



**HAL**  
open science

## **Structuration de nanocomposites polyoléfine/argile lamellaire en extrusion baxis corotative**

Trystan Domenech, Bruno Vergnes, Edith Peuvrel-Disdier

### ► **To cite this version:**

Trystan Domenech, Bruno Vergnes, Edith Peuvrel-Disdier. Structuration de nanocomposites polyoléfine/argile lamellaire en extrusion baxis corotative. 46ème Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Oct 2011, Nancy, France. 6 p. <hal-00675588>

**HAL Id: hal-00675588**

**<https://minesparis-psl.hal.science/hal-00675588v1>**

Submitted on 1 Mar 2012

**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.



HAL Authorization

# Structuration de nanocomposites polyoléfine/argile lamellaire en extrusion baxis corotative

T. Domenech, B. Vergnes, E. Peuvrel-Disdier

*MINES ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux, UMR CNRS 7635*

*BP 207, 06904 Sophia Antipolis*

*Email : trystan.domenech@mines-paristech.fr*

**Résumé :** la réalisation de nanocomposites par mélange d'argile lamellaire dans une matrice polymère à l'état fondu se fait généralement par extrusion baxis corotative. L'objectif de cette opération est de disperser les agglomérats d'argiles, d'exfolier les feuillets et de distribuer ces charges d'épaisseur nanométrique au sein de la matrice. La forte surface spécifique des argiles permet ainsi de développer largement les interactions polymère/argile. Dans le cas des polyoléfines, un troisième élément doit être ajouté en tant que compatibilisant entre la matrice apolaire et la surface polaire des argiles. Le procédé d'extrusion baxis peut être adapté, selon le résultat recherché, via de nombreux paramètres : profil de vis, vitesse de rotation, débit d'alimentation des doseurs, températures de régulation le long du fourreau. Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de ces paramètres procédé sur la structure des nanocomposites aux échelles micrométrique et nanométrique. Une formulation a été choisie en fixant les proportions entre la matrice, le compatibilisant et l'argile. Des échantillons ont été prélevés en sortie de machine et le long des vis pour chaque condition opératoire testée. Le niveau de dispersion de l'argile est évalué en utilisant différentes techniques de caractérisation (MEB, MET, DRX, rhéométrie dynamique). Les résultats montrent que l'augmentation de l'énergie mécanique spécifique (EMS) entraîne une diminution du nombre et de la taille des agglomérats présents au niveau de la microstructure, ainsi qu'un phénomène d'exfoliation plus important au niveau de la nanostructure, jusqu'à atteindre un niveau de saturation de l'état de dispersion de l'argile.

**Mots-clé :** Nanocomposites, Argile organophile, Extrusion baxis, Mélange-maître, Procédé, Dispersion, Nanostructure, Rhéologie

## 1. Introduction

Depuis les travaux d'une équipe de recherche de Toyota à la fin des années 80 [1], l'utilisation d'argiles lamellaires en tant que charges dans des matrices polymères a suscité une attention particulière. En effet, le haut facteur de forme ainsi que la forte surface spécifique développée par ces argiles permettent d'obtenir une amélioration significative des propriétés de la matrice, telles que les propriétés mécaniques (résistance aux chocs et à la traction), la résistance au feu, l'imperméabilité ou encore les propriétés barrières, et ce pour de très faibles taux de charges (moins de 5 % en masse). Ces matériaux nanocomposites sont notamment utilisés dans l'industrie automobile où leurs performances mécaniques et leurs propriétés barrières sont exploitées afin de remplacer certaines pièces composites, permettant ainsi une réduction du poids des véhicules. Les premiers nanocomposites à base d'argiles lamellaires ont été réalisés par mélange à l'état fondu dans des matrices polyamide 6 (nylon), avec des interactions matrice-charge très favorables à la délamination des feuillets. Cette amélioration des propriétés de la matrice par l'incorporation d'argiles lamellaires a ensuite été testée dans des matrices polypropylène, moins onéreuses que le nylon. Les

interactions polypropylène-argile étant nettement moins favorables à la dispersion des feuillets, l'utilisation d'agents compatibilisants s'est imposée. Bien que le mécanisme de dispersion des argiles lamellaires au cours du mélange à l'état fondu soit difficile à observer du fait de la taille des feuillets d'argile, il est décrit dans la littérature comme une combinaison des contraintes de cisaillement sur les agrégats d'argile ainsi que de la diffusion des chaînes polymères entre les galeries d'argile [2]. Nous nous intéressons ici à la réalisation de nanocomposites par extrusion baxis et, en particulier, au lien entre les conditions opératoires et la morphologie des nanocomposites aux échelles micrométrique et nanométrique, en s'appuyant sur différentes techniques de caractérisation.

