



**HAL**  
open science

## **Influence des conditions opératoires sur la formation de nanocomposites de polypropylène en extrusion bivis corotative**

Wiboon Lertwimolnun, Bruno Vergnes

► **To cite this version:**

Wiboon Lertwimolnun, Bruno Vergnes. Influence des conditions opératoires sur la formation de nanocomposites de polypropylène en extrusion bivis corotative. 40ème colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, Oct 2005, Nice, France. 4 p. hal-00578639

**HAL Id: hal-00578639**

**<https://minesparis-psl.hal.science/hal-00578639>**

Submitted on 21 Mar 2011

**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 des conditions opératoires sur la formation de nanocomposites de polypropylène en extrusion bivis corotative

W. Lertwimolnun, B. Vergnes

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

**Résumé :** Des nanocomposites polypropylène/argile organophile ont été préparés par mélange à l'état fondu à l'aide d'une extrudeuse bivis co-rotative. Un polypropylène fonctionnalisé anhydride maléique (PP-g-MA) a été utilisé comme compatibilisant afin d'améliorer la qualité de la dispersion. L'objectif de cette étude est d'examiner les effets des conditions opératoires ainsi que du profil des vis. Le degré de dispersion a été caractérisé par la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique en transmission (MET) et des mesures rhéologiques en régime dynamique. Les résultats obtenus par XRD ont montré que l'état d'intercalation est globalement indépendant des conditions d'extrusion. Cependant, l'exfoliation, estimée par les mesures rhéologiques en petites déformations, dépend des conditions de mélange. Nous montrons que, pour un profil de vis donné, l'effet des conditions d'extrusion (débit  $Q$  et vitesse de rotation  $N$ ) sur l'état de dispersion peut être relié au rapport  $Q/N$ . Les essais de démontage révèlent qu'il y a une relation entre l'état de dispersion le long de la vis et la déformation cumulée subie par les matériaux lors de leur mise en oeuvre.

**Mots-clé :** Nanocomposite, Extrusion bivis, Rhéologie

## 1. Introduction

D'après Vaia et al. [1], des nanocomposites à renfort d'argile peuvent être obtenus par mélange d'argiles dans un polymère à l'état fondu. L'outil le plus utilisé est fréquemment une extrudeuse bivis. Plusieurs études qualitatives ont montré que les conditions d'extrusion, ainsi que les protocoles expérimentaux, ont une influence sur la qualité de dispersion [2,3]. Toutefois, les effets de ces paramètres sur l'état de dispersion ne sont pas élucidés. L'objectif de cette étude est d'une part d'examiner les influences des conditions de mise en oeuvre sur la morphologie finale des nanocomposites, ainsi que d'observer l'évolution de la morphologie le long des vis par des prélèvements locaux. D'autre part, nous essaierons de relier les paramètres du procédé d'extrusion calculés par le logiciel Ludovic<sup>®</sup> avec l'état de dispersion.

## 2. Matériaux et méthode

### 2.1 Matériaux utilisés

L'argile utilisée est la Cloisite<sup>®</sup>20A, commercialisée par la société Southern Clay Products. C'est une argile de type Na<sup>+</sup>-Montmorillonite, échangée cationiquement avec des ions alkyl ammonium quaternaire. Le polypropylène (PP) 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 (PP-g-MA) (Atofina OREVAC<sup>®</sup> CA100, MFI = 10 g/10min). Le taux de greffage d'anhydride maléique est de 1%.

### 2.2 Elaboration des nanocomposites

La poudre Cloisite<sup>®</sup>20A et le PP-g-MA sont séchés dans une étuve sous vide à 80°C pendant 16 h avant l'opération. Le PP, le PP-g-MA et la Cloisite<sup>®</sup>20A sont pré-mélangés avant introduction dans l'extrudeuse. L'extrudeuse utilisée est une extrudeuse bivis co-rotative à profil conjugué (Clextral BC45) avec un diamètre de 50 mm. Le rapport  $L/D$  est de 24. Le profil utilisé est présenté sur la Figure 1.

