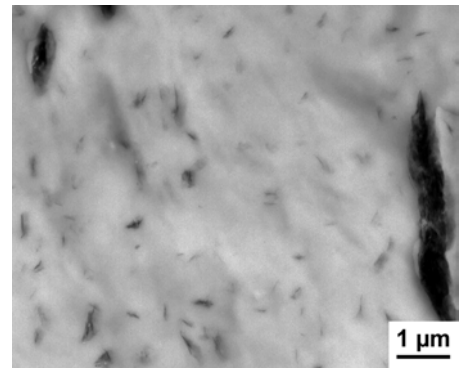
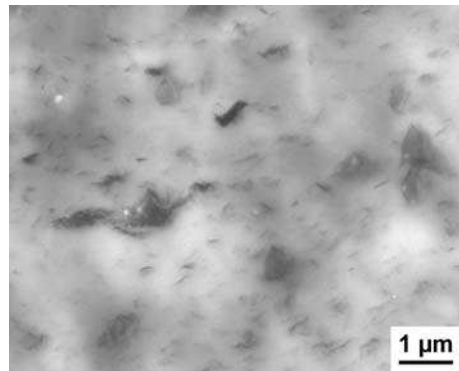


Figure 6 : Schéma représentatif du mécanisme de dispersion de l'argile au sein du PP à l'aide de PP-g-MA
 (a) faible concentration en PP-g-MA
 (b) forte concentration en PP-g-MA

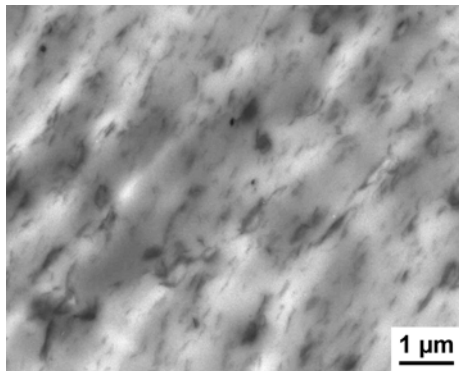
En conclusion, on peut dire que les nanocomposites obtenus présentent une morphologie à la fois intercalée et partiellement exfoliée, la partie exfoliée augmentant avec le taux de compatibilisant.



5 % PP-g-MA

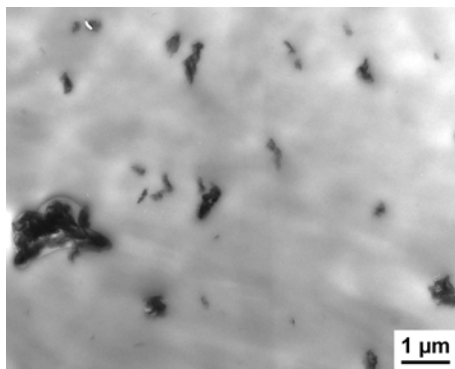


15 % PP-g-MA



30 % PP-g-MA

Figure 7 : Micrographies obtenues au MET pour différentes concentrations en PP-g-MA ($T_r = 180^\circ\text{C}$, $N = 100 \text{ tr/min}$, $t_m = 10 \text{ min}$)



Sans PP-g-MA

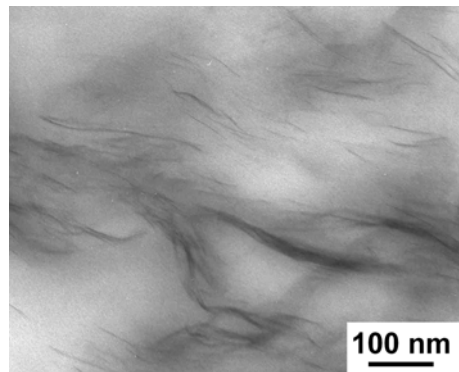


Figure 8 : Micrographie obtenue au MET pour 30 % de PP-g-MA ($T_r = 180^\circ\text{C}$, $N = 100 \text{ tr/min}$, $t_m = 10 \text{ min}$)

3.2 Influence du temps de mélange

Les Figures 9 et 10 présentent l'influence du temps de mélange pour la formulation 80/15/5, réalisée à la vitesse de 50 tr/min et à la température de 180°C.

