



**HAL**  
open science

# Elaboration et Caractérisation Rhéologique des Nanocomposites à Matrice Thermoplastique Chargés avec de l'Argile et/ou du Graphène

Fath Eddine Zakaria Rahmaoui, Idir Belaidi, Aïcha Aït Saada, Pascal Médéric, Nathalie Poirot, Nourredine Aït Hocine

► **To cite this version:**

Fath Eddine Zakaria Rahmaoui, Idir Belaidi, Aïcha Aït Saada, Pascal Médéric, Nathalie Poirot, et al.. Elaboration et Caractérisation Rhéologique des Nanocomposites à Matrice Thermoplastique Chargés avec de l'Argile et/ou du Graphène. 11èmes Journées de Mécanique de l'EMP, JM'11-EMP, Apr 2018, Bordj El Bahri, Alger, Algérie. hal-04614034

**HAL Id: hal-04614034**

**<https://univ-tours.hal.science/hal-04614034v1>**

Submitted on 17 Jun 2024

**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.

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/323644234>

# Elaboration et Caractérisation Rhéologique des Nanocomposites à Matrice Thermoplastique Chargés avec de l'Argile et/ou du Graphène

Conference Paper · April 2018

CITATIONS

0

READS

479

6 authors, including:



**Fath Eddine Zakaria Rahmaoui**

Badji Mokhtar - Annaba University

3 PUBLICATIONS 8 CITATIONS

SEE PROFILE



**Idir Belaidi**

University M'Hamed Bougara of Boumerdes

145 PUBLICATIONS 912 CITATIONS

SEE PROFILE



**Pascal Médéric**

Université de Bretagne Occidentale

78 PUBLICATIONS 1,296 CITATIONS

SEE PROFILE



**Poirot Nathalie**

University of Tours

67 PUBLICATIONS 2,110 CITATIONS

SEE PROFILE

# Elaboration et Caractérisation Rhéologique des Nanocomposites à Matrice Thermoplastique Chargés avec de l'Argile et/ou du Graphène

Fath Eddine Zakaria RAHMAOUI <sup>1,\*</sup>, Idir BELAIDI <sup>1</sup>, Aicha AÏT SAADA <sup>1</sup>, Pascal MEDERIC <sup>2</sup>, Nathalie POIROT <sup>3</sup>,  
Nourredine AÏT HOCINE <sup>4</sup>

1. LEMI, Université M'hamed Bougara, Boumerdes, Algeria, Campus Frantz Fanon Boumerdes 35000

2. IRDL FRE CNRS 3744, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France, 6, avenue Le Gorgeu- Brest

3. GREMAN, Institut universitaire de technologie, Blois, France, 15 rue de la Chocolaterie 41000 Blois

4. LMR, Institut national des sciences appliquées, Blois, France, 3 Rue de la Chocolaterie, 41000 Blois

Auteur\*: rahmaouizakaria23@gmail.com

**Abstract**— Cet article est consacré à l'étude de l'état de dispersion d'une argile organiquement modifiée et/ou graphène, dans une matrice polyéthylène haute densité, en présence d'un compatibilisant, le polyéthylène greffé anhydride maléique. Plusieurs formulations ont été réalisées en utilisant un mélangeur interne et dans des conditions opératoires définies. Des tests rhéologiques validés par des observations microscopiques ont révélé que le polyéthylène greffé anhydride maléique agit comme un agent de dispersion sur l'argile, mais n'a aucun effet sur le graphène. Une augmentation de la viscosité du composite ternaire par rapport aux autres composites suggère une synergie probable, créé entre l'argile et le graphène.