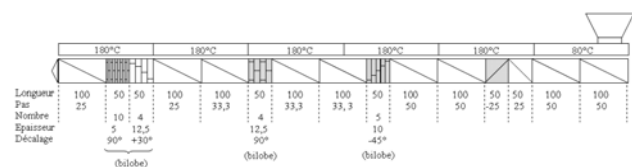


Fig. 1 : Profil de vis utilisé

Les mélanges ont été réalisés avec une formulation fixée à 80/15/5 (PP/PP-g-MA/Cloisite<sup>®</sup>20A), exprimée en % massique. Les premiers essais consistent à étudier l'effet du débit  $Q$  et de la vitesse de rotation  $N$ . Nous avons fait varier le débit de 4,5 à 29 kg/h et la vitesse de rotation de 100 à 300 tr/min. Pour chaque essai, le prélèvement des échantillons a été effectué en sortie de filière, en les trempant dans l'eau. Un deuxième essai est ensuite réalisé dans les mêmes conditions, pour observer l'évolution de la morphologie le long des vis : après avoir atteint le régime continu, la machine est brutalement arrêtée. Le fourreau est tout de suite refroidi à 100°C et est démonté pour effectuer le prélèvement des échantillons le long des vis. Les positions des échantillons prélevés sont présentées sur la Figure 2.



Fig. 2 : Prélèvement local des échantillons le long des vis

### 2.3 Caractérisation des nanocomposites

Nous avons caractérisé l'état d'intercalation par la diffraction des rayons X avec un appareil Philips X'Pert PRO, en utilisant la raie Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  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 1 mm, par compression dans un moule à 180°C. Les mesures ont été effectuées 4 fois sur deux surfaces, ce qui permet de déterminer la variation de la distance interlamellaire sur un même échantillon avec une précision de l'ordre de  $\pm 0,12$  nm.

L'état d'exfoliation ou de dispersion globale de l'argile est principalement caractérisé par les mesures rhéologiques en régime dynamique. Elles ont été effectuées sur un rhéomètre plan-plan (RMS 800, Rheometrics) de diamètre 25 mm, à 180°C. Comme pour la XRD, les échantillons ont été préparés par compression dans un moule à 180°C. Les modules  $G'$  et  $G''$  ont été mesurés dans le domaine linéaire, pour des fréquences allant de 0,1 à 100 rad/s. Le temps de repos accordé pour stabiliser les échantillons est de 30 min avant toute mesure.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1 Influence des conditions d'extrusion

L'effet des conditions d'extrusion sur l'état d'intercalation est analysé par XRD. Les résultats sont interprétés en observant l'évolution de la distance interlamellaire  $d_{001}$  déterminée par la loi de Bragg. La Figure 3 présente les spectres de diffraction ainsi que la valeur correspondante de  $d_{001}$  pour les nanocomposites réalisés à différents débits. En comparant avec l'argile de départ, le pic de XRD se déplace vers des angles plus petits, indiquant une augmentation de la distance  $d_{001}$ . Ces résultats montrent qu'une morphologie intercalée est formée et que les feuillettes d'argile restent toujours à l'état ordonné après l'extrusion. Toutefois, il n'y a aucun pic caractéristique de l'argile de départ sur les spectres XRD des nanocomposites. Ceci indique que l'intercalation est complète, même avec un temps de séjour très court (47 sec pour le débit de 29 kg/h).

Les conditions d'extrusion semblent n'avoir aucun effet sur l'état d'intercalation. Nous obtenons une valeur de distance interlamellaire comprise entre 3,22 et 3,34 nm. La variation est du même ordre de grandeur que la précision obtenue sur un même échantillon. Le même type de conclusion a également été observé en faisant varier la vitesse de rotation de 100 à 300 tr/min.

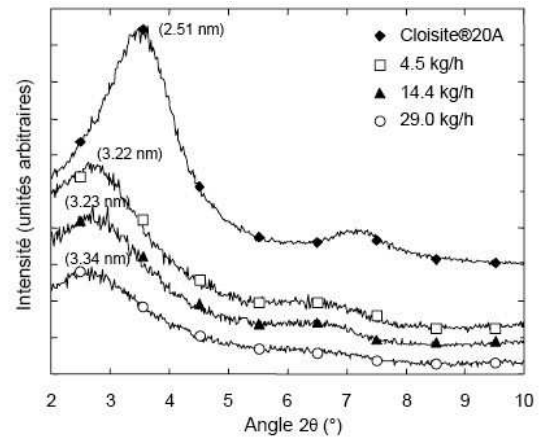


Fig. 3 : Spectres de diffraction des rayons X pour les nanocomposites réalisés avec différents débits à vitesse de rotation fixée de 200 tr/min

L'état d'exfoliation est caractérisé par les mesures rhéologiques [4]. La Figure 4 montre la viscosité complexe  $|\eta^*|$  pour les nanocomposites obtenus avec différents débits. Ces résultats ont mis en évidence l'effet des conditions d'extrusion sur l'état d'exfoliation. Afin de quantifier cet état, nous utilisons la loi de Carreau-Yasuda à seuil (Eq. 1) pour décrire ce comportement [4,5].

