



**HAL**  
open science

## Comportement rhéologique de nanocomposites à matrice polymère

Trystan Domenech, Edith Peuvrel-Disdier, Bruno Vergnes

► **To cite this version:**

Trystan Domenech, Edith Peuvrel-Disdier, Bruno Vergnes. Comportement rhéologique de nanocomposites à matrice polymère. Journées des jeunes rhéologues, Mar 2010, Vichy, France. hal-00847815

**HAL Id: hal-00847815**

**<https://minesparis-psl.hal.science/hal-00847815>**

Submitted on 24 Jul 2013

**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.

# Comportement rhéologique de nanocomposites à matrice polymère

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

*MINES ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux, UMR CNRS 7635  
BP 207, 06904 Sophia Antipolis*

**Résumé :** Dans cette étude, nous avons caractérisé le comportement rhéologique de nanocomposites à base de polypropylène et d'argile lamellaire, compatibilisés avec un polypropylène greffé anhydride maléique. Nous avons étudié l'influence du taux de compatibilisant et du taux d'argile. Le niveau d'exfoliation est quantifié par la valeur du seuil d'écoulement déduit des mesures rhéologiques. Son évolution avec le taux d'argile permet de définir un seuil de percolation de l'ordre de 1,5% en masse.

**Mots-clé :** nanocomposites, argile lamellaire, matrice polymère, dispersion, intercalation, exfoliation

## 1. Introduction

Depuis les travaux d'une équipe de recherche de Toyota à la fin des années 80, l'utilisation d'argiles lamellaires en tant que charges dans des matrices polymères suscite 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 métalliques, 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 de charges 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 que dans le cas du polyamide, l'utilisation d'agents compatibilisants s'est imposée.

Dans ce travail, nous nous intéressons à la réalisation de nanocomposites à base de polypropylène et d'argile lamellaire, compatibilisés par un polypropylène greffé anhydride maléique.

## 2. Matériaux, méthodes expérimentales et analyses

L'argile lamellaire utilisée est la Dellite® 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. Sa capacité d'échange cationique est de 115 meq/100g.

La figure 1 montre les poudres d'argiles compactées dont la taille caractéristique est comprise entre 20 et 40  $\mu\text{m}$ . L'analyse en diffraction des rayons X est présentée sur la figure 2. On y distingue trois pics caractéristiques de la distance interlamellaire  $d_{001}$ . Lagaly et al. [1] ont montré que cette distance dépend de l'organisation des chaînes alkyle du tensioactif présent dans l'espace interfoliaire. Dans le cas de la Dellite® 67G, la configuration majoritaire est de type paraffine avec une distance  $d_{001}$  de 3,45 nm.

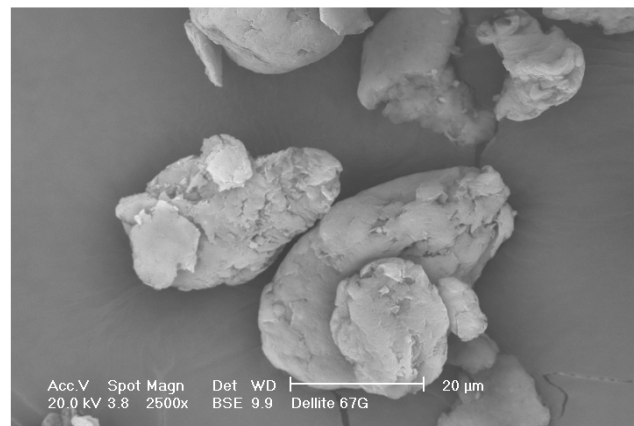


Figure 1 : Cliché MEB de la Dellite® 67G

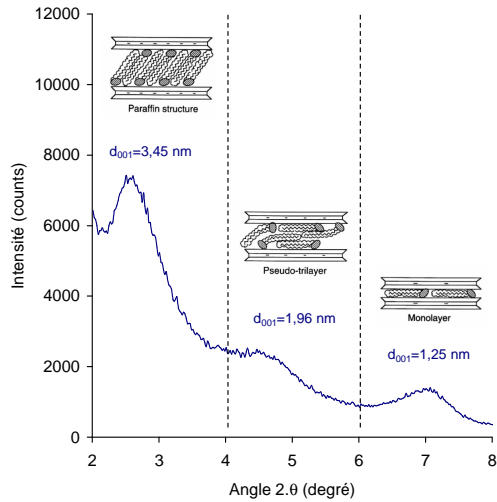


Figure 2 : Diffractogramme de la Dellite® 67G. Représentation schématique des chaînes alkyle du tensio-actif dans l'espace interfoliaire de l'argile selon [1].