## 2. Matériaux, méthodes expérimentales et analyses

L'argile lamellaire utilisée est la Dellite<sup>®</sup> 67G fournie par Laviosa Chimica Mineraria. Il s'agit d'une montmorillonite organiquement modifiée par un tensioactif (dialkyldiméthylammonium) afin d'en améliorer son incorporation dans les polyoléfines. La taille caractéristique des agglomérats initiaux est comprise entre 20 et 40  $\mu\text{m}$  (Fig. 1a). La matrice

utilisée est un polypropylène (PP) homopolymère isotactique de grade injection ( $M_w = 204\,000$  g/mol) commercialisé par Basell sous la référence Moplen HP400R. Un polypropylène greffé en anhydride maléique (PP-g-MA) est utilisé comme agent compatibilisant. Il s'agit de l'Epolene G-3015, produit par Eastman. Sa teneur en anhydride maléique est de 3% en masse. Les nanocomposites sont réalisés par dilution d'un mélange maître dont la formulation en PP/PP-g-MA/argile est 40/40/20, exprimée en pourcentage massique. La composition finale des nanocomposites est 85/10/5. Le mélange maître a été produit par le Danish Technological Institute. L'image MET en Figure 1b montre une nanostructure mixte intercalée/exfoliée du mélange maître. La présence d'agglomérats allant jusqu'à 170  $\mu\text{m}$  en diamètre apparent a également été observée en MEB.

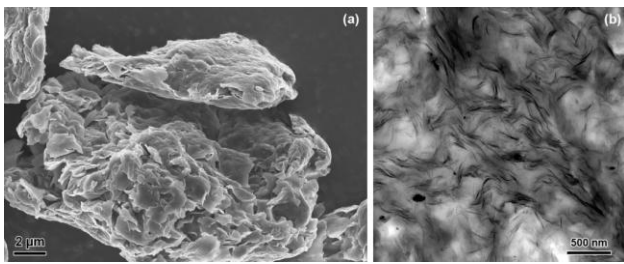


Figure 1 : cliché MEB de l'argile Dellite® 67G (a) et cliché MET du mélange maître (b)

Tous les mélanges de cette étude ont été réalisés sur une extrudeuse bavis corotative de laboratoire (ThermoFisher PTW24,  $D = 24$  mm et  $L/D = 40$ ). Le profil de vis utilisé est représenté à la Figure 2.

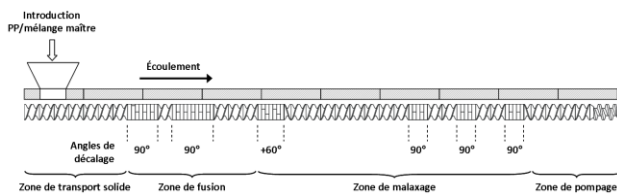


Figure 2 : Profil de vis utilisé

L'alimentation matière est assurée par un doseur pondéral (Brabender DDW-MD3-DDSR20-10). Les joncs extrudés ont été refroidis par un bain d'eau avant d'être granulés. Les paramètres opératoires sont la vitesse de rotation des vis  $N$ , le débit d'alimentation  $Q$  et la température du fourreau  $T_b$ . Nous nous sommes intéressés à l'influence de ces trois paramètres sur la structure des nanocomposites ainsi qu'à leurs conséquences sur les propriétés mécaniques obtenues. La mesure du couple des vis (noté  $C$ ) est enregistrée pendant les essais d'extrusion, permettant le calcul de l'énergie mécanique spécifique ( $EMS$ ).

