



**HAL**  
open science

## Nanocomposites polyamide 6/montmorillonite: Effet sur les propriétés barrière aux gaz et à l'eau

Nadège Follain, Sébastien Alix, Serge Bourbigot, Jérémie Soulestin, Stéphane Marais

### ► To cite this version:

Nadège Follain, Sébastien Alix, Serge Bourbigot, Jérémie Soulestin, Stéphane Marais. Nanocomposites polyamide 6/montmorillonite: Effet sur les propriétés barrière aux gaz et à l'eau. 17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17), Jun 2011, Poitiers-Futuroscope, France. pp.80. hal-00597001

**HAL Id: hal-00597001**

**<https://hal.science/hal-00597001>**

Submitted on 30 May 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.

# **Nanocomposites polyamide 6/montmorillonite : Effet sur les propriétés barrière aux gaz et à l'eau**

## ***Polyamide 6/montmorillonite based nanocomposites : Impact on gas and water barrier properties***

**Nadège Follain<sup>1\*</sup>, Sébastien Alix<sup>2</sup>, Serge Bourbigot<sup>3</sup>, Jérémie Soulestin<sup>2</sup> et Stéphane Marais<sup>1</sup>**

1 : Laboratoire PBS, UMR 6270 & FR 3038  
Université de Rouen – F-76821 – MONT SAINT AIGNAN CEDEX

2 : Ecole des Mines de Douai, Department of Polymers and Composites Technology & Mechanical Engineering  
Université de Lille Nord de France – F-59508 – DOUAI

3 : Département ENSCL, USTL, ISP-UMET, UMR 8207 CNRS  
Université de Lille Nord de France – F-59655 – VILLENEUVE D'ASCQ

e-mail : [nadega.follain@univ-rouen.fr](mailto:nadega.follain@univ-rouen.fr), [sebastien.alix@mines-douai.fr](mailto:sebastien.alix@mines-douai.fr), [serge.bourbigot@ensc-lille.fr](mailto:serge.bourbigot@ensc-lille.fr), [jeremie.soulestin@mines-douai.fr](mailto:jeremie.soulestin@mines-douai.fr),  
[stephane.marais@univ-rouen.fr](mailto:stephane.marais@univ-rouen.fr)

### **Résumé**

Les matériaux nanostructurés représentent toujours l'une des voies de recherche les plus prometteuses. La présence de nanocharges d'argile au sein d'un matériau polymère induit une amélioration de ses propriétés et notamment celles liées à la résistance à l'eau et aux gaz. L'amélioration peut être considérable quand les nanocharges sont exfoliées de telle sorte à individualiser les feuillets d'argile pour créer des interfaces multiples et exceptionnellement grandes.

Actuellement, une augmentation de la rigidité de nanocomposites à base de polyamide est obtenue même avec un faible taux d'incorporation [1-2]. Malheureusement, l'exfoliation complète des nanocharges est difficile à obtenir induisant des structures complexes plus ou moins dispersées au sein des matériaux avec des morphologies exfoliée, intercalée... Les deux points-clés résident dans la dispersion (séparation physique) et dans la distribution (homogénéisation dans le volume) des nanocharges au sein de la matrice. Ces deux points découlent directement du procédé de mise en œuvre utilisé et surtout de son optimisation.

L'objectif de ce travail est de mettre en évidence la dispersion des nanocharges d'argile dans la matrice PA6 en milieu fondu en utilisant un procédé en deux étapes et d'en évaluer sa contribution dans l'amélioration des propriétés barrière à l'eau et aux gaz comme l'azote.

### **Abstract**

Nanostructured materials based on impermeable lamellar nanofillers received considerable attention since an enhancement of physical properties such as barrier properties against gas or water is reported. The improvement of barrier properties based on the increase in tortuosity effect directly related to nanofiller shape is estimated when nanofillers can be exfoliated to individual platelets for creating large surfaces.

