

ETUDE DILATOMETRIQUE ET SPECTROSCOPIQUE DU NANOCOMPOSITE PE + 5%NTCM

T. DORBANI², A. ZAHAF¹, M. SAHLI², S. REVO³, A. BOUBERTAKH¹, S. HAMAMDA¹

¹Laboratoire TTSM Université des Frères Mentouri, Constantine 1, Algérie.

²Laboratoire de Physique Energétique, Université des Frères Mentouri, Constantine 1.

³Laboratory of Metal and Ceramics Physics, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine

Reçu le 03/07/2015 – Accepté le 15/06/2016

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude thermodynamique et structurale du nanocomposite le polyéthylène haute densité contenant 5% de nanotube de carbone multiparois (NCTM).

Les résultats dilatométriques montrent que les NCTM sont responsables de la diminution de l'anisotropie. Le pouvoir calorifique du nanocomposite PE + 5% NCTM est moins important que celui du polyéthylène pur. Le spectre infrarouge montre que l'introduction de 5% NCTM dans PE augmente la cristallinité. La spectroscopie Raman du nanomatériau étudié révèle une diminution de la concentration de défauts.

Cette étude fait ressortir le rôle positif des nanotubes de carbone multiparois dans le polyéthylène haute densité.

Mots clés : Polyéthylène, Dilatométrie, Raman, Infrarouge, Nanocomposite

Abstract

The objective of this work is the thermodynamic and structural study of high-density polyethylene nanocomposite containing 5% multiwall carbon nanotube (NCTM).

Dilatometry results show that NCTM are responsible for the decrease of the anisotropy. The calorific value of PE nanocomposite 5% NCTM is less than that of pure polyethylene. The infrared spectrum shows that the introduction of 5% NCTM in PE increases the crystallinity. Raman spectroscopy of the nanomaterial studied showed a decrease of the concentration of defects.

This study highlights the positive role of multiwall carbon nanotubes in high density polyethylene.

Keywords : polyethylene, Dilatometry, Raman, infrared, nanocomposite

ملخص

يهدف هذا العمل الى دراسة ترمو ديناميكية و بنيوية لنانو مركب بوليتيلان ذو كثافة عالية يحتوي على 5 % من نانو انبوب الكربون المتعدد الالوجه (NCTM).

نتائج التعدد الطولي توضح ان NCTM مسؤولة عن انخفاض خاصية عدم توحيد الخواص القدرة الحرارية لنانو مركب PE+5%NCTM اقل اهمية من القدرة الحرارية لبوليتيلان الصافي . المخطط التحليلي (طيف) للأشعة تحت الحمراء يبين ان اضافة NCTM 5 % في PE تزيد من خاصية التبلور.

نتائج المطيافية "RAMAN" للمادة النانومترية المدروسة تبين انخفاض تركيز العيوب هذه الدراسة تبين الدور الايجابي للنانابيب النانو مترية للكربون المتعدد الالوجه في البوليتيلان ذو الكثافة العالية نانو مركب = مركب نانوميترى

الكلمات المفتاحية: البوليتيلان ؛ التعدد الطولي؛ RAMAN ؛ للأشعة تحت الحمراء؛ ذو كثافة عالية

Introduction :

Les composites à base de polymère sont une classe de matériaux particulièrement intéressante dans la vie de tous les jours. Leurs utilisations offrent des avantages liés à un prix de revient bas et aux objectifs qui leur confèrent de nouvelles caractéristiques. Dans certaines applications comme l'aéronautique par exemple les polymères ont pu offrir une alternative au verre et à l'aluminium. Cependant, les polymères sont moins rigides que les métaux et surtout non conducteurs ; ce qui limite leurs applications dans certains domaines techniques. La découverte des fullerènes puis l'obtention des nanotubes de carbone ont révolutionné la technologie, contribué à l'amélioration et à la substitution de matériaux lourds et coûteux par des nanocomposites à base de polymères contenant des nanotubes de carbone. Les nanocomposites ainsi obtenus sont légers et résistants à la corrosion. Leur élasticité et maniabilité les rendent très compétitifs dans les divers domaines de la technologie [1-3]. Les applications potentielles de ces nanomatériaux sont devenues indispensables dans le domaine socio-économique, le stockage de l'énergie, le transport et surtout la protection de l'environnement. Le spectre des applications potentielles des nanocomposites polymère / CNT est très large. L'intérêt intense des nanomatériaux provient du fait que les nanotubes de carbone possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, une bonne conductivité électrique et thermique. Les nanotubes de carbone introduits dans différentes matrices conduisent à l'amélioration des propriétés physico-chimiques. Le renforcement de polymères avec des nanotubes modifie considérablement les propriétés thermomécaniques et thermodynamiques. L'incorporation de nanotubes accélère la cristallisation des polymères. Les nanotubes de carbone ont également été utilisés pour améliorer la stabilité thermique des composites [4-7].

