

Effets viscoélastiques liés à la présence d'agglomérats dans des dispersions de charges minérales dans une matrice polymère

B. Olalla¹, C. Carrot¹ et R. Fulchiron²

*Université de Lyon, 42023, Saint-Etienne,
CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, 42023, Saint-Etienne,
¹Université de Saint-Etienne, Jean Monnet, 42023, Saint-Etienne
²Université Claude Bernard Lyon 1, 69622, Villeurbanne*

Résumé : la rhéométrie dynamique à l'état fondu est une méthode qui peut permettre de caractériser l'état de dispersion des charges au sein d'une matrice polymère. Pour des composites contenant différents taux de charges, il sera montré que le comportement rhéologique est fortement lié à l'état de dispersion des charges. Ainsi, en fonction du taux de charge et de la présence d'agglomérats, quatre comportements rhéologiques ont été identifiés, allant de la simple contribution hydrodynamique au gel en l'absence d'agglomérats, et de la relaxation de forme à des relaxations internes aux agglomérats pour les mauvaises dispersions. La microscopie électronique à balayage couplée au détecteur de rayons-X (MEB-EDX) sera en particulier utilisée pour caractériser l'état de dispersion.

Mots clé : Dispersion, Rhéométrie dynamique, Module dynamique, MEB-EDX

Reçu le 25 juin 2010 - Version finale acceptée le 29 novembre 2010

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

L'introduction de charges minérales dans les polymères est largement utilisée pour améliorer des propriétés existantes ou pour en confier de nouvelles aux matériaux plastiques, par exemple renforcer un matériau ou augmenter sa résistance au feu. Cependant, si les charges ne sont pas dispersées de façon homogène, d'autres propriétés, notamment les propriétés mécaniques, peuvent être dégradées. Il est donc utile de disposer de techniques de caractérisation de l'état de dispersion afin d'améliorer les propriétés finales des composites.

Cette étude porte sur des composites de poly(éthylène-co-octène) avec de l'hydroxyde de magnésium, Mg(OH)₂, pour améliorer la résistance au feu de la matrice polymère. Ces charges sont une alternative à l'utilisation des retardateurs de flamme halogénés. L'hydroxyde de magnésium se décompose de manière endothermique lors de la combustion, avec dégazage de vapeur d'eau qui va diluer les gaz combustibles. Sa décomposition formera aussi une couche d'oxyde de magnésium

MgO qui va protéger le substrat. Malheureusement, de forts taux de charges (60% en masse) sont requis pour une efficacité réelle. L'utilisation d'une matrice visqueuse peut améliorer la dispersion de ces forts taux de charge mais rend la mise en œuvre difficile.

Cette étude concerne l'utilisation de la rhéométrie dynamique à l'état fondu pour caractériser l'état de dispersion de charges dans les composites. Pour ce faire, des composites avec différents taux de charge ont été préparés dans deux matrices de viscosité différente, en jouant sur le temps de mélange. Le comportement rhéologique des composites sera corrélé avec l'état de dispersion en utilisant la microscopie électronique à balayage avec analyse dispersive en énergie de rayons X (MEB-EDX).

2. Bibliographie

Plusieurs paramètres vont influencer le comportement viscoélastique à l'état fondu d'un polymère chargé : l'état de dispersion, les caractéristiques de la charge (taille, forme, composition de la surface des particules), le taux de charge, les

interactions entre la charge et la matrice, l'utilisation d'agents de couplage et la rhéologie de la matrice.

La rhéométrie dynamique à l'état fondu est une technique très utile pour étudier les propriétés viscoélastiques des composites et l'état de dispersion. L'étude de la dispersion, via l'analyse viscoélastique, peut se faire dans le domaine linéaire, où les amplitudes de déformation sont suffisamment petites pour ne pas modifier la structure du système [1].

L'ajout de charges influence fortement la réponse viscoélastique du matériau lors des balayages en fréquence : à hautes fréquences par des interactions charge-matrice et à basses fréquences par des interactions charge-charge. Ces interactions charge-matrice sont de type hydrodynamique et peuvent être décrites, par exemple, par l'équation de Krieger-Dougherty [2] :

$$f(\phi) = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_M}\right)^{-[\eta]\phi_M} \quad (1)$$

ϕ est la fraction volumique de charges, ϕ_M est le compactage maximum (qui est un paramètre caractéristique de la charge) et $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque. La fonction $f(\phi)$ permet de découpler la contribution des interactions charge-matrice sur les modules dynamiques expérimentaux pour observer seulement les interactions charge-charge.

A basse fréquence, la formation d'un réseau percolant de charges augmente le module de conservation des matériaux composites. Des interactions se créent entre les charges par des contacts directs ou par des interactions transmises par les chaînes macromoléculaires entre les particules [3]. Si la quantité de charges augmente, le réseau devient de plus en plus rigide, le module de conservation G' augmente et devient indépendant de la fréquence à basses fréquences.

