



HAL
open science

Mélanges Nanocomposites Polypropylène/Polyamide 6/Montmorillonite : Effet des nanocharges sur la morphologie et les propriétés mécaniques résultantes

David Lemény, Jérémie Soulestin, Marie-France Lacrampe, Patricia Krawczak, Fouad Laoutid, Skander Khélifi

► **To cite this version:**

David Lemény, Jérémie Soulestin, Marie-France Lacrampe, Patricia Krawczak, Fouad Laoutid, et al.. Mélanges Nanocomposites Polypropylène/Polyamide 6/Montmorillonite : Effet des nanocharges sur la morphologie et les propriétés mécaniques résultantes. 17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17), Jun 2011, Poitiers-Futuroscope, France. pp.179. hal-00597755

HAL Id: hal-00597755

<https://hal.science/hal-00597755>

Submitted on 1 Jun 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.

Mélanges Nanocomposites Polypropylène/Polyamide 6/Montmorillonite : Effet des nanocharges sur la morphologie et les propriétés mécaniques résultantes

Nanocomposites Polypropylene/Polyamide 6/Montmorillonite blends: Effect of nanofillers on morphology and resulting mechanical properties

David Lemény¹, Jérémie Soulestin¹, Marie-France Lacrampe¹, Patricia Krawczak¹, Fouad Laoutid², Skander Khelifi³

¹Ecole des Mines de Douai, Dep. of Polymers and Composites Technology & Mechanical Engineering, 941 rue Ch.Bourseul
Université de Lille Nord de France – F – 59508 DOUAI

²Materia Nova asbl, Laboratory of Polymeric & Composite Materials, University of Mons Parc Initialis, Avenue Nicolas Copernic, 1, B-7000 Mons
(Belgium)

³CREPIM, Parc de la Porte Nord, Rue Christophe Colomb, 62700 Bruay La Buisnière, France

¹e-mail : david.lemeny@mines-douai.fr, jeremie.soulestin@mines-douai.fr,
marie-france.lacrampe@mines-douai.fr, patricia.krawczak@mines-douai.fr

²e-mail : fouad.laoutid@materianova.be

³e-mail : skander.khelifi@crepim.fr

Résumé

Des mélanges de polypropylène(PP)/polyamide (PA) contenant soit du polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA), soit une phase nanocomposite à base de Montmorillonite (PP-MMT) ont été préparés par extrusion bi-vis puis moulés par injection. La morphologie des mélanges a été caractérisée par microscopie électronique à balayage. Les résultats montrent un affinement de la morphologie en présence de PP-g-MA avec une amélioration de la cohésion interfaciale. En présence de montmorillonite, un affinement de la morphologie est également observé. Dans ce dernier cas une diminution de la tension interfaciale a été mise en évidence grâce à l'analyse morphologique et les mesures rhéologiques effectuées sur les mélanges. L'effet de l'ajout de PP-g-MA ou de montmorillonite sur les propriétés mécaniques a également été étudié. La rigidité du mélange PP/PA est améliorée aussi bien par l'ajout de PPgMA que par l'ajout de montmorillonite. Cette évolution est cependant plus marquée pour le système ayant une phase nanocomposite. La déformation à la rupture pour le mélange contenant la MMT n'est pas améliorée contrairement à ce qui est obtenu lors de l'ajout de PPgMA.

Abstract

Polypropylène(PP)/Polyamide (PA) blends compatibilized using maleic anhydride grafted polypropylene (PPgMA) or polypropylene/montmorillonite nanocomposite (PP-MMT) were prepared using twin-screw extrusion and then injection-molded. The morphology of these blends was characterized by scanning electron microscopy (SEM). The results show a refinement of the morphology upon PPgMA addition and an improvement of interfacial cohesion. Using PP-MMT, a similar refinement is observed. In this latter case a decrease of the interfacial tension was evidenced using morphological analysis combined with rheological measurements of the blends. The effect of PPgMA and PP-MMT addition on the mechanical properties was also evaluated. The stiffness of the PP/PA blend is improved by the addition of PPgMA and PP-MMT. However, this improvement is more pronounced for the blend based on PP-MMT. Tensile tests show that elongation at break is only slightly increased by the addition of PP-MMT, in spite of the refined morphology, contrary to what is obtained upon PPgMA addition.