**Keywords**—nanocomposite; rhéologie; argile; graphène

## I. INTRODUCTION

Au cours des dernières années, les nanocomposites à matrice polymère ont montré un énorme potentiel due aux améliorations significatives dans leurs propriétés rhéologiques, mécaniques et thermiques par rapport aux matériaux conventionnels. Les nanocomposites à matrice thermoplastique sont notamment des matériaux à visés industriels importants: aéronautiques, automobiles, médicales...etc. En particulier, les nanofeuillets d'argile et de graphène sont maintenant utilisés comme nanocharges lamellaires pour l'élaboration des nanocomposites présentant des propriétés mécanique, barrières, résistance aux flammes élevées [1-7]. De plus, les propriétés rhéologiques à l'état fondu sont aujourd'hui considérées comme moyen efficace dans la caractérisation de l'état de dispersion de la charge dans la matrice.

L'argile organiquement modifié par des alkyl ammonium quaternaires est souvent utilisée en tant que charge pour l'amélioration des propriétés mécaniques, perméabilité, stabilité thermiques. Toutefois, ces améliorations dépendent de plusieurs facteurs tels que : le rapport de forme, degré de dispersion, l'orientation des charges, l'interaction charge/matrice. Cependant, lorsqu'il s'agit de les mélanger avec un polymère apolaire, comme le polyéthylène, une modification organique de l'argile ou une modification de la

surface de graphène n'est pas toujours suffisante du fait de l'absence d'interactions positives avec l'interface [8]. Il est fréquemment nécessaire d'utiliser un compatibilisant tel que le polyéthylène greffé anhydride maléique [9-14] ou le polyéthylène chloré [15, 16]. En effet, le compatibilisant comporte généralement une partie apolaire qui s'attache physiquement à la matrice et une partie polaire qui permet de créer une interface solide avec la charge. Des études récentes ont montré qu'il est possible d'améliorer la dispersion du graphène ou des nanotubes de carbone, soit en effectuant un mélange maître par la méthode solution puis un mélange à l'état fondu [15, 17, 18], ou bien en les incorporant ensemble avec les nanoplaquettes de montmorillonite organiquement modifiée dans une matrice élastomère [19, 20], ou thermoplastique [21, 22].

Cet article est consacré à l'étude de l'effet de l'incorporation de l'argile et/ou du graphène dans une matrice thermoplastique, le polyéthylène haute densité. Le but est d'analyser l'état de dispersion de la charge au sein de la matrice à travers des essais rhéologiques ainsi que des observations microscopiques.

## II. EXPERIMENTATION

### A. Matériaux

Le polyéthylène haute densité (HDPE 5502) fournie par la société POLYMED, sous forme de poudre avec une masse volumique de 0,9372 g/cm<sup>3</sup>, et une température de fusion de 140°C, est utilisé comme matrice (PE). Un polyéthylène greffé anhydride maléique (OREVAC 18,507), fournie par arkema, est utilisé comme compatibilisant (C). Le pourcentage d'anhydride maléique est estimé à moins de 1%. Sa température de fusion et sa masse volumique sont : 140°C et 0,95g/cm<sup>3</sup>, respectivement. Une argile organiquement modifiée nommée, C20A commercialisée par Southern Clay Products (Gonzales, Texas, TX) a été utilisé (OMMT), ayant une masse volumique proche de 2g/cm<sup>3</sup>. Des nanoplaquettes de graphène polaire (N006-P), fournie par Angstrom Material, Ohio sont aussi utilisées comme charges (Gra), présentent un pourcentage de graphène de 4%, des dimensions

latérales x-y d'environ 5µm et une épaisseur qui varie entre 10 et 20nm. la masse volumique de ce graphène est d'environ 2g/cm<sup>3</sup>.

### B. Elaboration

Tous les échantillons ont été préparés à l'état fondu dans un mélangeur interne à une température imposée à 160°C, une vitesse de 100tpm durant 6minutes ; ces paramètres sont choisis de telle sorte à éviter la dégradation de la matrice ainsi que le modifiant organique. La matrice et les charges sont prémélangés avant leur introduction dans le mélangeur. Les échantillons sont ensuite broyés et mis en forme dans une presse hydraulique entre deux plaques à une température de 160°C, pour avoir des éprouvettes de rhéologie. La pression est augmentée par palier de 0 à 250 bars, pour éviter la formation des bulles d'air durant la compression. La composition de tous les échantillons est montrée dans le tableau 1.

