

Investigations des propriétés rhéologiques d'un composite à matrice polymère renforcé en nanotubes de carbone pour prédire son écoulement dans un mélangeur bi vis

F.THIEBAUD^a, J.C. GELIN^b

a. Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée LEMTA - ESSTIN, 2 rue Jean Lamour, 54500 Vandoeuvre les Nancys

b. Institut FEMTO-ST, département de Mécanique Appliquée, 24 rue de l'épithaphe, 25000 Besançon

Résumé :

Cet article présente les résultats de la simulation numérique de l'écoulement de composites à matrice polypropylène renforcés en nanotubes de carbone dans un mélangeur bi vis. Plusieurs composites avec différents taux de chargements en nanotubes de carbons sont réalisés (1, 2, 4 et 8%). Le composite obéit à une loi de comportement rhéologique de Carreau originale, enrichie d'un terme dépendant de la température, identifiée par des essais de rhéologie. Les résultats permettent de prédire l'évolution des champs de vitesse et de température au cours du mélangeage.

Abstract :

This paper focuses on the numerical simulation of the polypropylene/carbon nanotubes (PP/NTC) composite flow into a twin-screw mixer, during the mixing phase. The polypropylene was mixed with different NTCs contents (1, 2, 4 and 8%). The composite obeys an innovating Carreau law enriched with an added temperature dependant term identified by means of rheological tests. The results allow predicting the evolution of the velocity and temperature fields during the mixing phase.

Mots clefs : nanotubes de carbone, rhéologie, simulation numérique, maillage mobile

1 Introduction

Depuis leur découverte officielle en 1991 par Iijima [1], les nanotubes de carbone (NTC) sont de plus en plus utilisés en mise en forme des matériaux composites à matrice polymère (injection plastique, estampage à chaud, etc.). En effet, utilisés comme éléments de renfort, ils permettent de part leurs propriétés mécaniques exceptionnelles d'augmenter considérablement les performances des composites à matrice polymère. Des études menées par Coleman et al. [2] et Breuer et Sundaraj [3] ont montré que ces performances dépendaient fortement du procédé de mise en forme de ces composites. Un enjeu majeur consiste à répartir convenablement les NTC dans la matrice polymère et éviter la formation d'agrégat. Il apparaît donc important de pouvoir prédire l'écoulement du composite lors d'une opération de mise en forme, ce qui nécessite de caractériser son comportement rhéologique.

On s'intéresse ici à simuler l'écoulement d'un composite à matrice polypropylène (PP) / NTC dans un mélangeur bi vis. Dans un premier temps, plusieurs composites PP/NTC sont réalisés avec différents taux de chargement : 1, 2, 4 et 8% de NTC. Ensuite des essais de rhéologie sur les différents composites PP/NTC sont menés, permettant d'établir une loi de comportement rhéologique macroscopique de type Carreau pour chaque nuance. Enfin, cette loi est implémentée dans le code de calcul COMSOL[®] afin de prédire l'écoulement du composite dans le mélangeur.

2 Préparation des composites PP/NTC

2.1 Matières premières

Les nanotubes de carbone utilisés ici sont produits par le procédé de « chemical vapor deposition » (CVD

process) sous forme d'agrégat de poudre. Il est donc nécessaire des les disperser convenablement afin d'optimiser le procédé de mise en forme du composite. Pour cela, le protocole mis au point par Ruan et al. [4] est utilisé. Il consiste à utiliser les ultrasons dans un bain contenant un tensioactif anionique, le dodécyl sulfate de sodium (SDS). La qualité de cette dispersion est contrôlée par des observations microphotographiques comme le montre la figure 1(a) où l'on remarque l'absence de pelotes compactes de NTC. Malgré ces observations, il est difficile d'estimer les dimensions des NTC. On admet donc que ceux-ci ont une longueur comprise entre 1 et 25 μm et un diamètre compris entre 10 et 20 nm, comme le stipule la documentation du fournisseur.