Mots Clés : polypropylène, polyamide, compatibilisation, nanocharge

Keywords : polypropylene, polyamide, compatibiliser, nanofiller

Introduction

L'industrie automobile représente une part importante de la consommation de matières plastiques. Dans la mesure où la législation impose que les véhicules hors d'usage soient recyclables à hauteur de 95%, il devient nécessaire de valoriser ces matériaux. Lors du recyclage, il est souvent très difficile d'assurer une séparation parfaite entre les différentes matières plastiques. En conséquence les matériaux recyclés sont souvent des mélanges de polymères incompatibles. Cela se traduit par une dégradation des propriétés mécaniques (déformation à la rupture, contrainte au seuil d'écoulement...). La solution classique utilisée pour pallier ce déficit repose sur le recours à une compatibilisation chimique. Cependant, une autre voie de compatibilisation peut être envisagée pour améliorer la morphologie et les propriétés mécaniques de mélanges incompatibles. Celle-ci repose sur la substitution d'une des deux phases polymères par une phase nanocomposite.

Le polypropylène (PP) et le polyamide 6 (PA6) font partie des matériaux les plus utilisés par l'industrie automobile et se retrouvent souvent mélangés après recyclage. L'étude de ces mélanges PP/PA6 est donc de première importance. Les propriétés physiques des mélanges de PP/PA6 ont été étudiées depuis de nombreuses années. Les propriétés mécaniques de ces mélanges immiscibles, leur faible adhésion interfaciale ainsi que leur tension interfaciale élevée entre la phase dispersée et la matrice, peuvent être modifiées en ajoutant un agent compatibilisant. Ide et Hasegawa [1] ont étudié l'effet du polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA) sur les mélanges PP/PA6. Ils ont montré que la stabilité de la structure ainsi que la morphologie du mélange sont nettement améliorées. La réaction entre l'anhydride maléique et le PA6 pendant la plastification du mélange permet de compatibiliser le mélange, avec un effet tant microscopique (amélioration de la morphologie) que macroscopique (amélioration des propriétés mécaniques). L'utilisation d'une phase nanocomposite/montmorillonite (MMT) est une autre solution pour améliorer la compatibilité du mélange PP/PA6 envisagée dans le cadre de cette étude. L'objectif est d'évaluer son effet sur la morphologie et les propriétés mécaniques de mélanges polypropylène/polyamide 6 (PP/PA6).

2. Conditions expérimentales.

2.1 Présentation des matériaux

Le polypropylène (PP) utilisé est un homopolymère (POLYCHIM, B 10 FB). Le polypropylène nanochargé (PP-MMT) utilisé a été obtenu à partir d'un mélange-maître (POLYONE, Nanoblend Concentrate 1001). Le polyamide (PA6) utilisé est un homopolymère (DSM Engineering Plastics, AKULON F136-c1). Le polypropylène greffé anhydride maléique (PPgMA) est un copolymère (ARKEMA, OREVAC CA 100). Le tableau 1 récapitule les caractéristiques des différents polymères utilisés dans le cadre de cette étude.

Matière	Densité à 240°C (g/ cm ³)	Indice de fluidité à 240°C (g/10min)	Température de fusion (°C)
Polypropylène (PP)	0,724	15,6	161
Polypropylène nanochargé (PP-MMT)	0,733	20,8	-
Polyamide (PA)	0,992	5,75	225
Polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA)	0,790	40,32	167

Tab. 1. Caractéristiques des polymères utilisés.

2.2 Préparation des mélanges.

Avant extrusion, les granulés de PA6 ont été séchés dans une étuve sous vide à 80°C pendant 12 heures. Le compound à base de montmorillonite (PP-2%MMT) a été obtenu par dilution du mélange-maître (taux de charge d'environ 40%) afin d'obtenir un PP nanochargé à hauteur de 2% en poids. La dilution et la préparation des différents mélanges ont été réalisées à l'aide d'une extrudeuse bi-vis co-rotative (Thermo Fischer Scientific) à une vitesse de rotation des vis de 160 tr/min et une température d'extrusion de 180°C (PP-2%MMT) et 240°C (mélanges). Les éprouvettes haltères ont été moulées par injection (Krauss Maffei 80-160E) après séchage sous vide (80°C pendant 12h), suivant la norme ISO527-2 (éprouvette de type 1A). Le tableau 2 récapitule les différentes compositions des mélanges étudiés.