### C. Caractérisation

Les tests rhéologiques ont été effectués dans un rhéomètre à contrainte imposée (GEMINI) avec une géométrie plan-plan et sous atmosphère d'azote. L'éprouvette utilisée est un disque de 25mm et de 2mm d'épaisseur. Un balayage en déformation de 0,1% à 100% à une fréquence de 1Hz pour identifier le domaine de linéarité. Les balayages en fréquence ont été effectués dans le régime de viscoélasticité linéaire dans un intervalle de fréquence de 0,002 à 100Hz. Le module élastique ( $G'$ ), le module visqueux ( $G''$ ), ainsi que la viscosité complexe ont été tracés en fonction de la fréquence (N).

La caractérisation structurale a été analysée par un microscope électronique à transmission ; les échantillons sont découpés à froid et leur nanostructure est observée par un microscope électronique JEOL JEM-1230 à 120 kV.

## III. RESULTATS ET DISCUSSION

La Fig.1 montre la viscosité complexe ainsi que le module élastique en fonction de la fréquence des nanocomposites étudiés.

Les viscosités complexes des nanocomposites Gra/PE et OMMT/PE sont légèrement supérieures à celles de la matrice PE soulignant le faible renforcement des microparticules d'argile et de graphène. Par ailleurs, la viscosité complexe (Fig.1.a) et le module élastique (Fig 1.b) du nanocomposite Gra/PE, sont supérieurs à ceux du nanocomposite OMMT/PE.

TABEAU 1. COMPOSITION DES ECHANTILLONS ETUDIÉS

Echantillons	PE	OMMT	Gra	C
PE	100	0	0	0
5%OMMT/PE	95	5	0	0
5%Gra/PE	95	0	5	0
C/PE	60	0	0	40
5%OMMT/C/PE	55	5	0	40
5%Gra/C/PE	55	0	5	40
5%Gra/5%OMMT/C/PE	50	5	5	40

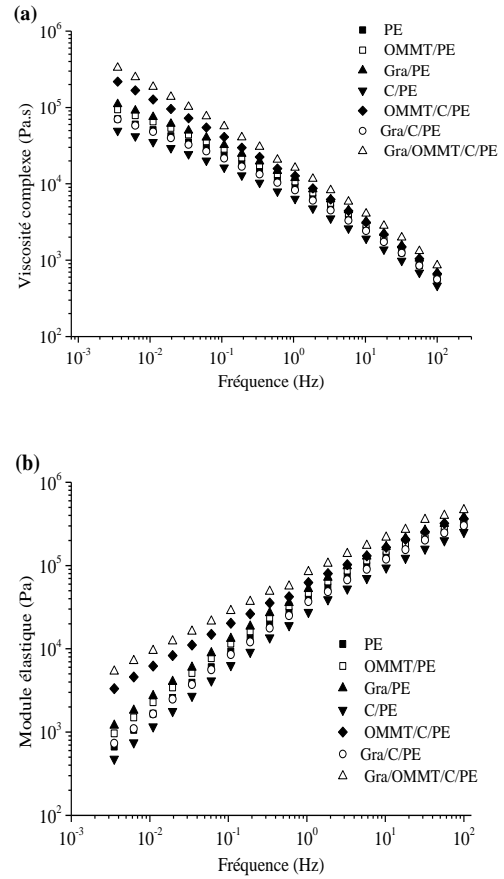


Fig.1. (a) Viscosité complexe et (b) module élastique en fonction de la fréquence des nanocomposites étudiés