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

$\sigma_0$  est le seuil d'écoulement,  $\eta_0$  la viscosité limite,  $\lambda$  le temps caractéristique,  $a$  le paramètre de Yasuda et  $m$  l'indice de pseudoplasticité. Pour simplifier, nous supposons que le paramètre  $m$  des nanocomposites est identique à celui de la matrice, ce qui est une approximation raisonnable. Les courbes théoriques sont présentées sur la Figure 4 en traits pleins et les paramètres déterminés sont regroupés dans le Tableau 1. Les paramètres obtenus dépendent des conditions d'extrusion. L'état d'exfoliation peut être caractérisé par la valeur du seuil d'écoulement  $\sigma_0$  [4,5], car il est directement relié à la remontée de viscosité à faible fréquence. D'autres paramètres, comme  $\lambda$  et  $a$ , varient peu avec les conditions opératoires. La viscosité limite  $\eta_0$  est assez difficile à interpréter car le plateau newtonien tend à disparaître. Néanmoins, il évolue de la même manière que le seuil d'écoulement.

	$\eta_0$ (Pa.s)	$\lambda$ (s)	$a$	$m$	$\sigma_0$ (Pa)
PP/PP-g-MA (80/15)	5630	0,39	0,51	0,356	0
100 rpm_14,4 kg/h	9340	0,53	0,46	0,356	72
200 rpm_4,50 kg/h	17600	0,82	0,38	0,356	1251
200 rpm_14,4 kg/h	12960	0,66	0,42	0,356	280
200 rpm_29,0 kg/h	12030	0,64	0,42	0,356	69,5
300 rpm_14,4 kg/h	14060	0,63	0,36	0,356	372

Tableau 1 : Paramètres de la loi Carreau-Yasuda à seuil

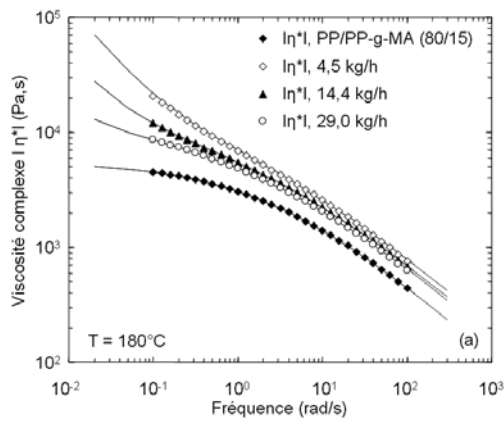


Figure 4: Comparaison des viscosités complexes des nanocomposites réalisés avec différents débits à vitesse de rotation fixé à 200 tr/min

Dans le procédé d'extrusion bivis, le débit  $Q$  et la vitesse de rotation  $N$  sont des paramètres indépendants. Ils peuvent être représentés par le rapport  $Q/N$ . La Figure 5 montre l'évolution de seuil d'écoulement en fonction de  $Q/N$ . On peut constater que l'état d'exfoliation diminue progressivement lorsque le rapport  $Q/N$  augmente. De plus, pour une même valeur de  $Q/N$  obtenue avec différents débits et vitesses de rotation, le degré d'exfoliation est quantitativement (traduit par la valeur  $\sigma_0$ ) et qualitativement (sur les clichés MET) le même (Fig. 5). La meilleure dispersion est obtenue pour un faible rapport  $Q/N$ .

