

## Morphologie et propriétés rhéologiques de mélanges ternaires PE/PA/argile : influence du mode d'élaboration et de la fraction d'argile.

Julien Ville, Jacques Huitric, Pascal Médéric & Thierry Aubry.

Laboratoire de Rhéologie EA 940 – Université de Bretagne Occidentale  
6 avenue Victor le Gorgeu CS 93 837  
29 238 Brest Cedex 3 France  
julien.ville@univ-brest.fr

### Résumé :

*L'amélioration des propriétés des mélanges de polymères immiscibles par l'ajout d'argile fait l'objet d'un intérêt croissant. Les systèmes ternaires étudiés sont constitués de polyéthylène, de polyamide et d'une nanocharge argileuse présentant une bonne affinité avec le polyamide. Deux modes d'élaboration sont confrontés : mélange d'un nanocomposite PA/argile et du polyéthylène d'une part, et mélange simultanément des trois composants d'autre part. L'influence du taux d'argile sur les propriétés morphologiques et rhéologiques de chaque système est étudiée. La morphologie des systèmes ternaires est très dépendante du mode d'élaboration et de la fraction de la phase dispersée. Les propriétés viscoélastiques sont étudiées en relation avec les propriétés morphologiques. Le comportement viscoélastique a été confronté aux prédictions du modèle de Palierne. Les différences dues au mode d'élaboration sont attribuées à la localisation préférentielle de l'argile dans la phase polyamide et/ou à l'interface PE/PA.*

### Abstract :

*Improvement of the properties of immiscible polymer blends by adding clay nanoparticles has been studied recently. Ternary systems studied in this work are composed of polyethylene, polyamide and a modified nanoclay presenting good affinity with the polyamide. Two preparation routes were compared: on one hand blending of a PA/C30B nanocomposite and polyethylene, on the other hand simultaneous mixing of the three components. The influence of clay content on morphological and rheological properties was studied. Morphological and rheological properties were studied and showed to depend on both the elaboration route and on the dispersed phase fraction. The viscoelastic behaviour was compared to the predictions of Palierne's model. The differences due to the elaboration route were attributed to the preferential location of the clay inside the polyamide and/or at the PE/PA interface.*

### Mots-clefs :

*Rhéologie, morphologie, nanocomposites ternaires.*

### 1 Introduction

Depuis plusieurs années, les mélanges de polymères immiscibles font l'objet d'un grand nombre d'études [Utracki (1990)]. Plus récemment, des travaux ont porté un intérêt tout particulier à la synthèse, à l'élaboration, à la caractérisation et aux applications de matériaux nanocomposites polymère/silicate lamellaire qui présentent, pour de très faibles taux de charges, des propriétés d'usage améliorées par rapport à celles de composites classiques [Sinha Ray *et al.* (2003)]. Depuis peu, des travaux s'orientent vers l'étude de mélanges de polymères immiscibles en présence de nanocharges d'argile [Zou *et al.* (2005), Chen *et al.* (2005), Lee *et al.* (2006)]. Ces matériaux innovants ont un potentiel de développement remarquable : ils présentent une synergie des propriétés de la matrice et des nanocharges. Cette synergie met en jeu deux niveaux de structuration : un niveau de structuration associé aux morphologies nodulaires et/ou fibrillaire de la matrice bi-phasée et d'autre part un niveau de structuration associé au réseau

formé par les nanocharges argileuses. Il semble en outre que l'affinité sélective des nanocharges pour l'un des deux polymères soit déterminante dans le contrôle et la stabilité de la morphologie [Streinman *et al.* (2002)].

Dans la continuité des travaux antérieurs menés par Huitric *et al.* (1998) et Médéric *et al.* (2006) respectivement sur les mélanges PE/PA et les nanocomposites PA/argile, nous nous intéressons aux systèmes ternaires PE/PA/argile. L'originalité principale de cette étude réside dans la confrontation de deux modes d'élaboration. L'objectif de ce travail est d'étudier les relations entre structuration des feuillets d'argile, caractéristiques morphologiques et propriétés rhéologiques des systèmes. Dans ce but, nous examinons non seulement l'influence du mode d'élaboration, mais aussi l'effet du taux d'argile sur le comportement rhéologique et morphologique des systèmes ternaires PE/PA/argile.