Les échantillons ont été compressés à 180°C sous forme de disques de 25 mm de diamètre et de 1,5 mm d'épaisseur à l'aide d'une presse thermorégulée (Carver M 3853-0). Des éprouvettes de traction (norme ISO 527-2 1BA) ont été injectées en utilisant une mini-presse à injecter (ThermoFisher MiniJet II, cylindre à 200°C, moule à 70°C, injection sous 800 bars pendant 10 s, maintien sous 400 bars pendant 10 s). La morphologie à l'échelle microscopique est caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB Philips XL 30 ESEM). Les échantillons sont polis mécaniquement jusqu'à atteindre un paramètre de rugosité  $R_a$  inférieure à 1  $\mu\text{m}$  et métallisés par une couche Au/Pd d'environ 10  $\text{\AA}$ . L'analyse d'image permet de déterminer les diamètres équivalents des agglomérats d'argile présents au sein de la matrice polymère. Chaque échantillon est analysé sur une aire  $A_0 = 10,3$  mm<sup>2</sup>. On peut ainsi remonter à la distribution de taille des agglomérats (particules dont le diamètre équivalent est supérieur à 10  $\mu\text{m}$ ) à partir des clichés MEB. On définit également le rapport d'aires  $A_r$  entre la somme des aires occupées par les agglomérats d'argile  $A_{MMT}$  et l'aire analysée  $A_0$  :

$$A_r = \frac{\sum A_{MMT}}{A_0} \quad (1)$$

Des observations à l'échelle nanoscopique sont réalisées par microscopie électronique en transmission, via un Philips CM12 fonctionnant à une tension d'accélération de 120 kV. Des sections ultrafines d'une épaisseur de 50 nm ont été préparées à partir de la zone centrale d'une éprouvette injectée (dans le plan normal à la direction d'injection) par ultracyromicrotomie à -100°C (Leica Ultracut) à l'aide de couteaux en diamant (Diatome Cryotrim et Cryo) pour les observations MET. Le niveau d'intercalation des nanocomposites (i.e. l'augmentation de la distance interlamellaire  $d_{001}$  des argiles) est caractérisé par diffraction de rayons X avec un Philips X'Pert PRO utilisé en mode réflexion. La source de rayons X employée est la raie  $K_\alpha$  du cuivre, de longueur d'onde  $\lambda = 1,54$   $\text{\AA}$ . Plusieurs études ont mis en évidence que le comportement rhéologique des nanocomposites est sensible à leur état de dispersion, en particulier à leur niveau d'exfoliation [3-5]. Des mesures en rhéométrie oscillatoire ont été réalisées avec un rhéomètre à déformation imposée (ARES, TA Instruments), en utilisant une géométrie plan-plan de 25 mm de diamètre et un entrefer de 1 mm sous atmosphère d'azote. Toutes les mesures rhéologiques ont été faites dans le domaine de viscoélasticité linéaire à une température de 180°C, 30 minutes après avoir chargé les échantillons dans le rhéomètre

en température afin de stabiliser leur comportement rhéologique [6, 11]. Le module de Young des nanocomposites a été évalué au travers d'essais de traction uniaxiale à température ambiante, à une vitesse de 0,51 cm/min.

en  $\sigma_0$  stagne. Une relation similaire a été obtenue par Médéric et al. [9] dans le cas d'un système PA12/

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1 Effet des conditions opératoires sur la structure des nanocomposites

Les balayages en fréquence des nanocomposites obtenus pour différentes conditions opératoires sont représentés sur la Figure 3. L'influence de chacun des trois paramètres, vitesse de rotation  $N$  (Fig. 3a), débit total  $Q$  (Fig. 3b) et température du fourreau  $T_b$  (Fig. 3c), a été étudiée en faisant varier un paramètre à la fois. L'analyse rhéologique montre que le comportement des nanocomposites diffère de celui de la matrice, principalement aux basses fréquences. En effet, on observe l'apparition d'un plateau du module élastique, ainsi qu'une augmentation de la viscosité dans la zone terminale. La littérature attribue ce comportement de type pseudo-solide à la formation d'un réseau de percolation des charges d'argiles exfoliées [3]. Lertwimolnun et Vergnes [Erreur ! Source du renvoi introuvable., 6] ont montré que le comportement rhéologique des nanocomposites peut être modélisé par une loi de Carreau-Yasuda avec contrainte seuil :

$$\eta^* = \frac{\eta_0}{1 + \left( \frac{\omega \lambda}{a} \right)^m} \left[ \frac{\sigma_0}{\omega} \right] \quad (2)$$

