NOTE TO USERS

This reproduction is the best copy available.

UMI

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

PERFORMANCE DES MÉLANGES POLYPROPYLÈNE/TALC/POLYÉTHYLÈNE-OCTÈNE

PATRICE GODFROY

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCE APPLIQUÉES

(GÉNIE CHIMIQUE)

FÉVRIER 1999

©Patrice Godfroy, 1999.

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Acquisitions and Bibliographic Services
Acquisitions et services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-42908-3

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

PERFORMANCE DES MÉLANGES POLYPROPYLÈNE/TALC/POLYÉTHYLÈNE-OCTÈNE

présenté par: PATRICE GODFROY

en vue de l'obtention du diplôme: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. LEGROS Robert, Ph. D., président

M. LAFLEUR Pierre G., Ph. D., membre et directeur de recherche

M. HUNEAULT Michel A., Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. FISA Bohuslav , Ph. D., membre

À Machu Picchu et son lieu de repos, Jadgana.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier en premier lieu mes directeurs de recherche et amis, le professeur Pierre G. Lafleur et le docteur Michel A. Huneault. Je les remercie tous les deux pour la confiance qu'ils ont fait preuve à mon égard. Plus particulièrement à Pierre pour son support moral, sa compréhension et la patience qu'il a fait preuve lors de la rédaction du présent mémoire. À Michel pour sa supervision et sa contribution scientifique.

Je tiens à remercier spécialement Robert Lemieux, technicien à l'IMI, pour son support technique et son sens de l'humour lors des séances d'extrusion. Aux docteurs Claudine Roux et Michel Champagne pour leurs précieux conseils sur le glycédyle de méthacrylate. À Suzie Poulin pour ses conseils et l'analyse du ESCA. À Jacques Beausoleil pour l'injection des mélanges.

Je tiens à remercier mes amis de L'École Polytechnique: Frédéric, Guillaume, Sylvain, Sébastien, Claude, Jean-François, Antoine, Stéphane, ainsi qu'à tous les autres que j'oublie.

Je tiens à remercier spécialement mon frère Larin pour le support qu'il a fait preuve à mon égard. À Eric Bélanger alias " Bello " pour son support moral et à toutes ces soirées de " woodworking " qui ont su me changer les idées.

Et finalement, je tiens à remercier ma copine Sophie, qui a su me redonner le courage nécessaire pour finaliser ce projet.

RÉSUMÉ

L'addition de renfort dans les polymères permet de modifier certaines propriétés physiques et chimiques comme par exemple la rigidité et la combustibilité. L'ajout d'un renfort accroît la rigidité, mais affaiblit la résistance en impact. Des études démontrent que l'utilisation de fines particules de talc permet de minimiser cette réduction. La dispersion de fines particules est problématique et obtient une attention particulière dans le présent mémoire. L'optimisation de la dispersion permet de contrôler les propriétés désirées pour certaines applications. L'ajout d'un modifiant d'impact permet d'augmenter la résistance à l'impact. Le mélange obtenu est plus rigide et tenace que la matrice vierge. Dans ce travail les mélanges étudiés sont constitués d'une matrice de polypropylène, à laquelle est ajouté du talc, un modifiant d'impact et un agent de couplage.

Les objectifs visés sont: l'étude de l'effet des conditions opératoires de mise en forme sur les propriétés du mélange; l'étude de l'effet de la formulation du mélange; vérifier si il y a interaction physique ou chimique de l'agent de couplage.

Premièrement, en ce qui a trait à l'effet des conditions de mise en forme l'étude démontre que le débit, la vitesse de rotation et la température n'ont pas d'influences marquées sur les propriétés mécaniques en traction et les propriétés d'impacts du mélange.

Deuxièmement, pour l'étude de l'effet de la formulation du mélange, la teneur de trois constituants est variée: le renfort, le modifiant d'impact et l'agent de couplage. Le renfort utilisé est le talc, le modifiant d'impact est un copolymère d'éthylène et d'octène (EO). Les agents de couplage étudiés sont un polypropylène greffé avec de l'anhydride maléïque et un polypropylène modifié chimiquement à l'Institut des Matériaux Industriels par greffage avec du méthacrylate de glycédyle.

L'ajout de 30 % en masse de talc double le module de rigidité. Une augmentation significative de la résistance à l'impact est obtenue avec l'ajout de 20 % d'EO. L'ajout d'agent de couplage augmente la contrainte au seuil d'écoulement. La teneur optimale est de 1 à 2 % d'agent de couplage. Une teneur élevée a pour effet de diluer la matrice par l'agent de couplage ayant une faible masse moléculaire et réduit le module de rigidité.

Le polypropylène greffé avec du méthacrylate glycédyle (PP-GMA) offre un accroissement supérieur des propriétés mécaniques que le polypropylène greffé avec de l'anhydride maléïque (PP-MAH). L'analyse du ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) montre qu'il n'y a pas de groupe chimique caractéristique du GMA se retrouvant à la surface du talc. L'amélioration des propriétés mécaniques serait donc attribuable à une attraction polaire entre l'agent de couplage et le talc.

ABSTRACT

The addition of filler in polymer modifies physical and mechanical properties like stiffness and combustibility. The filler increases the stiffness but decreases impact resistance. Studies show that introducing fine talc particles reduces those losses. The dispersion of fine particles is a problem and a special attention is paid in this work. The controlled properties are obtained with by optimising dispersion. The addition of an impact modifier increases impact resistance. The blend obtained is stiffer and tougher than virgin material. In this work, the studied blend is a matrix of polypropylene in which we add talc (an impact modifier) and a coupling agent.

The main objectives are: study of the effect of operating conditions on blend properties; study of the effect of composition of blend and verification if the interaction between the filler and coupling agent is physical or chemical.