## 2 Matériaux et méthodes

### 2.1 Matériaux utilisés.

Le polyéthylène linéaire à basse densité (FLEXIRENE<sup>®</sup> FG 20F) et le polyamide 12 (RILSAN<sup>®</sup> PA-12) utilisés dans cette étude sont respectivement commercialisés par Enichem et Arkema. Le caractère fortement hydrophile du polyamide nécessite un étuvage à 80°C pendant 4 heures. Les caractéristiques de ces deux polymères sont présentées dans le tableau 1. L'argile utilisée est une montmorillonite modifiée, Cloisite<sup>®</sup> C30B, fournie par Southern Clay Products. Il s'agit d'une argile organophile obtenue par échange cationique, de densité 1,98. En raison de sa polarité, le polyamide présente une bonne affinité avec la Cloisite.

	LLDPE	PA-12
$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	0,92	1,01
$M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> )	140 000	37 000
$M_n$ (g.mol <sup>-1</sup> )	37 000	20 000
$T_f$ (°C)	121	183
$\eta_0$ (Pa.s) à T=200°C	10 750	1 600

TAB.1 – Caractéristiques des matériaux de base.

### 2.2 Réalisation des échantillons.

Nous réalisons des systèmes ternaires PE/PA/argile en suivant deux modes d'élaboration. La première méthode consiste à mélanger un nanocomposite [PA/C30B] de formulation 99/1 en masse, appelé mélange maître et malaxé au mélangeur interne (Rheomix Haake) pendant 6 minutes, à une température de 200°C et une vitesse de rotation de 32 tr.min<sup>-1</sup>. Une telle vitesse de rotation équivaut à un taux de cisaillement moyen de 17 s<sup>-1</sup> [Bousmina *et al.* (1999)]. Dans les mêmes conditions nous le malaxons ensuite avec le polyéthylène obtenant ainsi un système ternaire noté PE/[PA/C30B]. La dégradation thermique des ions alkylammonium, importante au-delà de 200°C, et la température de fusion du polyamide justifient un tel choix de température de malaxage. La deuxième méthode consiste à malaxer les trois composants simultanément, aboutissant à un système ternaire noté PE/PA/C30B. Les conditions de mélangeage de la première méthode sont conservées : même temps de séjour total au mélangeur interne (12 min), même température (200°C) et même vitesse de rotation des pales (32 tr.min<sup>-1</sup>). La fraction d'argile reste inchangée par rapport aux systèmes PE/[PA/C30B].

### 2.3 Techniques de caractérisation.

La morphologie des mélanges est étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET). Les diamètres des nodules ( $D_i$ ) de la phase dispersée sont mesurés

pour un nombre d'inclusions ( $\sum_i n_i \approx 350$ ). Les diamètres moyens en nombre  $D_n$  et en volume  $D_v$  sont déterminés respectivement à partir des relations (1) et (2) :

$$D_n = \frac{\sum_i n_i D_i}{\sum_i n_i} \quad (1) \quad \text{et} \quad D_v = \left( \frac{\sum_i n_i D_i^3}{\sum_i n_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

Les essais rhéométriques en viscoélasticité linéaire sont réalisés à l'aide d'un rhéomètre (Rheometrics Scientific RDAII) à déformation imposée à 200°C. Nous avons utilisé une géométrie plan/plan avec un diamètre de 25 mm et un entrefer de 2 mm. Afin d'éviter toutes dégradations du système durant l'expérience, les essais sont effectués sous atmosphère d'azote. L'étude rhéologique est réalisée en cisaillement plan oscillatoire en viscoélasticité linéaire.

### 3 Résultats expérimentaux.

#### 3.1 Etude morphologique.

La morphologie des systèmes étudiés se caractérise par l'existence de trois régions (figure 1) en fonction de la teneur en phase dispersée.