La matrice utilisée est un polypropylène de type copolymère hétérophasique de grade injection, fourni par Borealis sous la référence BJ380MO. Un polypropylène greffé en anhydride maléique 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.

Tous les mélanges de cette étude ont été réalisés au mélangeur interne Haake Rheomix 600 dans les conditions suivantes : température de la chambre de 180°C, vitesse de rotation des rotors de 100 tr/min pendant 10 minutes. Les rotors utilisés sont de type « roller ». L'état de dispersion des argiles est ensuite caractérisé par diffraction de rayons X et par rhéométrie dynamique. Les mesures de rhéométrie oscillatoire ont été réalisées avec un rhéomètre à déformation imposée ARES de TA Instruments en utilisant une géométrie plan-plan de 50 mm de diamètre et un entrefer de 1 mm. Toutes les mesures rhéologiques ont été faites dans le domaine de viscoélasticité linéaire à une température de 180°C.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1 Influence du taux de compatibilisant

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de la quantité de PP-g-MA ajoutée sur le comportement rhéologique des nanocomposites obtenus. La figure 3 représente les balayages en fréquence des différents mélanges désignés par leur constitution en PP/PP-g-MA/argile (en % massique).

On remarque que l'incorporation de 5% en masse d'argile dans la matrice PP entraîne une importante augmentation du module élastique ainsi que de la

viscosité complexe de la matrice dans la zone terminale (basses fréquences). Il est également à noter que l'ajout progressif de PP-g-MA tend à renforcer ce phénomène. Ce comportement de type pseudo-solide, caractérisé par l'apparition d'un plateau du module élastique aux basses fréquences ainsi que par la disparition du plateau newtonien de la matrice en terme de viscosité complexe, est relié à la formation d'un réseau de percolation des charges d'argiles exfoliées [2].

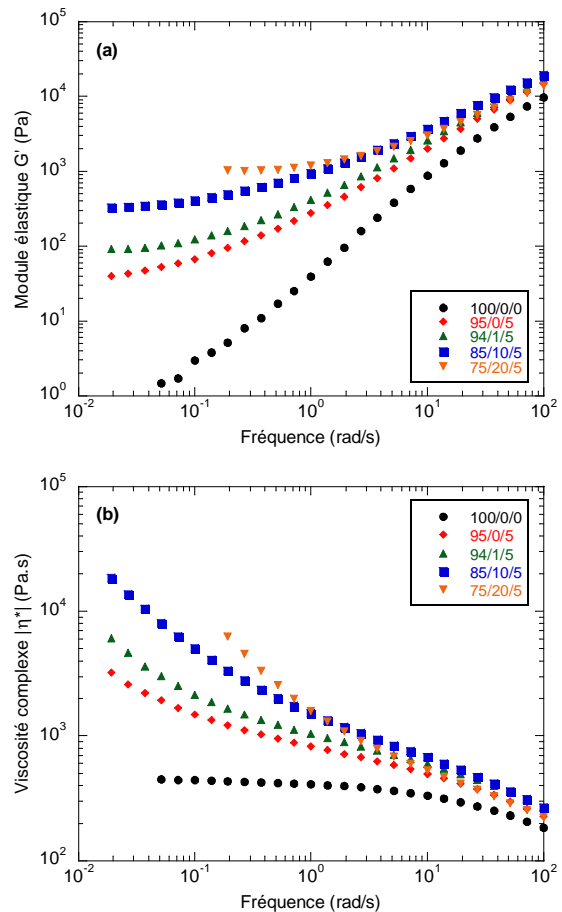


Figure 3 : Influence du taux de PP-g-MA sur le module élastique et la viscosité complexe du mélange.

Ce comportement de la viscosité complexe en fonction de la fréquence peut être modélisé par une loi de Carreau-Yasuda à seuil [3] :

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

Il est donc possible de quantifier le niveau d'exfoliation des nanocomposites en évaluant l'augmentation de la viscosité complexe dans la zone terminale via la contrainte seuil  $\sigma_0$ .

#### 3.2 Influence du taux d'argile

Des mélanges nanocomposites contenant 1, 2, 3 et 5% d'argiles en masse ont été préparés par dilution

d'un mélange maître dans la matrice PP en respectant un rapport PP-g-MA/argile de 0,1875/1 en % massique. Ces mélanges sont respectivement désignés NC-1, 2, 3 et 5. Les balayages en fréquence sont représentés sur la figure 4.