Matériaux constitutifs	Composition des mélanges (fractions massiques)		
	PP/PA	PP/PA/PPgMA	PP-MMT/PA
PP	80	78	-
PA	20	20	20
PPgMA	-	2	-
PP-2%MMT	-	-	80

Tab. 2. Composition des différents mélanges (fractions massiques).

2.3 Caractérisation des matériaux

La morphologie des mélanges a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB, Hitachi S4300 SE/N). La tension d'accélération est de 10 KV. Les images MEB ont été réalisées sur les éprouvettes haltères cryo-fracturées à l'azote liquide puis métallisées à l'or. La section observée est perpendiculaire au sens d'injection des éprouvettes (direction transversale) et située au centre de l'éprouvette. L'analyse quantitative de la morphologie a été réalisée à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image (ImageJ).

Les essais de traction ont été réalisés suivant la norme ISO 527 grâce à une machine traction standard (LOYD LR50K) à une vitesse de traverse de 10 mm/min, à 23°C ± 2°C et 50 ± 5% d'humidité relative. Un minimum de cinq éprouvettes a été testé.

Les essais d'analyse mécanique dynamique (DMA Metravib DMA+ 150) ont été réalisés à déformation imposée (déplacement de 5.10^{-6} m) à la fréquence de 10Hz de -50°C à 150°C (rampe de 3°C/min).

Les essais de rhéologie ont été réalisés à l'aide d'un rhéomètre capillaire (Gottfert Rhéograh 75) à 240°C.

Les fractions volumiques ont été calculées à partir des valeurs des masses volumiques à 240°C.

3. Résultats et discussion.

3.1 Effet sur la morphologie

La Figure 1 montre les faciès de rupture des mélanges PP/PA, PP/PA/PPgMA et PP-MMT/PA (Figure 1a-c). Ceux-ci présentent une morphologie nodulaire, c'est à dire une dispersion de la phase minoritaire (PA) sous forme des nodules dans la matrice. Un affinement de la morphologie est constaté après ajout 2% de compatibilisant (PPgMA) (figure 1- c).

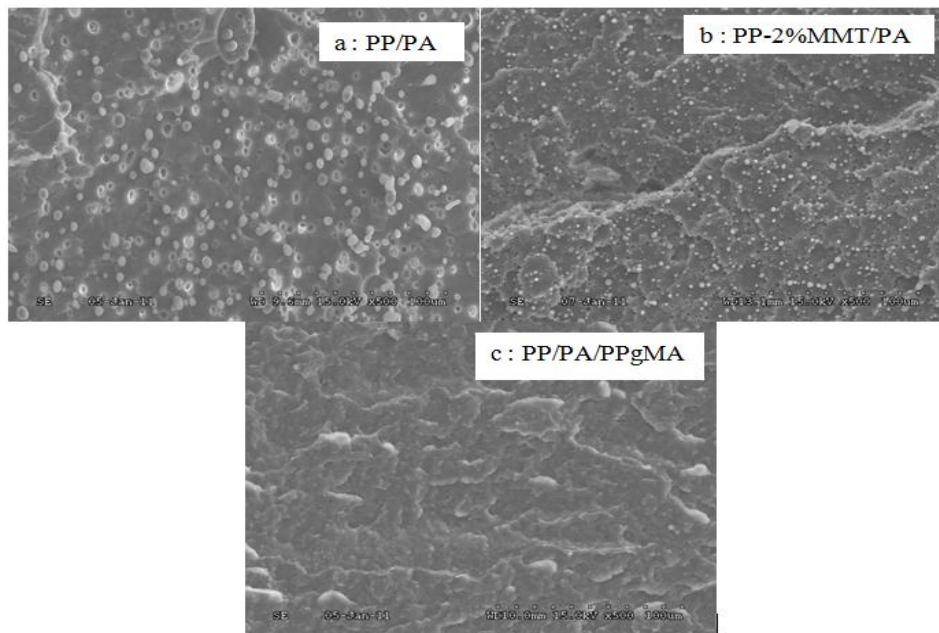


Fig. 1. Observations MEB de surfaces cryo-fracturées des mélanges PP/PA (a) ; PP-MMT/PA (b) et PP/PA/PPgMA (c).

