Nanocomposites polyoléfine/argile lamellaire: lien entre procédé et structure multi-échelle

Trystan Domenech, Bruno Vergnes, Edith Peuvrel-Disdier

▶ **To cite this version:**

Trystan Domenech, Bruno Vergnes, Edith Peuvrel-Disdier. Nanocomposites polyoléfine/argile lamellaire: lien entre procédé et structure multi-échelle. 45ème colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, Nov 2010, Lyon, France. 4 p. hal-01490995

HAL Id: hal-01490995

https://minesparis-psl.hal.science/hal-01490995

Submitted on 16 Mar 2017

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.

Nanocomposites polyoléfine/argile lamellaire: lien entre procédé et structure multi-échelle

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 est généralement faite par extrusion bivis 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 est ainsi développée, de même que l'interface polymère/argile. Dans le cas des polyoléfines, un troisième matériau est souvent ajouté en tant que compatibilisant entre la matrice apolaire et la surface polaire des argiles. Le procédé d'extrusion bivis 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.
Nous avons étudié l'effet de ces paramètres procédé sur la structure des nanocomposites aux échelles micrométrique et nanométrique. Des échantillons sont prélevés pour chaque condition opératoire testée et le niveau de dispersion de l'argile est évalué en utilisant différentes techniques de caractérisation : la microscopie électronique à balayage permet de déterminer le nombre d'agglomérats d'argile par unité de surface ainsi que leur distribution de taille. La diffraction de rayons X permet de remonter à la distance interfoliaire et ainsi de connaître le niveau d'intercalation des argiles. La rhéométrie dynamique permet d'évaluer le niveau d'exfoliation des feuillets d'argile grâce à un modèle de Carreau-Yasuda avec seuil d'écoulement.
Les résultats montrent que la dispersion de l'argile est défavorisée par une haute température de fourreau, notamment du fait de la dégradation thermique de la matrice. L'augmentation du rapport « vitesse de rotation des vis / débit d'alimentation » 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.

Mots-clé : Nanocomposites, argile organophile, extrusion bivis, 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 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 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].

Dans ce travail, nous nous intéressons à la réalisation de nanocomposites par extrusion bivis 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® 67G fournie par Laviosa Chemica 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 µm.

La matrice utilisée est un polypropylène (PP) de type copolymère hétérophasique de grade injection (M_w = 165 000 g/mol), fourni par Borealis sous la référence BJ380MO. 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 76/4/20, exprimée en pourcentage massique. La composition finale des nanocomposites est 96,4/0,6/3.

Tous les mélanges de cette étude ont été réalisés sur une extrudeuse bivis corotative ThermoFischer PTW24, de taille laboratoire (D = 24 mm et L/D = 40). Les profil de vis utilisés sont représentés à la Figure 1. L'alimentation matière est assurée par un doseur pondéral.

Les paramètres opératoires sont la vitesse de rotation des vis N, le débit d'alimentation Q et la température du fourreau T_f. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence de la vitesse de rotation des vis, de la température du fourreau ainsi que de la configuration du profil de vis sur la structure des nanocomposites. Dans tous les cas, le débit Q est fixé à 3 kg/h. Les échantillons sont prélevés en sortie de filière avant d'être compressés à 180°C sous forme de disques de 25 et 50 mm de diamètre et de 1,5 mm d'épaisseur.

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 une rugosité de surface inférieure à 5 µm et métallisés par une couche Au/Pd d'environ 10 Å. 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^2. On peut ainsi remonter à la distribution de taille des agglomérats (particules dont le diamètre équivalent est supérieur à 10 µm) 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 :

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

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_α du cuivre de longueur d'onde λ = 1,54 Å.

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, 4]. Les mesures de rhéométrie oscillatoire ont été réalisées avec un rhéomètre à déformation imposée ARES (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.

Deux profils de vis ont été sélectionnés afin de mieux comprendre comment améliorer la capacité d'un profil à produire un mélange dispersif. Comme l'indique la figure 1, le profil PV1 a une zone de malaxage constituée de plusieurs séries d'éléments malaxeurs bilobes décalés de +30° tandis que le profil PV2 contient une première zone de malaxage dont les éléments sont décalés de +60° suivie de trois zones restrictives ayant des malaxeurs décalés de 90°. Dans un premier temps, nous analysons l'influence de la température du fourreau et de la vitesse de rotation des vis sur la structure des nanocomposites pour le profil de vis PV1, puis nous nous intéresserons à l'influence du profil de vis.