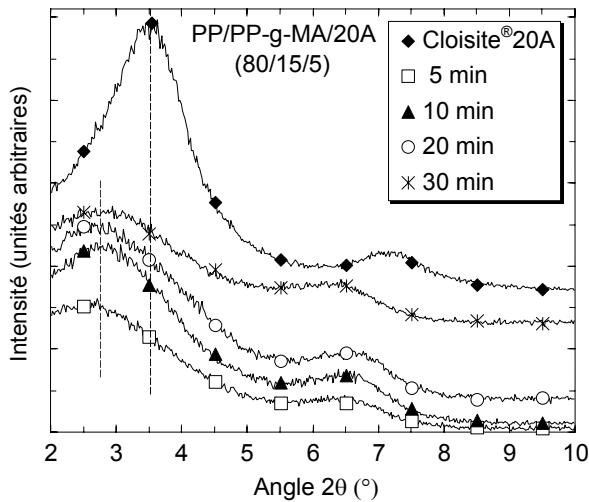


Figure 9 : Spectres de rayons X pour différents temps de mélange (*mélange 80/15/5*, $T_r = 180^\circ\text{C}$, $N = 50$ tr/min)

La position du pic de diffraction reste à peu près identique (entre 3,32 et 3,46 nm), indiquant que le niveau d'intercalation a été obtenu avant cinq minutes de mélange et qu'il n'évolue pas ensuite. Une différence est cependant observée sur les modules G' : le degré de dispersion est donc amélioré lorsque le temps de mélange augmente. Ceci est nettement visible sur la Figure 11, où l'on observe le niveau de dispersion des plaquettes d'argile à fort grossissement. Leur nombre augmente visiblement entre 5, 10 et 20 min, avant de se stabiliser pour 30 min, en cohérence avec les résultats rhéologiques.

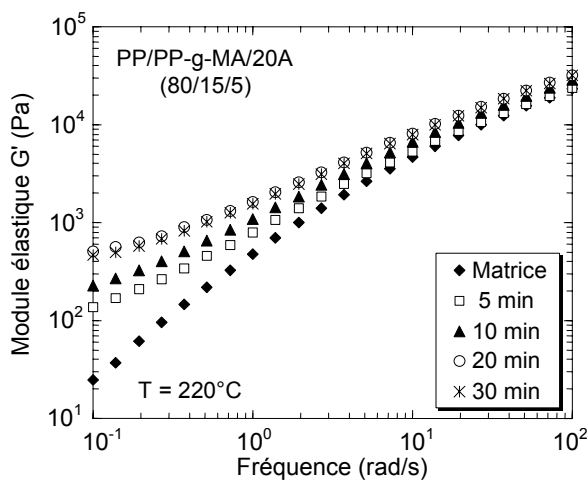


Figure 10 : Module élastique G' pour différents temps de mélange (*mélange 80/15/5*, $T_r = 180^\circ\text{C}$, $N = 50$ tr/min)

Ces résultats indiquent que le temps de 10 minutes utilisé dans le paragraphe précédent n'est pas forcément optimisé. On peut imaginer que le module G' à faible fréquence pour cette formulation à 15 % pourrait être comparable à celui avec un taux de compatibilisant supérieur à 25 %, si l'on augmentait le temps de mélange.