Ce résultat montre l'importance des propriétés mécaniques des charges utilisées comme renfort et confirme le potentiel industriel des particules de graphène par rapport aux autres charges, telles que les particules d'argile. Rappelons que le module de Young a été estimé à ~1000 GPa pour les particules de graphène [23], contre seulement ~180 GPa pour les particules d'OMMT [24]. A l'inverse, le nanocomposite OMMT/C/PE présente un comportement pseudo-solide caractérisé par une contrainte seuil apparente dans la viscosité complexe (Fig. 1.a), et un plateau élastique dans le module élastique (Fig. 1.b). En effet, l'utilisation d'un compatibilisant conduit à une structure majoritairement exfoliée, comme reporté dans la littérature pour les mélanges polyoléfine/compatibilisant chargés avec les particules d'argile organiquement modifiée [25]. Ainsi, à une fraction massique de 5%, le comportement viscoélastique est gouverné par un réseau de percolation de nanoparticules, à faibles fréquences, et dominé par la matrice PE, à fréquences élevées. Par contre, l'ajout du compatibilisant au nanocomposite Gra/PE n'a aucun effet sur le comportement viscoélastique du matériau. Enfin, l'ajout de 5% de Gra dans le nanocomposite OMMT/C/PE renforce davantage le réseau de percolation (Fig. 1.a et 1.b). En effet, à  $f=10^{-3}$  Hz, la présence de 5% de Gra augmente de ~120,000 Pa.s la viscosité du nanocomposite

OMMT1/C/PE, tandis qu'elle n'augmente que de 40,000 Pa.s la viscosité de la matrice PE soit 3 fois moins. Cet effet de renforcement constaté aussi dans le module élastique (Fig. 1.b) peut être attribué soit à un niveau de dispersion élevé, soit en effet à un réseau de percolation renforcé par les microparticules de graphène.

Les propriétés physiques des nanocomposites dépendent fortement de l'état de dispersion et de la structure de la charge au sein de la matrice PE. Ces derniers ont été caractérisés, à l'échelle nanométrique, par microscopie électronique en transmission. Toutefois, les observations sont très localisées, ce qui constitue la principale limite de cette technique [26]. Par conséquent, plusieurs clichés ont été réalisés pour chaque matériau. Les clichés des nanocomposites OMMT/C/PE, Gra/C/PE, et Gra/OMMT/C/PE sont représentés dans la fig. 2.

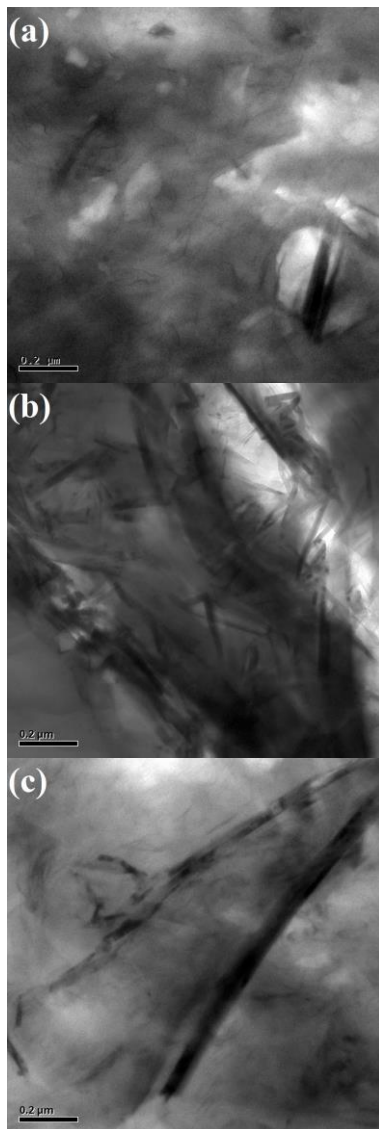


Fig.2. Clichés MET des nanocomposites (a) OMMT/C/PE, G (b)Gra/C/PE et (c)Gra/OMMT/C/PE.

Il est à noter dans la fig. 2.a que l'ajout de 40% de compatibilisant dans le nanocomposite OMMT/PE mène à une structure majoritairement exfoliée du à la présence de groupe polaire d'anhydride maléique qui facilite l'intercalation des chaînes polymère entre les feuillets d'argile. En effet, de nombreux feuillets isolés et assez éloignés l'un de l'autre sont observés. Toutefois, ce cliché montre aussi des amas plus grand d'une centaine de nanomètre d'épaisseur et de 300nm de longueur.