Now, an increase in stiffness of PA-based nanocomposites is obtained even if the nanofiller content is low. Unfortunately, the complete exfoliation of nanofillers is difficult leading to more or less dispersed structures within polymer matrix with the formation of exfoliated, intercalated, or intercalated /exfoliated structures as claimed in most references.

One of the most successful strategies concerns the dispersion (physical separation) and the distribution (bulk homogenization) of nanofillers within polymer matrix during the nanocomposite preparation by melt blending and its extent.

The aim of this work is to highlight the dispersion of nanofillers within PA6 matrix by using a two-step melt processing and to consider its contribution in the improvement of water resistance and in the increase of barrier properties against gas such as N<sub>2</sub> gas.

**Mots Clés :** nanocomposites, montmorillonite modifié, extrusion, propriétés barrière

**Keywords :** nanocomposites, organoclay, two-step melt extrusion, barrier effect

## 1. Introduction

Les mécanismes de transport de petites molécules au travers de systèmes nanocomposites hybrides de type polyamide 6 (PA6)/montmorillonite modifié préparés par extrusion à l'aide d'un protocole en deux étapes ont été envisagés en utilisant deux molécules sondes que sont les molécules d'eau et de diazote.

Depuis, une vingtaine d'années, un certain nombre d'études a montré un effet barrière des nanocharges lamellaires au sein d'une matrice polymère [3-4]. Cet effet est généralement attribué à un phénomène de tortuosité dû à la présence des nanocharges [5]; celles-ci étant considérées comme imperméables aux molécules diffusantes puisqu'il s'agit de structures cristallines [6]. Cet effet est d'autant plus important en présence de charges de dimensions nanométriques que de charges plus conventionnelles. Plusieurs auteurs ont également mis en avant que l'affinité entre nanocharges inorganiques et matrice polymère devait être prise en compte pour que l'état de dispersion de ces nanocharges soit amélioré. C'est pourquoi la surface des nanocharges minérales est souvent modifiée à l'aide de surfactants organiques [7-9].

Un autre rôle-clé dans l'état de dispersion et dans la distribution de ces nanocharges minérales organophiles, et des propriétés finales des nanocomposites structurés est apporté par les conditions de mise en forme par extrusion (température, type de vis, vitesse de rotation et temps de résidence...) pour permettre leur exfoliation complète [10]. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette étude sur les effets barrière apportés par les nanocharges pour accroître les performances des nanocomposites PA6/montmorillonite. Une analyse détaillée des cinétiques de perméation et des structures développées lors de la mise en œuvre a été réalisée. L'interprétation des résultats de perméation s'est faite en intégrant l'état de dispersion mais également 1) les interactions entre espèces diffusantes et les constituants des matériaux nanocomposites et 2) les propriétés physico-chimiques de l'interface nanocharges/matrice PA6. Une dépendance du coefficient de diffusion avec la concentration en perméant eau a mis en évidence un effet de plastification du matériau par l'eau. Cependant, cette dépendance est minimisée en comparaison avec l'effet de tortuosité généré par la dispersion et la distribution des nanocharges organophiles dans la matrice PA6.

## 2. Matériaux et Méthodes expérimentales

### 2.1 Matériaux

Le polyamide 6 commercialement obtenu sous la désignation Akulon® (DSM) est sélectionné en tant que matrice pour l'élaboration de composites hybrides nanostructurés. Il est caractérisé par une température de fusion de 220°C et une masse molaire de 66 000 g/mol déterminée par mesure viscosimétrique. Le choix de la matrice est basé sur les propriétés inhérentes de la famille des polyamides et est également lié au fait que l'exfoliation de nanocharges incorporées dans la matrice peut encore être améliorée [11-14].

Le motif de répétition du PA6 présente une partie apolaire constituée par une chaîne hydrocarbonée associée à un groupement amide polaire, lequel peut être associé à d'autres groupements amide de chaînes voisines de polymères par formation de liaisons hydrogène. L'énergie de cohésion des polyamides est donc beaucoup plus élevée que celle d'autres polymères comme le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC) ou encore le polyéthylène (PE). Cette caractéristique est à l'origine des propriétés des polyamides : résistance aux solvants et aux huiles, tenue en fatigue, résistance au choc, à l'abrasion...