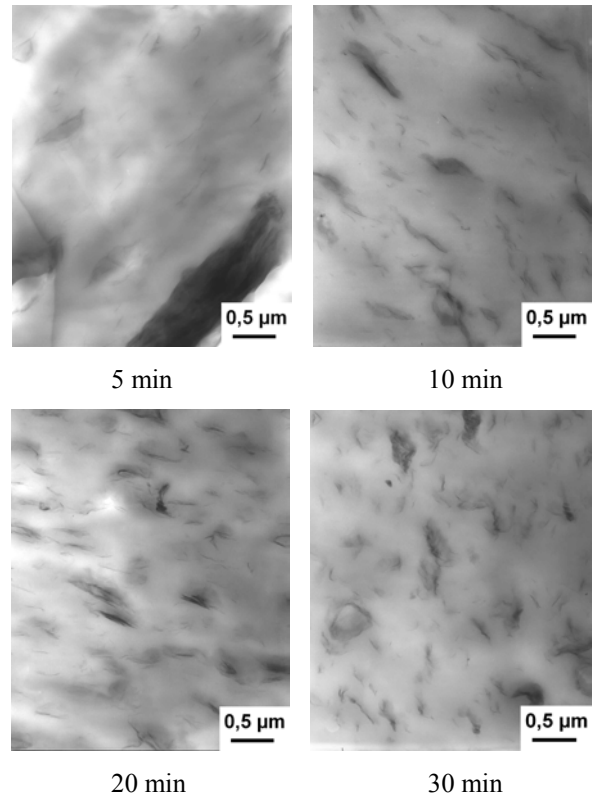


Figure 11 : Micrographies obtenues au MET pour différents temps de mélange (*mélange 80/15/5*, $T_r = 180^\circ\text{C}$, $N = 50$ tr/min)

3.3 Influence de la vitesse de rotation

La Figure 12 présente les spectres de diffraction des rayons X pour la formulation 80/15/5. La température de régulation et le temps de mélange ont été fixés à 180°C et à 10 min, respectivement. On observe que la position du pic de diffraction est quasiment identique (entre 3,03 et 3,25 nm), ce qui indique que la distance interlamellaire ne dépend pas significativement de la vitesse de rotation. On obtient des résultats similaires avec d'autres concentrations de PP-g-MA (5 % - 25 %).

La Figure 13 montre l'évolution du module G' pour les formulations 80/15/5 et 65/30/5, réalisées dans les mêmes conditions ($T_r = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10$ min). On constate que la dispersion est améliorée lorsque l'on augmente la vitesse de rotation.

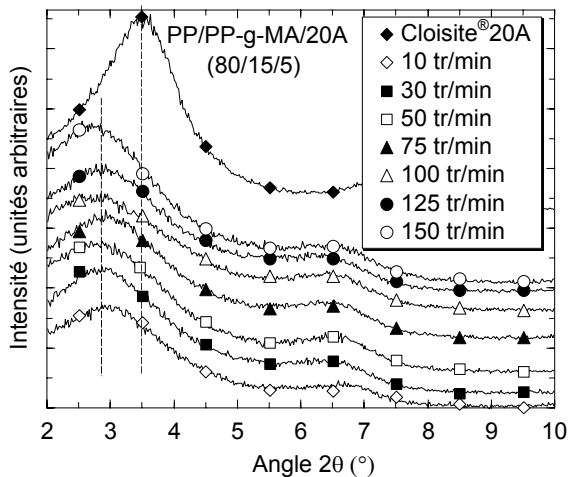


Figure 12 : Comparaison des spectres de diffraction X pour les mélanges PP/PP-g-MA/Cloisite[®]20A (80/15/5) en fonction de la vitesse de rotation

