

**Nanocomposites à matrice polypropylène :  
caractérisation de l'état de dispersion et suivi de  
l'évolution microstructurale par rhéologie**

Riadh Zouari, Trystan Domenech, Bruno Vergnes, Edith Peuvrel-Disdier

► **To cite this version:**

Riadh Zouari, Trystan Domenech, Bruno Vergnes, Edith Peuvrel-Disdier. Nanocomposites à matrice polypropylène: caractérisation de l'état de dispersion et suivi de l'évolution microstructurale par rhéologie. 10ème Colloque Franco-Roumain sur les Polymères, Sep 2011, Douai, France. 4 p. hal-00675631

**HAL Id: hal-00675631**

**<https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00675631>**

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.

---

## NANOCOMPOSITES A MATRICE POLYPROPYLENE : CARACTERISATION DE L'ETAT DE DISPERSION ET SUIVI DE L'EVOLUTION MICROSTRUCTURALE PAR RHEOLOGIE

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

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

BP 207, 06904 Sophia Antipolis (France)

e-mail : [zouaririadh@yahoo.fr](mailto:zouaririadh@yahoo.fr), [trystan.domenech@mines-paristech.fr](mailto:trystan.domenech@mines-paristech.fr), [bruno.vergnes@mines-paristech.fr](mailto:bruno.vergnes@mines-paristech.fr),  
[edith.disdier@mines-paristech.fr](mailto:edith.disdier@mines-paristech.fr)

### Résumé

Nous avons étudié l'évolution microstructurale d'un nanocomposite à base d'argile lamellaire et de polypropylène à l'état fondu à différentes températures. La rhéométrie oscillatoire dans le régime de viscoélasticité linéaire met en évidence un matériau thixotrope. La signature rhéologique est typique d'un réseau de charges percolées avec un plateau du module élastique à faible fréquence et une contrainte seuil d'écoulement. L'évolution temporelle de la contrainte seuil montre une cinétique de structuration en deux temps. Nous montrons que le principe de superposition temps-température s'applique si les mesures aux différentes températures sont effectuées sur des échantillons ayant des microstructures similaires.

Mots clés : nanocomposites, argile, structure, rhéologie, contrainte seuil

### Texte

Les nanocomposites obtenus par dispersion à l'état fondu d'une charge de type argile lamellaire dans une matrice thermoplastique ont des propriétés d'emploi qui vont directement dépendre de leur état de dispersion et de la microstructure correspondante. Il est donc important de pouvoir caractériser et quantifier les niveaux d'intercalation et d'exfoliation de ces systèmes. Pour cela, la rhéométrie est un outil de choix. L'intercalation est quantifiable par la mesure de la distance interlamellaire par diffraction des rayons X (DRX). L'exfoliation, plus délicate à estimer, se manifeste principalement par sa signature rhéologique : la présence d'un réseau de charges percolées se traduit en rhéométrie dynamique par le développement d'un plateau à basse fréquence sur le module de conservation  $G'$ , ainsi que par l'augmentation résultante de la viscosité complexe. La variation de la viscosité complexe avec la fréquence évoque un comportement à seuil et est bien représentée par une loi de type Carreau-Yasuda, à laquelle est ajouté un seuil d'écoulement. Cette contrainte seuil est reliée au niveau d'exfoliation du nanocomposite [1]. Les nanocomposites ont, de plus, un comportement thixotrope.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évolution dans le temps de la microstructure du nanocomposite à l'état fondu. Nous avons en particulier utilisé la contrainte seuil pour caractériser cette évolution. L'effet de la température a également été étudié.

### **Partie expérimentale**

Le nanocomposite de cette étude est composé d'une matrice polypropylène isotactique (PP, Moplen HP400R de LyondellBasell), d'une argile organomodifiée (Dellite 67G de

