

T.Parpaite*, B.Otazaghine, A.Taguet, R.Sonnier, A.S. Caro, J.M.Lopez-Cuesta

Contexte

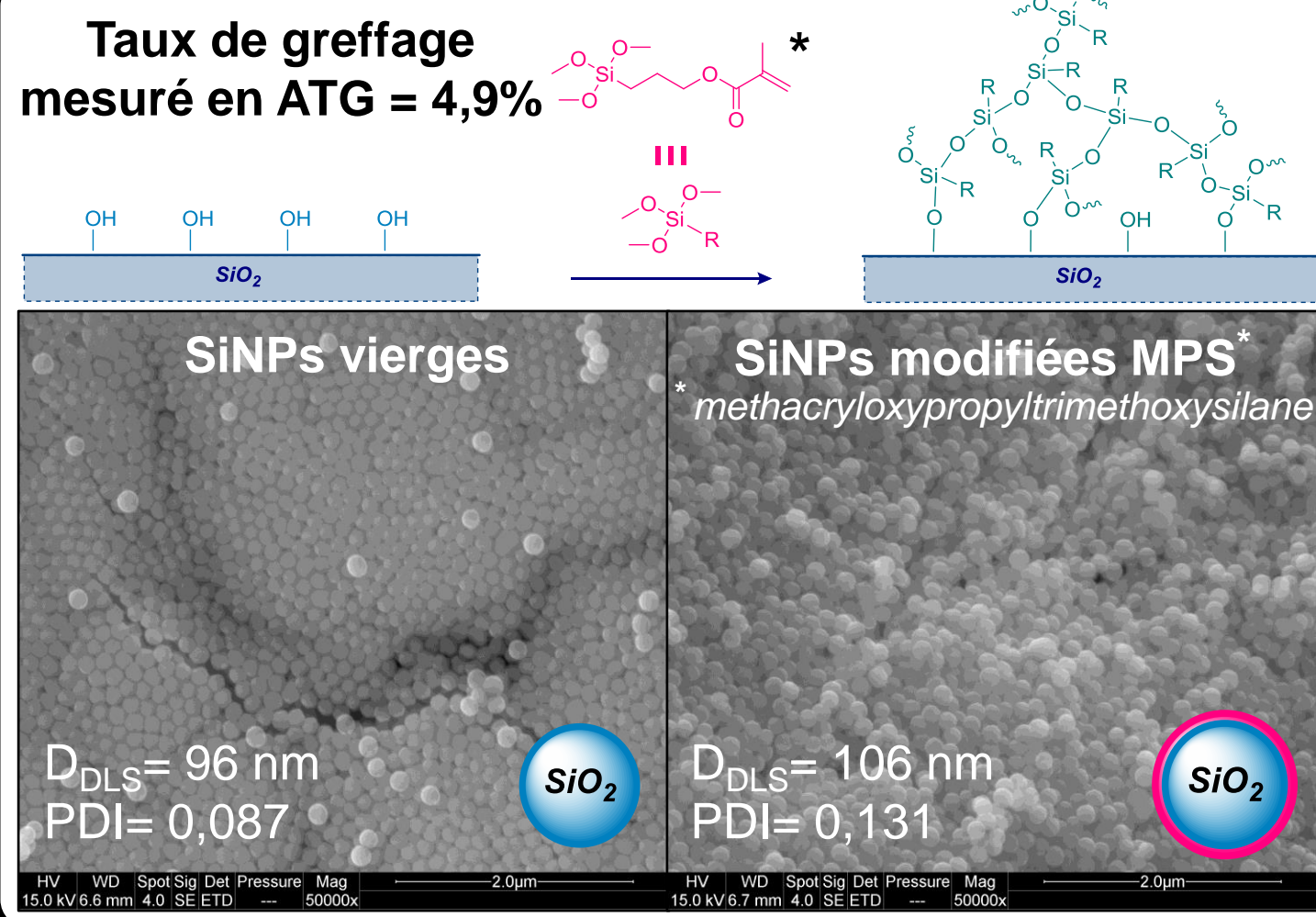
La compatibilisation de mélanges de polymères immiscibles est une problématique récurrente aux enjeux industriels importants. Pour tenter d'améliorer la faible cohésion interfaciale de ces systèmes binaires, une large gamme d'agents de compatibilisation de type copolymère est couramment utilisée. Récemment, l'utilisation de nanoparticules comme agents de compatibilisation alternatifs a été mise en évidence dans la littérature¹. Néanmoins, ces différentes études s'arrêtent souvent aux effets sur la microstructure tandis que les propriétés d'usage (mécaniques ou thermiques par exemple) sont rarement investiguées.

