

# Etude de la réalisation de nanocomposites polypropylène/argile

Wiboon Lertwimolnun, Bruno Vergnes

► **To cite this version:**

Wiboon Lertwimolnun, Bruno Vergnes. Etude de la réalisation de nanocomposites polypropylène/argile. 38ème colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, Oct 2003, Brest, France. 4 p. hal-00579408

**HAL Id: hal-00579408**

**<https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00579408>**

Submitted on 23 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.

# Etude de la réalisation de nanocomposites polypropylène/argile

W. Lertwimolnun et B. Vergnes

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

**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. La concentration de PP-g-MA peut être minimisée par l'optimisation des conditions de mise en œuvre. Les mesures rhéologiques montrent que les modules  $G'$  sont très sensibles au niveau de dispersion. Dans certains cas, ces mesures sont beaucoup plus sensibles que celles de la diffraction des rayons X.

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

**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 effect of concentration of PP-g-MA and processing parameters was investigated. It is found that the degree of dispersion depends on both concentration and processing conditions. Optimizing the process conditions can minimize the necessary amount of PP-g-MA. The study of linear viscoelastic properties show that the storage modulus  $G'$  is sensitive to the microstructure of nanocomposites. In some cases, rheometry is more sensitive than X-ray diffraction measurements.

## 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 polymères 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 résulte 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 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 bispouture. Nous avons quantifié les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à transmission et les mesures rhéologiques en mode dynamique.

## 2. Matériaux et méthodes

### 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. 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@C100, MFI = 10 g/min,  $T_f = 161^\circ\text{C}$ ). Le taux de greffage anhydride maléique est de 1%.

### 2.1 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/Argile, exprimée en % massiques.

### 2.2 Caractérisation des nanocomposites

La distance interlamellaire a été mesurée par diffraction X avec un appareil Philips X'Pert PRO, en utilisant la raie Cu- $K_\alpha$  ( $\lambda = 1,54$  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 morphologies ont été observées par microscopie électronique à transmission.

### 2.3 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. Les modules élastiques  $G'$  et  $G''$  ont été mesurés dans le domaine linéaire, pour des fréquences allant de 100 à 0.05 rad/s. Comme pour les RX, les échantillons ont été préparés par compression dans un moule à 180°C.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1 Influence de la concentration en PP-g-MA

La diffraction X des nanocomposites préparés avec plusieurs taux de compatibilisant est présentée 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 (2,47 nm pour la Cloisite<sup>®</sup> 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, même modifiées par des surfactants. 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 2.7 nm pour un taux de 5% à 3.1 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 empilements de lamelles ont été complètement dispersés dans la matrice.

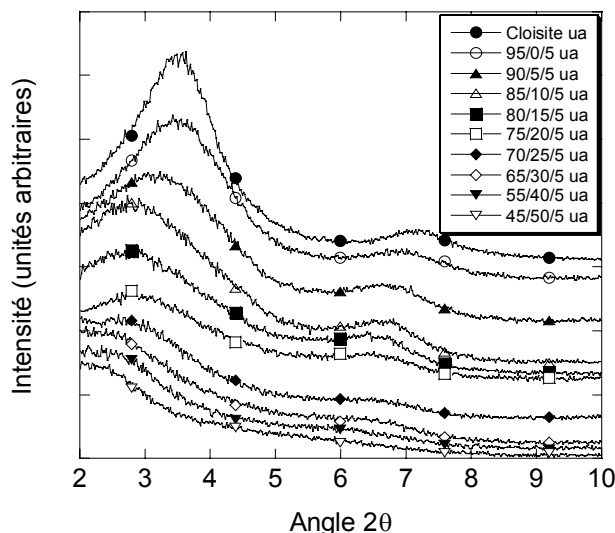


Figure 1 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X pour les mélanges PP/PP-g-MA/Cloisite<sup>®</sup> 20A en fonction de la concentration en PP-g-MA

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]. La figure 2 montre l'évolution des modules élastiques  $G'$  avec la fréquence pour différentes concentrations de PP-g-MA.

Pour les fréquences supérieures à 10 rad/s,  $G'$  diminue progressivement avec la concentration de PP-g-MA. En revanche, à faible fréquence (inférieure à 1 rad/s), une augmentation de  $G'$  avec formation d'un plateau est observée. 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 de la diffraction des rayons X.