Pour la réalisation de ce travail, nous avons pris le polyéthylène comme matrice dans laquelle 5% de nanotubes de carbone multiparois (NTCM) a été introduite. Le choix du polyéthylène est lié à son abondance dans notre pays et à ces multiples propriétés intéressantes dont sa thermoplasticité, son faible coût et sa bonne aptitude à la transformation.

Matériaux et techniques utilisés

1-Matériaux utilisés

Nous avons utilisé le polyéthylène haute densité PEHD dans lequel nous avons introduit une concentration de 5% de nanotubes de carbone multiparois.

Les nanotubes sont élaborés par la méthode CVD dans un réacteur rotatif [8 -13], avec comme source de carbone, le propylène et en présence du catalyseur Al_2O_3 - MoO_3 - Fe_2O_3 .

2-Techniques utilisées

a. Le dilatomètre utilisé est du type Netzsch402C.

- Pour les mesures dilatométriques, deux échantillons ont été prélevés d'un nanocomposite PE + 5%NTCM, l'un suivant la direction longitudinale (L) et l'autre selon la direction radiale (R)

- La vitesse de chauffage utilisée est de $10^{\circ}C/mn$. Les coefficients de dilatation thermique ont été mesurés dans l'intervalle de température 25 – $110^{\circ}C$.

- Les mesures de la DSC et de la TG ont été faites à l'aide du calorimètre Netzsch, Jupiter STA 449 F3. La même vitesse de chauffage lors des essais dilatométriques a été réutilisée.

- Les appareils utilisés pour l'obtention des spectres: Infrarouge - Jasco FT/IR-6300, Raman – BrukerSenterra.

Résultats et Discussion

Les mesures dilatométriques représentent les figures ci-dessous.

La figure 1 représente le coefficient de dilatation thermique en fonction de la température mesurée selon la direction longitudinale du nanocomposite PE+5%NTCM et du polyéthylène pur.

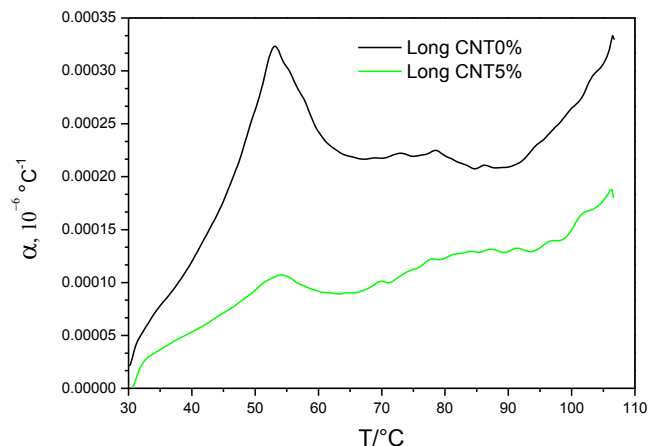


Figure 1: Coefficient de dilatation thermique mesuré selon la direction longitudinale du polyéthylène pur et de son nanocomposite contenant 5% de nanotubes de carbone multiparois.

Nous remarquons que les courbes dilatométriques des échantillons pur (P) et de son nanocomposite (N) mesurés selon la direction longitudinale ont la même forme et sont pratiquement superposables. Chaque courbe contient un pic situé aux alentours de $55^{\circ}C$.

Suivant la direction radiale, le comportement dilatométrique des deux matériaux change (figure 2).

ETUDE DILATOMETRIQUE ET SPECTROSCOPIQUE DU NANOCOMPOSITE PE + 5%NTCM

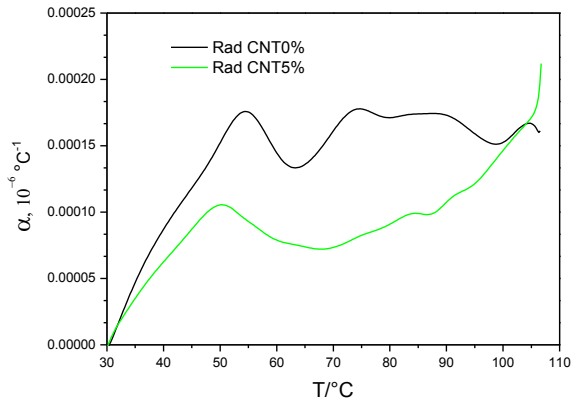


Figure 2: Coefficient de dilatation thermique mesuré suivant la direction radiale de PE et de PE + 5%NTCM.