où  $\sigma_0$  est la contrainte seuil d'écoulement,  $\eta_0$  la viscosité plateau,  $\lambda$  un temps caractéristique,  $m$  l'indice de pseudoplasticité et  $a$  le paramètre de transition. La contrainte seuil  $\sigma_0$  permet de quantifier l'augmentation de la viscosité complexe aux basses fréquences et donc le niveau d'exfoliation. Les lissages des données par ce modèle sont représentés par les courbes continues sur la Figure 3, les symboles correspondant aux mesures expérimentales. On remarque que l'augmentation de la viscosité aux basses fréquences est d'autant plus prononcée que le débit et la température diminuent (Figs. 3b et 3c). L'augmentation de la vitesse de rotation des vis entraîne une élévation marquée de la viscosité aux basses fréquences entre 100 et 500 rpm ; au-delà (entre 500 et 900 rpm), on ne distingue quasiment aucune différence. L'évolution de  $\sigma_0$  en fonction de l'énergie mécanique spécifique  $EMS$  est représentée sur la Figure 4b. On observe une relation linéaire jusqu'à une valeur critique en  $EMS$  d'environ 600 kWh/t, au-delà de laquelle la valeur

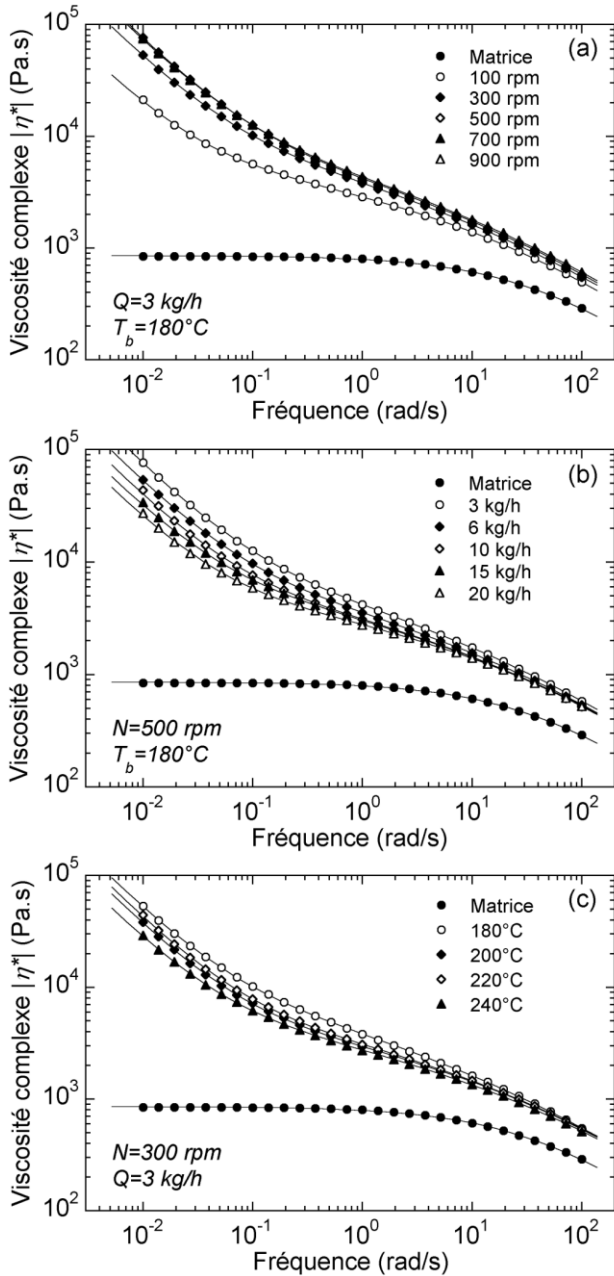


Figure 3 : Dépendance de la viscosité complexe avec la fréquence en fonction de  $N$  (a),  $Q$  (b) et  $T_b$  (c)

argile ; cependant, l'EMS critique est sensiblement plus faible (environ 140 kWh/t), ce qui est probablement relié à une meilleure affinité polymère/argile que dans le cas présent. La Figure 4a montre que la dispersion micrométrique est également améliorée lorsque l'EMS augmente. Enfin, l'augmentation du niveau d'exfoliation évalué par  $\sigma_0$  entraîne une augmentation de la rigidité des nanocomposites, comme le montre la Figure 4c.