Toutefois, une certaine sensibilité à l'eau peut altérer les propriétés des polyamides ; sensibilité d'autant plus grande que la proportion en groupements amides (polaires) dans la chaîne de polymère est élevée. La cristallinité peut également jouer un rôle sur la capacité du matériau à absorber les molécules d'eau puisque l'absorption de l'eau se fait principalement au niveau des parties amorphe du polyamide [15-16]. Ainsi, le taux de cristallinité associé à la morphologie des structures cristallines du PA6 joue un rôle sur la résistance à l'eau du matériau ainsi que sur l'ensemble des propriétés et notamment les propriétés barrière. Deux formes cristallines ont été

mis en évidence [17-18]: une forme  $\alpha$  monoclinique et une forme  $\gamma$  monoclinique parfois représentée de manière pseudo-hexagonale [18]. Certains auteurs reportent une modification de la phase cristalline du PA6 avec l'introduction de nanocharges, notamment par la croissance de la phase  $\gamma$  [17].

La nanocharge sélectionnée dans ce travail est une argile lamellaire minérale (Cloisite<sup>®</sup> 30B, Southern Clay Products) désignée C30B dans cet article.

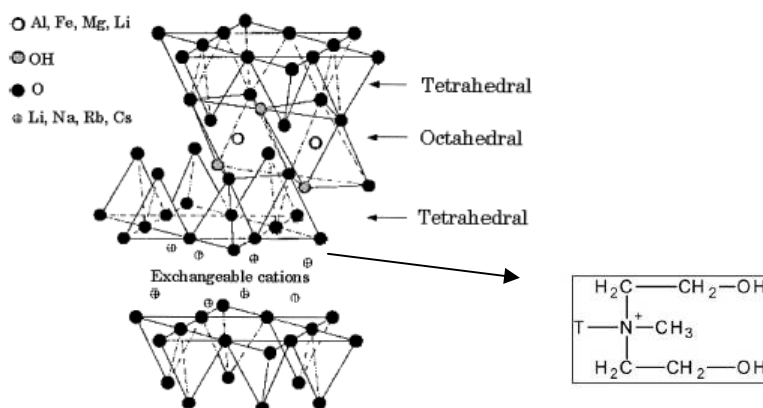


Fig. 1. Structure chimique de la Cloisite<sup>®</sup> 30B organo-modifiée.

La Cloisite<sup>®</sup> 30B est issue de la modification de la Na-montmorillonite où l'ion sodium a été remplacé par un ammonium quaternaire possédant des groupements méthyle, hydroxyéthyle ainsi qu'une chaîne aliphatique majoritairement en C18 (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14). La modification par échange d'ion confère à la Cloisite<sup>®</sup> 30B un caractère organophile et une certaine polarité laquelle permet l'interaction des nanocharges avec les groupements amide (polaire) du PA6 et favorise son intercalation, voire son exfoliation. La teneur en ammonium quaternaire est de 25wt% après analyse thermogravimétrique.

## 2.2 Préparations des nanocomposites à matrice PA6

Préalablement à la mise en œuvre, le polymère PA6 et les nanocharges C30B sont séchés à 80°C sous vide durant une nuit. Les matériaux hybrides PA6/C30B élaborés à l'école des Mines de Douai ont été réalisés en utilisant un protocole en deux étapes :

- 1) une étape dite masterbatch dans lequel le PA6 mélangé avec 12wt% de C30B est extrudé à l'aide d'une extrudeuse bi-vis de type Clextral BC45 à une température allant de 240 à 270°C (50 tr/min),
- 2) une étape de dilution du masterbatch en extrudeuse mono-vis de type Haake Buchler Rheocord 40 à une température allant de 210 à 240°C (100 tr/min).