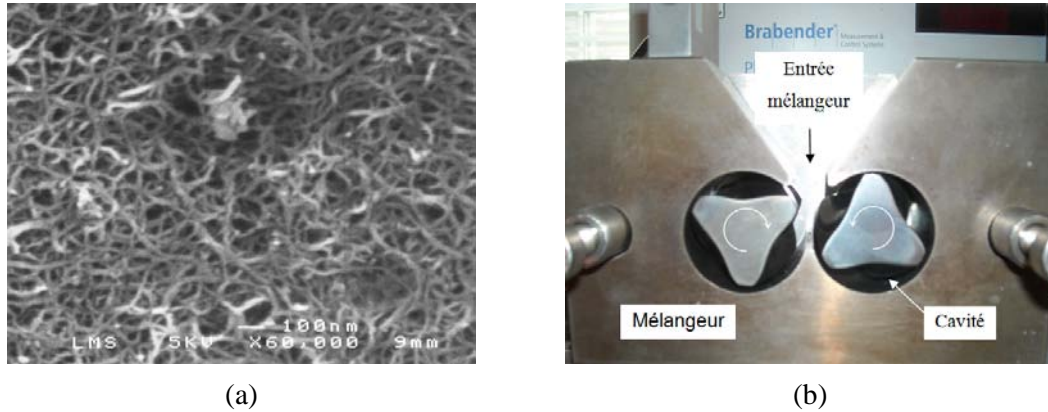


FIG. 1 – Microphotographie des nanotubes de carbone (a) et architecture du mélangeur bi vis.

Le polypropylène utilisé est de type PP1120. Il est caractérisé par un indice de fluidité de l'ordre de 15 g/10 min. Ce type de polypropylène est typiquement adapté au procédé de moulage par injection.

2.2 Mélangeage

La stratégie de mélangeage reprend le protocole proposé par Pötschke et al. [5] : l'opération de mélangeage est assurée via un mélangeur bi vis (figure 1(a)) où la température de la cavité et la vitesse de rotation des vis sont régulées respectivement à 200 °C et 60 rpm, pendant 15 min. De cette manière, une bonne dispersion des nanotubes dans la matrice polymère est observée. Plusieurs composites à différents taux de chargement en NTC sont ainsi réalisés (1, 2, 4 et 8%).

3 Caractérisation du comportement rhéologique

3.1 Mesures rhéologiques

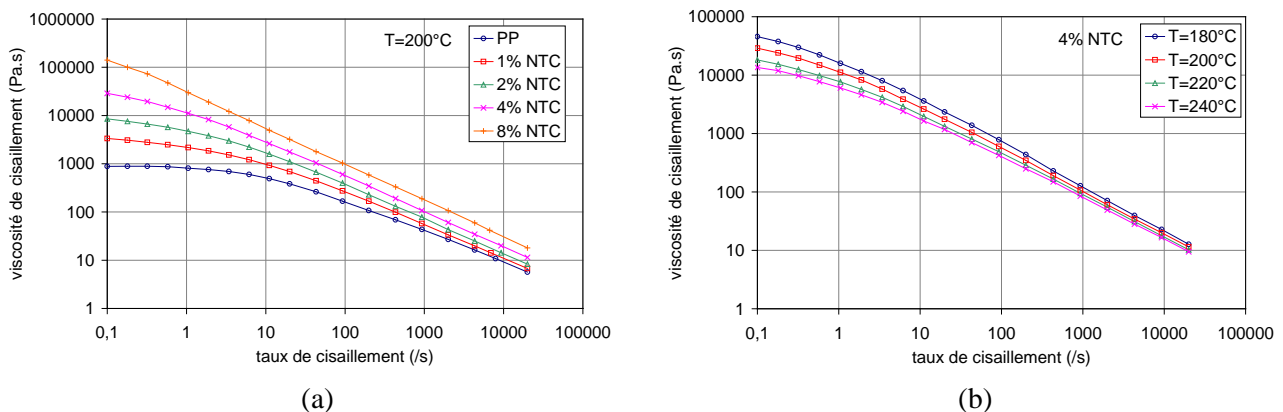


FIG. 2 – Viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement : influence du taux de chargement de NTC (a) et influence de la température (b).

Dans le but de formuler une loi de comportement rhéologique pertinente du composite PP/MWCNT, des essais de rhéologie sont menés sur les différentes nuances de composites, en prenant en compte un intervalle important du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$: $\dot{\gamma} \in [10^{-1}; 2 \cdot 10^{-4}] \text{s}^{-1}$ et à quatre températures différentes : 180, 200,

220 et 240 °C, températures qui correspondent globalement à celles constatées en mise en forme des polymères [6].

Les résultats sont reportés sur les figures 2(a) : $T = 200$ °C et 2(b) : 4% de nanotubes de carbone. Pour chaque nuance de composites, on constate une diminution de la viscosité avec le taux de cisaillement et la température, ce qui est classiquement constaté avec le polypropylène seul. L'augmentation du taux de NTC augmente la viscosité du composite à température et taux de cisaillement constant. Cette augmentation est d'autant plus significative que le taux de cisaillement est faible. Ceci peut s'expliquer par l'orientation aléatoire des NTC à taux de cisaillement faible, augmentant le frottement de type NTC/NTC.