Résumé

Dans ce travail, des nanoparticules de silice (SiNPs) ont été synthétisées puis modifiées dans le but de contrôler finement leur dispersion sélective à l'interface d'un mélange de polystyrène (PS) et de polyamide-6 (PA6) 80/20. Une fois localisées à l'interface, les SiNPs modifiées forment une monocouche de nanoparticules solides permettant de limiter la coalescence des phases dispersées de PA6 mais aussi de modifier favorablement le mécanisme de dégradation thermique du nanocomposite.

Matériaux et Méthodes

Synthèse et greffage des SiNPs



Paramètre de mouillabilité² ω_{AB}

Approche d'Owens-Wendt

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}$$

Liquides: diiodométhane, formamide, eau. Vapeur: γ_{LV} . Solides: γ_{SL} . SiNPs: γ_{SL} .

Si $\omega_{AB} > 1$ SiNP dans polymère A

$$\omega_{AB} = \cos \theta = \frac{\gamma_{SiNP,B} - \gamma_{SiNP,A}}{\gamma_{A,B}}$$

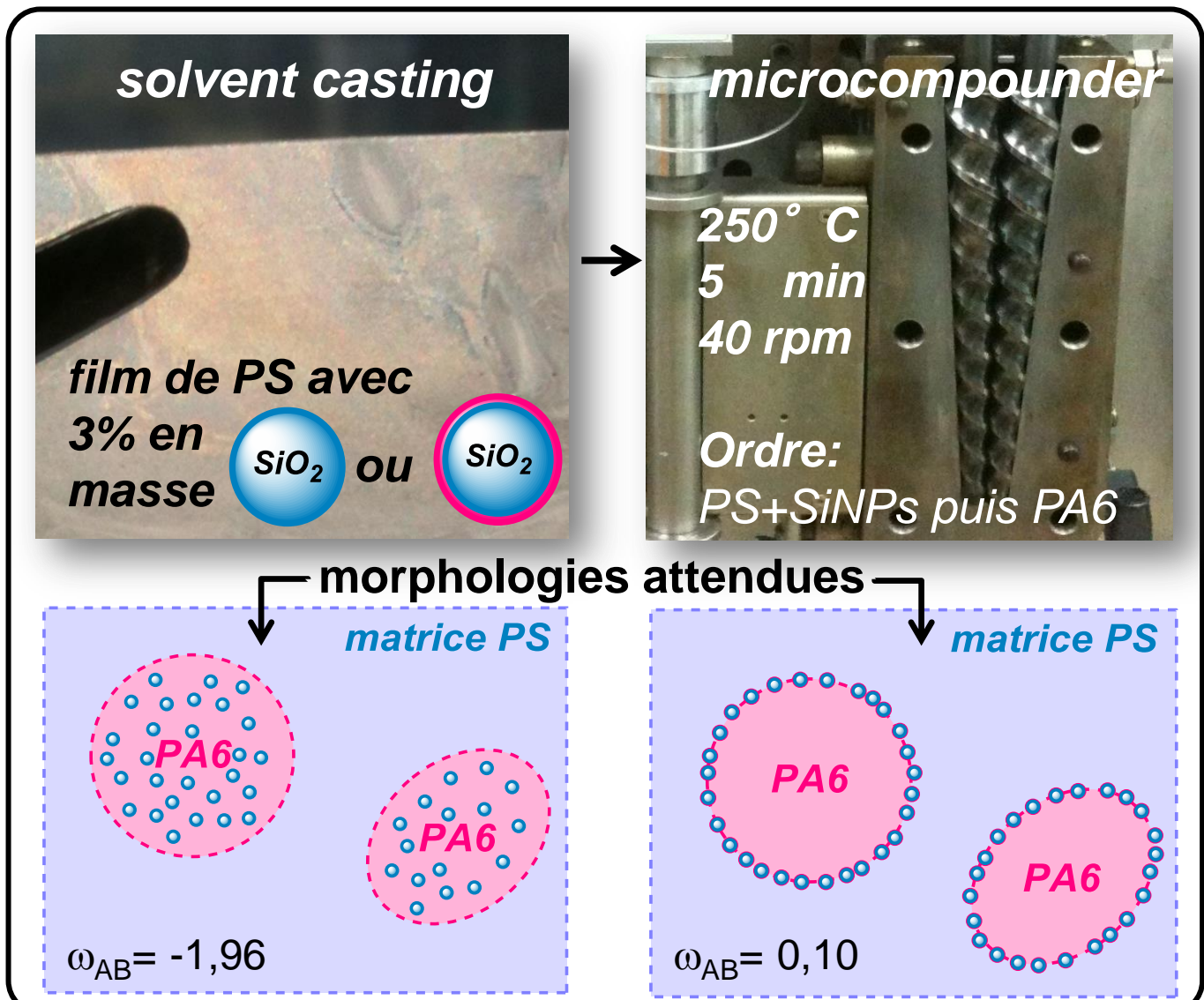
avec $\gamma_{L,j} = \gamma_i + \gamma_j - 2\sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} - 2\sqrt{\gamma_i^p \gamma_j^p}$