Une série de matériaux PA6/C30B avec des taux de nanocharges de 0, 3, 5, 7 et 12wt% en C30B sont obtenus après calandrage et présentent une épaisseur de 200-250 $\mu$ m. Généralement, la morphologie des composites nanostructurés à matrice polymère renforcée par des argiles est très complexe du fait de la coexistence de différentes morphologies : agrégée, intercalée, exfoliée ordonnée, exfoliée désordonnée [19].

## 2.3 Méthodes expérimentales

### 2.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La mesure de la perte de masse d'un échantillon sous forme film (~20mg) soumis à un cycle de température de 30°C à 600°C (10°C/min) est conduite sous atmosphère inerte d'azote sur une TGA7 (Perkin-Elmer). Cette mesure permet de déduire le taux massique de charge C30B présent dans la matrice PA6 après calcination des échantillons.

### 2.3.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

La visualisation de la répartition des feuillets des nanocharges C30B au sein des nanocomposites PA6/C30B s'est faite à l'aide d'observations effectuées par microscopie électronique à transmission (Philips CM30) à une tension d'accélération de 300 kV. Pour obtenir des épaisseurs suffisamment fines (70 nm) pour une observation optimale par MET, des coupes ont été réalisées dans la tranche du film à l'aide d'un ultramicrotome (Leica UCT). L'acquisition des images s'est faite par l'intermédiaire d'une camera CCD Gatan.

### 2.3.3 Propriétés de transport à l'eau et aux gaz

Les phénomènes de transport de petites molécules à travers un matériau polymère dense sont régis par un processus de "dissolution-diffusion" et résultent de l'enchaînement séquentiel de deux phénomènes : 1) la dissolution de ces molécules au sein du polymère caractérisée par un coefficient de solubilité  $S$ , et 2) la diffusion de ces molécules caractérisée par un coefficient de diffusion  $D$  où ce dernier rend également compte de l'aptitude des molécules diffusantes à se disperser dans le polymère. Généralement, le coefficient de perméabilité  $P$  est égal au produit du coefficient de solubilité  $S$  avec le coefficient de diffusion  $D$  supposé ici constant :

$$P = D.S \quad (\text{Eq. 1})$$

Le coefficient de perméabilité  $P$  est généralement exprimé en  $\text{cm}^3(\text{STP}).\text{cm}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ , ou Barrer ( $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{cmHg}^{-1}$ ).

Suivant le dispositif utilisé, on obtient la variation du flux aval  $J_{av}(t)$  (Fig. 2a) ou la quantité  $Q(t)$  accumulée (Fig. 2b) en fonction du temps à une température de 25°C.

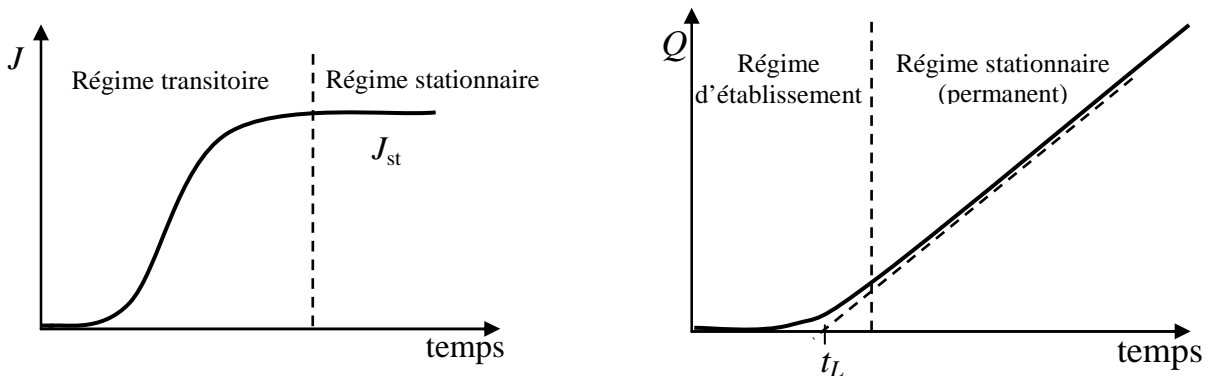


Fig. 2. a) Courbe de flux  $J$  en fonction du temps, b) Courbe en quantité de matière en fonction du temps.