Par contre, en présence de compatibilisant dans le nanocomposite Gra/C/PE ne semble pas modifier significativement la structure du nanocomposite (Fig. 2.b).

L'incorporation simultanée de 5% d'OMMT et 5% de Gra dans le mélange C/PE mène à une structure constituée de quelques particules micrométriques de graphène et plusieurs nanoparticules d'argile (Fig. 2.c), ce qui est une superposition des structures des nanocomposites Gra/PE et OMMT/C/PE. Ce résultat confirme que le compatibilisant présente une meilleure affinité avec l'argile. Cependant, la fig. 2.c pourrait laisser penser que la présence de nanoparticules d'argile favorise la séparation des particules de Gra, caractérisées par leurs éléments rectilignes. De plus, l'énergie mécanique de mélange spécifique et l'effet de cisaillement généré par la viscosité élevée du nanocomposite OMMT/C/PE (Fig. 1.a) sont suffisantes pour obtenir une intercalation complète [25, 27], et ainsi favoriser la séparation des nanoplaquettes de graphène.

#### IV. CONCLUSION

L'effet de l'ajout de l'argile et/ou du graphène dans une matrice polyéthylène a été étudié en rhéologie à l'état fondu. Il a été constaté que:

- L'anhydride maléique joue le rôle de compatibilisant entre le polyéthylène et l'argile caractérisé par une contrainte seuil en viscosité complexe. Par contre il semble n'apporter aucune contribution dans le nanocomposite Gra/PE.
- Le nanocomposite constitué à la fois de nanoplaquettes d'argile et de graphène montre un meilleur renforcement à l'état fondu. Ce résultat peut être partiellement expliqué par la viscosité élevée du nanocomposite à matrice polyéthylène chargé avec l'argile qui, durant le malaxage aide à séparer les particules de graphène.

#### REFERENCES

- [1] B. Alexandre, D. Langevin, P. Médéric, T. Aubry, H. Couderc, Q. Nguyen, A. Saiter, and S. Marais, "Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: structure and volume fraction effects," *Journal of Membrane Science*, vol. 328, no. 1, pp. 186-204, 2009.
- [2] M. Alexandre, and P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 28, no. 1, pp. 1-63, 2000.