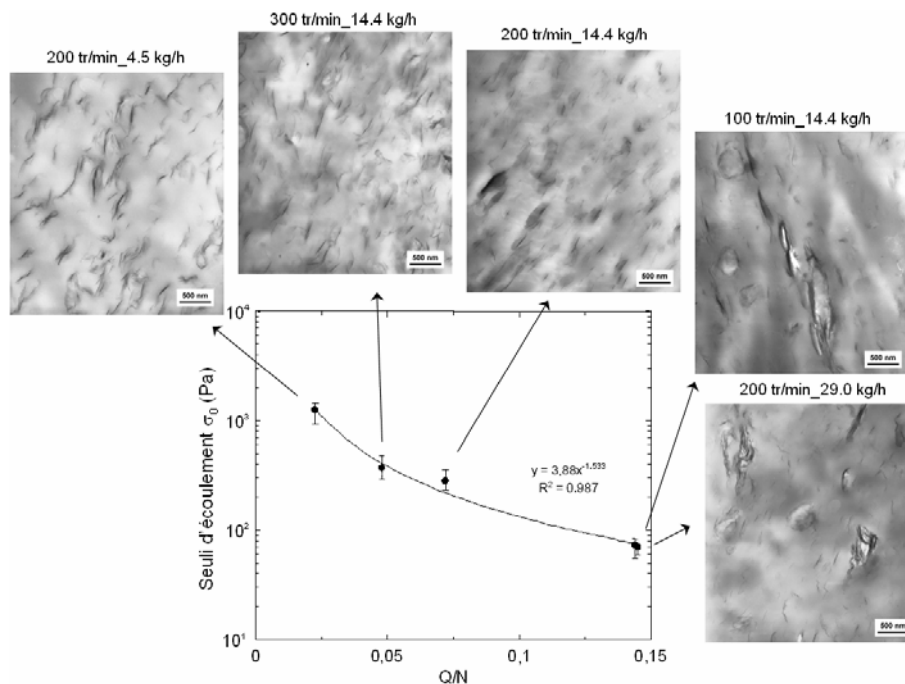


Fig. 5 : Clichés de microscopie électronique à transmission des nanocomposites réalisés avec différents débits et vitesses de rotation

### 3.2 Evolution de la morphologie le long des vis

La Figure 6 présente le spectre XRD des échantillons prélevés le long des vis pour le débit de 14,4 kg/h et la vitesse de rotation de 200 tr/min. Le résultat montre que, dans ces conditions, la distance interlamellaire  $d_{001}$  n'évolue pas le long des vis. La morphologie intercalée est pratiquement obtenue après la fusion. Ceci indique encore une fois que l'intercalation est rapide. Le même résultat a également été obtenu pour d'autres conditions.

La Figure 7 présente l'évolution de l'état d'exfoliation le long des vis pour différentes conditions étudiées. L'évolution est assez limitée. La majorité de l'effet du profil est observé à faible débit ( $Q = 4,5$  kg/h), où le niveau d'exfoliation augmente progressivement le long de vis.

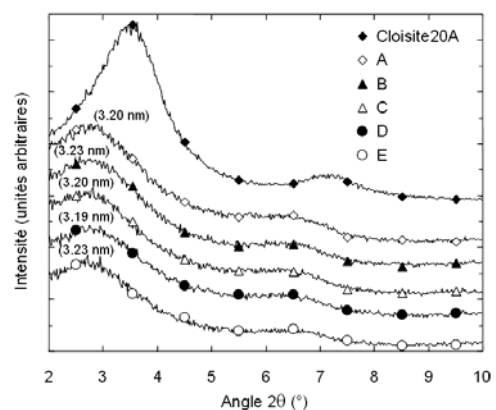


Fig. 6 : Spectres de rayons X des échantillons prélevés le long des vis ( $N = 200$  tr/min,  $Q = 14,4$  kg/h)

Dans d'autres conditions, la morphologie finale est pratiquement obtenue dès le premier bloc malaxeur.

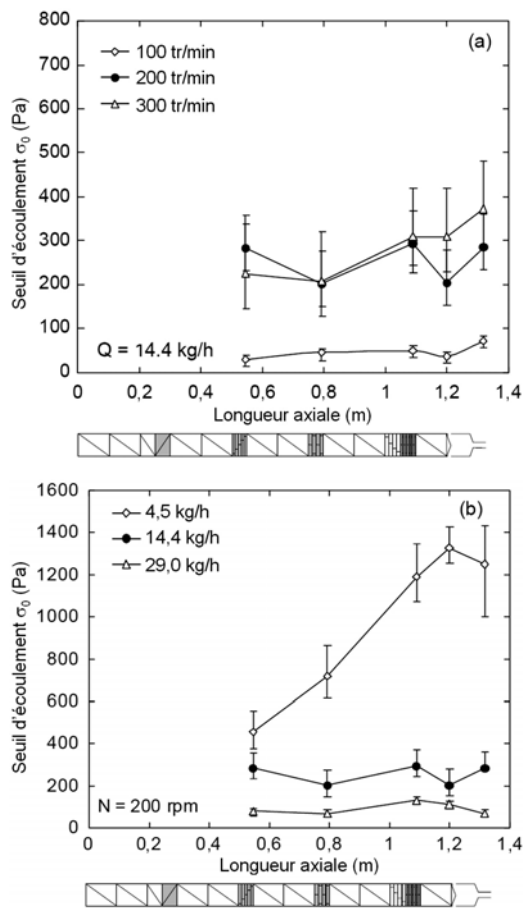


Fig. 7 : Evolution du seuil d'écoulement le long des vis (a) différentes vitesse (b) différents débit