La mesure de perméation à l'eau est effectuée par pervaporation à l'aide d'un système développé au laboratoire [20]. Le flux d'eau traversant le matériau (Fig. 2.a) en fonction du temps est mesuré à l'aide d'un capteur hygrométrique (sonde à miroir refroidi).

La mesure de perméation à l'azote est basée sur une méthode dite « time-lag » [21] qui prend en compte l'augmentation de la différence de pression du gaz de part et d'autre du film en fonction du temps (Fig. 2.b).

## 3. Résultats et Discussions

### 3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La fraction en masse des nanocharges présents dans la matrice PA6 a été déterminée à partir de la mesure par thermogravimétrie après calcination. Une bonne corrélation entre taux d'incorporation déterminé par ATG et taux théorique introduit lors de la mise en œuvre est obtenue traduisant une assez bonne homogénéité de dispersion.

De plus, la température de dégradation des films nanocomposites a été mesurée à partir des courbes thermogravimétriques, et observée après 300°C pour 5% de perte de masse.

### 3.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

L'évaluation du degré de dispersion des films nanocomposites PA6/C30B a été réalisée par mesures rhéologiques (non présentées) et par observation par microscopie MET.

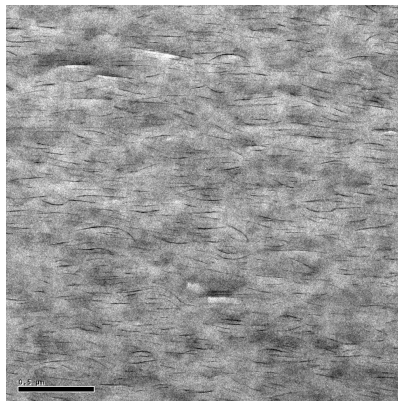


Fig. 3. Image MET d'un film nanocomposite PA6/5wt%C30B

Un cliché par microscopie MET représentatif de la dispersion des nanocharges au sein de la matrice PA6 est reporté (Fig. 3.). Une bonne dispersion des nanocharges est observée puisque celles-ci se présentent sous forme de feuillets exfoliés.

Il a été montré dans la littérature que la modification organophile des nanocharges de type argile comme la C30B devient une condition indispensable pour mettre en œuvre des matériaux nanostructurés [5]. Ainsi, l'association argiles organophiles et protocole de mise en œuvre par extrusion en deux étapes a conduit à un haut degré d'exfoliation des nanocharges.

A partir de ce cliché, une orientation des nanocharges dans le sens du flux d'extrusion est également constatée puisque les feuillets d'argile se trouvent orientés parallèlement à la surface du film nanostructuré.

### 3.3 Propriétés de transport à l'eau et aux gaz

La méthode dite « time-lag » a permis de calculer les valeurs du coefficient de perméabilité au gaz diazote ( $P_{N_2}$ ) pour les nanocomposites PA6/C30B à différents taux de nanocharges organophiles. Ces valeurs sont reportées ci-après (Fig. 4.). Un gaz inerte tel que le gaz diazote est généralement utilisé car il est considéré comme étant non réactif avec une matrice organique. La mesure de perméation conduit à évaluer l'influence de la structure sur les propriétés de résistance au passage du gaz au travers du film nanostructuré.