Certains auteurs [2,3] ont montré que l'ajout de compatibilisant permet de diminuer significativement le diamètre moyen des nodules de PA. Une analyse quantitative de la morphologie du mélange PP/PA montre qu'un affinement significatif de la taille des nodules est observé en présence de 2% de PPgMA (figure 3.). Le diamètre moyen des nodules de PA passe alors d'environ 5,2 μm pour le mélange PP/PA à 1,1 μm pour le mélange PP/PA/PPgMA. De plus, la cohésion entre les nodules et la matrice est largement améliorée par l'ajout de compatibilisant. Ceci se traduit notamment par l'absence de nodules extraits lors de la rupture et par la présence de fibrilles entre les nodules et la matrice (figure 2).

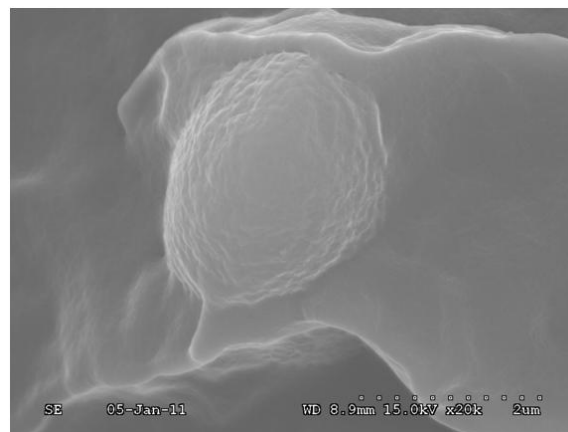


Fig. 2. Observation MEB d'un nodule de PA dans une matrice PP en présence de fibrille pour le mélange PP/PA/PPgMA

Zeng et al. [4] ont noté une très forte adhésion interfaciale entre le PP et le PA6 lors de l'ajout de PPgMA. Ceci améliore considérablement la compatibilité du PA avec le PP. Récemment, Roeder et al [3] ont également étudié l'influence du PPgMA et montrent que cette amélioration de l'adhésion interfaciale résulte de la création de la liaison covalente entre le groupe anhydride du PPgMA et le PA6.

Un effet comparable sur la morphologie est observé (figure 1- b) lorsque la phase PP est substituée par une phase PP nanocomposite (PP-MMT). Le diamètre moyen des nodules de PA passe d'environ 5,2 μm pour le mélange PP/PA à 2,5 μm pour le mélange PP-MMT/PA.

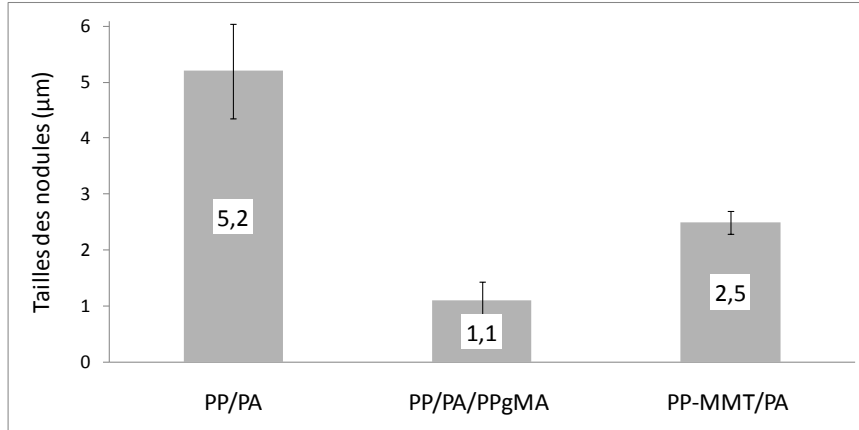


Fig. 3. Diamètre moyen des nodules de PA dans les mélanges PP/PA, PP/PA/PPgMA et PP-MMT/PA.