Pour chaque nuance, le comportement rhéologique du composite PP/NTC est typiquement celui d'un fluide rhéofluidifiant où il existe une décroissance linéaire de la viscosité avec le taux de cisaillement à taux de cisaillement élevé et un plateau newtonien à taux de cisaillement faible. On remarque que le plateau Newtonien s'estompe avec l'augmentation du taux de NTC. En résumé, il existe une forte dépendance de la viscosité de cisaillement avec le taux de cisaillement et la température.

3.2 Loi de comportement rhéologique

Pour une nuance de composite PP/NTC, on modélise la viscosité de cisaillement par une loi de Carreau dont la consistance μ_0 dépend de la température :

$$\mu(\dot{\gamma}, T) = \mu_0(T) \left(1 + (\lambda \dot{\gamma})^2\right)^{\frac{n-1}{2}} \quad (1)$$

Avec n l'indice de fluidité et la consistance μ_0 définie par :

$$\mu_0(T) = \mu_0 e^{-bT} \quad (2)$$

La constante b correspond à un nouveau paramètre matériau. Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et le taux de déformation $\underline{\dot{\epsilon}}$ sont respectivement définis par :

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{2}{3} dev(\underline{\dot{\epsilon}}) : dev(\underline{\dot{\epsilon}})} \quad \text{et} \quad \underline{\dot{\epsilon}} = \frac{1}{2} (grad(\vec{V}) + grad^t(\vec{V})) \quad (3)$$

Où \vec{V} désigne le champ de vitesses. Les différents paramètres rhéologiques de la loi proposée aux équations (1) et (2), sont identifiés pour chaque nuance de composite et synthétisés dans le tableau 1.

Tableau 1: Paramètres rhéologiques des composites PP/NTC.

taux de NTC	0%	1 %	2 %	4 %	8 %
μ_0 [Pa·s ⁿ]	20778	34214	172783	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^7$
b [°C]	0.0155	0.0116	0.0148	0.0206	0.0242
λ [s]	0.207	0.514	0.942	2.645	2.733
n	0.4	0.34	0.29	0.27	0.25

4 Simulation numérique du mélangeage

4.1 Mise en données du problème

Plusieurs hypothèses sont prises en compte pour mener la simulation numérique de l'écoulement du composite PP/NTC dans le mélangeur bi vis [7]. On considère un problème bidimensionnel, les efforts volumiques sont négligés devant les effets d'inertie et le fluide est considéré incompressible. Comme le montre la figure 3, le domaine est subdivisé en trois sous domaines : un premier fixe, un deuxième correspondant à la vis de gauche (tournant dans le sens horaire) et enfin un troisième correspondant à la vis de droite (tournant dans le sens trigonométrique). La rotation des zones correspondant aux deux vis est

assurée par une technique de maillage mobile.

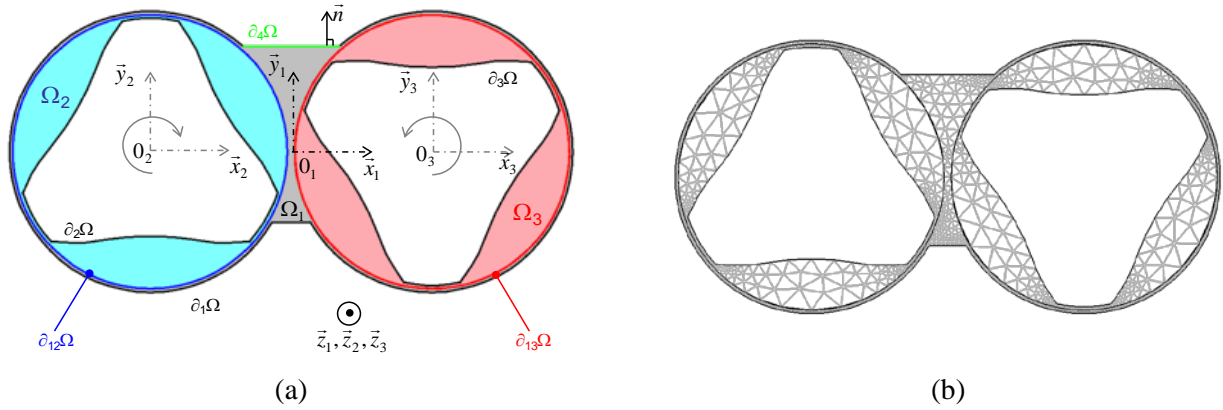


FIG. 3 – Modèle éléments finis : définition des domaines (a) et maillage (b).