First, the study of operating conditions demonstrates that flow rate, rotation speed and temperature don't have any relevant influence on the mechanical properties in traction and impact properties of the blend.

Second, in the study of the effect of the composition of the blend, the concentration of the components (filler,impact modifier and coupling agent) is varied. The filler used is talc, the impact modifier is a copolymer of ethylene/octene. Two coupling agent are

studied, a polypropylene grafted with maleic anhydride and a polypropylene chemically modified at the Industrial Material Institute with glycedyl of methacrylate.

The addition of 30 % by weight of talc doubles the tensile modulus. A significant increase of impact resistance is obtained with the addition of 20 % of EO. Adding a coupling agent increases the yield stress. The optimal composition of coupling agent is 1-2 %. At higher compositions, the coupling agent who has a low molecular weight dilutes the matrix and reduces tensile modulus.

The polypropylene grafted with the glycedyl of methacrylate (PP-GMA) gives a superior increase in mechanical properties than the polypropylene grafted with maleic anhydride (PP-MAH). The analysis of the ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) shows that there is no chemical group characteristic of the GMA present at the surface of the talc. The improvement in mechanical properties is attributed to a polar attraction between the coupling agent and the talc.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....IV

REMERCIEMENTS.....V

RÉSUMÉ.....VII

ABSTRACT.....IX

LISTE DES TABLEAUX.....XIII

LISTE DES FIGURES.....XIV

AVANT-PROPOS.....XVII

INTRODUCTION.....1

CHAPITRE 1 DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX.....10

1.1 Matériaux.....10

1.1.1 Polypropylène.....10
1.1.2 Talc.....10
1.1.3 Éthylène-octène.....10
1.1.3 Éthylène-octène.....11

1.2 Conditions expérimentales.....11

CHAPITRE 2 PROPRIÉTÉS DES MÉLANGES POLYPROPYLÈNE/TALC/ ETHYLÈNE-OCTÈNE.....15

2.1 Abstract.....16

2.2 Introduction and background.....17

2.3 Experimental.....21

2.4 Results and discussion.....24

2.5 Conclusion.....28

2.6 References.....29

CHAPITRE 3 PROPRIÉTÉS D'IMPACT ET THERMIQUES DES MÉLANGES..... 44

3.1 Test de dispersion.....44

3.2 Propriétés d'impact.....45

3.3 Analyse thermique différentielle.....51

CHAPITRE 4 ÉVALUATION DU PP-GMA COMME AGENT DE COUPLAGE DANS LES MÉLANGES P/TALC.....56

4.1 Abstract.....57

4.2 Introduction and background.....57

4.3 Experimental.....59

4.3.1 Materials.....59

4.3.2 Sample preparation.....60

4.3.3 Nature of GMA-Talc bonding.....60

4.4 Results and discussion.....61

4.5 Conclusions.....65

4.6 References.....65

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....77

RÉFÉRENCES.....79

Liste des tableaux

Table 2.1 PP homopolymer and Maleic Anhydride grafted PP used in the study 30

Table 2.2 Properties of 30/15/45 wt% talc/EO/PP blends compounded using different operating conditions..... 30

Tableau 3.1 Analyse thermique des mélanges après recuit..... 53

Liste des figures

Figure 1.1 Configuration 1 de vis....14

Figure 1.2 Configuration 2 de vis....14

Figure 2.1 Twin screw configuration used for the material compounding....31

Figure 2.2 Typical tensile stress-strain curves for PP (1), 30/70 talc/PP (2), 15/85 EO/PP (3), 30/15/55talc/EO/PP(4) and 30/15/2/53 talc/EO/PP-MAH/PP(5)....32

Figure 2.3 Complex viscosity of i) 30/15/55 talc/EO/PP system compounded in various conditions, ii) 21.4 wt% EO/PP blend and iii) PP....32

Figure 2.4 a Scanning electron micrographs of the talc particles....34

Figure 2.4 b Fracture surfaces in a 21.4 wt% EO/PP....35

Figure 2.4 c Fracture surfaces in a 30/15/55 talc/EO/PP systems....36

Figure 2.5 Effect of EO concentration on the Izod impact resistance and on the tensile modulus in unfilled EO/PP blends. The blend modulus is reported relative to that of PP....37

Figure 2.6 Effect of EO concentration on the tensile strength and elongation at break in EO/PP Blend....38

Figure 2.7 Effect of the EO concentration on the Izod impact resistance and on the tensile modulus in 30 wt% talc filled EO/PP blends. The blend modulus is reported relative to that of PP. The EO concentration is based on the polymer phase only (PP+EO)....39

Figure 2.8 Effect of the EO concentration on the tensile strength and elongation at break in 30% talc filled EO/PP blends. The EO concentration is based on the polymer phase only (PP+EO)....40

Figure 2.9 Effect of PP-MAH type on the tensile properties and Izod impact resistance of the 30/15/2/53 talc/EO/PP-MAH/PP system. Properties are reported relative to that of the 30/15/55 talc/EO/PP blend 41

Figure 2.10 Effect of the PP-MAH 3150 concentration on the Izod impact resistance and on the tensile modulus in 30 wt% talc/ 15 wt% EO/PP blends. The blend modulus is reported relative to that of PP 42

Figure 2.11 Effect of the EO copolymer concentration on the tensile strength and elongation at break in 30 wt% talc/ 15 wt% EO/PP blends 43

Figure 3.1 Effet du copolymère d'éthylène-octène sur les propriétés d'Izod 48

Figure 3.2 Effet du copolymère d'éthylène-octène sur les propriétés d'impact Izod sans entaille 49