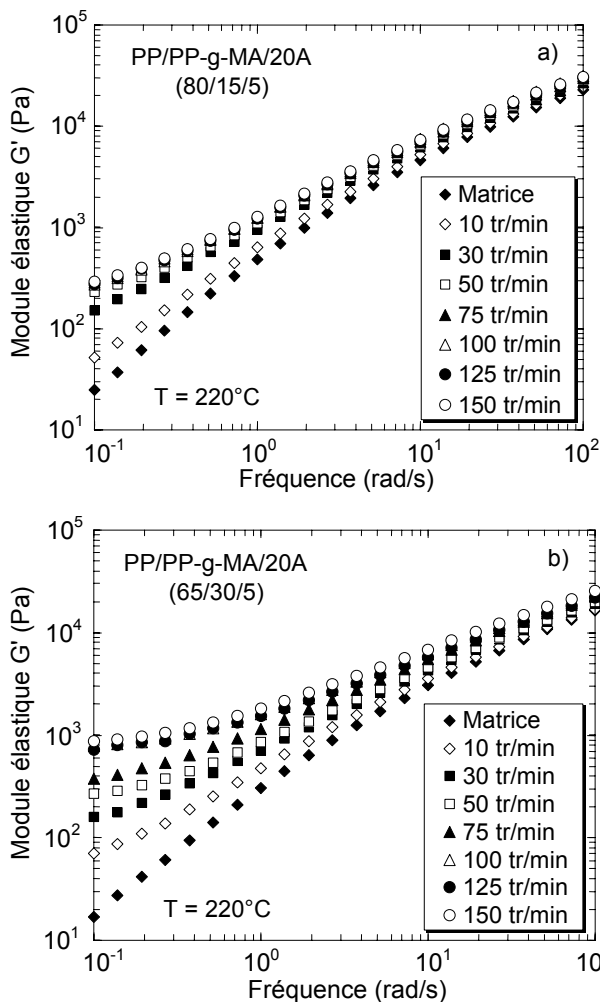


Figure 13 : Comparaison des modules G' pour différentes vitesses de rotation et différentes formulations a) 80/15/5, b) 65/30/5 ($T_r = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10 \text{ min}$)

Pour le mélange 80/15/5, le module à basse fréquence se stabilise au-delà de 50 tr/min, alors qu'il évolue jusqu'à 100 tr/min pour le mélange

65/30/5. Pour le mélange non compatibilisé, aucun changement de G' n'a été observé.

Ceci montre que la vitesse de rotation a une influence considérable lorsque la compatibilité entre l'argile modifiée et le polypropylène est suffisante. Cette influence dépend donc de la concentration en PP-g-MA : plus on ajoute de compatibilisant, plus l'effet de la vitesse de rotation est important.

Ces résultats montrent que, si la compatibilité polypropylène/argile est suffisante, il y a à la fois intercalation (indépendamment de la vitesse de rotation) et une partie d'exfoliation, cette dernière étant directement dépendante de la vitesse de rotation.

3.4 Influence de la température de régulation

La dispersion des lamelles d'argile est, en général, aidée par la diffusion des chaînes de polymère. Une température élevée peut rendre la matrice plus fluide et permettre ainsi aux chaînes de polymère de pénétrer plus facilement dans l'espace entre les lamelles. En même temps, elle diminue la viscosité donc la contrainte imposée par la matrice, ce qui a aussi une influence importante (paragraphe 3.3). Afin de mieux comprendre l'influence de ce paramètre, le mélange 80/15/5 a été réalisé à deux températures de régulation, 180°C et 200°C , pour la vitesse de 50 tr/min et 10 min de mélange.

La Figure 14 présente les spectres de diffraction des rayons X pour les mélanges obtenus à différentes températures de régulation. On peut constater que la distance interlamellaire n'est pas significativement affectée par la température de régulation. Elle vaut 3,2 nm et 3,3 nm pour les températures de 180°C et de 200°C , respectivement. Par ailleurs, ces distances sont supérieures à la distance d_{001} de la Cloisite[®]20A native. Il est donc raisonnable de supposer que les ammoniums quaternaires ne se dégradent pas au cours du procédé, ce qui, en général, se traduirait par une diminution de la distance d_{001} . Les études sur l'influence du temps de mélange (paragraphe 3.2) ont montré que le niveau d'intercalation est atteint rapidement. Ceci laisse à penser que, si la température du procédé permet une diffusion des chaînes de polymère plus rapide que la dégradation des ammoniums quaternaires, cette dernière n'a pas ou peu d'influence sur le degré de dispersion.