Ainsi, résoudre le problème couplé fluide – thermique – maillage mobile revient à trouver les champs de vitesse \vec{V} , de pression p et de température T , tels que :

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{div} \vec{V} &= 0 \\ \rho \frac{d\vec{V}}{dt} &= -\overline{\operatorname{grad}}(p) + \mu(\dot{\gamma}, T) \bar{\Delta}(\vec{V}) \\ \rho C_p \left\{ \frac{\partial T}{\partial t} + \overline{\operatorname{grad}}(T) \cdot \vec{V} \right\} + \operatorname{div}(\vec{q}) &= 2\mu(\dot{\gamma}, T) \underline{\dot{\epsilon}} : \underline{\dot{\epsilon}} \end{aligned} \right\} \text{ dans } \Omega_1 \cup \Omega_2 \cup \Omega_3 \quad (4)$$

$$(5)$$

$$(6)$$

Où \vec{q} désigne le vecteur flux de chaleur lié à la température T par la loi de Fourier :

$$\vec{q} = -\lambda \cdot \overline{\operatorname{grad}}(T) \quad (7)$$

Où λ et C_p désignent respectivement la conductivité thermique et la capacité thermique du composite. Ces deux grandeurs ont été évaluées par Hamilton et Crosser [8].

Les conditions aux limites d'adhérence à la paroi, de frontière ouverte et de température imposée sur la paroi de la cavité s'expriment respectivement par les relations suivantes :

$$\vec{V}_{/Ri} = \vec{0} \text{ sur } \partial_1\Omega \cup \partial_2\Omega \cup \partial_3\Omega \quad (8)$$

$$\underline{\sigma} = 0 \text{ et } -\lambda \overline{\operatorname{grad}}(T) = h(T - T_{ext}) \vec{n} \text{ sur } \partial_4\Omega \quad (9)$$

$$T = 473 \text{ K sur } \partial_1\Omega \cup \partial_2\Omega \cup \partial_3\Omega \quad (10)$$

$\underline{\sigma}$ désigne le tenseur des contraintes défini par :

$$\underline{\sigma} = -p \underline{I} + 2\mu(\dot{\gamma}, T) \underline{\dot{\epsilon}} \quad (11)$$

Où p désigne classiquement le champ de pression. Les équations du maillage mobile sont données dans les relations (12) et (13). En considérant deux points M_2 et M_3 de Ω_2 et Ω_3 respectivement, il vient :

$$\overrightarrow{O_2 M_2}(t) = r \cos\left(\frac{\pi N}{30} t\right) \vec{x}_2 + r \sin\left(\frac{\pi N}{30} t\right) \vec{y}_2 \quad \text{dans } \Omega_2 \quad (12)$$

$$\overrightarrow{O_3 M_3}(t) = r \cos\left(\frac{\pi N}{30} t\right) \vec{x}_3 - r \sin\left(\frac{\pi N}{30} t\right) \vec{y}_3 \quad \text{dans } \Omega_3 \quad (13)$$

Où r est la distance entre les points O_i et M_i , et N la fréquence de rotation fixée à 60 rpm. Le domaine est

discrétisé par 1066 éléments triangulaires quadratiques (9033 DDL) via un mailleur automatique. Un schéma de résolution explicite avec ajustement automatique du pas de temps est utilisé.

4.2 Résultats

La figure 4 donne une représentation du champ de vitesse (a) et du champ de température (b) pour un composite chargé à 8% de NTC en début de simulation ($t = 1$ s).