Figure 3.3 Courbe de contrainte-déformation du test d'impact instrumenté 50

Figure 3.4 Courbe de cristallisation des mélanges 54

Figure 3.5 Effet de l'agent de couplage sur la température de cristallisation 55

Figure 4.1 Typical stress-strain curve 67

Figure 4.2 Effect of the coupling agent on the tensile strength and elongation at break (40 % wt. talc BT-2202) 68

Figure 4.3 Effect of the coupling agent on the tensile strength and elongation at break (40 % wt. talc JetFil 700C) 69

Figure 4.4 Effect of the coupling agent on the unnotched impact resistance and Tensile Modulus (40 % wt. talc BT-2202) 70

Figure 4.5 Effect of the coupling agent on the unnotched impact resistance and Tensile Modulus (40 % wt. talc JetFil 700C) 71

Figure 4.6 Molecular structure of pure talc mineral 72

Figure 4.7 Binding energy of Carbon 73

Figure 4.8 Binding energy of Oxygen 74

Figure 4.9 Binding energy of Magnesium 75

Figure 4.10 **Binding energy of Silicon**.....76

AVANT PROPOS

Ce mémoire s'insère à l'intérieur d'un projet stratégique portant sur la dispersion de charge dans les polymères.

Plusieurs études ont porté sur la dispersion de charge, mais peu ont traité de la dispersion d'une charge et d'un modifiant d'impact. Le but de ce projet est d'évaluer la qualité de la dispersion pour différentes conditions de mise en forme de mélange polypropylène, éthylène-octène et de talc.

Dans les dernières années la recherche à permis de synthétiser des polymères ayant une distribution de masse étroite et une masse spécifique. Le but du travail est d'évaluer ces nouveaux polymères comme modifiant d'impact et d'étudier l'effet de la formulation des différent constituants sur les propriétés mécaniques et d'impact.

L'équipe de recherche de l'IMI ont greffé du méthacrylate de glycédyle sur du polypropylène. Un des objectifs est donc de caractériser l'effet d'un polypropylène greffé avec du méthacrylate de glycédyle (PP-GMA) sur les propriétés mécaniques et d'impact et finalement de vérifier la nature de l'interaction entre le PP-GMA et le talc.

INTRODUCTION

Les mélanges de polyoléfine permettent d'obtenir un matériau ayant des propriétés (rigidité, température de fléchissement et résistance à l'impact) satisfaisantes à un coût moindre que les polymères techniques (ABS, PC, NYLON, etc.). Le PP renforcé de talc pénètre avec succès les marchés traditionnellement occupés par les polymères techniques dû à leurs propriétés et faible prix de revient (Velasco et al., 1997).

Le prix du PP en fait un polymère d'usage courant. Pour accroître ses propriétés mécaniques et d'impact on ajoute des renforts et des modifiants d'impact.

Dans le présent mémoire, le mélange produit est constitué de talc, d'éthylène-octène et d'un agent de couplage. L'étude portera sur la dispersion de la charge et du modifiant d'impact ainsi que sur la formulation.

Polypropylène

Le polypropylène est un polymère utilisé dans plusieurs procédés tel le moulage par injection, l'extrusion soufflage et le thermoformage. Lors de la mise en forme, le séchage des granules n'est pas requis, car le polypropylène n'absorbe pas l'humidité. Il est non-polaire et chimiquement inerte à la plupart des solvants organiques. Il offre de bonnes propriétés mécaniques à un coût de revient faible. Sa température de transition

vitreuse élevée (-20 à -5 °C), restreint cependant son utilisation à des températures supérieures à 5 °C.

La stéréochimie du PP peut être isotactique, syndiotactique ou atactique. Les PP isotactiques et syndiotactiques peuvent cristalliser alors que l'atactique ne peut pas dû à un manque de régularité. Le taux de cristallinité a un effet sur les propriétés du matériau. En effet, un taux élevé augmente la rigidité et la contrainte au seuil d'écoulement, mais réduit la ténacité et la résistance à l'impact.

L'industrie automobile utilise ce type de mélange pour la fabrication de pare-chocs et la finition intérieure des voitures. Les propriétés requises sont une résistance à l'impact, une rigidité élevée, une stabilité dimensionnelle ainsi qu'une résistance aux hydrocarbures.

Le talc

Le talc est un minerai faisant parti de la famille des silicates à structures lamellaires. Il est constitué de 19,2 % de magnésium, 29,6 % de silicium, 0,5 % d'hydrogène et de 50,7 % d'oxygène sur une base massique. L'arrangement atomique consiste en la répétition du motif constitué d'un feuillet de brucite (hydroxyde de magnésium, $MgO \bullet H_2O$) compris entre deux feuillets de silice (SiO_2). Les liaisons de Van der Waal

assurent la cohésion entre les différents motifs. La friabilité du talc est due à ce type de liaison. Le talc est inerte face à la plupart des réactifs, des acides et des solvants.

Aussi, il est non conducteur et perd ses molécules d'eau à 900 °C. La pureté du talc dépend du gisement où il est extrait. Ce dernier peut être extrait d'une mine à ciel ouvert ou souterraine. Les impuretés que l'on y retrouvent sont la calcite ($CaCO_3$) et la dolomite ($CaCO_3 \bullet MgCO_3$).

Contrairement au carbonate de calcium de structure cubique qui lui est employé comme agent de remplissage, le talc par sa structure lamellaire, est un renfort. Cette propriété de renfort est attribuable à son rapport longueur sur diamètre élevé.