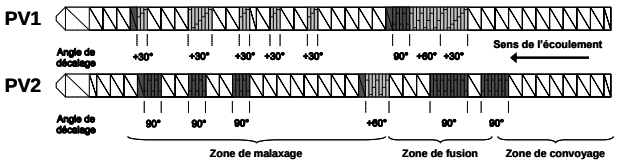

Figure 1 : Profils de vis utilisés

3. Résultats et discussion

3.1 Effet des conditions opératoires sur la microstructure

L'influence des conditions opératoires sur le nombre d'agglomérats d'argile est représentée sur la figure 2. Une nette tendance à la diminution du nombre d'agglomérats est observée lors de l'augmentation de la vitesse de rotation des vis N, quelle que soit la

valeur de la température de consigne du fourreau. Il apparaît également qu'une diminution de la température de consigne du fourreau entraîne une diminution significative du nombre d'agglomérats pour des conditions similaires en vitesse. Cela peut s'expliquer par une augmentation des contraintes de cisaillement, due à des niveaux de viscosité plus élevés dans le cas de températures plus faibles. Ces diminutions en nombre d'agglomérats traduisent une dispersion des charges d'argiles à des échelles inférieures à celle considérée dans le cas des agglomérats ($D_{équivalent}$ > 10 µm).

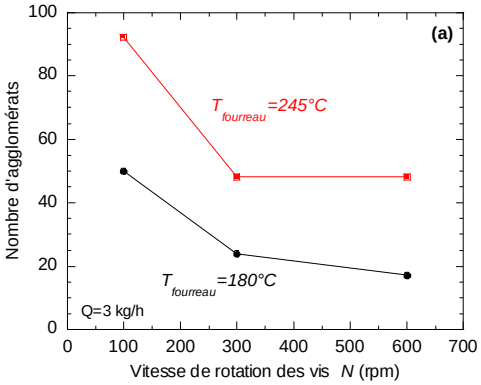

Figure 2 : Influence de la vitesse de rotation sur le nombre des agglomérats d'argile

Le diamètre équivalent moyen en nombre des agglomérats d'argile reste quasiment constant ($\overline{D}_n = 26 \pm 2\mu m$), quelles que soient les conditions opératoires. Cependant, la distribution de taille des agglomérats n'est pas la même selon la température du fourreau : on observe une réduction importante de la taille maximale des agglomérats en changeant la température de 245 à 180°C. La figure 3 montre des clichés représentatifs des morphologies observées, pour une vitesse N = 600 rpm et deux températures du fourreau, de 245 et 180°C.

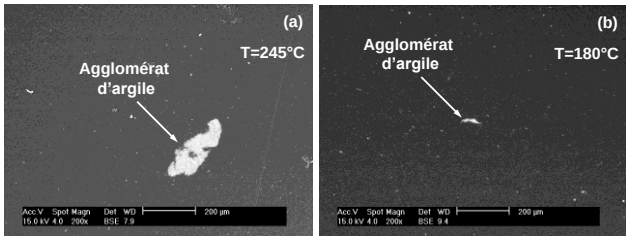

Figure 3 : Influence de la température du fourreau sur la taille des agglomérats

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 [5]. Lertwimolnun et Vergnes [3] ont montré que le comportement rhéologique des nanocomposites peut être modélisé par une loi de Carreau-Yasuda avec contrainte seuil :

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

où σ_0 est la contrainte seuil d'écoulement, η_0 la viscosité plateau, λ un temps caractéristique, m l'indice de pseudoplasticité et a le paramètre de transition. La contrainte seuil σ_0 permet de quantifier l'augmentation de la viscosité complexe aux basses fréquences et donc le niveau d'exfoliation.

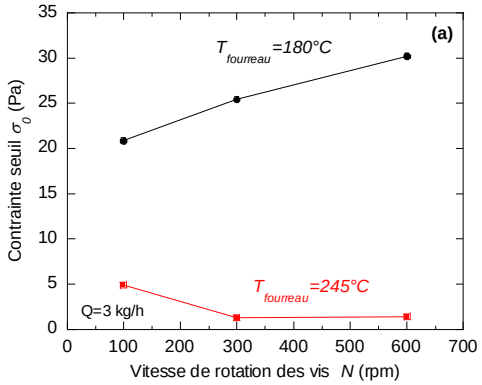

Figure 4 : Évolution de la contrainte seuil en fonction de N pour T_f = 180°C et 245°C