Si $-1 < \omega_{AB} < 1$ SiNP à l'interface

Si $\omega_{AB} < -1$ SiNP dans polymère B

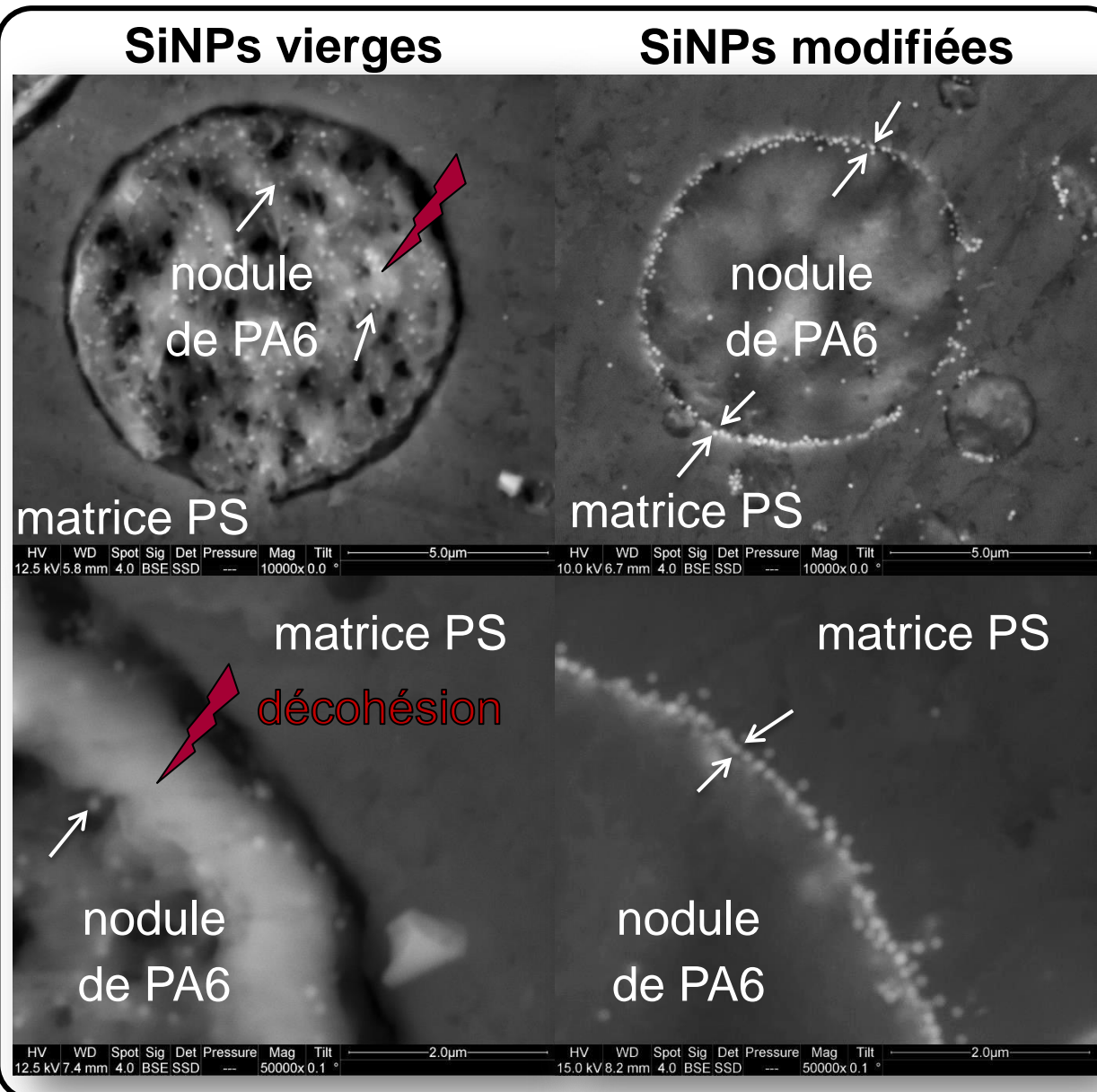
Matériaux	γ_i (mN/m)	γ_i^d (mN/m)	γ_i^p (mN/m)	ω_{AB}
PS (polymère A)	31.9	11.3	20.7	-
PA6 (polymère B)	41.2	8.8	32.4	-
SiNPs vierges ²	80.0	29.4	50.6	-1.96
SiNPs modifiées	67.1	31.7	35.5	0.10