La Figure 15 présente l'évolution du module G' pour les mélanges obtenus à différentes températures de régulation. On observe une différence de niveau d'exfoliation : la meilleure dispersion est obtenue à basse température.

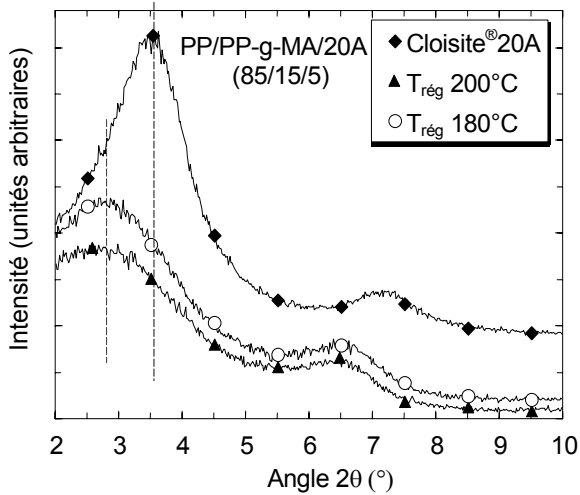


Figure 14 : Comparaison des spectres de diffraction X pour les mélanges PP/PP-g-MA/Cloisite[®]20A (85/15/5) en fonction de la température de régulation

Ceci indique que la température semble donc influencer essentiellement sur la contrainte imposée par la matrice, plutôt que sur la diffusion des chaînes de polymère.

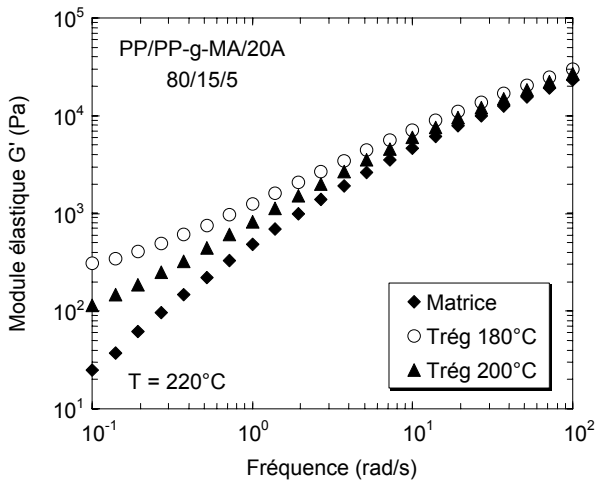


Figure 15 : Comparaison de l'effet de la température de régulation (mélange 80/15/5, $t_m = 10$ min, $N = 50$ tr/min)

4. Modèle rhéologique

La viscosité complexe des nanocomposites obtenus dans cette étude présente une remontée dans le domaine des basses fréquences, d'autant plus élevée que la dispersion est bonne (Figure 16). Pour décrire ce comportement, nous nous proposons de définir une loi de Carreau-Yasuda à seuil, déjà utilisée dans le cadre d'études sur la dégradation contrôlée de copolymères polypropylènes [9] :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}} + \eta_0 \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (1)$$

σ_0 est le seuil d'écoulement, η_0 la viscosité limite, λ le temps caractéristique, a le paramètre de Yasuda et m l'indice de pseudoplasticité. Ces cinq paramètres