Afin de mieux interpréter ces résultats, le procédé d'extrusion est simulé par le logiciel Ludovic<sup>®</sup> [6]. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la déformation subie par le matériau lors de la mise en œuvre, car c'est un paramètre adéquat pour décrire plusieurs mécanismes de dispersion, notamment le procédé d'érosion [7].

La Figure 8 présente un exemple de résultats de déformation cumulée calculé par Ludovic<sup>®</sup>. Comme on peut le voir, la déformation augmente principalement à travers les blocs malaxeurs.

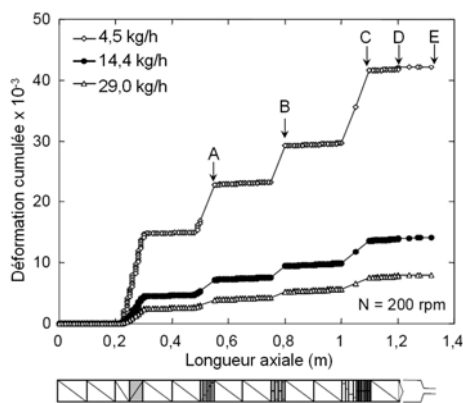


Fig. 8 : Evolution de la déformation cumulée le long des vis pour différents débits à N = 200 tr/min

La Figure 9 montre l'évolution du seuil d'écoulement en fonction de la déformation. Le résultat révèle que le niveau d'exfoliation augmente progressivement avec la déformation. Une telle relation n'est pas observée si l'on trace le seuil d'écoulement en fonction d'autres paramètres opératoires, comme le temps de séjours moyen par exemple.

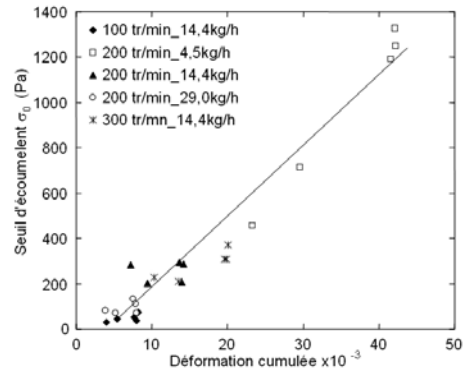


Fig. 9 : Evolution du seuil d'écoulement pour différentes positions et conditions d'extrusion en fonction de la déformation cumulée calculée à l'aide de Ludovic<sup>®</sup>

On peut montrer [8] que la déformation  $\Gamma$  peut être approximativement estimée par:

$$\Gamma = \alpha + \beta \frac{N}{Q} \quad (2)$$

Ceci montre que la déformation est inversement proportionnelle au rapport  $Q/N$ . La dépendance du seuil d'écoulement avec la déformation peut donc expliquer la diminution progressive de l'état d'exfoliation avec le rapport  $Q/N$  observé sur la Figure 5.

## Références

- [1] Vaia, R.A., Jandt K.D., Kramer E.J., Giannelis E.P., *Macromolecules*, 28, 8080-8085 (1995).
- [2] Dennis H.R., Hunter D.L., Chang D., Kim S., White J.L., Cho J.W., Paul D.R., *Polymer*, 42, 9513-9522 (2001).
- [3] Dolgovskij M.K., Fasulo P.D., Lortie F., Macosko C.W., Ottaviani R.A., Rodgers W.R., *SPE-ANTEC Tech. Paper*, CD-Rom (2003).
- [4] Lertwimolnun W., Vergnes B. *Polymer*, 46, 3462-3471 (2005).
- [5] Berzin F., Vergnes B., Delamare L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 1243-1252 (2001).
- [6] Vergnes B., Della Valle G., Delamare L., *Polym. Eng. Sci.*, 38, 1781-1792 (1998).
- [7] Rwei S.P. Feke D.L. Manas-Zloczower I., *Polym. Eng. Sci.*, 31, 558-562 (1991).
- [8] Lertwimolnun W., Vergnes B., *Polym. Eng. Sci.*, in press (2005).