La figure 4 représente l'évolution de σ_0 en fonction de N pour chacune des deux températures du fourreau. Lorsque T_f = 180°C, l'augmentation de N entraîne une légère augmentation du niveau d'exfoliation. Pour ces conditions de procédé, les charges d'argile ont un effet renforçant sur la matrice, étant donné que la viscosité plateau des nanocomposites est plus de deux fois supérieure à celle de la matrice. En revanche pour T_f = 245°C, on constate une importante diminution de la contrainte seuil. Les valeurs de η_0 sont inférieures à celle de la matrice à partir de N = 300 rpm, ce qui met en évidence un phénomène non négligeable de dégradation de celle-ci au cours du procédé d'extrusion. Cette dégradation est visiblement néfaste pour l'exfoliation des argiles dans la matrice, peut être à cause de l'éventuelle dégradation concomitante de l'intercalant et du compatibilisant. La température du fondu mesurée en sortie de filière est toujours supérieure à la température de consigne du fourreau, étant donnée l'importante dissipation visqueuse. La température matière peut ainsi atteindre 260°C lorsque la consigne du fourreau est de 245°C.

3.2 Effet du profil de vis sur la microstructure

Le nombre d'agglomérats tend à diminuer lorsque *N* augmente, avec des valeurs similaires dans les deux cas. En revanche, il est évident que la taille des agglomérats est sensiblement réduite en utilisant le profil PV2, ce qui montre sa meilleure capacité à entraîner la rupture des agglomérats d'argile comparativement à PV1 (Figure 5).

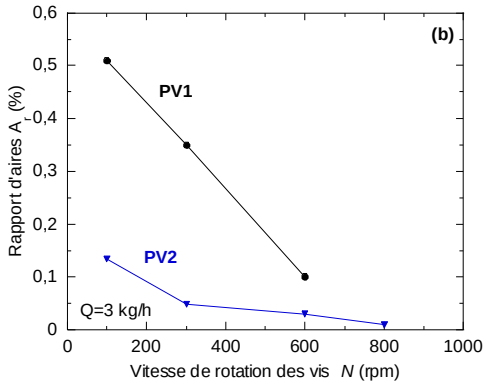

Figure 5 : Influence du profil de vis sur la taille des agglomérats d'argile (T_f = 180°C)

Le niveau d'exfoliation est également augmenté de manière considérable en passant de PV1 à PV2, quelle que soit la vitesse de rotation des vis utilisée, avec un facteur proche de 10 sur les contraintes seuil (Figure 6).

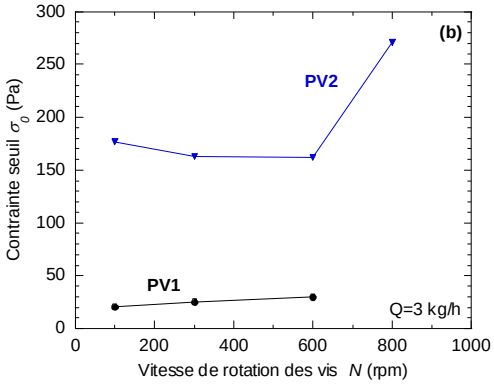

Figure 6 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de *N* pour les deux profils de vis (T_f = 180°C)

4. Conclusions

Des nanocomposites PP/PP-g-MA/argile ont été réalisés par extrusion bivis. L'influence des conditions d'extrusion sur la structure des matériaux obtenus a été étudiée. La dispersion des charges d'argile au niveau de la microstructure est améliorée lorsque la vitesse de rotation des vis *N* augmente et lorsque la température de consigne du fourreau diminue. L'étude de la nanostructure a révélé une configuration à la fois intercalée et exfoliée 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 [6, 7].

En revanche, le niveau d'exfoliation est influencé par les conditions d'extrusion. En particulier, la dégradation de la matrice polymère due à des températures matières élevées semble nettement défavoriser l'exfoliation.

L'étude menée sur la configuration du profil de vis confirme qu'il est possible d'améliorer la qualité de mélange dispersif en ajoutant des zones plus restrictives, notamment avec des éléments malaxeurs décalés en angles de 90°.

Références

[1] Y. Fukushima, S. Inagaki, Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide, *J. Incl. Phenom*., 5, 473-482 (1987).

[2] T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul. Nylon 6 nanocomposites: the effet of matrix molecular weight, *Polymer*, 42, p. 9929-9940, (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).

[5] G. Galgali, C. Ramesh, A. Lele, A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites, *Macromolecules*, 34, 852-858, (2001).

[6] W. Lertwimolnun, B. Vergnes, Effect of processing conditions on the formation of polypro-pylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder, *Polym. Eng. Sci*., 46, 314-323 (2006).

[7] 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).

Remerciements

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