Si l'affinement de la morphologie lors de l'ajout d'argile dans la phase PP a été rapporté par différents auteurs dans le cas des mélanges PP/PA [5-10] et d'autres mélanges immiscibles, son origine reste mal connue. La morphologie des mélanges immiscibles de polymères après extrusion est liée à des paramètres tels que le taux de cisaillement, la viscosité des différentes phases ainsi que leurs fractions volumiques et la tension interfaciale. Le modèle de Serpe (équation 1.) permet de prévoir la morphologie à partir de ces différents paramètres :

$$D \approx \frac{\left[\frac{4\Gamma_{PA/PP}}{\dot{\gamma} \eta_{mélange}} \left(\frac{\eta_{PA}}{\eta_{mélange}} \right)^{0.84} \right]}{1 - (4 \cdot \Phi_{PA} \cdot \Phi_{PP})^{0.8}} \quad (\text{Eq.1})$$

- où :
- Γ = tension interfaciale (N.m^{-1})
 - D = Diamètre moyen des nodules (m)
 - $\dot{\gamma}$ = taux de cisaillement (s^{-1})
 - η_{mel} = viscosité du mélange (Pa.s)
 - η_{PA} = viscosité du PA (Pa.s)
 - Φ_{PA} = Fraction volumique du PA
 - Φ_{PP} = Fraction volumique du PP

Lors de l'ajout d'argile la viscosité du mélange est modifiée par la présence des nanocharges. De plus du fait de sa polarité, l'argile est également susceptible de modifier la tension interfaciale. Ceci pourrait expliquer l'affinement de la morphologie.

Dans cette étude, le taux de cisaillement moyen lors de l'extrusion des différents mélanges a été évalué à l'aide du logiciel Ludovic[®]. La viscosité des mélanges a été mesurée pour l'ensemble des mélanges ainsi que pour les différents constituants des mélanges. A partir des valeurs de viscosité, il est alors possible d'utiliser le modèle de Serpe (équation 1.) afin d'évaluer la valeur de la tension interfaciale entre le PP et le PA pour chacun des mélanges. Le calcul de la tension interfaciale Γ pour le mélange PP/PA donne une valeur de $22,8 \text{ mN.m}^{-1}$ ce qui est un peu supérieur à ce que l'on retrouve dans la littérature ($\approx 13 \text{ mN.m}^{-1}$) [6]. Cette différence peut s'expliquer par le fait que le cisaillement moyen n'est pas nécessairement une valeur suffisamment représentative de la mise en œuvre et de la transformation subie par les différents échantillons. L'ajout de 2% de PPgMA ou le remplacement du PP par un PP-MMT permet d'obtenir une diminution de la tension interfaciale

avec des valeurs respectivement de 5,2 et 12,8mN.m⁻¹. En l'absence de compatibilisant, la morphologie du mélange présente deux phases distinctes du fait de la tension interfaciale élevée existant entre les deux phases. La coalescence en l'absence d'interaction favorable entre le polypropylène et le polyamide est favorisée [2]. L'ajout d'un compatibilisant (PPgMA) permet de diminuer la tension interfaciale et d'améliorer la compatibilité entre les deux phases. Ceci se traduit par une morphologie plus fine. La présence de nanoparticules d'argiles conduit à un effet similaire qui se traduit par une diminution de la taille des nodules. Il apparaît clairement, que l'affinement de la morphologie peut s'expliquer en partie par une diminution de la tension interfaciale. Par ailleurs, la présence de nanocharges pourrait favoriser la stabilisation de la morphologie en évitant la coalescence des nodules tel que rapporté par Baudoin et al. [7].

3.2 Effet sur les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques en traction des mélanges PP/PA, PP/PA/PPgMA et PP-MMT/PA ont été mesurées afin d'évaluer l'effet de la compatibilisation. Les valeurs de déformation à la rupture et contrainte au seuil d'écoulement (figure. 4) ainsi que les courbes contrainte/déformation des différents mélanges sont présentées (figure. 5). Le mélange non compatibilisé PP/PA présente les propriétés mécaniques les plus faibles, avec une contrainte au seuil d'écoulement et de déformation à la rupture de 31,5MPa et 9% respectivement. L'ajout du compatibilisant PPgMA et le remplacement du PP par une phase nanocomposite (PP-2%MMT) n'entraîne pas d'augmentation significative de la contrainte au seuil d'écoulement par rapport au mélange non compatibilisé PP/PA (figure.4).

