
Elaboration et caractérisation d'une matrice polypropylène chimiquement modifiée et chargée GNP/graphène fonctionnalisés

Elaboration and characterization of a chemically modified polypropylene matrix re-inforced with functionalized GNP / graphene

Résumé :

Au cours de la dernière décennie, la prise de conscience écologique a fortement impacté les domaines de la recherche et de l'industrie. Pour diminuer la production de gaz à effet de serre, ainsi que la consommation en ressources premières, de nombreux changements sont à apporter au mode de production et de consommation humaine. Dans le domaine des transports, plusieurs pistes de recherche sont possibles, comme l'allègement des structures, permettant une économie d'énergie. L'une des meilleures pistes pour permettre cet allègement est l'élaboration de nouveaux matériaux composites métal/polymère. La partie organique d'un tel composite doit présenter une bonne adhésion aux surfaces métalliques, de bonnes propriétés mécaniques, notamment d'endommagement volumique, mais aussi de conductivité thermoélectrique. L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration d'une telle matrice par l'emploi de procédé facilement transposable à l'échelle industrielle.

Afin d'assurer l'adhésion aux surfaces métalliques, la matrice sélectionnée pour l'élaboration de ce multimatériau est le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MAH.) Cette matrice de départ, grâce à ses greffons MAH, présente des propriétés chimiques très intéressantes au détriment de ses propriétés mécaniques. Afin de contourner ce problème, une nouvelle méthode de réticulation du PP-g-MAH par l'emploi de polyéther amine (double et triple) à été développée. Plusieurs configurations de réticulation ont été réalisées par extrusion réactive. L'évolution de la réticulation suivant le type d'élaboration et son impact sur la microstructure et les propriétés mécaniques des matrices ont été déterminés. Le principal changement obtenu est le passage d'un comportement mécanique fragile à un comportement ductile. Ce changement de propriété a été analysé de manière post mortem et in situ à un essai de traction uniaxial, ce qui a permis de mettre en évidence l'impact de la réticulation sur les micro-mécanismes de déformation des matrices.

Afin d'apporter au matériau les propriétés de conductivité thermoélectrique souhaitées et un renforcement mécanique, la solution employée a été l'ajout d'une nano-charge de carbone lors de l'extrusion. La charge sélectionnée est une nano-charge de graphite. Afin d'améliorer la dispersion du carbone au sein du polymère, d'augmenter la compatibilité charge/matrice et d'assurer une percolation mécanique et électrique à faible concentration, une nouvelle méthode d'exfoliation/fonctionnalisation du graphite par décharges plasma pulsées en surface d'un liquide a été mise au point. Cette nouvelle méthode de fonctionnalisation a permis la diminution de l'épaisseur des nanocharges de carbone, ainsi que la légère oxydation de leurs surfaces, sans impliquer la création du défaut de structure. Le procédé d'extrusion a été modifié pour permettre l'ajout de ces nanocharges à la matrice réticulée. Deux gammes de nanocomposites ont été réalisées à l'aide de la nanocharge initiale et de celle traitée par plasma. Bien que de hautes teneurs en carbone aient pu être atteintes, il n'a pas été possible d'atteindre la percolation électrique, une meilleure exfoliation des nanocharges doit être obtenue par l'optimisation en cours des paramètres du traitement plasma. Malgré cela, une meilleure dispersion de la charge modifiée a été observée suite à ce traitement, ainsi qu'une meilleure compatibilité charge/polymère.

Mots-Clés :

Composite métal/polymère, polymère semi-cristallin, polypropylène isotactique, polypropylène greffé anhydride maléique, réticulation, polyéther diamine, polyéther triamine, extrusion réactive, nanocomposite, graphite/graphène, fonctionnalisation, plasma, dispersion de nanocharge, microstructure, traction uniaxiale, déformation plastique, déformation volumique, micro-mécanisme de déformation, GNP (graphite nanoplatelets).

Abstract :

In the last decade, the environmental awareness of the need to reduce human impact on the natural environment gradually affects the research and industrial sector. Reducing the fuel consumption and the human gas emissions became a priority, the humanity needs to switch to more eco-efficient patterns of production and consumption. In the transport field, numerous new lines of research are possible, like lighter structure. Composite materials, like multi-layered steel/polymer, appeared to be the perfect candidates to reach that objective. The polymer part of such material needs to present good shock absorption and thermo-electrical properties, and good compatibility with a metallic surface. The objective of this thesis is the elaboration and characterization of a polymer material with such properties that can be produced at industrial scale.

To obtain good compatibility with the metal surfaces, the isotactic polypropylene-grafted-Maleic anhydride (iPP-g-MAH) was selected as the initial material. This matrix presents good chemical property, its major drawback is its brittleness, consequence of the MAH grafting reaction. A crosslinking reaction based on the reaction between MAH and amine groups of different multiple amine end molecules was used to modify the mechanical properties of the matrix. The PP-g-MAH were crosslinked by twin-screw reactive extrusion with different configurations. The reaction affects the microstructure and the mechanical behavior of the materials, with a switch from brittle to ductile. The switch is explained by the variation of micro-mechanism of deformation implied by the crosslinked network.

The solution used to modify the thermo-electrical properties of the material is the dispersion of different carbon nano-fillers such as graphite and graphene nanoparticles. To raise the dispersion quality of the fillers, and the compatibility between the carbon filler and the polymer matrix, a new method of functionalization of the graphite, by plasma discharge on liquid surface was developed. This new method implied a diminution of the filler thickness and an oxidation of the graphene surface, without any significative degradation of the fillers quality. The twin-screw reactive extrusion process was modified to help the filler dispersion. Two types of nanocomposites were produced, one with an unmodified graphite filler and another one with a graphite modified by plasma treatment. Even with high filler concentration no electrical percolation was obtained, a high fillers exfoliation process need to be obtained. The functionalization of the graphite implied a carbon dispersion improvement, thus a better compatibility between the filler and the matrix.

Key Words:

Metal/polymer composite, semi-crystalline polymer, isotactic polypropylene, polypropylene graft anhydride maleic, crosslinked polymer, polyether diamine, polyether triamine, reactive extrusion, nanocomposite, graphite/graphene, plasma functionalization, nano-fillers dispersion, microstructure, uniaxial traction, plastic deformation, volume deformation, micro-mechanism of deformation, GNP (graphite nanoplatelets).