L'apparition de plateaux sur le module G'' et sur G' a été signalée par de nombreux auteurs [4-5], y compris pour des composites contenant $Mg(OH)_2$ [6]. Le plateau sur G' est souvent relié à la formation d'un réseau percolant. Par contre, peu d'auteurs donnent une explication pour l'apparition du plateau sur G'' et les modèles classiques n'expliquent pas correctement ce phénomène. Leonov [7] a proposé un modèle pour étudier la viscoélasticité des composites. Ce modèle peut fournir un cadre cohérent pour expliquer ce phénomène. Il considère la contrainte totale comme la somme des contributions indépendantes de la matrice et de la

charge. La contribution de la charge peut être celle d'agglomérats ou d'associations de particules.

3. Matériaux et méthodes

3.1 Matériaux

Deux copolymères éthylène-octène, de même composition, densité et cristallinité, mais de masses molaires différentes et donc de viscosités différentes à l'état fondu, ont été choisis. Ils sont référencés par PEOHV (viscosité limite à 140°C = 58 000 Pa.s) et par PEOBV (viscosité limite à 140°C = 1250 Pa.s) dans le texte. La charge utilisée est un hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ naturel, sans facteur de forme. L'étude granulométrique montre que 10% en volume des particules ont un diamètre inférieur à 0,67 μm , 50% ont un diamètre inférieur à 2,90 μm et 10% ont un diamètre supérieur à 7,85 μm .

3.2 Mélanges

Des mélanges de chacune des matrices, contenant de 0 à 60 % en masse (0 à 33,5 % en volume) de $Mg(OH)_2$, ont été réalisés dans un mélangeur interne Haake Rheomix 600. Les granulés de polymère et la charge ont été préalablement mélangés à l'état solide pendant 5 min. La température dans le mélangeur interne est de 140°C et la vitesse de rotation des rotors est de 28,5 tr/min, ce qui équivaut à un cisaillement de 16 s^{-1} [8]. Le temps de mélange est généralement de 10 min mais, dans une partie de ce travail, il a été modifié pour observer son influence sur la dispersion.

3.3 Rhéométrie dynamique

A partir des mélanges obtenus en mélangeur interne, des pastilles ont été réalisées à 140°C dans une presse hydraulique, à 15 MPa pendant 10 min. Un rhéomètre Anton Paar Physica MCR301 a été utilisé pour les mesures de rhéométrie dynamique à l'état fondu, avec une géométrie plan-plan (diamètre de plateau 25 mm et entrefer 1,8 mm). Les expériences ont été réalisées à 140°C. Un balayage en déformation est réalisé pour déterminer le domaine linéaire à 10 rad/s. Ensuite, un balayage en fréquence à déformation contrôlée est réalisé dans le domaine linéaire. La déformation utilisée est de 1% pour les échantillons contenant 10% en masse de charge et de 0,01% pour ceux en contenant 60% en masse. L'adhésion observée entre les plateaux et le matériau en fin d'expérience (une partie de la matière reste collée aux plateaux lors du nettoyage) invalide l'hypothèse d'un glissement.

3.4 Caractérisation morphologique

L'état de dispersion est analysé par MEB couplée à la microanalyse X du magnésium, à l'aide d'un microscope Hitachi S3000N. La cartographie du magnésium permet de caractériser l'état de dispersion. Après seuillage et binarisation avec le logiciel ImageJ, les images obtenues permettent de mesurer la taille des particules. A partir d'une image type 8 bit, une image en noir et blanc (binarisée) est obtenue en utilisant un seuillage qui satisfait la relation :

$$\phi_s = (\phi)^{\frac{2}{3}} \tag{2}$$

avec ϕ_s la fraction surfacique et ϕ la fraction volumique.

L'analyse d'image donne la taille de toutes les particules présentes dans l'image. Une segmentation a été réalisée pour définir les particules agglomérées proches les unes des autres (technique de watershed). La Figure 1 donne un exemple d'image avant et après le traitement.

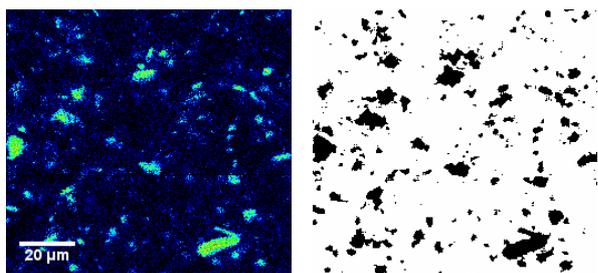


Figure 1. Exemple de cartographie de l'hydroxyde de magnésium avant et après le traitement d'image avec ImageJ. (échantillon PEOHV-10% Mg(OH)₂, $\phi = 0,036$)

4. Résultats et discussion

Des composites avec des taux de charge entre 10 et 60 % en masse (correspondant à des fractions volumiques variant de 0,036 à 0,335) ont été élaborés en utilisant chacune des matrices. Pour une série de manipulations, le temps de mélange a aussi été varié. Les Figure 2 et 3 montrent les balayages en déformation pour les composites réalisés avec PEOHV et avec PEOBV à différent taux de charge ($\phi = 0 - 0,036 - 0,077 - 0,126 - 0,183 - 0,251$ et $0,335$). Dans tous les cas, une diminution du domaine linéaire est observée lorsque le taux de charge augmente.

Les Figures 4, 5, 6 et 7 montrent les balayages en fréquence dans le domaine linéaire pour les mêmes composites.