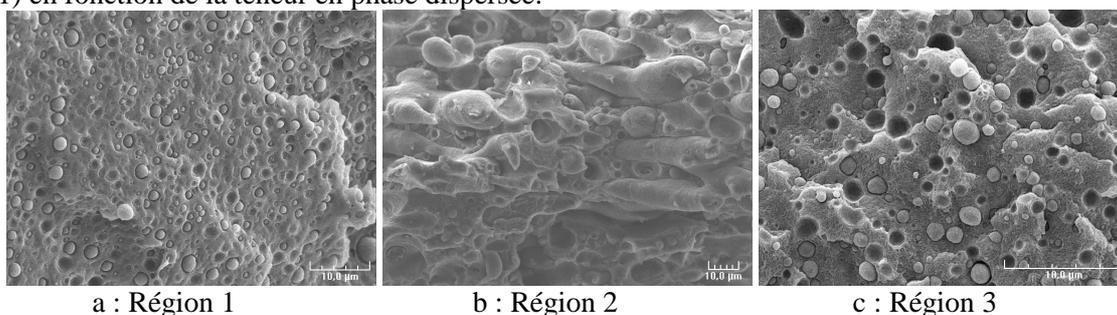


FIG. 1 – Clichés MEB. Morphologie des systèmes PE/PA/argile pour différentes fractions de polyamide/argile : 10 % (a), 50 % (b) et 90 % (c).

Pour de faibles fractions de la phase dispersée, inférieure à 30%, une morphologie nodulaire est observée (régions 1 et 3, respectivement à matrice polyéthylène et polyamide/argile). Au-delà de 30% de phase dispersée apparaît une morphologie fibrillaire (région 2). Dans cette étude, nous nous intéressons aux systèmes à morphologie exclusivement nodulaire.

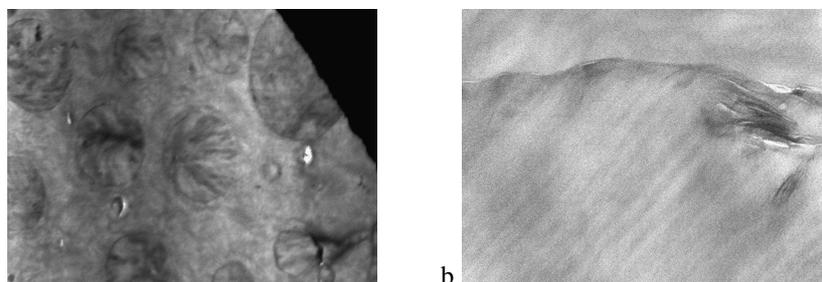


FIG. 2 – Clichés MET d'un système PE/[PA/C30B] 70/30 : localisation de l'argile dans les nodules de polyamide (a) et à l'interface (b).

D'après la figure 2, les premières études en microscopie électronique en transmission semblent indiquer que l'argile est localisée principalement dans la phase de polyamide et à l'interface.

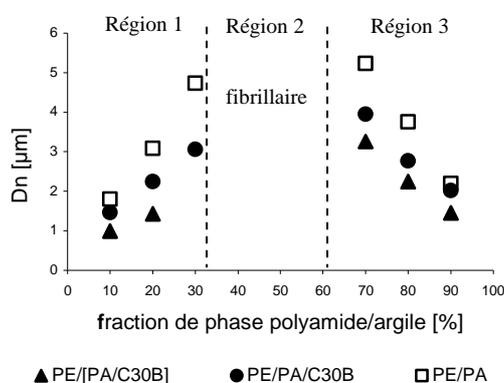


FIG. 3 – Diamètre moyen en nombre des nodules en fonction de la fraction de polyamide/argile.