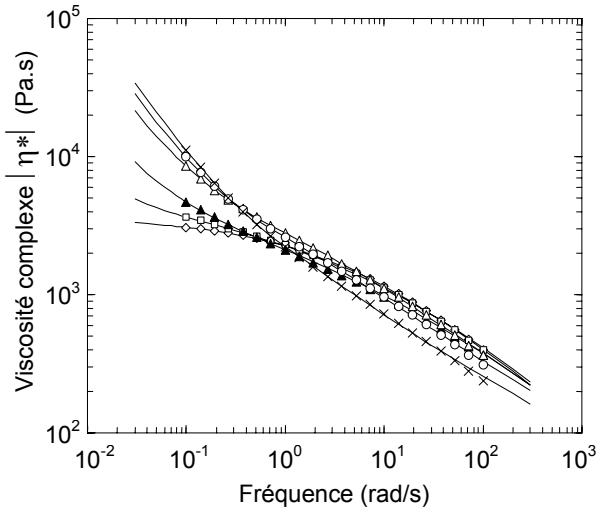


Figure 16 : Comparaison des viscosités complexes des mélanges PP/PP-g-MA/Cloisite[®]20A en fonction de la concentration en PP-g-MA (même légende que Fig. 3) ($T_r = 180^\circ\text{C}$, $N = 100$ tr/min, $t_m = 10$ min)

sont ajustés pour que la courbe théorique définie par l'équation (1) passe au mieux par l'ensemble des points expérimentaux. Ils vont donc dépendre directement de la structure du nanocomposite et de l'état de dispersion de l'argile.

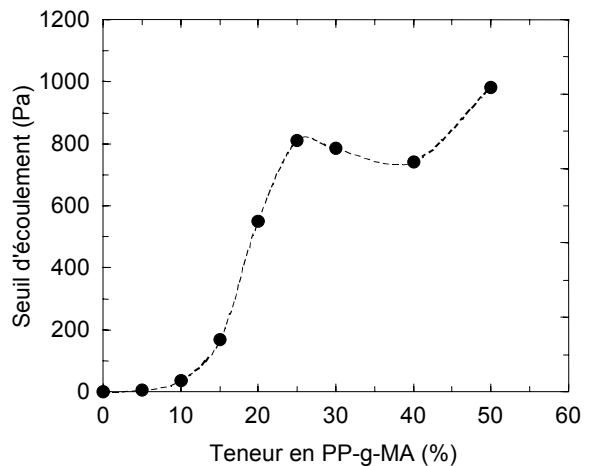


Figure 17 : Evolution du seuil d'écoulement des mélanges PP/PP-g-MA/Cloisite[®]20A en fonction de la concentration en PP-g-MA ($T_r = 180^\circ\text{C}$, $N = 100$ tr/min, $t_m = 10$ min)

Sur la Figure 16 sont tracées en traits pleins les courbes théoriques. On constate qu'elles décrivent parfaitement le comportement des différents matériaux. Les paramètres du modèle varient donc ici avec le taux de compatibilisant. Certains, comme l'indice de pseudoplasticité ou le temps caractéristique, varient peu : m augmente de 0.4 à 0.6 et λ de 0.3 à 0.9 s, lorsque le taux passe de 0 à 50

%, ce qui est peu significatif. Par contre, l'effet le plus important et le plus intéressant concerne le seuil d'écoulement.

On voit sur la Figure 17 que celui-ci est nul jusqu'à environ 10 %, puis augmente ensuite de manière significative pour se stabiliser autour de 800 Pa au-delà de 25 %. On peut donc supposer que le seuil d'écoulement va permettre de quantifier le niveau de dispersion de l'argile, qui ne pouvait être jusqu'ici qu'estimé de manière qualitative, à travers les observations au MET ou l'aspect général des courbes rhéologiques. Pour confirmer cela, nous avons effectué ce traitement des données rhéologiques sur les autres cas, pour mettre en évidence l'effet de la vitesse de rotation ou du temps de mélange. Sur la Figure 18, nous avons tracé l'évolution du seuil d'écoulement avec la vitesse de rotation, pour deux taux de compatibilisant. On retrouve bien le fait que le seuil, donc l'état de la dispersion, augmente régulièrement avec la vitesse, pour se saturer au-delà d'une valeur limite, et que l'augmentation de compatibilisant est favorable à ce mécanisme.