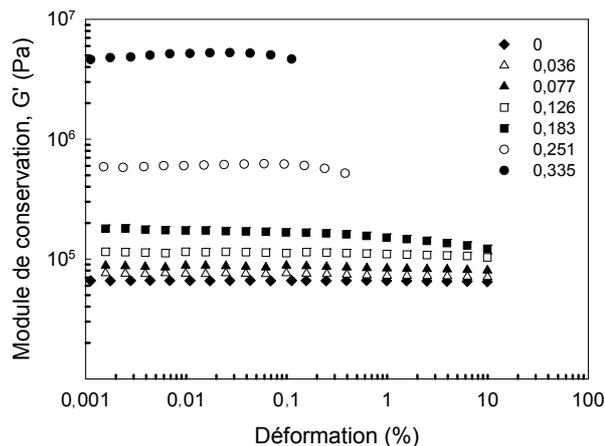


Figure 2. Module de conservation pour les composites réalisés avec PEOHV à différents taux de charge lors des balayages en déformation.

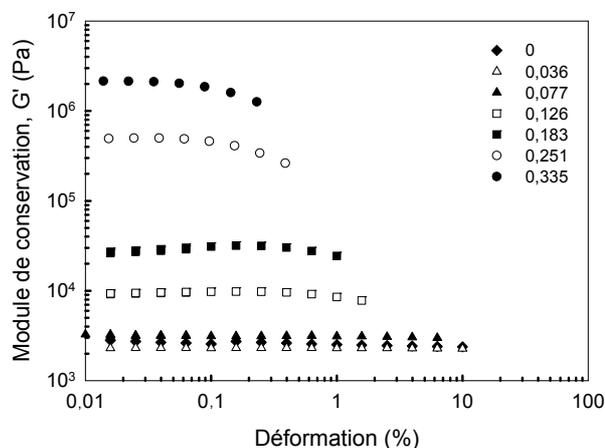


Figure 3. Module de conservation pour les composites réalisés avec PEOBV à différents taux de charge lors des balayages en déformation.

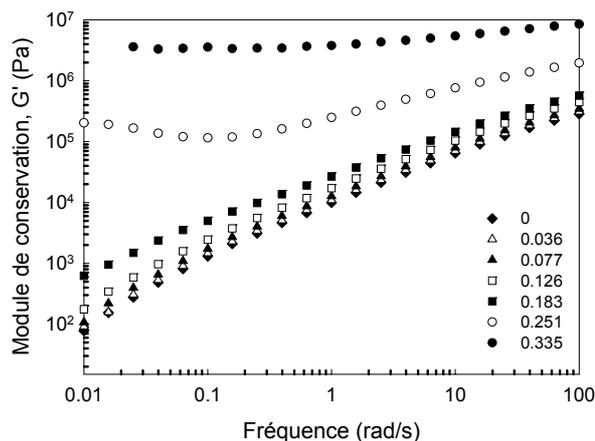


Figure 4. Module de conservation pour les composites réalisés avec PEOHV à différents taux de charge.

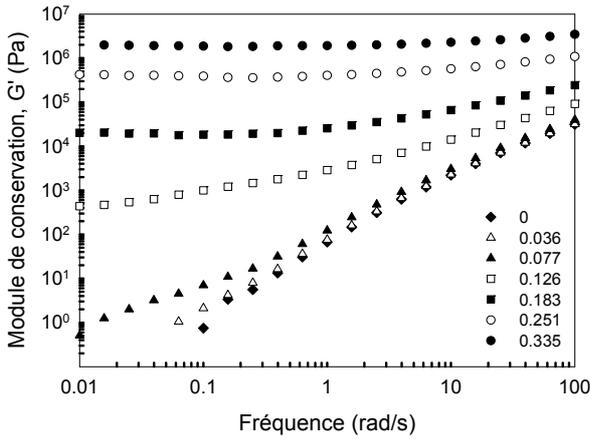


Figure 5. Module de conservation pour les composites réalisés avec PEOBV à différents taux de charge.

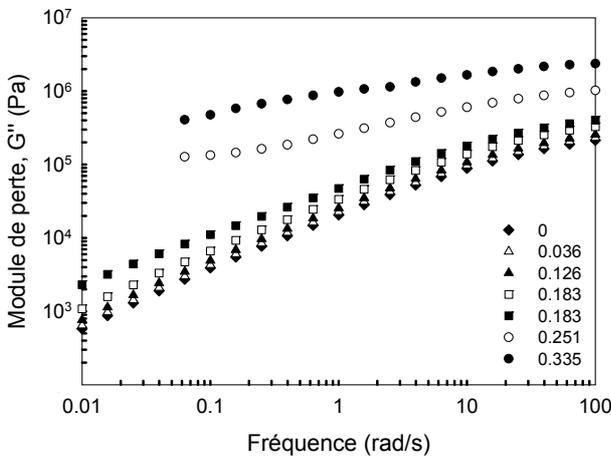


Figure 6. Module de perte pour les composites réalisés avec PEOHV à différents taux de charge.