Laviosa Chimica Mineraria) et d'un compatibilisant (polypropylène greffé anhydride maléique, PP-g-MA Epolene G-3015 de chez Eastman). Les échantillons ont été préparés par dilution d'un mélange-maître au mélangeur interne. Ce mélange-maître de composition en masse 20% d'argile, 40% de PP-g-MA et 40% de PP a été préparé par extrusion bi-vis. Le mélange final, de composition 5% argile / 10% PP-g-MA / 85% iPP, a été réalisé dans un 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 nanocomposites ont été caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et transmission et par rhéométrie. Les mesures rhéologiques ont été faites en rhéométrie oscillatoire sur un rhéomètre à déformation imposée ARES (TA Instruments) en utilisant une géométrie plan-plan (entrefer de 0,5 mm) ou cône (0,04 rad)-plan de 25 mm de diamètre et un entrefer de 1 mm dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Trois températures ont été étudiées : 180, 200 et 220°C. Afin de s'affranchir de l'effet du mode de préparation des échantillons sur la structure initiale, les échantillons ont été soumis à un pré-cisaillement. Un pré-cisaillement de  $1 \text{ s}^{-1}$  pendant 150 s a été appliqué systématiquement après chargement de l'échantillon.

### Résultats

Nous nous sommes intéressés à la stabilité de la microstructure du nanocomposite à l'état fondu. En fait, le module de conservation du nanocomposite augmente continûment dans le temps, indiquant une évolution de la microstructure du nanocomposite (Figure 1). Il y a en effet une structuration continue du réseau de charges au repos.

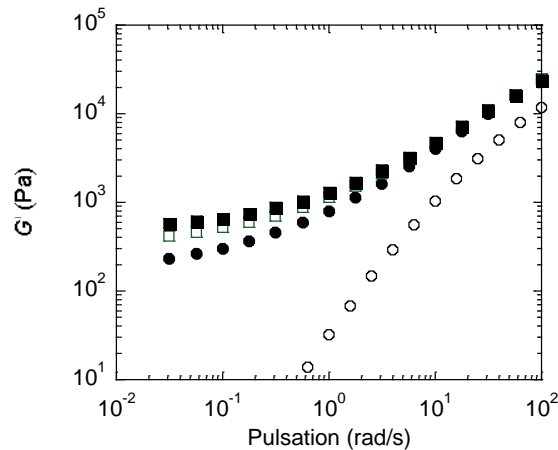


Figure 1 : Variation du module élastique  $G'$  avec la pulsation à 200°C pour la matrice (PP/PP-g-MA, ○) et pour le nanocomposite nanocomposites à 200°C après 20 min (●), 130 min (□) et 300 min (■) de repos.

Le comportement du réseau de charges sous l'action d'un cisaillement ou au repos est représenté sur la figure 2.

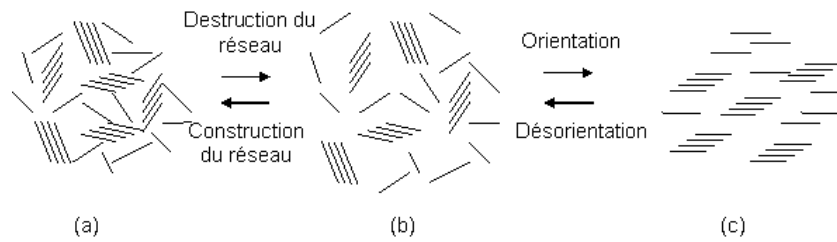


Figure 2 : Représentation schématique de l'évolution de la structure (réseau de charges) sous l'action d'un cisaillement (de (a) vers (b)) et au repos (de (c) vers (a)).

Nous avons utilisé la loi de Carreau-Yasuda pour déterminer la contrainte seuil caractérisant la microstructure à différents instants (à partir des balayages en fréquences effectués après différents temps de repos) et suivre ainsi son évolution (Figure 3). Les mesures ont été effectuées à trois températures.

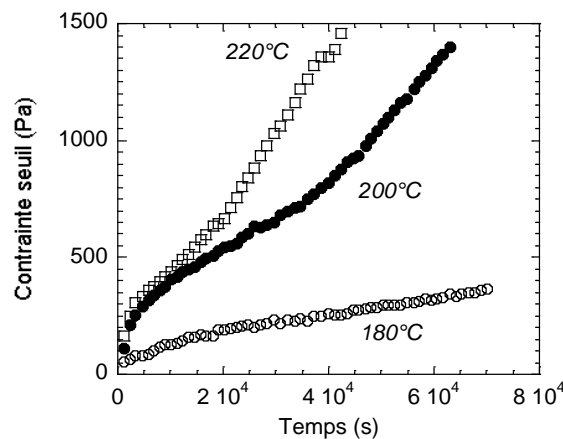


Figure 3 : Evolution de la contrainte seuil avec le temps à 180, 200 et 220 °C.