L'incorporation de talc dans une matrice augmente légèrement la contrainte au seuil d'écoulement (Taranco et al., 1994; Pukanszky et al., 1995; Tjong et al., 1997), mais réduit la résistance à l'impact. Khunova et al. (1995) ont observé que la contrainte au seuil d'écoulement passe par un maximum pour une teneur massique de 20-25 % en talc. Tjong et al. (1997) observent une chute drastique de la contrainte au seuil pour une teneur supérieure à 30 % en masse. La diminution de la contrainte au seuil d'écoulement est attribuable à une diminution de la surface transversale de la matrice. L'interface entre la matrice et le renfort doit être fort pour permettre le transfert des contraintes (Velasco et al., 1997). Des diminutions de la résistance à l'impact et de la contrainte au seuil

d'écoulement sont observées pour des augmentations de la taille des particules et de la concentration d'agrégats (Svehlova et al., 1994).

Les mélanges renforcés au talc ont une température de fléchissement plus élevée que la matrice vierge. La température de cristallisation augmente avec une teneur en talc plus élevée (Velasco et al., 1996). Ces propriétés caractéristiques font en sorte que les mélanges de PP et talc sont utilisés pour les applications nécessitant une résistance à la chaleur tels les grille-pain, les ventilateurs, les fers à repasser et les systèmes de refroidissement.

Finalement, l'ajout d'une faible quantité de talc (0,2 à 0,5 %) permet d'empêcher le collage des films lors de l'extrusion gonflage.

L'élastomère

Pour augmenter la résistance à l'impact du PP on a recours à un modifiant d'impact. Il existe plusieurs types de modifiants d'impact. Les facteurs importants pour accroître la résistance à l'impact sont la température de transition vitreuse, les constituants du copolymère ainsi que la teneur massique en modifiant d'impact.

Stamhuis et al. (1988) ont étudié un mélange constitué d'un élastomère polaire, l'idée étant que le modifiant d'impact enrobe la charge et agit aussi comme agent interfacial.

Les résultats ne montrent pas une augmentation significative de la résistance à l'impact. Ceci est attribuable à une mauvaise dispersion de l'élastomère polaire dans la matrice de PP non-polaire ainsi qu'à la température de transition vitreuse élevée de l'élastomère.

Un modifiant d'impact couramment utilisé est un copolymère d'éthylène-propylène (EPR). Une augmentation de la concentration en copolymère d'EPR dans une matrice de PP fait passer le type de rupture de fragile à ductile. La déformation plastique augmente donc sans toutefois être excessive (Pukanszky et al., 1995). L'impact Izod est augmenté de façon significative pour une teneur massique de 30 % en EPR, alors qu'il est possible d'obtenir la même augmentation avec 20 % d'un EPR réticulé (Ishikawa et al., 1996).

Nomura et al. (1995) ont observé qu'une teneur élevée en propylène dans un copolymère d'éthylène-propylène menait à une meilleure compatibilité sur la base de la différence de la température de transition vitreuse de la phase amorphe du polypropylène. L'allongement à la rupture passe de 10 à 578 % pour une teneur massique de 30 % d'un copolymère d'éthylène-propylène (60 % en masse de propylène) et un a un allongement de 100 % pour un mélange à 50 % de copolymère (26 % en masse de propylène).

Pour des élastomères à base d'alpha-oléfine, la taille des gouttelettes des copolymères d'éthylène-butène ou éthylène-hexène dispersées dans une matrice de polypropylène décroît avec l'augmentation des oléfines alpha dans le copolymère (Yamaguchi et al., 1996). Ceci est attribuable à une tension interfaciale faible. En effet, une augmentation

de la longueur des chaînes latérales d'éthylène-propylène à éthylène-octène cause une différence significative de la tension interfaciale. Ces résultats indiquent que les mélanges produit à l'aide d'éthylène-octène devraient être plus compatibles et avoir des propriétés plus uniformes que ceux à base d'éthylène butène ou éthylène-propylène dans les compositions étudiées (Carriere et al., 1997). Ces observations sont consolidées par l'étude de Laughner et al. (1996) qui ont observé une augmentation significative de la résistance à l'impact Izod lorsque le copolymère passe de propylène, butène à éthylène-octène dans une matrice d'un homopolymère de polypropylène.

L'augmentation de la résistance à l'impact n'est pas liée à la cristallinité de la matrice de PP. En effet, il n'y a pas de différence dans la cristallisation de la matrice de polypropylène par l'ajout de différents élastomères et différentes teneurs massiques (Stamhuis et al., (1988); Long et al., (1996); Da Silva et al, (1997)).

Au cours des dernières années, le développement des catalyseurs de type métallocène a permis de synthétiser des polymères ayant une masse moléculaire spécifique et une distribution du poids moléculaire étroite. Yu (1995) a utilisé un copolymère d'éthylène-butène obtenu par catalyse métallocène comme modifiant d'impact dans une matrice de PP renforcé de talc. Il a obtenu un mélange ayant moins de retrait et un débit accru lors de l'injection qu'un copolymère d'éthylène-propylène, tout en conservant un bon équilibre entre la rigidité et la ténacité à basse température. De plus après optimisation,

il a obtenu un optimum pour une teneur massique de 23 % d'élastomère et de 15 % de talc.

L'agent de couplage

L'interaction à l'interface entre le polypropylène et la charge est faible, ce qui est attribuable à la nature inerte du polypropylène. Pour améliorer l'interface, l'agent de couplage doit avoir un groupe réactif ou polaire capable d'interagir avec la charge et il doit être soluble dans la matrice.

L'utilisation de polypropylène greffé avec des acides acryliques n'améliore pas les propriétés mécaniques et d'impact, même utilisé jusqu'à des teneurs massiques de 20 % (Adur et al. 1987).

Une amélioration est observée avec l'utilisation de polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique. En effet, selon Taranco et al., (1992); Khunova et al. (1993); Borden et al., (1994); Hojabr et al., (1995), une augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement est observée tandis que la résistance à l'impact demeure inchangée. La concentration optimale est de 1-2 % sur une base massique, une teneur plus élevée est nuisible, ceci étant attribuable à une dilution du mélange avec un polymère ayant de mauvaises propriétés mécaniques.