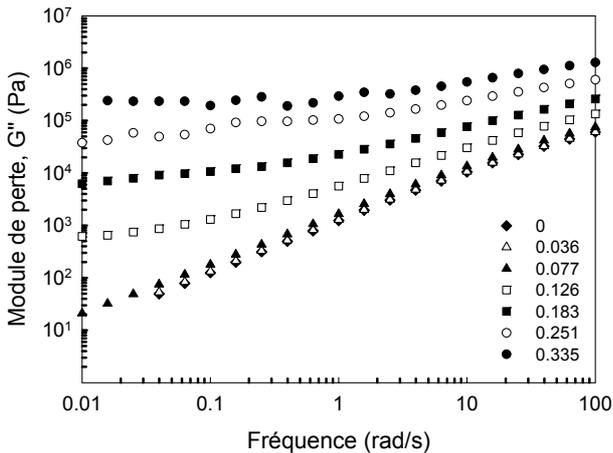


Figure 7. Module de perte pour les composites réalisés avec PEOBV à différents taux de charge.

A faible fraction volumique (jusqu'à $\phi = 0,077$), un comportement de liquide est observé ($G'' > G'$). Lorsque la fraction volumique augmente, au dessus du seuil de percolation, le comportement est celui d'un solide ($G' > G''$), avec apparition d'un plateau

à basse fréquence sur G' . Dans certains cas, un plateau sur G'' est également observé à faible fréquence.

Par la suite, on s'intéressera séparément aux composites à faible taux de charge (10 % en masse) et à fort taux de charge (60 % en masse), en corrélant le comportement rhéologique et l'état de dispersion des charges.

4.1 A faible taux de charge

Les figures suivantes montrent les résultats des balayages en fréquence pour des systèmes peu chargés. La Figure 8 présente les modules G' et G'' pour la matrice PEOHV pure et chargée à 30 % en masse d'hydroxyde de magnésium ($\phi = 0,126$).

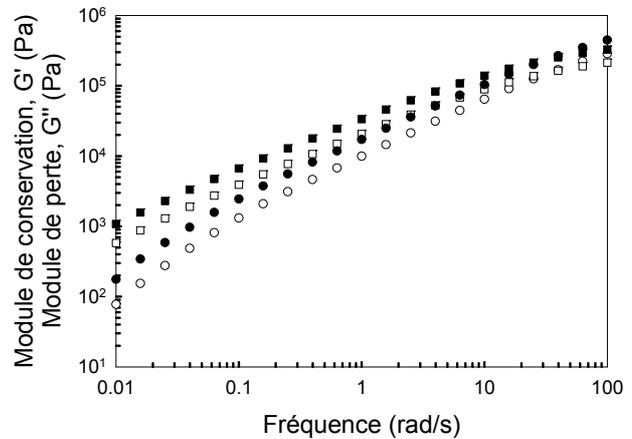


Figure 8. Modules de conservation et de perte pour le PEOHV pur ($\diamond G'$ et $\square G''$) et pour le composite PEOHV chargé avec $Mg(OH)_2$ $\phi = 0,126$ ($\blacklozenge G'$ et $\blacksquare G''$).

Un décalage vertical des courbes, dû aux interactions hydrodynamiques, est observé pour tous les composites en fonction de la fraction volumique de charge (Figs. 4, 5 et 8). Le décalage vertical des courbes à hautes fréquences, lié aux effets hydrodynamiques, est également observé sur les courbes de G'' (Figs. 6-8). Dans ce domaine de fréquences, ce sont les interactions hydrodynamiques charge-matrice qui sont mises en évidence. Les modules des composites sont ceux de la matrice, décalés par une fonction $f(\phi)$ qui varie avec le taux de charge selon :

$$G''(\phi, \omega) = G''(0, \omega) \cdot f(\phi) \tag{3}$$

Les facteurs $f(\phi)$ obtenus pour les deux matrices ont été calculés à partir des données expérimentales à hautes fréquences (Eq. (3)). La Figure 9 montre la valeur des facteurs $f(\phi)$ expérimentaux comparés à ceux calculés à partir du modèle de Krieger-Dougherty (Eq. (1)).

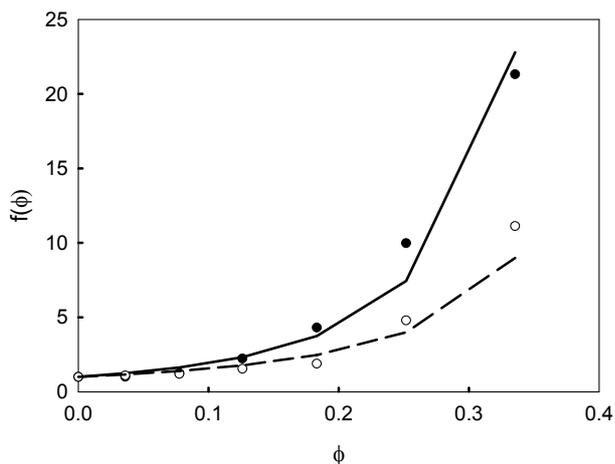


Figure 9. Comparaison des valeurs expérimentales de $f(\phi)$ en fonction de la fraction volumique (\blacklozenge PEOHV et \diamond PEOBV) et des valeurs de $f(\phi)$ selon le modèle de Krieger-Dougherty (— PEOHV et --PEOBV).