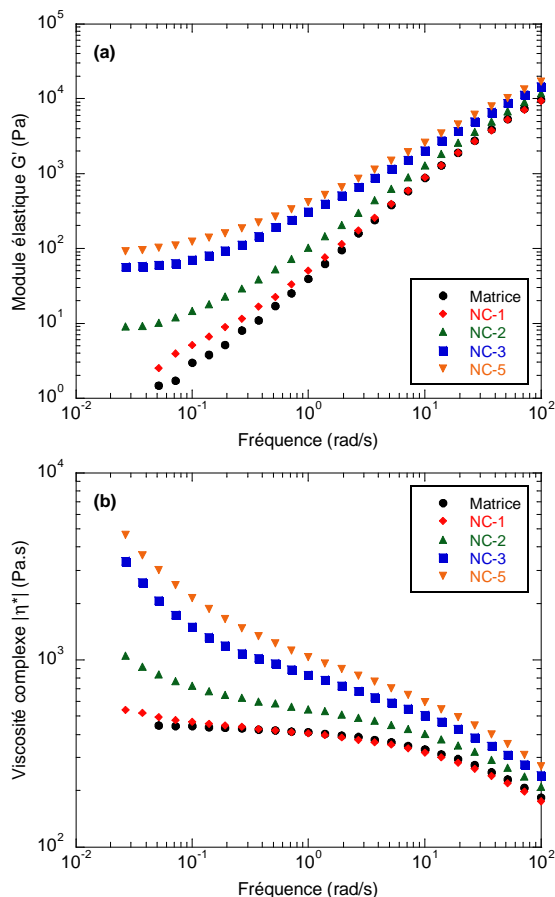


Figure 4 : Influence du taux d'argile sur le module élastique et la viscosité complexe

Il est clair que l'augmentation des modules et de la viscosité aux basses fréquences croît avec le taux d'argile. L'effet de l'argile sur la viscosité à basse fréquence est visible quel que soit le taux de charge.

La figure 5 montre l'évolution de la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique  $\phi$  en argile. Une régression linéaire nous permet d'évaluer la valeur de  $\phi$  pour laquelle la contrainte seuil s'annule. Cette valeur correspond au seuil de percolation  $\phi_p$ , c'est-à-dire la fraction volumique minimale d'argile nécessaire pour former un réseau de percolation à partir des feuillets exfoliés dans la matrice polyoléfine compatibilisée.

On obtient ainsi un seuil de percolation  $\phi_p$  de 0,84 % en volume, ce qui correspond à une concentration massique en argile de 1,5 % pour ce système nanocomposite. Cette valeur est en bon accord avec celles obtenues par Vermant et al. [4], comprises

entre 1,1 et 1,6 % en masse pour des systèmes polypropylène/montmorillonite.

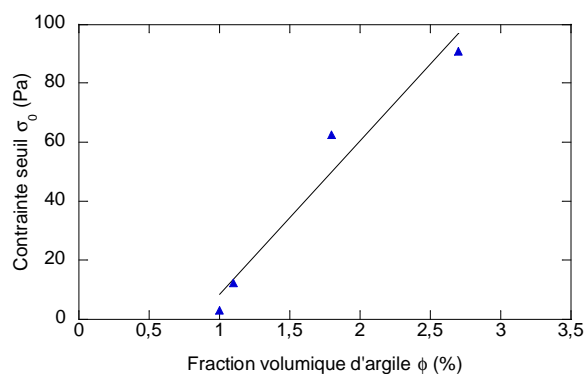


Figure 5 : Évaluation du seuil de percolation

#### 4. Conclusions

L'effet de la quantité de PP-g-MA ainsi que le taux de charge en argile sur l'état de dispersion des nanocharges a été étudié. Un taux de PP-g-MA plus important favorise l'exfoliation des feuillets d'argiles. L'influence du taux de charge a permis de montrer qu'il est possible d'obtenir l'exfoliation des argiles à des taux inférieurs à 5 % en masse, notamment grâce à la détermination du seuil de percolation  $\phi_p$ .

#### Références

- [1] G. Lagaly, K. Beneke, A. Weiss, Magadiite and H-Magadiite: I. Sodium Magadiite and some of its derivatives, *Amer. Mineral.*, 60, 642-649 (1975).
- [2] G. Galgali, C. Ramesh, A. Lele, A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites, *Macromolecules*, 34, 852-858, (2001).
- [3] W. Lertwimolnun, B. Vergnes, Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix, *Polymer*, 46, 3462-3471 (2005).
- [4] J. Vermant, S. Ceccia, M.K. Dolgovskij, P.L. Maffettone, C.W. Macosko, Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology, *J. Rheol.*, 51, 429-450 (2007).

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