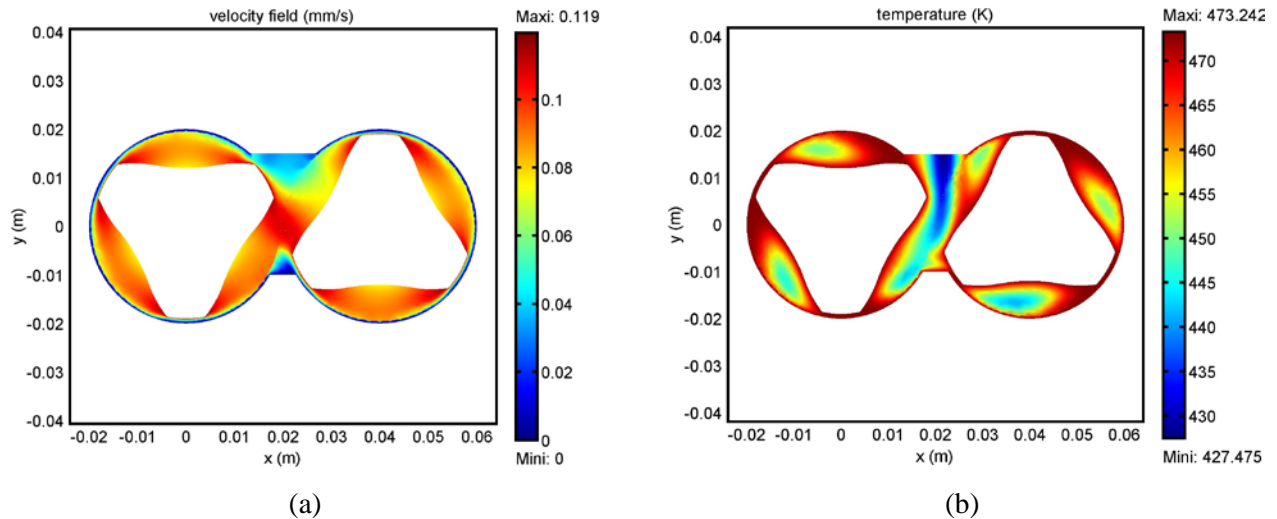


FIG. 4 – Résultats de la simulation numérique : champs de vitesse (a) et de température (b).

Les conditions aux limites d'adhérence à la paroi et de température imposée sont bien respectées. Les zones où le champ de vitesse est important : le centre de la cavité et l'extrémité des vis permettent un bon mélangeage. La zone d'entrée du mélangeur est en contact avec l'air ambiant et constitue ainsi une zone plus froide.

5 Conclusion

La simulation numérique de l'écoulement d'un composite à matrice polymère (polypropylène) renforcé en nanotubes de carbone a été étudié dans ces travaux. Tout d'abord, plusieurs nuances de composites avec différents taux de nanotubes de carbones ont été réalisées, suivant un protocole de mélangeage précis, permettant ainsi une bonne répartition des nanotubes de carbone dans la matrice polymère. L'étude du comportement rhéologique du composite a permis de formuler une loi de comportement rhéologique originale prenant en compte les effets de la température et du taux de cisaillement. Cette loi de comportement a été implémentée dans un code de calcul par éléments finis pour simuler l'écoulement du composite dans le mélangeur bi vis.

Ces travaux constituent ainsi une première base dans la caractérisation du comportement rhéologique des composites à matrice polymère renforcés en nanotubes de carbone. Il sera intéressant de prolonger ces travaux par une formulation du comportement rhéologique du composite à l'échelle microscopique permettant ainsi de prédire la répartition des nanotubes de carbone lors d'une opération de mise en forme tels que le moulage par injection ou la compression à chaud.

Références

- [2] Truc B., Frame uncoupling, Rapt Journal, 1, 21-32, 1982.
- [1] Iijima S., Helical microtubes of graphitic carbon, Nature, 354, 56-8, 1991.
- [2] Coleman N., Kahn U., Blau W. J., Gun'ko Y.K., Small but strong : A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites, Carbon, 44, 1644-1652, 2006.
- [3] Breuer O., Sundaraj U., Big returns from small fibers: a review of polymer/carbon nanotube composites, Polymer Composites, 25, 630-645, 2004.
- [4] Ruan S.L., Gao P., Yang X.G., Yu T.X., Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multiwalled carbon nanotubes. Polymer, 44, 5643-5654, 2003.
- [5] Pötschke P., Bhattacharyya A.R., Janke A., Goering H., Melt mixing of polycarbonate/multi-wall carbon nanotube composites, Composites interfaces, 10, 389-404, 2003.

- [6] Thiebaud F., Determination of an Innovative Consistent Law for the Rheological Behavior of Polymer/Carbon Nanotubes Composites, *Soft Nanosciences Letter*, 1, 1-5, 2011.
- [7] Thiebaud F. Gelin J.C., Characterization of rheological behaviors of polypropylene/carbon nanotubes composites and modelling their flow in a twin-screw mixer, *Composites Science and Technology*, 70, 647-656, 2010.
- [8] Hamilton R. L., Crosser O. K., Thermal Conductivity of Heterogeneous Two-Component Systems, *Ind. & Engin. Chem. Fund.*, 1-187,1962.