Le modèle est en accord avec les mesures expérimentales. Les valeurs de ϕ_M et de $[\eta]$ pour chaque matrice sont données dans le Tableau 1.

	ϕ_M	$[\eta]$	$\phi_M [\eta]$
PEOHV	0,5	3,95	1,975
PEOBV	0,526	5,98	3,08

Tableau 1. Valeurs expérimentales de ϕ_M et $[\eta]$ obtenues à partir des balayages en fréquence.

Dans le cas de la matrice PEOBV, la valeur $\phi_M [\eta]$ n'est pas celle attendue par les modèles classiques qui est de 2 [10] et est un indice de la présence d'agglomérats. En effet, la valeur élevée de la viscosité intrinsèque indique une complexité des entités dispersées.

La Figure 10 montre les modules de conservation dans le cas de la matrice la moins visqueuse (PEOBV), chargée avec 10% en masse de $Mg(OH)_2$ ($\phi = 0,036$) à différents temps de mélange (2, 4, 6, 8 et 10 min). Dans cette figure, l'épaulement sur le module de conservation à basses fréquences pour les temps courts de mélange est lié à un temps de relaxation supplémentaire des agglomérats. La Figure 11 montre le spectre de temps de relaxation pour les mélanges présentés dans la Figure 10. Ce temps de relaxation supplémentaire est lié aux agglomérats se comportant comme une phase distincte constituée de charge et de matrice, qui présente une relaxation de forme avec un temps de relaxation long. Ce comportement est similaire à celui montré par un mélange de polymères incompatible.

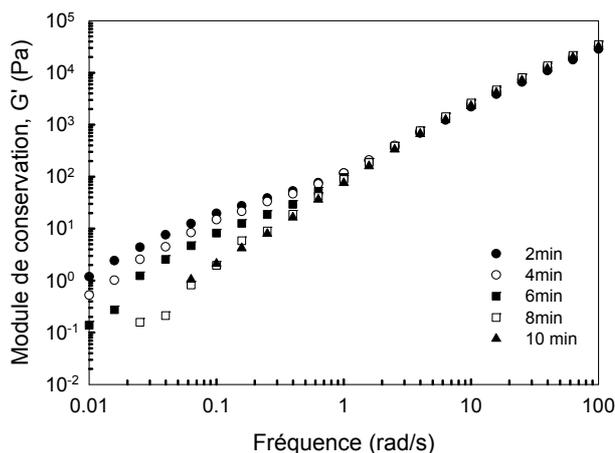


Figure 10. Module de conservation pour les composites PEOBV-10% en masse de $Mg(OH)_2$ réalisés à différents temps de mélange.

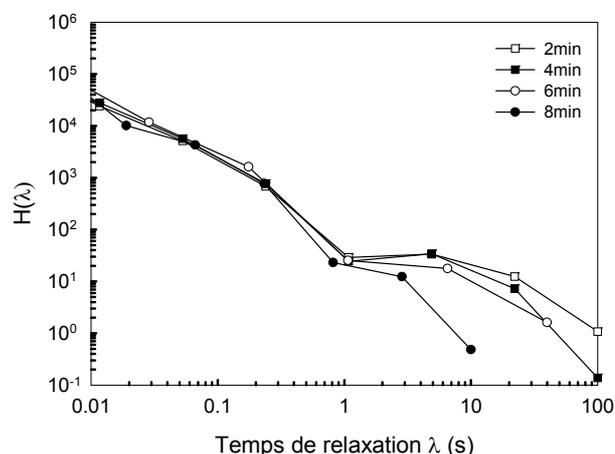


Figure 11. Spectre des temps de relaxation pour les composites PEOBV-10% en masse de $Mg(OH)_2$ réalisés à différents temps de mélange.

Des cartographies par microscopie MEB-EDX (Fig. 12) ont été réalisées pour vérifier que c'est bien la présence d'agglomérats qui est responsable de la formation de l'épaulement dans la Figure 10.

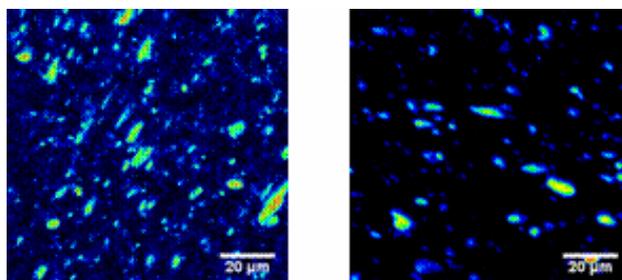


Figure 12. Cartographies des composites réalisés avec PEOBV et 10% en masse de charge avec un temps de mélange de 2 min (à gauche) et 10 min (à droite)

Les images ont été analysées pour mesurer la taille des particules et les histogrammes de la distribution

des tailles des particules ont été tracés. Les Figures 13 et 14 montrent les histogrammes pour les deux composites.