Taranco et al. (1992) ont observé que l'utilisation d'agent de couplage doit se faire pour des teneurs massiques en talc supérieures à 20 %. Pour des concentrations inférieures, ils observent une détérioration de la contrainte au seuil d'écoulement en flexion avec une augmentation de la teneur en polypropylène greffé avec de l'anhydride maléïque (PP-MAH). Une faible augmentation de la résistance à l'impact est observée avec l'utilisation de 2 % d'agent de couplage. Cependant une inversion de la résistance à l'impact est aussi observée entre une température de 23 °C et -30 °C pour des teneurs massiques en PP-MAH de 5 et 10 % (Taranco et al. (1992).

Objectifs

L'objectif premier du travail est d'évaluer la qualité de dispersion de talc dans une matrice polymère constitué de deux polymères, soit un homopolymère de polypropylène et un copolymère d'éthylène-octène pour différentes conditions opératoires.

Le second est l'étude de l'effet de la formulation en talc, ethylène-octène et agent de couplage sur les propriétés mécaniques et d'impact.

Le troisième objectif est de déterminer l'effet d'un polypropylène greffé avec du méthacrylate de glycédyle (PP-GMA) sur les propriétés mécaniques d'un mélange de polypropylène et de talc.

Le quatrième objectif est de vérifier si l'interaction entre le PP-GMA est attribuable à une interaction chimique ou physique.

Le chapitre 1, porte sur les détails expérimentaux pour la préparation des différents mélanges, ainsi que les détails pour les différents tests.

Le chapitre 2 du présent mémoire est l'article publié dans *Polymer engineering and Science*. L'article se divise en deux parties. Une première qui consiste à déterminer l'effet des conditions opératoires sur la dispersion et les propriétés mécaniques. La seconde partie traite des propriétés du mélange pour différentes teneurs en talc, éthylène-octène et agent de couplage.

Le chapitre 3 vient compléter l'étude des propriétés d'impact des mélanges étudiés dans le second chapitre. Le tout est complété par une analyse thermique différentielle. Cette analyse vient approfondir l'article, mais ne s'intègre pas dans l'article de Antec'99.

Le chapitre 4 est l'article accepté pour une conférence à Antec'99 se tenant à New-York. Ce chapitre traite de l'étude d'un polypropylène greffé avec du méthacrylate de glycédyle comme agent de couplage dans les mélanges PP-talc.

CHAPITRE 1

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX

La première partie de ce chapitre traite des matériaux utilisés dans le présent mémoire. La seconde partie porte sur la préparation des mélanges.

1.1 Matériaux

Cette partie traite des différents constituants utilisés pour la fabrication des mélanges soit le polypropylène, le talc, l'éthylène-octène.

1.1.1 Polypropylène

La matrice est un polypropylène (SM-6100) de la compagnie Montell, ce grade est destiné à l'injection. Il s'agit d'un homopolymère isotactique ayant un indice de fluidité de 12 g/10 min.

1.1.2 Talc

Dans les manipulations expérimentales deux types de talc sont utilisés. Le premier est le BT-2202 fournie par Suzorite Mineral, ayant un diamètre moyen de 2 μm. Le second est le Jet-Fill 700C de la compagnie Luzenac, le diamètre moyen est de 1,5 μm. Ce talc est compacté et a la forme de granule. L'avantage des granules est une densité

volumique supérieure, facilitant ainsi l'alimentation lors de l'extrusion. La densité en vrac du BT-2202 est de 160 comparée à 800 kg/m^3 pour le Jet-Fill 700C.

1.1.3 Éthylène-octène

Le modifiant d'impact est un copolymère d'éthylène-octène (Engage SM-8150) obtenu par catalyse métallocène.

1.2 Conditions expérimentales

Lors de l'étude des conditions opératoires sur la dispersion et les propriétés mécaniques, les paramètres variés étaient: la vitesse de rotation (100, 250 et 390 rpm), la température (180, 200 et 220 °C) ainsi que le débit massique (5, 10 et 15 kg/h). Une autre condition opératoire était la position de l'alimentation, à la trémie ou en milieu d'extrudeuse. Dans le but d'étudier son influence sur la dispersion. Il n'a pas été possible de réaliser l'alimentation à la trémie. La raison de l'échec est la faible densité volumique de la poudre de talc. Pour extruder le débit massique voulu il faut donc un débit volumique élevé. La poudre avait tendance à former un lit de poudre au dessus des vis. Les granules de polypropylène, étant plus dense que la poudre, passaient sans problème au travers de ce lit. Pour permettre l'extrusion à forts débits de charge, l'industrie a recours à un " goinfreur " qui alimente en milieu de vis à du polymère fondu. Il faut toutefois porter une attention particulière à la géométrie de la vis dans cette zone. En effet, le pas

de la vis doit être le plus élevé possible pour que le taux de remplissage de la vis soit faible afin de permettre un bon transport de la matière. Lors des expériences des difficultés ont été rencontrées avec l'élément distributif en forme d'ananas La restriction introduit par cet requiert une monté en pression. La distance requise pour générer cette pression ne doit pas entrer en conflit avec la zone d'alimentation.

La figure 1.1 présente la configuration de vis utilisée pour la fabrication des mélanges de l'article intitulé *" PERFORMANCE OF TALC/ETHYLENE-OCTENE COPOLYMER /POLYPROPYLENE BLENDS "* accepté pour publication dans la revue Polymer Engineering and Science.