Le coefficient de dilatation thermique mesuré selon la direction radiale du polyéthylène pur comporte trois anomalies intenses apparaissant à 55°C, puis vers 63°C et la troisième à 100°C. La courbe représentant le coefficient de dilatation thermique $\alpha(T)$ du nanocomposite PE + 5%NTCM ne contient que deux pics. Le premier pic apparaissant en avance de 5°C devant celui de PE est large. Par contre, la deuxième anomalie du nanomatériau est très étendue. Elle s'étale sur 40°C. A partir de 90°C, $\alpha(T)$ augmente fortement pour dépasser 200°C⁻¹ à 105°C alors que le coefficient de dilatation thermique de PE atteint un maximum de l'ordre de 165°C⁻¹ aux hautes températures.

Les variations dimensionnelles diffèrent d'une direction à une autre. L'anisotropie est présente, dL/L suivant la direction radiale du matériau pur et du nanocomposite PE + 5%NTCM ont la même allure (figure 3).

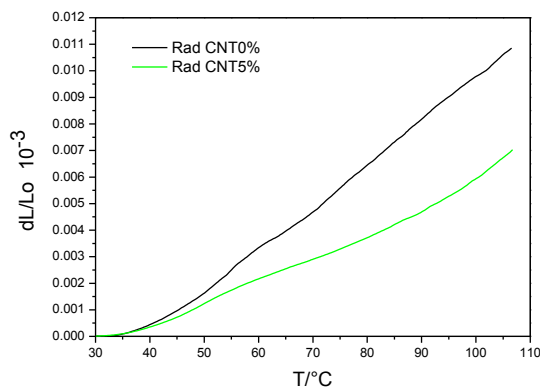


Figure 3: Variation de l'élongation suivant la direction radiale dL/L de la matrice et de PE + 5%NTCM.

dL/L du nanomatériau est inférieur à celui du polyéthylène pur sur l'ensemble du domaine de température étudié. Cette différence augmente avec l'augmentation de la température.

L'introduction de nanotubes de carbone multiparois dans la matrice mère a fait diminuer la variation relative. A 105°C, le ratio $dL/L_N / dL/L_P$ est de l'ordre de 58%. Nous constatons que de 30 à 45°C, les deux courbes sont confondues. Puis, dL/L_P devient supérieur à dL/L_N sur le reste de l'intervalle de température.

Lorsqu'on passe à la direction longitudinale (figure 4), on remarque que l'anisotropie est devenue intense.

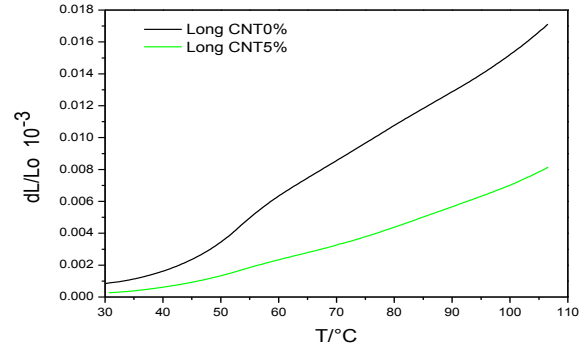


Figure 4: Variation de l'élongation suivant la direction longitudinale dL/L de la matrice et de PE + 5%NTCM

dL/L_N est inférieur à dL/L_P sur l'ensemble du domaine de température. L'écart entre les variations dimensionnelles relatives a fortement augmenté. A 105°C, le ratio $dL/L_N / dL/L_P$ est de 100%.

Les mesures de la calorimétrie différentielle à balayage (figure 5) montrent que les courbes de PE et de son nanocomposite ont la même forme.

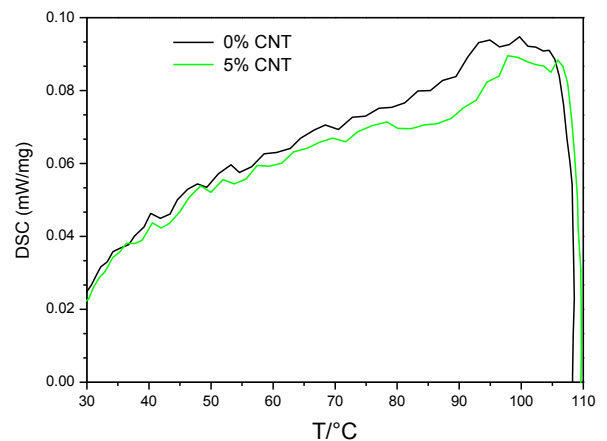


Figure 5: Calorimétrie différentielle à balayage du polyéthylène pur et du nanocomposite PE + 5%NTCM.