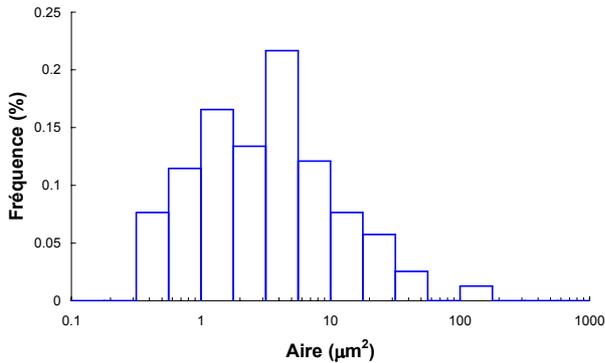


Figure 13. Distribution de taille des particules du composite PEOBV-10% $Mg(OH)_2$ après 2 min de mélange.

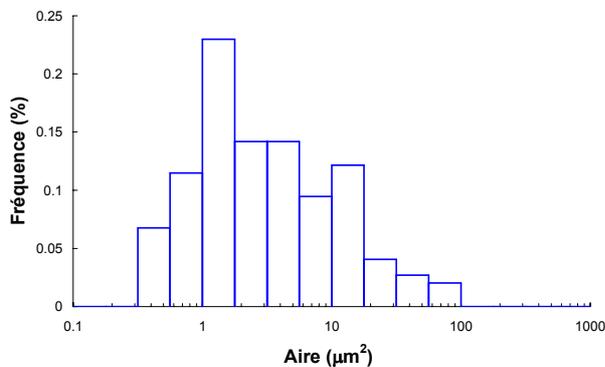


Figure 14. Distribution de la taille des particules du composite PEOBV-10% $Mg(OH)_2$ après 10 min de mélange.

Ces histogrammes confirment la présence d'agglomérats (particules de taille supérieure à $100 \mu m$) pour des temps de mélange courts, ce qui est en accord avec l'évolution des spectres de relaxation (Figure 11). Cela permet de conclure que c'est bien la présence d'agglomérats qui provoque ce comportement rhéologique spécifique.

4.2 A fort taux de charge :

Le comportement rhéologique des composites à fort taux de charge est également utilisé pour étudier l'état de dispersion des particules minérales au sein de la matrice. Les Figures 15 et 16 montrent les balayages en fréquence réalisés pour les composites chargés avec 60% en masse d'hydroxyde de magnésium.

La comparaison du comportement rhéologique des deux composites met en évidence un plateau sur le module de conservation dans les deux cas. Ceci est bien expliqué dans la littérature. Cependant, pour le

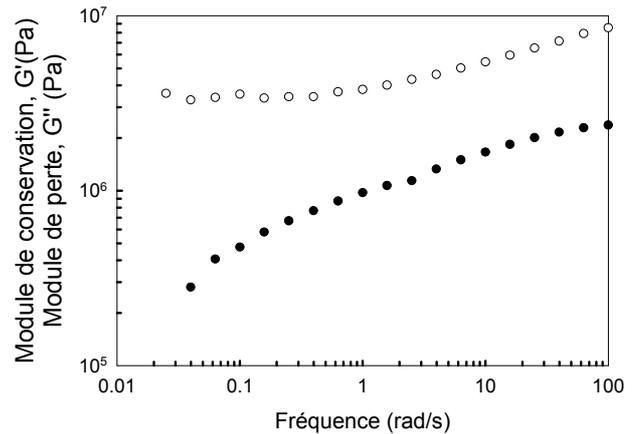


Figure 15. Modules de conservation (\diamond) et de perte (\blacklozenge) pour le composite PEOHV chargé avec 60% en masse de $Mg(OH)_2$

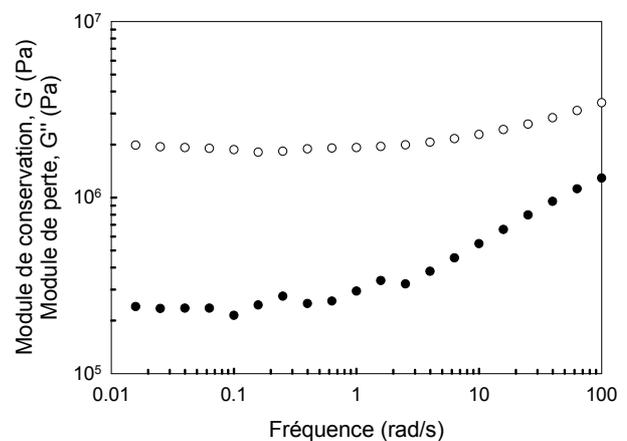


Figure 16. Modules de conservation (\diamond) et de perte (\blacklozenge) pour le composite PEOBV chargé avec 60% en masse de $Mg(OH)_2$.

module de perte, un plateau est observé seulement dans le cas de la matrice la moins visqueuse. Dans la matrice la plus visqueuse, ce plateau n'est pas présent. Ce comportement doit être mis en relation avec les cartographies MEB-EDX. A partir des cartographies, l'analyse d'image permet de tracer les histogrammes avec la distribution de tailles dans les composites (Figs. 17 à 19).

La comparaison des distributions de tailles montre la présence d'agglomérats de taille supérieure à $100 \mu m$ pour le composite réalisé dans la matrice la moins visqueuse. Dans le cas de la matrice la plus visqueuse, la dispersion est confirmée par l'absence d'agglomérats de taille supérieure à $100 \mu m$ et un plateau sur G' , relié à la formation d'un réseau percolant, est observé.