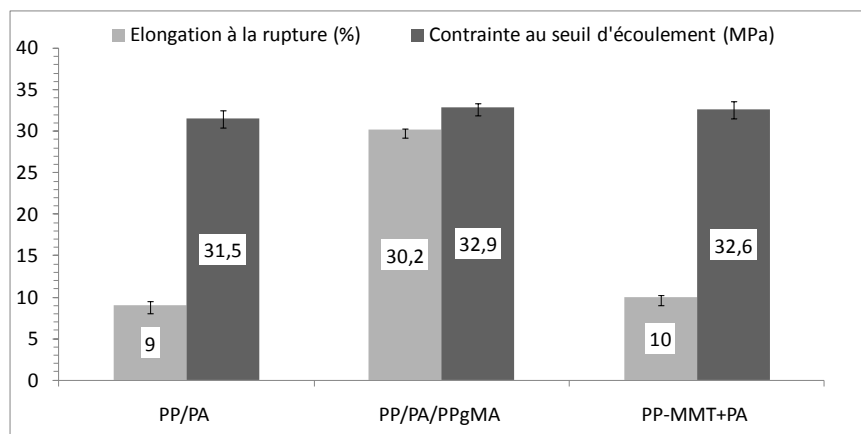


Fig. 4. Elongation à la rupture et contrainte au seuil d'écoulement des mélanges PP/PA ; PP/PA/PPgMA ; PP-MMT/PA.

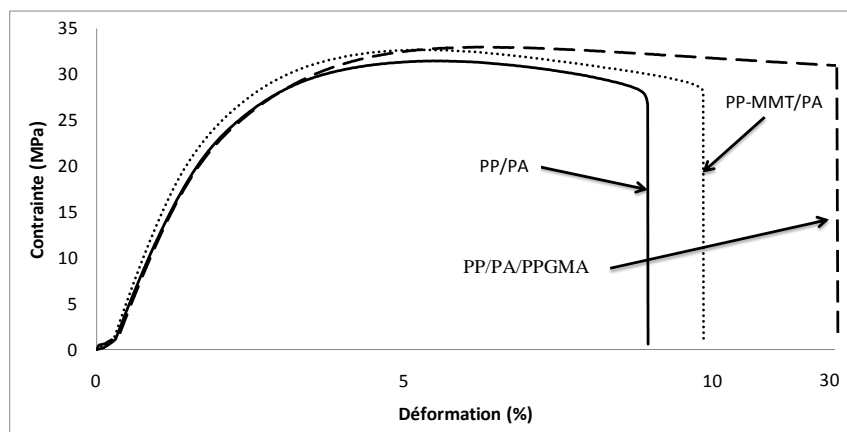


Fig. 5. Courbe contrainte/déformation d'un mélange PP/PA ; PP/PA/PPgMA ; PP-MMT/PA.

En revanche, une amélioration significative de la déformation à la rupture est observée lorsque le mélange PP/PA est compatibilisé avec 2% de PPgMA. Elle passe respectivement de 9 à 33% pour les mélanges PP/PA et PP/PA/PPgMA. Ceci résulte de l'amélioration de la cohésion interfaciale entre les deux phases PP et PA immiscible du fait de la formation d'un copolymère PPgMA-PA (figure.7). La présence de ce copolymère permet de créer des liens covalents entre les deux phases.

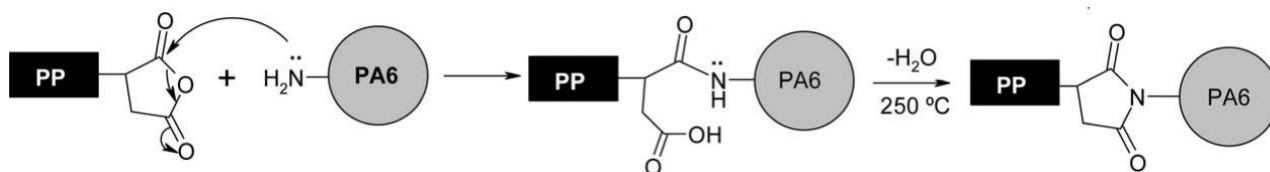


Fig. 7. Greffage du groupe anhydride maléique sur le PA6.