De la température ambiante à 105°C, la DSC du nanocomposite PE + 5%NTCM est inférieure à celle de PE. L'écart entre les intensités des deux courbes devient important avec l'augmentation de la température. A partir de 105°C, les deux courbes chutent brusquement.

Sur la figure suivante (figure 6) sont représentés les deux spectres infrarouges du polyéthylène pur et du nanocomposite contenant 5%NTCM.

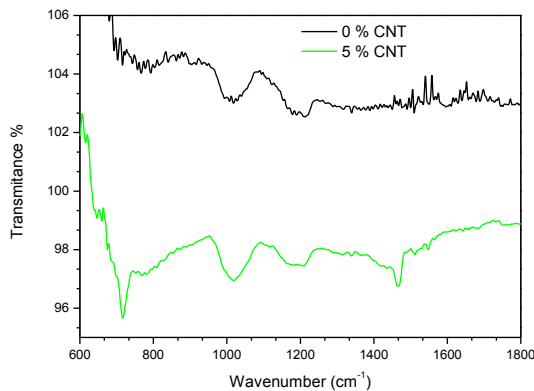


Figure 6 : Spectre infrarouge du polyéthylène pur et de son nanomatériau PE + 5%NTCM.

Les deux spectres sont différents. Ils contiennent plusieurs anomalies apparaissant à différentes fréquences. Nous remarquons que les bandes du spectre infrarouge du polyéthylène pur changent de formes et tendent à devenir des pics lorsqu'on introduit 5%NTCM. Cette situation est révélatrice d'une augmentation de la cristallinité. Donc, l'introduction de NTCM est responsable de l'amélioration du caractère cristallin du nanocomposite PE + 5%NTCM.

Les spectres Raman sont illustrés ci-dessous (figure 7). Ils ne sont pas les mêmes.

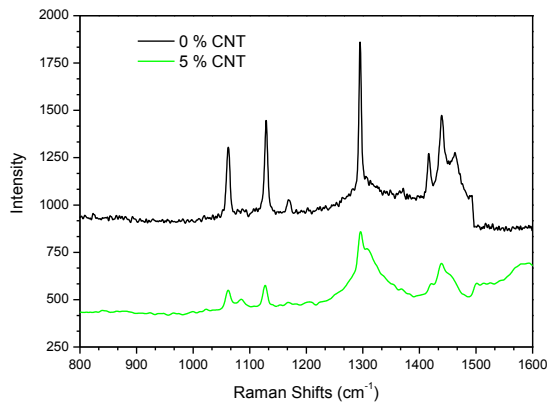


Figure 7: Spectre Raman du polyéthylène pur et de PE +5%NTCM.

Ils contiennent le même nombre de pics et ils apparaissent pratiquement aux mêmes fréquences. Ceux de PE sont très intenses devant les anomalies de PE +5%NTCM. Nous remarquons que la bande D diminue fortement. Cette bande apparaissant vers 1300 cm^{-1} est caractéristique du carbone désordonné et a la présence de défauts structurels. L'augmentation de son intensité traduit

une intensification du désordre des atomes de carbone et donc, une déstructuration des nanotubes.

Ce n'est pas le cas, quand il s'agit de la bande G due au carbone graphitisé et qui apparaît autour de 1600 cm^{-1} . Son intensité, pour le PE +5%NTCM, est quantifiable. Le ratio I_D/I_G égal à 0,842 est inférieur à ceux d'autres nanocomposites PE +X%NTCM contenant différentes concentrations de nanotubes de carbone multiparois [9]. Donc, la quantité 5%NTCM révèle que le nanomatériau PE +5%NTCM contient le moins de défauts par rapport aux autres nanocomposites à base de polyéthylène.

La figure 7 suivante représente la thermogravimétrie du polyéthylène pur et du nanomatériau PE +5%NTCM. Les allures des deux courbes ne sont pas superposables.