Le suivi de cette cinétique via la mesure du seuil d'écoulement met en évidence une cinétique en deux temps (rapide aux temps courts puis linéaire avec le temps). La cinétique varie avec la température.

Nous avons appliqué le principe de superposition temps-température sur ce système évolutif. Nous montrons que le principe s'applique si l'on effectue chaque mesure sur des échantillons ayant des microstructures similaires (même contrainte seuil de 252 Pa dans le cas présent) (Figure 4). Chaque échantillon est mis en température, pré-cisailé puis laissé au repos le temps nécessaire pour atteindre la contrainte seuil visée, soit 2160 s à 220°C, 3360 s à 200°C et 38520 s à 180°C, avant d'effectuer la mesure de balayage en fréquence.

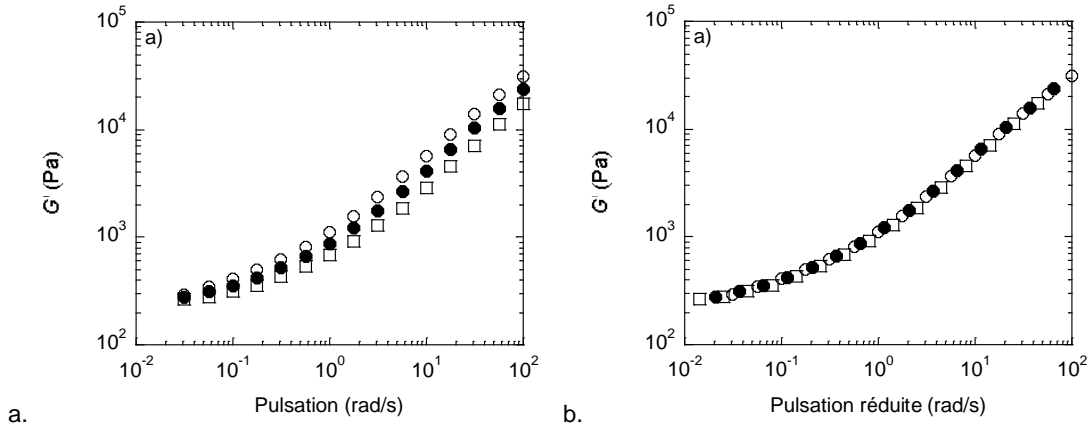


Figure 4 : Variation du module  $G'$  avec la pulsation (a) pour les trois températures ( $\square$ : 220°C  $\bullet$ : 200°C  $\circ$ : 180°C) et les trois temps de repos respectifs ( $\square$ : 2160 s  $\bullet$ : 3360 s  $\circ$ : 38520 s), (b) courbe maîtresse à la température de référence de 180°C.

## Conclusion

Nous nous sommes intéressés à la stabilité dans le temps de la structure d'un nanocomposite à base d'argile lamellaire. Le suivi du module élastique montre une structuration continue du réseau de charges au repos. Nous avons utilisé la contrainte seuil pour avoir un paramètre rhéologique indépendant de la fréquence pour caractériser la structure du nanocomposite. Cette mesure montre une cinétique de structuration en deux temps, avec une dépendance avec la température.

Sur la base de cette connaissance de la structure à différentes températures, nous avons appliqué le principe de superposition temps-température. Contrairement à ce qui est attendu pour un système évolutif, nous montrons que le principe de superposition temps-température est toujours valide si l'on compare des microstructures similaires. Le fait que ce principe s'applique indique que l'évolution de la structure est gouvernée par les mêmes phénomènes physiques, quelle que soit la température.

## Remerciements

Les résultats de cette étude ont été obtenus dans le cadre du projet européen Nanotough-213436, financé par le 7<sup>ème</sup> PCRD.

## Références

- [1] 1. Vergnes, B., The use of apparent yield stress to characterize exfoliation in polymer nanocomposites, *Intern. Polym. Proc.*, 26, 229-232 (2011).