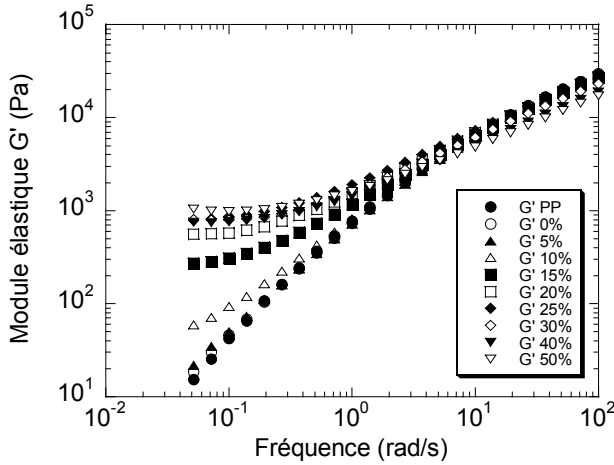


Figure 2: Comparaison des modules élastiques  $G'$  des mélanges PP/PP-g-MA/Cloisite<sup>®</sup>20A en fonction de la concentration en PP-g-MA ( $T_r = 180^\circ\text{C}$ ,  $N = 100 \text{ tr/min}$ ,  $t_m = 10 \text{ min}$ )

L'augmentation de  $G'$  à faible fréquence est vraisemblablement liée aux contacts entre les lamelles dispersées [7,8]. Ainsi, les différences observées 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%, correspondant à une dispersion individuelle des lamelles.

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  $d$  ont été tracés en fonction de la concentration en PP-g-MA (figure 3).

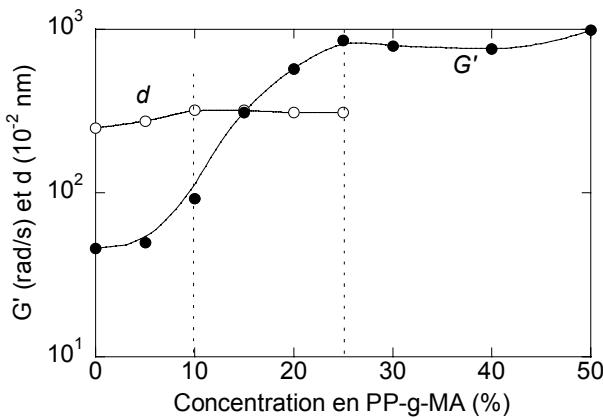


Figure 3: Comparaison entre le module  $G'$  à 0,1 rad/s et la distance interlamellaire  $d$  en fonction de la concentration en PP-g-MA ( $T_r = 180^\circ\text{C}$ ,  $N = 100 \text{ tr/min}$ ,  $t_m = 10 \text{ min}$ )

L'évolution de  $G'$  et de la distance interlamellaire semblent être différentes : ils se stabilisent pour des concentrations en PP-g-MA au-delà de 25% et de 10%, respectivement. On observe, pour une concentration de PP-g-MA comprise entre 10 et 25

%, une augmentation de  $G'$  tandis que la distance interlamellaire reste constante.

L'augmentation de la distance interlamellaire est liée à la diffusion des chaînes de la matrice à l'intérieur de l'espace entre les lamelles [2]. Ainsi, il est raisonnable de penser que l'ajout de PP-g-MA au-delà de 10% n'a pas d'influence sur la quantité des chaînes intercalées. Il est vraisemblable qu'il améliore plutôt la cinétique de diffusion des chaînes polymère.

### 3.2 Influence du temps de mélange

Les figures 4 et 5 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. La position du pic de diffraction reste à peu près identique. Une différence est cependant observée sur les modules  $G'$  : le degré de dispersion est amélioré lorsque le temps de mélange augmente. Ceci indique que le temps utilisé dans le paragraphe précédent n'est pas forcément optimisé. On peut imaginer que le module  $G'$  à faible fréquence pour cette formulation pourrait être comparable à celui avec un taux de compatibilisant supérieur à 25%, si on augmentait le temps de mélange.

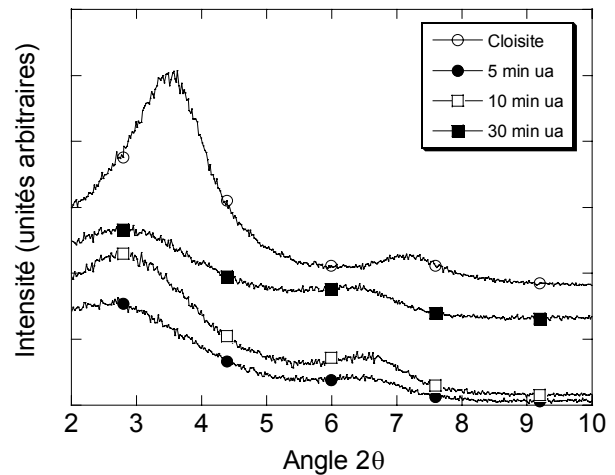


Figure 4: Spectres de rayons X pour différents temps de mélange (mélange 80/15/5,  $T_r = 180^\circ\text{C}$ ,  $N = 50 \text{ tr/min}$ )

### 3.3 Influence de la vitesse de rotation

La figure 6 montre l'évolution du module  $G'$  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 constate que la dispersion est améliorée lorsque l'on augmente la vitesse de rotation, au moins jusqu'à 100 tr/min. Au-delà, il n'y a plus d'évolution de  $G'$ . On obtient des résultats similaires sur une autre formulation (65/30/5), mais avec des valeurs de  $G'$  plus élevées.