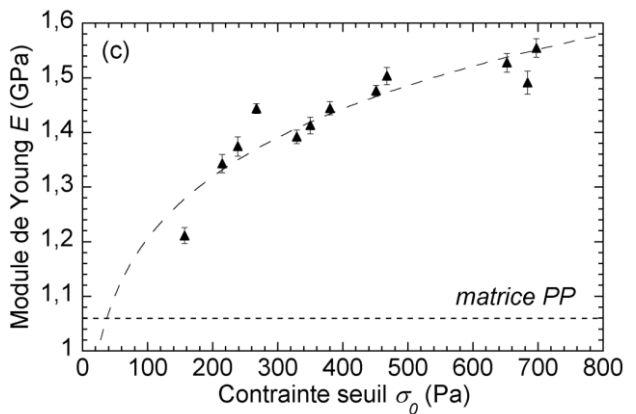
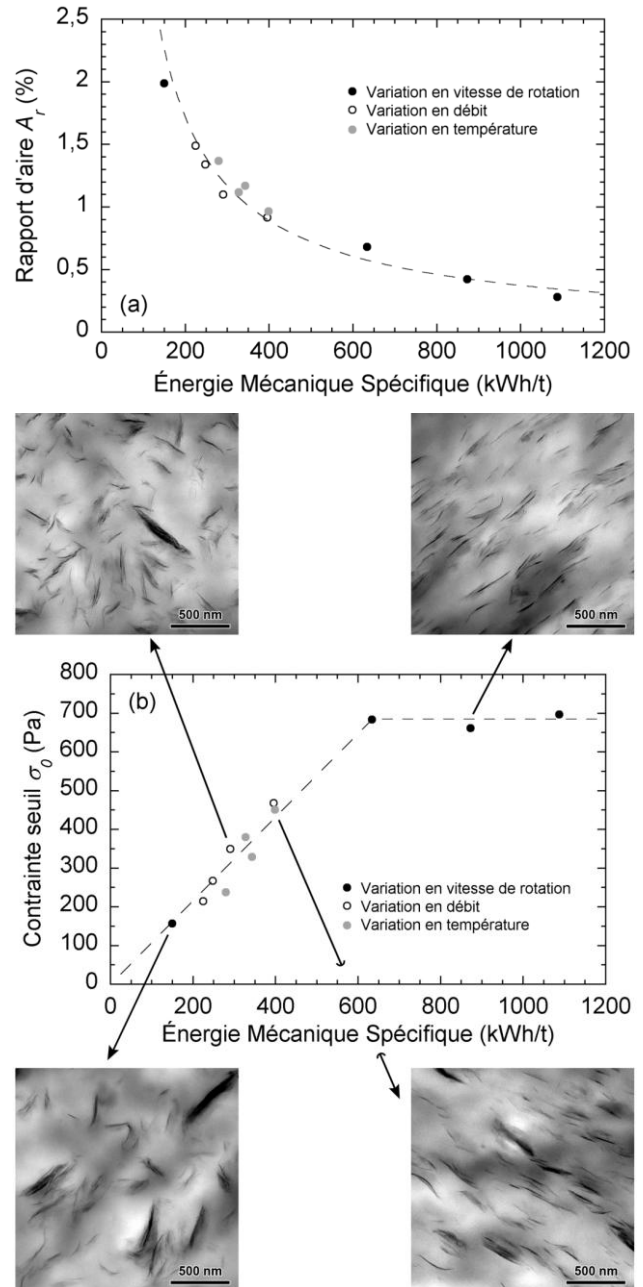


Figure 4 : Rapport d'aires  $A_r$  (a) et contrainte seuil  $\sigma_0$  (b) en fonction de l'EMS, module de Young en fonction de la contrainte seuil (niveau d'exfoliation) (c)

### 3.2 Structuration au cours du procédé d'extrusion bivis

Le prélèvement d'échantillons le long du profil de vis après l'arrêt brutal d'un essai d'extrusion permet de suivre l'évolution de la structure du mélange au cours du procédé. Une exfoliation progressive est observée le long du profil (Fig. 5). Les analyses MEB révèlent que la dispersion micrométrique n'évolue que très peu après la zone de fusion, ce qui signifie que l'évolution du niveau d'exfoliation après cette zone provient d'amas d'argile dont la taille caractéristique est inférieure à 10  $\mu\text{m}$ . On remarque que les valeurs de  $\sigma_0$  atteintes en sortie de filière sont sensiblement supérieures à celles des échantillons granulés (valeurs présentées en Figure 4b). Cette différence est probablement liée au fait que l'étirement des joncs en sortie de filière lors de la granulation entraîne un alignement des particules d'argile anisotropes. L'alignement des feuillets d'argile est effectivement connu pour diminuer significativement le comportement pseudo-solide des nanocomposites aux basses fréquences [4, 10]. Cela montre que la rhéologie est sensible à la nanostructure de tels systèmes (en particulier le niveau d'exfoliation et l'orientation des feuillets) et que seule la comparaison du comportement rhéologique d'échantillons préparés selon un protocole identique a un sens physique.