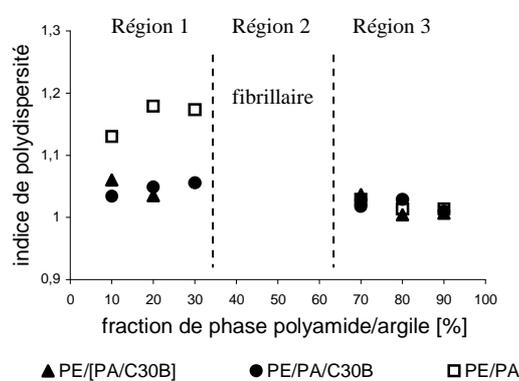


FIG. 4 – Indice de polydispersité en fonction de la fraction de polyamide/argile.

La figure 3 présente l'évolution du diamètre moyen en nombre en fonction de la fraction de polyamide/argile (99/1 ou 100/0), pour les deux modes d'élaboration. Nous observons une diminution de la taille de la phase dispersée par ajout d'argile. Ceci a déjà été constaté par Hong *et al.* (2006) pour des systèmes ternaires PBT/PE/argile. Cet effet est d'autant plus marqué que la fraction de phase dispersée augmente. Par ailleurs, les nodules sont plus grands lorsque le mode d'élaboration choisi est le malaxage simultané. En outre, pour une même fraction de phase dispersée, le diamètre moyen des nodules de polyéthylène (région 3) est supérieur à celui des nodules de polyamide, ou de polyamide/argile (région 1). A fraction de phase dispersée égale, davantage de nodules de polyamide que de polyéthylène sont ainsi générés.

Les caractéristiques morphologiques dépendent donc du mode d'élaboration et du taux d'argile.

La figure 4 présente en fonction de la fraction de polyamide/argile, la variation de l'indice de polydispersité  $I$ , défini par  $I = D_v/D_n$ . La distribution en taille des nodules de polyamide est supérieure à celle des nodules de polyamide/argile (région 1). L'argile, présente dans la matrice polyamide, n'a en revanche aucun effet sur l'indice de polydispersité des nodules de polyéthylène (région 3). Le mode d'élaboration ne semble pas avoir d'influence sur la distribution en taille des nodules, pour toutes les fractions de phase dispersée.

### 3.2 Etude rhéologique.

Le comportement viscoélastique des systèmes ternaires est caractérisé par la viscosité complexe  $\eta^*$ , le module élastique  $G'$  et le module visqueux  $G''$ . La figure 5 représentant la viscosité Newtonienne en fonction de la teneur en phase polyamide/argile permet de définir les trois mêmes régions que précédemment.

La viscosité Newtonienne augmente avec la fraction de phase dispersée et l'ajout d'argile. Nous observons aussi que l'effet du mode d'élaboration sur le comportement viscoélastique varie d'une région à l'autre. En effet dans la région 1, le malaxage du nanocomposite [PA/C30B] avec le polyéthylène génère une viscosité plus importante que lorsque les composants sont malaxés simultanément : cet effet est d'autant plus visible que la fraction de phase dispersée augmente. Par contre, le mode d'élaboration n'a pas d'influence significative

sur le comportement viscoélastique des systèmes ternaires à matrice polyamide/argile (région 3).

La figure 6 montre que l'ajout d'argile dans la phase polyamide entraîne une augmentation du module élastique. Par ailleurs, le polyéthylène a un module élastique plus élevé que le nanocomposite [PA/C30B] de formulation 99/1.

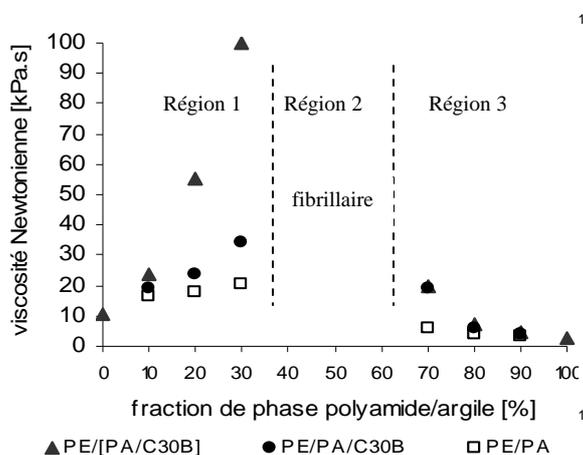


FIG. 5 – Viscosité Newtonienne en fonction de la fraction de polyamide/argile.