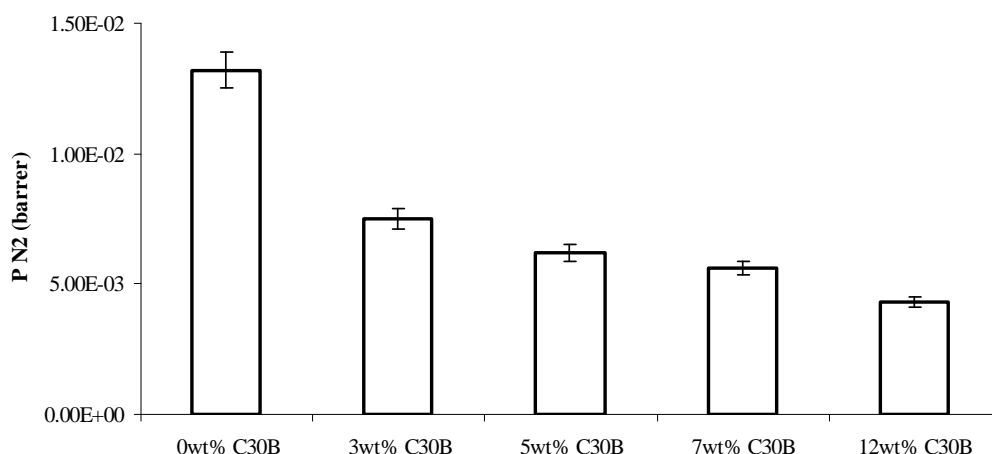


Fig. 4. Représentation de la perméabilité au diazote des échantillons PA6/C30B nanocomposites

Avec l'augmentation du taux en nanocharges, une diminution du coefficient de perméabilité est mesurée (Fig. 4.) montrant un effet barrière. Cet effet est d'autant plus important que le taux en C30B est augmenté. Une diminution de plus de 70% est mesurée pour moins de 12wt% de C30B.

Des mesures de perméation à l'eau ont également été menées. Les molécules d'eau peuvent plastifier la matrice PA6 et influencer le comportement à l'interface nanocharges/PA6. Or, un effet barrière significatif a également été mis en évidence dans le cas de ces molécules diffusantes.

Par ailleurs, à partir des cinétiques de perméation de l'eau à travers les nanocomposites nanostructurés, une bonne concordance entre le flux expérimental et un flux modélisé prenant en compte l'interaction de l'eau avec la matrice a été observée. Avec la présence des nanocharges organophiles, la plastification de la matrice PA6 par l'eau ne semble pas avoir été affectée.

#### 4. Conclusion

En conclusion, l'exfoliation et la dispersion des nanocharges au sein de la matrice PA6 ont été mises en évidence par microscopie MET. Le protocole de mise en œuvre utilisé dans cette étude permet donc d'obtenir un niveau d'exfoliation très élevé ainsi qu'une orientation marquée des feuillets d'argile.

En se basant sur leur capacité différente d'interaction, les molécules de diazote et d'eau sont utilisées comme sonde pour évaluer les propriétés de transport des matériaux nanocomposites nanostructurés. L'effet de la nanostructure générée lors de la mise en œuvre et l'influence de l'interface nanocharges/matrice PA6 ont été évalués à partir des cinétiques de perméation. Un effet barrière important a été obtenu gouverné par une augmentation de l'effet de tortuosité au sein des matériaux plutôt que par un effet de plastification mis en place entre les molécules diffusantes et les constituants du nanomatériau. Ce résultat témoigne de la qualité de dispersion et d'orientation des nanocharges organophiles.

#### Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le Dr. Corinne Chappey pour son aide lors des mesures de perméation aux gaz des matériaux hybrides nanostructurés.

#### Références

- [1] Y. Fukushima, "Swelling behavior of montmorillonite by polyamide 6". *Clay Mineral*, Vol. 23(1), pp. 27-33, 1988.
- [2] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, "Synthesis of nylon 6-clay hybrid". *Journal of Material Res*, Vol. 8(5), pp.1179-1184, 1993.