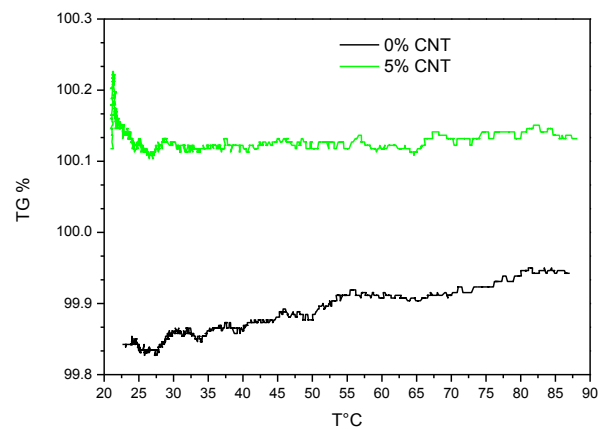


Figure 7: La thermogravimétrie du polyéthylène pur et du nanomatériau PE+5%NTCM.

Celle de PE a tendance à augmenter avec la température. Par contre, la TG de PE+5%NTCM semble être constante. Elle ne change pas avec l'augmentation de la température. Probablement, les nanotubes de carbone multiparois ont renforcé la structure.

CONCLUSION

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux d'autres auteurs [10-12] et confirment le rôle positif des nanotubes de carbone multiparois introduits dans le polyéthylène.

Ils sont responsables de la diminution de l'anisotropie et de la dilatation thermique du nanocomposite. Cela implique le renforcement des liaisons interatomique.

L'étude spectroscopique montre qu'il y a une amélioration des caractéristiques mécaniques. L'infrarouge révèle que la cristallinité a augmenté avec l'introduction des nanotubes de carbone multiparois.

La courbe thermogravimétrique du nanomatériau varie linéairement par rapport à celle du polyéthylène pur.

Le nanocomposite à un comportement calorimétrique faible devant celui de PE.

Le domaine de leur utilisation prend de l'ampleur et ne cesse de se développer.

RÉFÉRENCES

- [1] Han Z, Alberto Fina A Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites. *Prog in PolymSci* 36:914, (2011)
- [2] Neitzert HC, Sorrentino A, Vertuccio L Epoxy/MWCNT composite based temperature sensor with linear characteristics. In: Malcovati P et al (eds) *Sensors and Microsystems: AISEM 2009 Proceedings*. Springer, Berlin, Lecture Notes in Electrical Engineering, Vol 54:241, (2010)
- [3] Hu N, Karube Y, Arai M, Watanabe T, Yan C, Li Y, Liu Y, Fukunaga H Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor. *Carbon* 48:680, (2010)
- [4] Zhidong Han, Alberto Fina Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Progress in Polymer Science* Volume 36:914, (2011)
- [5] Revo S, Alekseev A, Ivanenko E, Labii T, Boubertakh A, Hamamda S, Structure, tribotechnical, and thermophysical characteristics of the fluoroplastic carbon nanotubes material. *Nanoscale Res Lett* 9:213, (2014)
- [6] Wang B, Sun GP, Liu JJ, He XF, Li J Crystallization behavior of carbon nanotubes-filled polyamide 1010. *J Appl Polym Sci* 100:3794, (2006)
- [7] Song L, Qiu Z Crystallization behavior and thermal property of biodegradable poly(butylene succinate)/functional multi walled carbon nanotubes nanocomposite. *Polym Degrad Stab* 94:632, (2009)
- [8] Oleh Boshko, Mykola Dashevskiy, Olga Mykhaliuk, Kateryna Ivanenko, Smail Hamamda and Sergiy Revo, Structure and Strength of Iron-Copper-Carbon Nanotube Nanocomposites. *Nanoscale Res Lett* 11:78, (2016)
- [9] Fedir Lozovyi, Kateryna Ivanenko, Sergii Nediiko, Sergiy Revo and Smail Hamamda, Thermal analysis of polyethylene + X% carbon nanotubes. *Nanoscale Res Lett* 11:97, (2016)
- [10] Mohamed A, Derrick D, Merlin T, Jennifer F, Elijah N, Gary P, Magnetically processed carbon nanotube/epoxy nanocomposites: morphology, thermal, and mechanical properties. *Polymer* 51:1614, (2010)
- [11] Pöllänen M, Pirinen S, Suvanto M, Pakkanen TT Influence of carbon nanotube-polymeric compatibilizer masterbatches on morphological, thermal, mechanical, and tribological properties of polyethylene. *Composites Science and Technology* 71:1353, (2011)
- [12] Saadallah S, Dorbani T, Hamamda S, Boubertakh A, Revo S: Coefficient de dilatation thermique du nanocomposite Al + 0,1 % NTC. *Récents Progrès en Génie des Procédés*. Paris, France: Ed. SFGP, 107:3.15-1. ISSN: 1775-335X; ISBN: 978-2-910239-81-7, (2015)