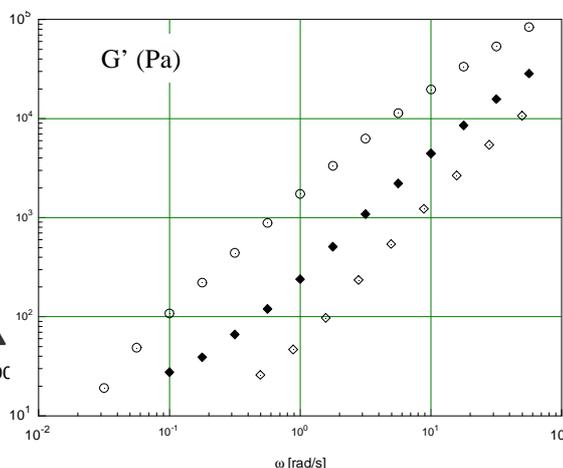


FIG. 6 – Module élastique  $G'$  du polyéthylène ( $\circ$ ), du polyamide ( $\diamond$ ) et du nanocomposite [PA/C30B] ( $\blacklozenge$ ).

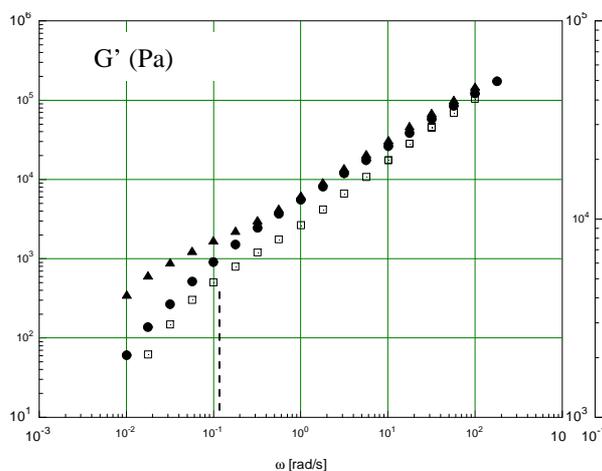


FIG. 7 – Module élastique  $G'$  du système PE/[PA/C30B] 70/30 ( $\blacktriangle$ ), PE/PA/C30B 70/30 ( $\bullet$ ) et PE/PA 70/30 ( $\square$ ).

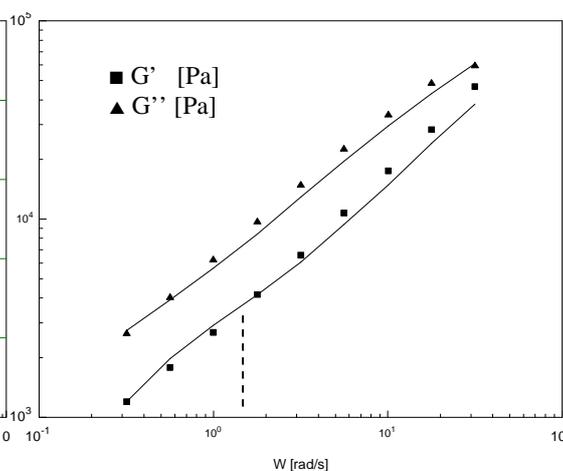


FIG. 8 – Confrontation du comportement viscoélastique du système PE/PA 70/30 au modèle de Palierne.

La figure 7 représente le module élastique des systèmes composés de 70% de polyéthylène et de 30% de phase dispersée : PE/[PA/C30B], PE/PA/C30B et PE/PA. Les systèmes ternaires présentent, aux faibles fréquences, une élasticité plus importante que le système binaire PE/PA, ce qui s'explique notamment par la plus forte élasticité des nodules de polyamide/argile (figure 6). De plus, les courbes du module élastique montrent clairement un épaulement pour tous ces systèmes. Cet épaulement est d'autant plus marqué en présence du mélange maître [PA/C30B].