En revanche, le remplacement du PP par une phase PP-2%MMT et l'affinement de la morphologie qui en découle, n'améliore pas de manière significative la déformation à la rupture. Elle passe de 9 pour le mélange PP/PA à 10% pour le mélange PP-MMT/PA (figure 5.). Ceci peut s'expliquer par la présence d'agglomérats de nanocharges qui agissent comme des amorces d'endommagement.

La rigidité des mélanges à 23 et 110°C a été évaluée par analyse mécanique dynamique (figure. 7). L'ajout de PPgMA ou le remplacement du PP par une phase PP-2%MMT permet d'accroître significativement le module de conservation. A 23°C, il augmente de 1690 à 1840 (+9%) et 1980MPa (+17%) respectivement pour les mélanges PP/PPgMA et PP-MMT/PA. A 110°C, il passe de 332 à 359 (+8%) et 419MPa (+18%) respectivement pour le système compatibilisé et le système nanochargé.

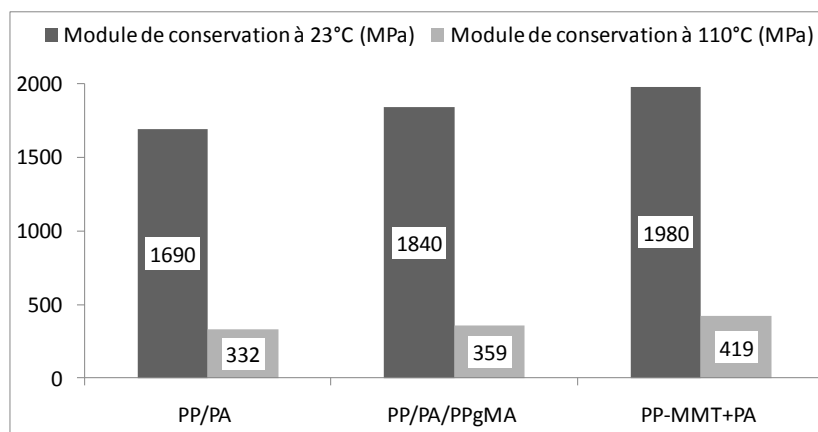


Fig. 7. Module de conservation à 23 et 110°C des mélanges PP/PA ; PP/PA/PPgMA ; PP-MMT/PA.

L'amélioration du module de conservation à 23°C comme à 110°C dans le système compatibilisé est liée à celle de l'interface entre le PP et le PA due à la création du copolymère PP-gMA-PA. En effet, la création d'un copolymère rigidifie l'interphase en augmentant localement la masse molaire [8, 9]. Le module obtenu est ainsi légèrement supérieur à la moyenne pondérée des deux phases en présence. Dans le cas du mélange PP-MMT/PA, l'amélioration du module de conservation est plus importante que pour mélange PP/PA/PPgMA. Ceci, s'explique par la rigidification de la phase PP liée à la présence des nanocharges finement dispersées. La figure 8 présente les valeurs des modules de conservation à 23 et 110°C du PP, du PA et du PP-MMT. Le module de conservation passe de 1260MPa pour le PP à 1620MPa pour le PP-MMT soit une augmentation de 29% ce qui confirme bien la rigidification apportée par la présence de la montmorillonite.