Dans le cas de la matrice la moins visqueuse, les agglomérats sont responsables de la formation d'un plateau sur G' pour les mêmes raisons que pour le composite réalisé avec PEOHV (interactions charge-

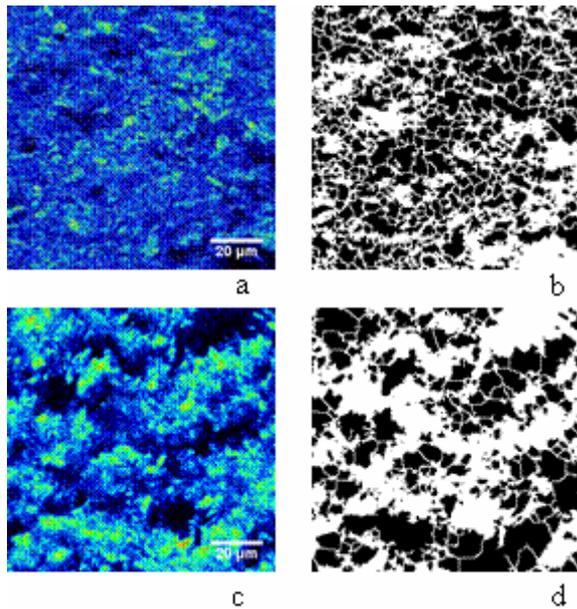


Figure 17. Cartographies et images binarisées correspondant aux composites PEOHV-60% Mg(OH)₂ (a et b) et PEOBV-60% Mg(OH)₂ (c et d).

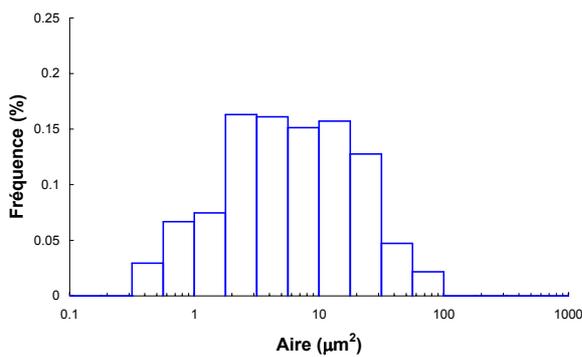


Figure 18. Distribution de taille des particules du composite PEOHV-60% Mg(OH)₂.

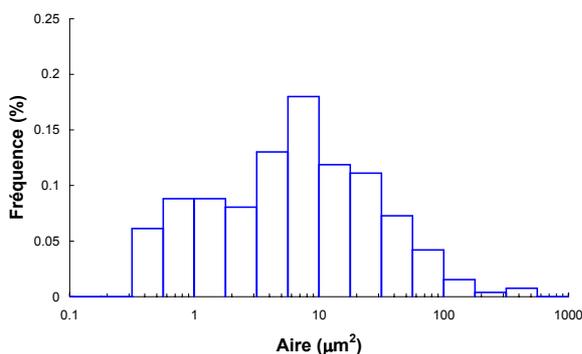


Figure 19. Distribution de la taille des particules du composite PEOBV-60% Mg(OH)₂.

charge). Par contre, les mouvements à différentes échelles, liés à la réorganisation interne dans les agglomérats, sont à l'origine d'un continuum de relaxations et d'une dissipation visqueuse conduisant à un plateau sur G'' , observé dans le composite avec PEOBV. Cette relation entre les plateaux sur des

composites à forte teneur en charge et l'état de dispersion peut être formalisée et interprétée dans le cadre du modèle de Leonov [7] ou plus généralement de modèles couplant une équation cinétique de l'évolution des agglomérats au modèle rhéologique [8].

5. Conclusions

La rhéométrie dynamique à l'état fondu a été utilisée pour étudier l'état de dispersion de mélanges chargés d'hydroxyde de magnésium à fort et à faible taux de charge. L'état de dispersion a été étudié par microscopie électronique à balayage avec détecteur de rayons X et analyse d'image.

Ainsi, à partir des balayages en fréquence, quatre comportements rhéologiques ont été identifiés. Ils sont représentés schématiquement sur la Figure 20.

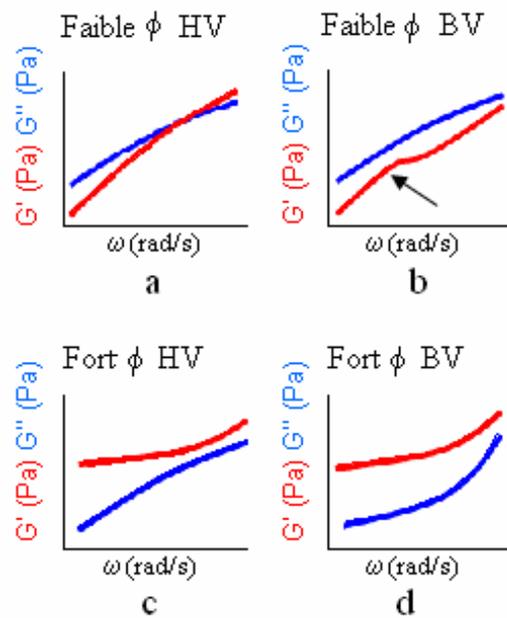


Figure 20. Représentation schématique des quatre comportements rhéologiques observés en faisant varier le taux de charge et la viscosité de la matrice.