La configuration est pour une extrudeuse bi-vis Leistritz de 34 mm. Lors de l'extrusion des mélanges, les granules de polymère sont introduit à la trémie. La vis est constituée d'une zone de convoyage et d'une zone de malaxage constitué de huit éléments de mélange ayant un angle de - 60 °. L'objectif visé avec l'introduction de cette section est de s'assurer que la poudre entre en contact avec un polymère complètement fondu, mais cette situation est propice à une mauvaise dispersion (Bories et al. 1998, Ess et al. 1987). Par la suite, la poudre et le polymère passent dans une autre zone de malaxage constitué de huit éléments de mélange ayant un angle de - 60 ° et finalement une zone de pompage.

La figure 1.2 présente la configuration de vis utilisée pour la fabrication des mélanges de l'article intitulé " EFFECT OF PP-GMA ON PROPERTIES OF TALC FILLED POLYPROPYLENE " accepté pour une conférence à Antec' 99. Les mélanges sont extrudés à une vitesse de rotation de 250 rpm et une température de 200 °C ainsi qu'un débit massique de 10 kg/h. La configuration de vis est similaire à celle de la première série, mis à par que l'extrusion est effectuée sur une bi-vis de Werner & Pfleiderer ZSK-30.

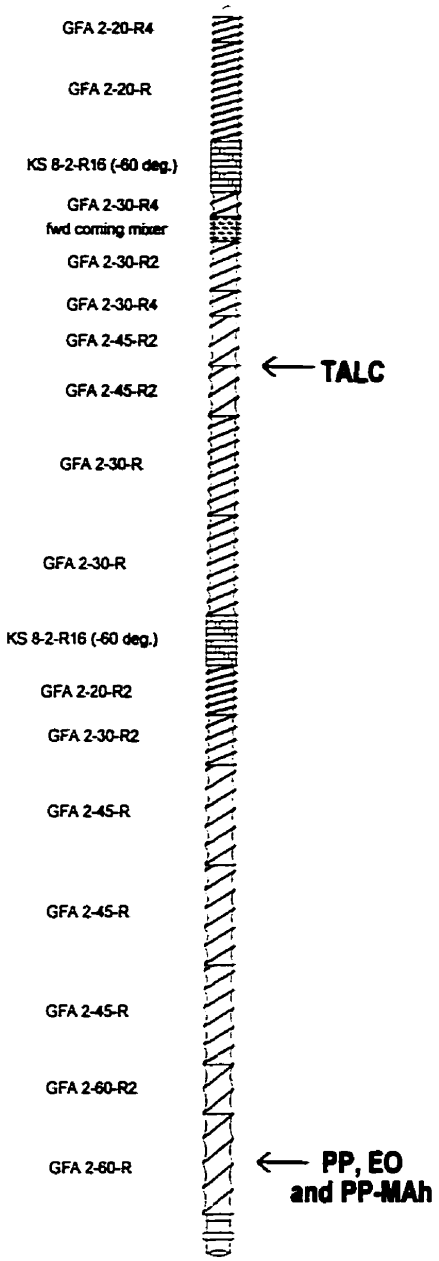

Figure 1.1: Configuration 1 de vis

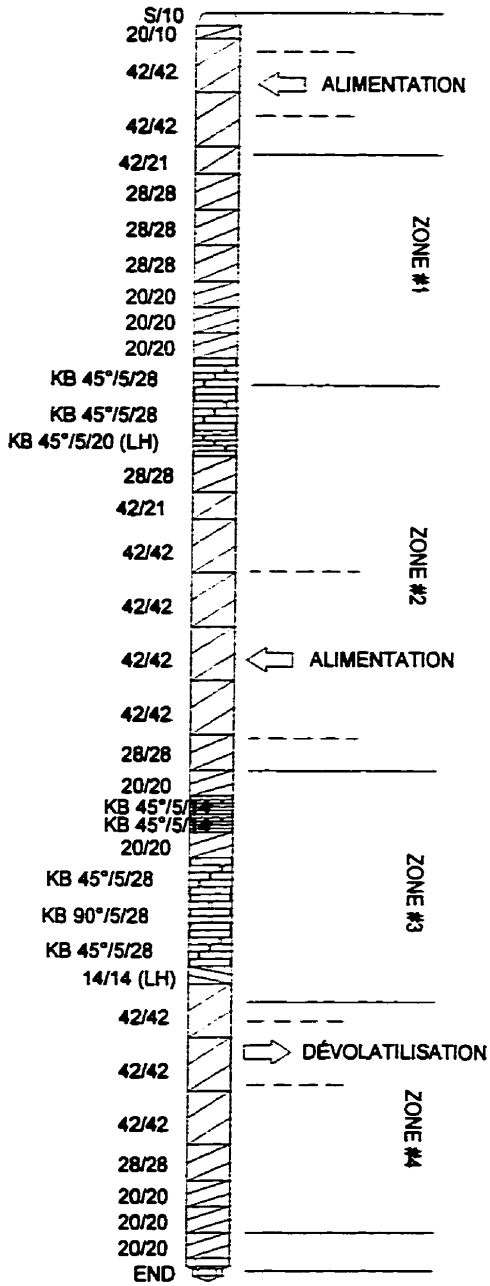

Figure 1.2: Configuration 2 de vis

CHAPITRE 2

PROPRIÉTÉS DES MÉLANGES POLYPROPYLÈNE/TALC/ETHYLÈNE-OCTÈNE

Ce chapitre contient l'article intitulé *" PERFORMANCE TALC/ETHYLENE-OCTENE COPOLYMER/POLYPROPYLENE BLENDS "* acceptée pour publication dans la revue Polymer engineering and Science.