Mise en oeuvre des nanocomposites

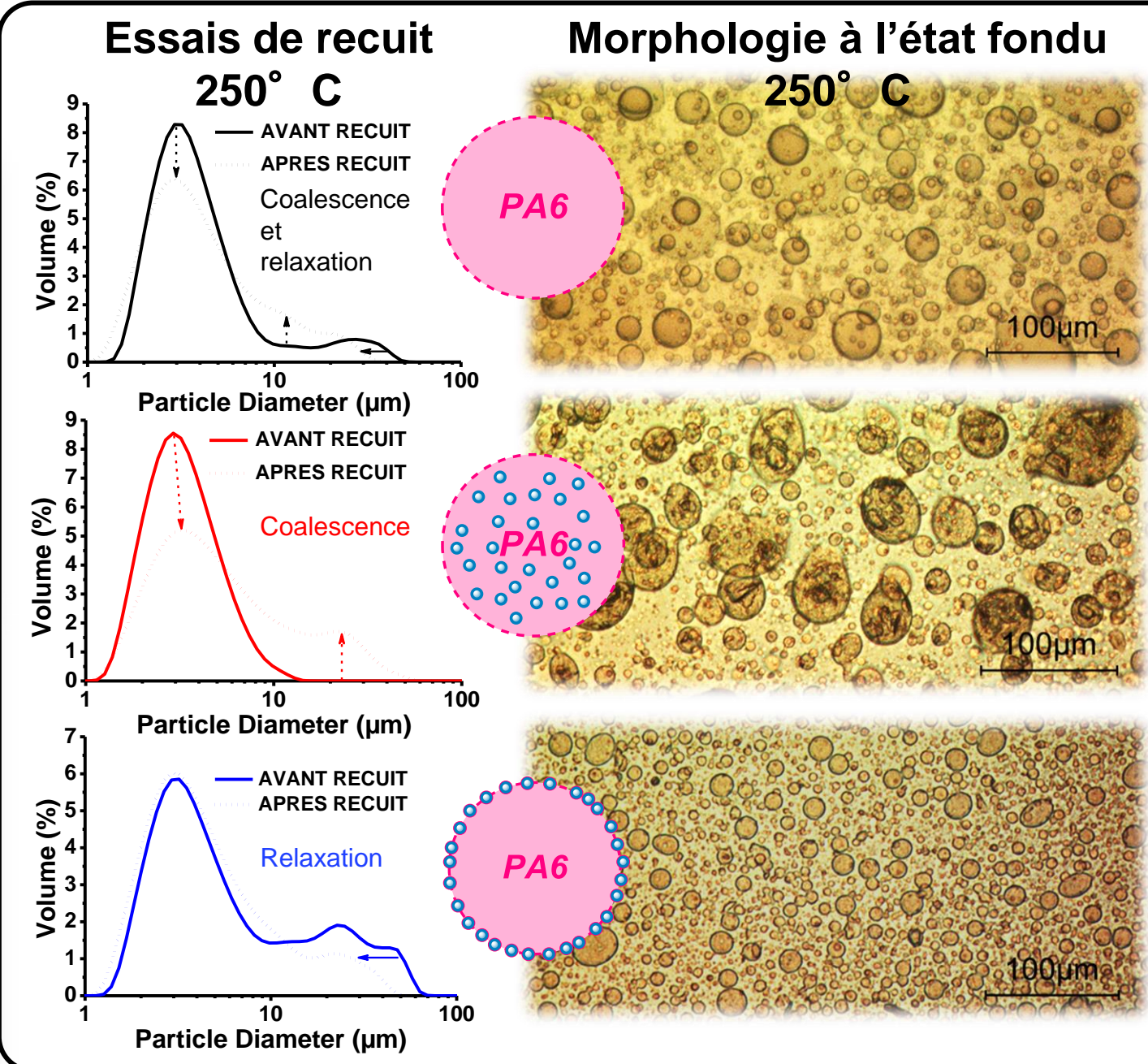


Résultats et Discussion

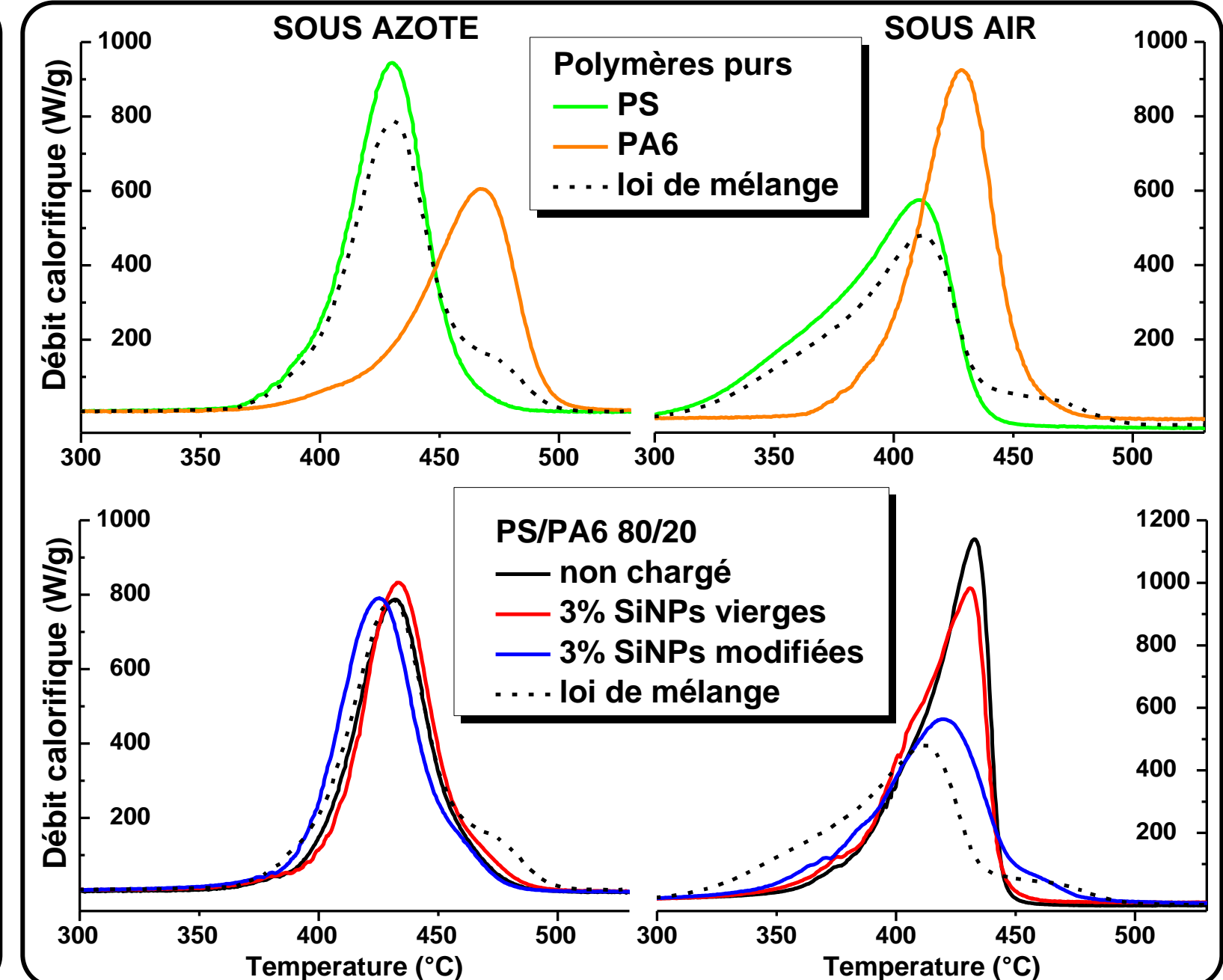
Localisation finale des SiNPs



Stabilité de la microstructure



Décomposition thermique (microcalorimètre)



Conclusions et Perspectives

La localisation finale des SiNPs dans un système PS/PA6 80/20 a été prédite via la théorie du paramètre de mouillabilité puis vérifiée expérimentalement (MEB). Nous avons ainsi montré que, conformément à nos prédictions, les SiNPs vierges migrent totalement de la matrice PS vers les nodules de PA6 tandis que les SiNPs modifiées se retrouvent confinées à l'interface. La présence de nanoparticules solides à l'interface inhibe la coalescence des phases dispersées