Les effets hydrodynamiques sont prépondérants pour les composites à faible taux de charge avec la matrice PEOHV, ce qui se traduit par une augmentation des modules G' et G'' , à hautes comme à basses fréquences (Fig. 20a).

Une relaxation de forme des agglomérats, liée à une mauvaise dispersion, a été identifiée pour la matrice PEOBV à faible taux de charge. Ceci se traduit par l'apparition d'un épaulement sur le module G' à basse fréquence, par exemple pour les mélanges à court temps de mélange (Fig. 20b). Ce phénomène est équivalent au comportement rhéologique observé pour des mélanges de polymères incompatibles.

Pour les matrices contenant 60 % en masse de charge, la présence d'un plateau sur le module de conservation G' est observée dans tous les cas. Le module de perte G'' présente un plateau seulement dans le composite réalisé avec la matrice PEOBV (Fig. 20d). Ce phénomène est lié à la présence d'agglomérats et expliqué par des relaxations internes (changements de conformation) des agglomérats.

La rhéométrie dynamique à l'état fondu est une technique qui permet de caractériser des composites chargés et en particulier l'état de dispersion des charges minérales. La présence d'agglomérats se manifeste en particulier par un plateau sur G'' à basse fréquence. Enfin, la matrice la plus visqueuse permet d'obtenir une meilleure dispersion de la charge. Des forces hydrodynamiques plus importantes facilitent la dispersion des charges minérales.

Remerciements

Ce projet est financé et supporté par la région Rhône-Alpes, via le cluster Macodev et par le Centre de Recherche NRC Nexans à Lyon (France).

Références bibliographiques

[1] Payne, A.R., The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates; Part I, *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, 19, 57-63 (1962).

[2] Krieger, I.M., Dougherty, T.J., A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Trans. Soc. Rheol.*, 3, 137-152 (1959).

[3] Kosinski, L.E., Caruthers, J.M., The effect of molecular weight on the rheological properties of poly(dimethylsiloxane) filled with fumed silica, *Rheol. Acta*, 25, 153-160 (1986).

[4] Yanovsky, Yu G., Vinogradov, G.V., Barancheeva, V.V., Peculiarities of the rheological behaviour of linear flexible chain polymers with various fillers. *Progress and Trends in Rheology*, 218-220 (1988).

[5] Aranguren, M.I., Mora, E., DeGroot, J.V., Macosko, C.W., Effect of reinforcing fillers on the rheology of polymer melts. *J. Rheol.*, 36, 6, 1165-1182 (1992).

[6] Hornsby, P.R., Mthupha, A., Rheological characterization of polypropylene filled with magnesium hydroxide. *J. Mat. Sci.*, 29, 5293-5301 (1994).

[7] Leonov, A.I., On the rheology of filled polymers. *J. Rheol.*, 34, 1039-1064 (1990).

[8] Carrot, C. Majesté, J-C., Olalla, B., Fulchiron, R. On the use of the model proposed by Leonov for the explanation of a secondary plateau of the loss modulus in heterogeneous polymer-filler systems with agglomerates. *Rheol. Acta*, 49, 513-527 (2010).

[9] Brouillet-Fourmann, S., Carrot, C., Mignard, N., Prochazka, F., On the use of an internal mixer for the rheological characterization of maize starch, *Appl. Rheol.*, 12, 192-200 (2002).

[10] Quemada D. Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle I. Viscosity-concentration relationship. *Rheol. Acta*, 16, 82-94 (1977).

Viscoelastic effects related to the presence of agglomerates in dispersions of mineral fillers in a polymer matrix

Mineral fillers associated to organic polymers are known to bring new properties to plastics in various fields. Fire retardation, reinforcement or gas barrier might be expected, especially using nanoparticles. Nevertheless, these properties are strongly related to the quality of the dispersion, any agglomerate could reduce the benefits or could be deleterious to mechanical properties. Mechanical spectroscopy in the melt can be useful to detect agglomerates. Oscillatory shear at low strain has been widely used to characterize filled polymer melts. For particles without specific interaction with the matrix phase, there is separability between the hydrodynamic effects that are pregnant at high frequencies and particle-to-particle interactions that are clearly displayed at low frequencies. Deeper analysis of the low frequency behavior shows that a fine characterization of the homogeneity of the dispersion is possible. This will be shown for magnesium hydroxide particles in copolymers of ethylene having the same molecular structure but very different rheological behaviors. Composites were characterized by dynamic spectroscopy in the melt and SEM-EDX imaging. For small amounts of particles, homogeneous dispersion is achieved and gives rise to hydrodynamic interactions only, whereas agglomerates induce a long additional relaxation process. For high amounts of particles, homogeneous dispersion yields a gel-like behavior whereas agglomerates are responsible for a continuum of relaxation processes at low frequency that could be analyzed as a trace of successive reorganizations within the agglomerates. In the later case, secondary plateaus are observed both on the storage and loss moduli.