L'article se divise en deux parties, la première porte sur l'étude des conditions opératoires (le débit, la vitesse de rotation et la température) sur la dispersion et les propriétés mécaniques. Le débit et la vitesse de rotation n'ont pas d'effets significatifs sur les propriétés mécaniques. Pour ce qui est de la température, une augmentation de cette dernière a pour effet de réduire la viscosité du mélange. Cette faible diminution est attribuable à une dégradation thermique du polypropylène. Une étude de la dispersion n'a pas permise de déceler de différences significatives entre les différentes conditions de mise en forme. Les particules de talc sont facilement dispersées dans la matrice de polypropylène, aucun agrégat n'ayant été observé. Il ressort donc que les conditions opératoires n'ont pas d'effets significatifs sur la dispersion et les propriétés mécaniques des mélanges étudiés.

La seconde partie traite de la formulation des mélanges. L'addition de 30 % en masse de talc augmente le module de rigidité par un facteur deux. L'ajout d'un modifiant d'impact augmente les propriétés d'impact. La teneur doit cependant être supérieure à

20 % en masse pour obtenir une augmentation significative. L'utilisation d'un à deux pour-cent d'agent de couplage augmente légèrement les propriétés d'impact et la contrainte au seuil d'écoulement.

PERFORMANCE TALC/ETHYLENE-OCTENE COPOLYMER/POLYPROPYLENE BLENDS

Michel A. Huneault[1] , Patrice G. Godfroy[2] , Pierre G. Lafleur[2]

1. Industrial Materials Institute - NRC, 75, de Mortagne, Boucherville,Québec, Canada, J4B 6Y4
2. Ecole Polytechnique de Montréal, Québec, Canada H3C 3A7

2.1 ABSTRACT

Polypropylene based compounds are increasingly attractive because of low cost, processability and good balance of properties. In recent year, metallocene ethylene-octene copolymers have started displacing EPR and EPDM as an impact modifier for PP. This study examines the effect of compounding conditions and composition on the properties of talc/ethylene-octene copolymer/PP compounds. The mechanical properties of the compounds were not significantly affected by the mixing conditions on a laboratory twin screw extruder. The use of 30 wt% of talc provided a two-fold tensile modulus increase compared to pure PP. Impact resistance of filled and unfilled compounds was found to increase rapidly ounce the copolymer concentration reached around 20 wt% based on the polymer phase. Modulus and tensile strength decreased

linearly with copolymer concentration. Four different commercial maleic anhydride grafted PP were tested as interfacial modifiers. In the best cases, a slight tensile strength increase was observed when using between 2-10 wt% of modified PP.

2.2 INTRODUCTION AND BACKGROUND

Polypropylene, PP, offers a combination of being inexpensive, easy to process, as well as having a wide spectrum of properties. Therefore PP is used to produce a variety of products such as molded parts, films, and textile fibers amongst others. This is the only commodity resin that has a heat distorsion temperature above 100°C. Numerous studies have been carried out that aim at improving PP toughness, stiffness and strength balance. The addition of mineral fillers and reinforcing agents to the polymeric matrix reduces the cost of the material and enhance some of the mechanical properties. By virtue of their high loading levels, mineral particulate fillers provide increased stiffness. However, this stiffness increase can be accompanied by a reduction in tensile strength, elongation and impact strength especially if the mineral is not inadequatly dispersed. This is attributed to the lack of interaction between the mineral and the polymer matrix. Commonly used minerals include talc, mica, calcium carbonate and glass fibers. Talc filled polypropylene is widely used in automobile and appliance applications. It has good surface quality, lower shrinkage and higher heat distortion temperature than unfilled PP. In addition, the platelike structure of talc imparts greater stiffness, tensile strength and creep resistance to the composite than other particulate minerals.

The mechanical properties of talc/PP composites are a function of the particle size and aspect ratio of the talc, the dispersion, the particles orientation and the interfacial interaction between the mineral and the polymeric matrix. The particle size and aspect ratio is more or less fixed by the mineral grinding process. It was reported that toughness and tensile strength decrease as particle size and agglomerate concentration increase (1).

Changes in interfacial interaction can be obtained by using chemical or physical coupling agents that will increase adhesion between the mineral and PP. Different surface treatments have been reported on talc particles. For example, Liu *et al.* studied the effects of phosphate coating on the structure and properties of talc-filled PP (2). The authors have found that increased coating levels improved the dispersion of talc. Crystallinity passed through a maximum as a function of the phosphate concentration. Tensile properties mirrored this behavior. The change in impact properties was attributed to changes in crystallinity and dispersion. Khunova *et al.* reported that the use of 1-3 wt% of 3-phenylene bismaleimide in talc filled PP resulted in slight tensile strength and impact resistance improvement probably caused by stronger PP talc interactions (3). Silane surface treatments have also been used. Smaller fracture resistance were reported in the silane treated talc/PP composite than in the unmodified system. This has been attributed to a reduction in the plastic zone at the crack tip due to the higher yield strength of the modified composite (4).

Another potential way to modify the interfacial interaction is to introduce in the PP matrix a modified polypropylene containing some grafted polar functionality. Ideally, the grafted functionality should be capable of forming covalent bonds with functional groups present on the mineral surface. Furthermore, the PP chains between grafts should be miscible with the PP matrix enabling polymer entanglement during melt blending and co-crystallization when the composite solidifies. The use of Acrylic Acid grafted PP for this purpose provided little or no effect on tensile strength and no effect on impact resistance when used at concentrations up to 20 wt% (5). Better results were obtained with maleic anhydride grafted polypropylene, PP-MAH. Improvement in tensile strength of the composite were reported with use of PP-MAH while impact strength was relatively unaffected by the modifier (6-9). Small concentration, in the order of 1-2%, are reported to be sufficient to effectively modify the interaction level between PP and the talc particles. At this point, it is not clear if increased PP polarity or covalent bonding between MAH groups and the talc surface is responsible for the tensile strength improvements. Use of up to 10-20 % of modified PP was found detrimental to mechanical properties. In general, the grafted PP are low viscosity and low modulus materials. Therefore, the melt viscosity and modulus of the polymer matrix drops as modified PP is added. Similar trends were observed when using homopolymer and random copolymer PP matrices (7).