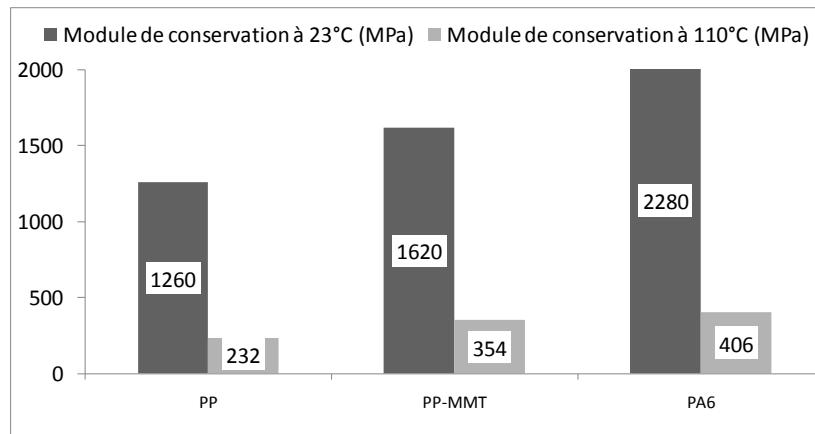


Fig.8 Module de conservation à 23 et 110°C du PP ; PA ; PP-MMT

4. Conclusion.

L'effet de l'ajout d'un compatibilisant (PP greffé anhydride maléique PPgMA) ou de l'utilisation d'une phase PP nanocomposites à base de montmorillonite sur la morphologie et les propriétés mécaniques résultantes de mélanges polypropylène/polyamide a été étudié. L'observation de la morphologie par microscopie électronique à balayage a permis de mettre en évidence un affinement lors de l'utilisation d'une phase PP nanocomposite comparable à ce qui est obtenu avec un compatibilisant. L'utilisation d'un modèle rhéologique prédictif (modèle de Serpe) a permis de montrer qu'une diminution de la tension interfaciale en présence de montmorillonite explique l'affinement de la morphologie. L'effet sur les propriétés mécaniques des mélanges a été évalué. Il apparaît qu'aussi bien pour l'utilisation d'un compatibilisant que pour l'utilisation d'une phase nanocomposite une amélioration de la rigidité est observée. L'amélioration est toutefois plus importante dans le cas d'un mélange contenant la phase nanocomposite. En terme de ductilité, l'ajout de compatibilisant est plus efficace. La ductilité du mélange contenant de la montmorillonite est comparable à celle d'un mélange non compatibilisé. Finalement, l'affinement de la morphologie obtenu lors du remplacement de la phase majoritaire (PP) par une phase nanocomposite permet d'envisager une nouvelle voie de compatibilisation des mélanges de polymères immiscibles. Celle-ci permet d'améliorer significativement la rigidité, la ductilité restant à améliorer.

Références

- [1] F. Ide et al, « Studies on polymer blend of nylon 6 and polypropylene or nylon 6 and polystyrene using the reaction of polymer ». *Polymer Science*, Vol 18, Issue 4, pp. 963-974, 1974
- [2] H.M. Li, « Polymer blends of sPS-PA6 compatibilized by sulfonated syndiotactic polystyrene ». *European Polymer Journal*, Vol. 38, pp. 1255-1263, 2001.
- [3] J. Roeder et al., « Polypropylene/polyamide-6 blends: influence of compatibilizing agent on interface domains ». *Polymer Testing*, Vol. 21, pp. 815-821, 2002.
- [4] N. Zeng et al, « Study on the microstructures and mechanical behaviour of compatibiliser polypropylene/polyamide-6 blends». *Polymer International*, Vol 51, pp. 1439-1447, 2002.
- [5] S. Quansheng et al, « Melt blending of polypropylene-blend-polyamide-6-blends-organoclay systems». *Polymer International*, Vol 56, pp. 50-56, 2007.
- [6] G. Jannerfeldt et al, « Influence of hyperbranched polymers on the interfacial tension of polypropylene/polyamide-6 blends». *Polymer and Science*, Vol 37, pp. 2069-2077, 1999.
- [7] AC. Baudouin et al, « Localization of carbon nanotubes at the interface in blends of polyamide and ethylene-acrylate copolymer ». *Polymer*, Vol 51, pp 1341-1354, 2010
- [8] LA. Utracki. « The rheology of polymer alloys and blends ». In: Verlag S, editor. *Polymer Blends Handbook*, 2003.
- [9] XD. Liu et al, « Recycling of blends of acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) and polyamide ». *Polymer Science*, Vol 86, issu 10, pp 2435-2448, 2002.
- [10] M. Feng et al, « Effect of clay on the morphology of blends of poly(propylene) and polyamide 6/clay nanocomposites ». *Polymer Science*, Vol 53, Issue 10, pp. 1529-1537, 2004