- [3] J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E. P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, and S. H. Phillips, "Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites," *Chemistry of Materials*, vol. 12, no. 7, pp. 1866-1873, 2000.
- [4] S. Hotta, and D. Paul, "Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays," *Polymer*, vol. 45, no. 22, pp. 7639-7654, 2004.
- [5] M. Kato, H. Okamoto, N. Hasegawa, A. Tsukigase, and A. Usuki, "Preparation and properties of polyethylene-clay hybrids," *Polymer Engineering & Science*, vol. 43, no. 6, pp. 1312-1316, 2003.
- [6] N. Ait Hocine, P. Médéric, and T. Aubry, "Mechanical properties of polyamide-12 layered silicate nanocomposites and their relations with structure," *Polymer Testing*, vol. 27, no. 3, pp. 330-339, 2008.
- [7] S. S. Ray, and M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing," *Progress in polymer science*, vol. 28, no. 11, pp. 1539-1641, 2003.
- [8] V. Mittal, *Advances in polymer nanocomposite technology*: Nova Science Publishers, 2010.
- [9] S. Filippi, C. Marazzato, P. Magagnini, A. Famulari, P. Arosio, and S. V. Meille, "Structure and morphology of HDPE-g-MA/organoclay nanocomposites: Effects of the preparation procedures," *European Polymer Journal*, vol. 44, no. 4, pp. 987-1002, 2008.
- [10] N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 67, no. 1, pp. 87-92, 1998.
- [11] H. Kim, S. Kobayashi, M. A. Abdurrahim, M. J. Zhang, A. Khusainova, M. A. Hillmyer, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, "Graphene/polyethylene nanocomposites: effect of polyethylene functionalization and blending methods," *Polymer*, vol. 52, no. 8, pp. 1837-1846, 2011.
- [12] Y. Lin, J. Jin, and M. Song, "Preparation and characterisation of covalent polymer functionalized graphene oxide," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 10, pp. 3455-3461, 2011.
- [13] L. Minkova, and S. Filippi, "Characterization of HDPE-g-MA/clay nanocomposites prepared by different preparation procedures: Effect of the filler dimension on crystallization, microhardness and flammability," *Polymer Testing*, vol. 30, no. 1, pp. 1-7, 2011.
- [14] J. Ren, A. S. Silva, and R. Krishnamoorti, "Linear viscoelasticity of disordered polystyrene-polyisoprene block copolymer based layered-silicate nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 33, no. 10, pp. 3739-3746, 2000.
- [15] V. Mittal, G. E. Luckachan, and N. B. Matsko, "PE/Chlorinated-PE Blends and PE/Chlorinated-PE/Graphene Oxide Nanocomposites: Morphology, Phase Miscibility, and Interfacial Interactions," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 215, no. 3, pp. 255-268, 2014.
- [16] V. Mittal, G. E. Luckachan, and N. B. Matsko, "Polyolefin-Graphene Oxide Nanocomposites: Interfacial Interactions and Low Temperature Brittleness Reduction." pp. 37-43.
- [17] A. Chaudhry, and V. Mittal, "High-density polyethylene nanocomposites using masterbatches of chlorinated polyethylene/graphene oxide," *Polymer Engineering & Science*, vol. 53, no. 1, pp. 78-88, 2013.
- [18] A. Maio, R. Fucarino, R. Khatibi, S. Rosselli, M. Bruno, and R. Scaffaro, "A novel approach to prevent graphene oxide re-aggregation during the melt compounding with polymers," *Composites Science and Technology*, vol. 119, pp. 131-137, 2015.
- [19] P. Annadurai, S. Kumar, T. Mukundan, R. Joseph, P. Sarkar, and S. Chattopadhyay, "Effect of nanostructures of modified clay-carbon black on physico-mechanical, electrical, and acoustic properties of elastomer-based composites," *Polymer Composites*, vol. 37, no. 6, pp. 1786-1796, 2016.
- [20] B. Pradhan, S. Roy, S. K. Srivastava, and A. Saxena, "Synergistic effect of carbon nanotubes and clay platelets in reinforcing properties of silicone rubber nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, no. 15, 2015.
- [21] H. Ma, L. Tong, Z. Xu, and Z. Fang, "Synergistic effect of carbon nanotube and clay for improving the flame retardancy of ABS resin," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 37, pp. 375602, 2007.
- [22] B. L. Silva, F. C. Nack, C. M. Lepienski, L. A. F. Coelho, and D. Becker, "Influence of intercalation methods in properties of clay and carbon nanotube and high density polyethylene nanocomposites," *Materials Research*, vol. 17, no. 6, pp. 1628-1636, 2014.
- [23] R. J. Young, I. A. Kinloch, L. Gong, and K. S. Novoselov, "The mechanics of graphene nanocomposites: a review," *Composites Science and Technology*, vol. 72, no. 12, pp. 1459-1476, 2012.
- [24] N. Ogata, S. Kawakage, and T. Ogiwara, "Poly (vinyl alcohol)-clay and poly (ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 66, no. 3, pp. 573-581, 1997.
- [25] W. Lertwimolnun, and B. Vergnes, "Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix," *Polymer*, vol. 46, no. 10, pp. 3462-3471, 2005.
- [26] D. F. Eckel, M. P. Balogh, P. D. Fasulo, and W. R. Rodgers, "Assessing organo-clay dispersion in polymer nanocomposites," *Journal of applied polymer science*, vol. 93, no. 3, pp. 1110-1117, 2004.
- [27] Q. Beuguel, J. Ville, J. Crépin-Leblond, P. Médéric, and T. Aubry, "Elaboration and relationships between structure and rheological properties of microtalc or nanotalc/polyamide composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, no. 31, 2015.