- [3] E. Picard, A. Vermogen, J.-F. Gérard, E. Espuche, "Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: Influence of the clay content and dispersion state". *J. Membrane Sci.*, Vol. 292, p. 133-144, 2007.
- [4] T. Ogasawara, Y. Ishida, T. Ishikawa, T. Aoki, T. Ogura, "Helium gas permeability of montmorillonite/epoxy nanocomposites". *Compos Part A-Appl S*, Vol. 37, pp. 2236-2240, 2006.
- [5] L.E. Nielsen, "Models for the permeability of filled polymer systems". *J. of Macromolecular Science*, Vol. A1, pp. 929-942, 1967.
- [6] H. Fujita, "Diffusion in polymer-diluent systems". *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, vol. 3, pp. 1-47, 1961.
- [7] Benjamin Alexandre, Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2008.
- [8] T. Lan, P.D. Kaviratna, T.J. Pinnavaia, "Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites". *Chemical Materials*, Vol. 7, pp. 2144-2150, 1995.
- [9] R.A. Vaia, E.P. Giannelis, "Lattice of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates". *Macromolecules*, Vol. 30, pp. 7990-7999, 1997.
- [10] B. Alexandre, D. Langevin, P. Médéric, T. Aubry, H. Couderc, Q.T. Nguyen, A. Saiter, S. Marais, "Water barrier properties of polyamide 12/ montmorillonite nanocomposite membranes; Structure and volume fraction effects". *J. Membr. Sci.*, Vol. 328, pp. 186-204, 2009.
- [11] J M. Herrera-Alonso, E. Maranda, J.C. Little, S.S. Cox, "Transport properties in polyurethane/clay nanocomposites as barrier materials: effect of processing conditions". *J. Membr. Sci.*, Vol. 337, pp. 208-214, 2009.
- [12] Médéric, T. Aubry, T. Razafinimaro, "Structural and rheological properties as a function of mixing energy for polymer/layered silicate nanocomposites". *Int. Polym. Process.*, Vol. 24(3), pp. 261-266, 2009.
- [13] H. Dennis, "Nanocomposites; the importance of processing". *Plast Eng*, Vol. 57(1), pp. 55-60, 2001.
- [14] D. Garcia-Lopez, S. Lopez-Quintana, I. Gobernado-Mitre, J.C. Merino, J.M. Pastor, "Study of melt compounding conditions and characterization of polyamide 6/metalocene ethylene-polypropylene-diene copolymer/maleated ethylene-polypropylene-diene copolymer blends reinforced with layered silicates". *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 47(7), pp. 1033-1039, 2007.
- [15] H.W.Jr. Starkweather, "The sorption of water by nylons". *Journal of Applied Polymer Science* 2, Vol. 45, pp. 129-133, 1959.
- [16] C.Y. Yue, C.Y. Chan, "Assessment of moisture content in nylon using DSC". *Polymer Testing*, Vol. 10, pp. 189-194, 1991.
- [17] H. E. Miltner, G. V. Assche, A. Pozsgay, B. Pukansky, B. Van Mele, "Restricted chain mobility in poly(amide)6/clay nanocomposites evidenced by quasi-isothermal crystallization". *Polymer*, Vol. 47, pp. 826-835, 2006.
- [18] T. D. Fornes, D. R. Paul, "Crystallisation behavior of nylon 6 nanocomposites". *Polymer*, Vol. 44, pp. 3945-3961, 2003.
- [19] L.S. Schlader, « Polymer-based and polymer-filled nanocomposites ». *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [20] M. Métayer, M. Labbé, S. Marais, D. Langevin, C. Chappey, F. Dreux, M. Brainville, P. Belliard « Diffusion of water through various polymer films: a new high performance method of characterization ». *Polymer Testing*, Vol. 18, pp. 533-549, 1999.
- [21] C. Joly, D. Le Cerf, C. Chappey, D. Langevin, G. Muller, « Residual solvent effect on the permeation properties of fluorinated polyimide films ». *Sep Purif Technol*, Vol. 16, pp.47-54, 1999.