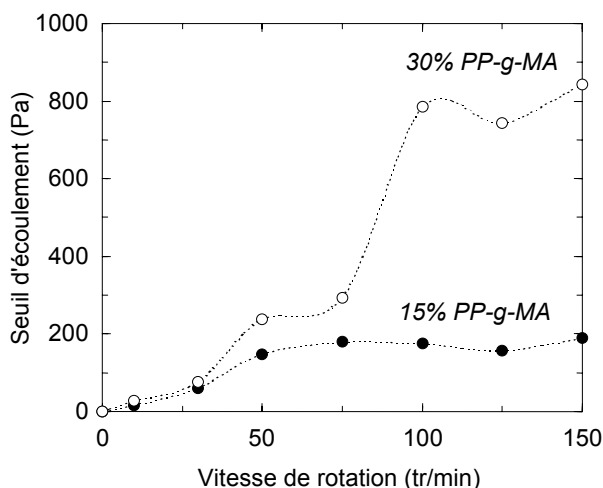


Figure 18 : Evolution du seuil d'écoulement des mélanges PP/PP-g-MA/Cloisite®20A en fonction de la vitesse de rotation ($T_r = 180^\circ\text{C}$, $t_m = 10 \text{ min}$)

En résumé, il apparaît que le niveau d'exfoliation d'un nanocomposite argile/PP est très difficile à apprécier par des techniques classiques comme la diffraction des rayons X (qui permet simplement d'estimer le niveau d'intercalation) ou l'observation de micrographies au MET. Par contre, la rhéologie dynamique apparaît comme un outil précis et puissant. Couplée à une méthode de dépouillement comme celle que nous proposons, elle fait apparaître le seuil d'écoulement, tel que défini dans l'équation (1), comme un paramètre permettant de quantifier le niveau d'exfoliation des feuillets d'argile.

5. Conclusion

Des nanocomposites de polypropylène ont été préparés par mélange à l'état fondu. La dispersion de l'argile est améliorée en ajoutant un compatibilisant de type PP-g-MA. Le niveau d'intercalation est uniquement lié à la concentration du PP-g-MA. Par contre, le niveau d'exfoliation dépend à la fois de la teneur en PP-g-MA et des conditions opératoires. La concentration en PP-g-MA utilisée peut être minimisée en augmentant le temps de mélange et la vitesse de rotation. En revanche, une augmentation de la température de régulation diminue la qualité de la dispersion. Cette qualité de dispersion est directement reliée au comportement rhéologique en petites déformations, surtout à basse fréquence. En utilisant un modèle rhéologique simple (loi de Carreau-Yasuda à seuil), nous pouvons caractériser quantitativement la qualité de la dispersion à travers la valeur du seuil d'écoulement.

Remerciements

Nous remercions la société ATOFINA pour la fourniture des matériaux (PP, PP-g-MA) ayant servi à l'étude, ainsi que M.Y. Perrin (CEMEF) pour la réalisation des clichés MET.

Références

- [1] Lebaron, P.C., Wang, Z., Pinnavaia, T.J., *Appl. Clay Sci.*, 15, 12 (1999)
- [2] Vaia, R.A., Jandt, K.D., Kramer, E.J., Giannelis, E.P., *Macromol.*, 28, 8080-8085 (1995)
- [3] Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A., Okada, A., *Macromol.*, 30, 6333-6338 (1997)
- [4] Koo, C.M., Kim, M.J., Choi, M.H., Kim, S.O., Chung, I.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 1526-1535 (2003)
- [5] Kato, M., Usuki, A., Okada, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 1781-1785 (1997)
- [6] Lortie, F., Macosko, C.W., *37^{ème} Congrès du GFR*, CD Rom (2002)
- [7] Ren, J., Silva, A.S., Krishnamoorti, R., *Macromol.*, 33, 3739-3746 (2000)
- [8] Solomon, M.J., Almusallam, A.S., Seefeldt, K.F., Somwangthanaroj, P., Varadan, P., *Macromol.*, 34, 1864-1872 (2001)
- [9] Berzin, F., Vergnes, B., Delamare, L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 1243-1252 (2001)