Il est classique de confronter le comportement viscoélastique linéaire des mélanges de polymères immiscibles à morphologie nodulaire aux prédictions du modèle simplifié de

Palierne (1990). La figure 8 présente cette confrontation pour le système PE/PA 70/30. En considérant le rayon des inclusions et la fraction de phase dispersée, une valeur de tension interfaciale de 10 mN/m a été obtenue et un temps de relaxation des nodules de polyamide de l'ordre de la seconde a été mis en évidence.

Le modèle simplifié de Palierne ne permet pas de déterminer pour les systèmes ternaires, une tension interfaciale équivalente aux mélanges PE/PA. Cela signifie que les feuilletts d'argile ne sont pas seulement présents dans la phase polyamide, mais aussi à l'interface et qu'ils en modifient les propriétés.

#### 4 Conclusions

Les caractéristiques morphologiques et le comportement rhéologique des systèmes ternaires étudiés dépendent du mode d'élaboration et de la teneur en argile. Le mode d'élaboration n'a pas le même effet selon la matrice du système. En effet, le malaxage du nanocomposite [PA/C30B] avec une matrice polyéthylène engendre des nodules plus petits et une viscosité Newtonienne plus élevée que lorsque les composants sont malaxés simultanément. Par contre, le mode d'élaboration a peu d'influence sur le comportement des systèmes à matrice polyamide/argile. Par ailleurs, l'effet de l'ajout d'argile sur les propriétés du système est significatif. L'ajout d'argile entraîne une diminution de la taille de la phase dispersée, et une augmentation de la viscosité et de l'élasticité des systèmes. L'argile n'a en revanche aucun effet sur la distribution en taille des nodules de polyéthylène. Enfin, l'influence du mode d'élaboration et de l'ajout d'argile est d'autant plus marquée que la fraction de phase dispersée est plus grande.

#### Références

- Utracki, L. A. 1990 *Polymer Alloys and Blends*. Hanser Publishers, New York, 1990
- Sinha Ray, S., Okamoto, M. 2003 Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science* **28**, 1539-1641
- Zou, H., Zhang, Q., Tan, H., Wang, K., Du, R., Fu, Q. 2005 Clay locked phase morphology in the PPS/PA66/clay blends during compounding in an internal mixer. *Polymer* **47**, 6-11
- Chen, G-X., Kim, H-S., Kim, E-S., Yoon, J-S. 2005 Compatibilization-like effect of reactive organoclay on the poly(L-lactide)/poly(butylene succinate) blends. *Polymer* **46**, 11829-11836
- Lee, M. H., Dan, C. H., Kim, J. H., Cha, J., Kim, S., Hwang, Y., Hong Lee, C. 2006 Effect of clay on the morphology and properties of PMMA/poly(styrene-co-acrylonitrile)/clay nanocomposites prepared by melt mixing. *Polymer* **47**, 4359-4369
- Streinman, S., Gronski, W., Friedrich, C. 2002 Influence of selective filling on rheological properties and phase inversion of two-phase polymer blends. *Polymer* **43**, 4467-4477
- Huitric, J., Médéric, P., Moan, M., Jarrin, J. 1998 Influence of composition and morphology on rheological properties of polyethylene/polyamide blends. *Polymer* **39** (20), 4849-4856
- Médéric, P., Razafinimaro, T., Aubry, T. 2006 Influence of melt-blending conditions on structural, rheological and interfacial properties of polyamide-12 layered silicate nanocomposites. *Polymer Engineering and Science* **46** (8), 986-994
- Bousmina, M., Ait-Kadi, A., Faisant, J.B. 1999 Determination of Shear Rate and Viscosity from Batch Mixer Data. *Journal of Rheology* **43**, 415-434
- Sook Hong, J., Namkung, H., Hyun Ahn, K., Jong Lee, S., Kim, C. 2006 The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends. *Polymer* **47**, 3967-3975
- Palierne, J. F. 1990 Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. *Rheologica Acta* **29**, 204-214