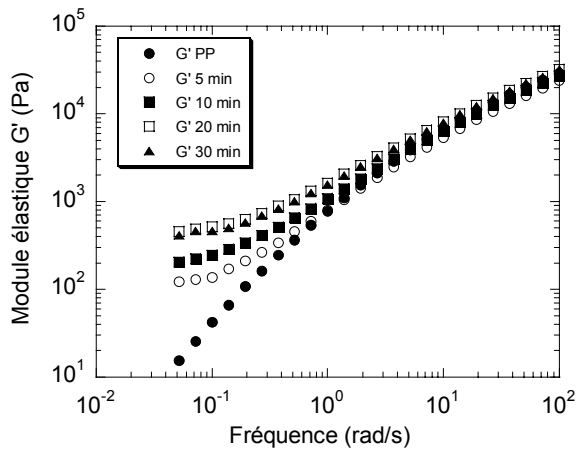


Figure 5: Module élastique  $G'$  pour différents temps de mélange (mélange 80/15/5,  $T_r = 180^\circ\text{C}$ ,  $N = 50$  tr/min)

Ceci montre que, pour la formulation 80/15/5, il manque du temps pour arriver à la même qualité de dispersion que le mélange 65/30/5, alors que la vitesse de rotation est optimisée. Ainsi, il est raisonnable de penser que le compatibilisant joue un rôle essentiel sur la cinétique d'intercalation.

La concentration du PP-g-MA peut donc être minimisée en augmentant le temps de mélange et le taux de cisaillement.

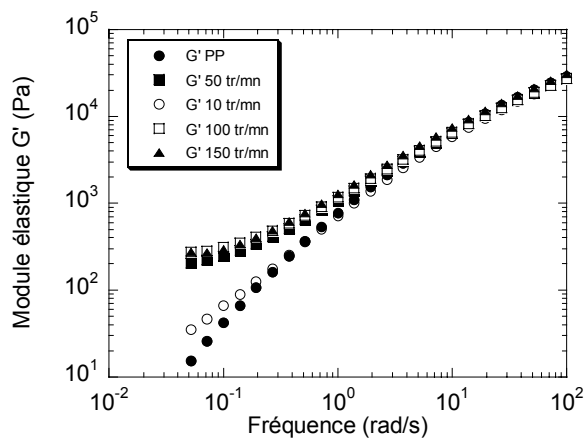


Figure 6: Comparaison des modules  $G'$  pour différentes vitesses de rotation (mélange 80/15/5,  $T_r = 180^\circ\text{C}$ ,  $t_m = 10$  min)

### 3.4 Influence de la température de régulation

La dispersion des lamelles d'agile est, en général, aidée par la diffusion des chaînes polymère. Une température élevée peut rendre la matrice plus fluide et permettre ainsi aux chaînes 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,  $180^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$ , pour la vitesse de 50 tr/min et 10 min de mélange. D'après les mesures de  $G'$  (figure 7), une meilleure dispersion est obtenue à

basse température. La température influe donc essentiellement sur la contrainte imposée par la matrice, plutôt que sur la diffusion des chaînes.

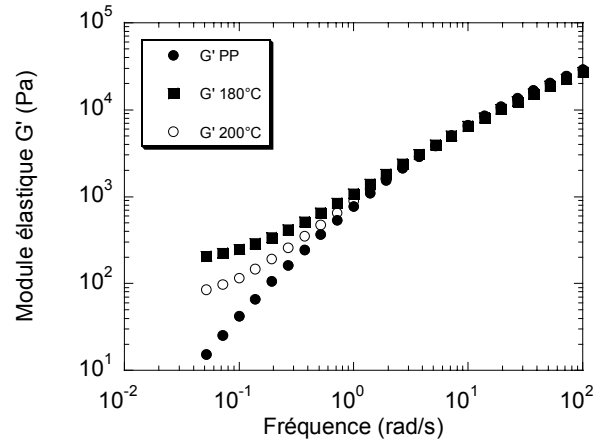


Figure 7: Comparaison de l'effet de la température de régulation (mélange 80/15/5,  $t_m = 10$  min,  $N = 50$  tr/min)

## 4. Conclusion

Des nanocomposites de polypropylène ont été préparés par mélange à l'état fondu. La dispersion est améliorée en ajoutant un compatibilisant de type PP-g-MA. Cette amélioration dépend à la fois de la teneur en PP-g-MA et des conditions opératoires. Le PP-g-MA joue un rôle essentiel sur la cinétique d'intercalation, ce qui permet d'augmenter la qualité de la dispersion. La concentration du PP-g-MA utilisé 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..

- [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<sup>ème</sup> 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)