de PA6 (effet Pickering³). En ce qui concerne la dégradation thermique du matériau, alors que le comportement des mélanges est identique et conforme à la loi de mélange linéaire correspondante sous azote, des différences majeures sont observées sous air. En effet, en présence d'oxygène, le chemin de dégradation du matériau est modifié en raison d'interactions entre les produits de dégradation respectifs du PS et du PA6. Seule la présence des SiNPs modifiées à l'interface semble pouvoir limiter ces interactions et permet de retrouver un comportement proche d'une loi de mélange linéaire.

Ces travaux prouvent le pouvoir compatibilisant de certaines nanoparticules. Pour tenter d'améliorer nos SiNPs compatibilisantes, nous devons désormais réussir à combiner le caractère amphiphile des copolymères avec l'effet Pickering des nanoparticules. Des investigations sur le greffage anisotrope (type Janus⁴) de SiNPs sont en cours dans notre laboratoire...

(1) Zhang, W. et al. The use of functionalized nanoparticles as non-specific compatibilizers for polymer blends. *Polym. Adv. Technol.* 22, 65–71 (2011).

(2) Elias, L., Fenouillot, F., Majeste, J. C. & Cassagnau, P. Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles. *Polymer*. 48, 6029–6040 (2007).

(3) Pickering, S. U. CXCVI.-Emulsions. *J. Chem. Soc. Trans.* 91, 2001 (1907).

(4) Hu, J., Zhou, S., Sun, Y., Fang, X. & Wu, L. Fabrication, properties and applications of Janus particles. *Chem. Soc. Rev.* 41, 4356–78 (2012).