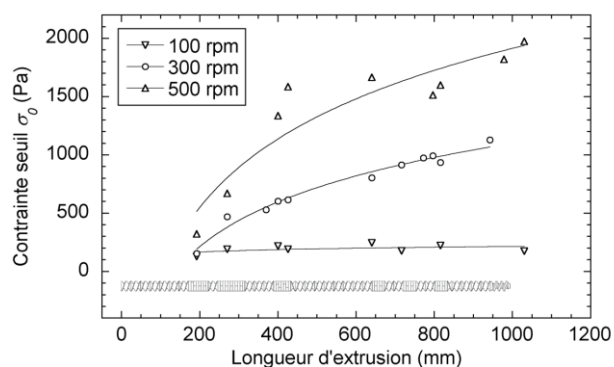


Figure 5 : Évolution de  $\sigma_0$  le long du profil de vis pour différentes valeurs de  $N$  ( $Q = 3 \text{ kg/h}$  et  $T_b = 180^\circ\text{C}$ )

### 4. Conclusions

Des nanocomposites PP/PP-g-MA/argile ont été réalisés par voie mélange maître en extrusion bivis. L'influence des conditions d'extrusion sur la structure des matériaux obtenus a été étudiée. L'importance de la vitesse de rotation des vis, du débit d'alimentation et de la température de régulation du fourreau sur l'état de dispersion peut être reliée à un paramètre unique qu'est l'énergie mécanique spécifique  $EMS$ . L'analyse rhéologique couplée aux observations MEB et MET a mis en

exergue que la dispersion de l'argile augmente avec l' $EMS$  jusqu'à une valeur critique, au-delà de laquelle les conditions opératoires n'ont plus d'influence. Une morphologie mixte intercalée/exfoliée a été obtenue dans tous les cas. La distance interlamellaire semble peu sensible aux conditions opératoires, ce qui a déjà été mis en évidence dans d'autres études [7, 8]. Enfin, une corrélation entre le module de Young des nanocomposites et leur niveau d'exfoliation a été mise en évidence.

### Références

- [1] Y. Fukushima, S. Inagaki. Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide. *J. Inclusion Phenom.*, 5:473–482, 1987.
- [2] T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. *Polymer*, 42:9929–9940, 2001.
- [3] G. Galgali, C. Ramesh, A. Lele. A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites. *Macromol.*, 34:852–858, 2001.
- [4] R. Krishnamoorti, E.P. Giannelis. Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites. *Macromol.*, 30:4097–4102, 1997.
- [5] B. Vergnes, The use of apparent yield stress to characterize exfoliation in polymer nanocomposites, *Intern. Polym. Proc.*, 26, 229-232 (2011).
- [6] W. Lertwimolnun, B. Vergnes. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. *Polymer*, 46:3462–3471, 2005.
- [7] W. Lertwimolnun, B. Vergnes. Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder. *Polym. Eng. Sci.*, 46:314–323, 2006.
- [8] W. Lertwimolnun, B. Vergnes. Influence of screw profile and extrusion conditions on the microstructure of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, 47:2100–2109, 2007.
- [9] P. Médéric, T. Aubry, T. Razafinimaro. Structural and rheological properties as a function of mixing energy for polymer/layered silicate nanocomposites. *Intern. Polym. Proc.*, 3:261–266, 2009.
- [10] J. Ren, A.S. Silva, R. Krishnamoorti. Linear viscoelasticity of disordered polystyrene-polyisoprene block copolymer based layered silicate nanocomposites. *Macromol.*, 33:3739–3746, 2000.
- [11] M.J. Solomon, A.S. Almusallam, K.F. Seefeldt, A. Somwangthanoj, P. Varadan. Rheology of polypropylene/clay hybrid materials. *Macromol.*, 34:1864–1872, 2001.

### Remerciements

Cette étude a été effectuée dans le cadre du projet PCRD).  
Nanotough, soutenu par l'Union Européenne (7<sup>ème</sup>