Another way to improve the properties of talc/PP composites is to modify the matrix impact resistance. Stamhuis investigated the use of polar elastomers in talc filled PP

(10). The idea was that polar elastomers could coat the mineral surface and act both as interfacial and impact modifiers. The results were however disapointing in terms of impact resistance because of the bad dispersion of the polar elastomer in the non-polar PP matrix. Also, the high glass transition temperature of the elastomers used in the study resulted in poor low-temperature properties. This explains why non-polar thermoplastic polyolefines such are ethylene-propylene and ethylene-propylene-diene copolymers are more frequently used for impact modifying PP.

Recently, polyolefines produced with metallocene catalysts have been used as impact modifiers. Yu used metallocene ethylene-butene copolymers for modifying PP impact resistance (11). He found that the compound had less shrinkage while maintaining good impact to stiffness balance, as well as low temperature ductility. In a study on the composition of the elastomeric modifier, Laughner *et al.* found that as the co-monomer is changed from –propylene to –butene to –octene, a substantial increase in Izod impact resistance, Dart impact, and weldline strength was observed (12).

This study will focus on the mechanical performance of talc filled PP containing an ethylene-octene copolymer as impact modifier. In addition, four commercial grades of maleated PP will be evaluated in terms of their effect on tensile and impact properties of the material.

2.3 EXPERIMENTAL

The polypropylene, PP, used in this study was an injection grade homopolymer (MI = 12 g/10min), SM 6100, supplied by Montell. The mineral was a 2 μm talc, BT-2202 from Suzorite Minerals. The impact modifier was an ethylene-octene copolymer, EO, Engage 8150 from Dow-Dupont Elastomers. Four maleic anhydride grafted polypropylenes, PP-MAH were evaluated as adhesion promoters. The first two were supplied by Eastman Chemical Company: Epolene E43 and G3003. The two others were Polybond 3150 and 3001 from Uniroyal. Molecular weight and complex zero-shear viscosity for the PP-MAH are reported in Table 1. The PP-MAH viscosity ranges from 0.4 Pa.s for the E43 to 5300 Pa.s for PP-MAH 3001. From the viscosity data we can assume that in increasing order of molecular weight, the PP-MAH grades are E43<G3003<3150<3001. Note that the zero-shear viscosity of the PP homopolymer at 190°C is 3400 Pa.s. The grafting degree of the PP-MAH is not readily available but it is expected to decrease with the molecular weight as chain scission is an unavoidable side reaction of the free-radical grafting of PP.

The materials were compounded in a Leistritz 34 mm twin screw extruder. The screw configuration is shown in Figure 1. The maleated PP were dried at 80°C under vacuum for a minimum of 4 hours. The polymers (PP, EO copolymer, and PP-MAH) were fed in the primary feed hopper while the talc was incorporated using a side-feeder placed at mid-portion of the extruder. The mixing section was rather gentle with one 30 mm long

distributive mixer for filler distribution and one 60 mm long kneading block composed of 8 kneading disks staggered at -60° (reverse). The process temperature, output rate and screw rotation speed were varied respectively from 180 to 220°C, 5 to 14 kg/h and 100 to 390 rpm. When conditions are not mentioned, extrusion runs were carried out at 10 kg/h, 200 rpm with the processing temperature of 200°C.

A qualitative dispersion evaluation was carried out on all filled compounds. The 30 wt% filled system was dry-blended with PP to dilute the filler to a 10 wt% concentration. The dry-blend was then fed to a 25 mm single screw blown film line to produce thin (0.05 mm) films for visual inspection. This is a common qualitative method to evaluate the presence of filler agglomerates (> 50 μm) in the compound.

Mechanical testing of materials was carried out at 25°C on ASTM type I dogbones (tensile) and 62.5x12.5x3.17 mm bars (notched Izod). The samples were injection molded at 60°C using an Engel 150t machine. The rheological testing was carried out on Rheometrics ARES rheometer in oscillatory mode with the plate-plate geometry.

2.4 RESULTS AND DISCUSSION

The tensile stress-strain behavior of the materials studied in this work is presented in Figure 2.2. The PP matrix is a ductile material with an elongation at break around 35 %. Addition of talc increases the material modulus and yield stress but decreases the elongation at break. Conversely, addition of a rubbery polymer such as the EO

copolymer decreases the stiffness but increases the elongation at break and provides improved impact resistance. Combinations of the mineral and elastomeric materials yield intermediate tensile properties. Therefore, the whole problem of PP formulation revolves around increasing impact resistance without compromising too much stiffness and/or cost of the compound.

The effect of operating conditions on the properties of the talc/EO/PP system was studied. The complex viscosity at 230°C for the PP, the 21.4 wt% EO/PP blend and for the 30/15/55 talc/EO/PP system compounded in different operating conditions is presented in Figure 3 as a function of frequency. It should be noted that the 15 wt% EO concentration in the talc filled blend correspond to 21.4 wt% of EO (15/70) when based on the polymer components (PP+EO). Therefore, the filled and unfilled blends in Figure 4 have similar polymeric composition. The results for pure PP and for the EO/PP blend illustrate a typical polymer behavior with zero-shear viscosity values around 1.5 and 2.5 kPa.s respectively and a shear-thinning behavior at high frequency. The complex viscosity of the filled system is also shear-thinning at high frequency but does not exhibit a Newtonian plateau. Instead, the slope at low frequency increases indicating the appearance of a yield stress, caused by the presence of the mineral. In order to evaluate the effect of operating conditions on the rheology and mechanical properties, the value of the complex viscosity at a fixed frequency of 0.1 rad/s is reported along with tensile properties in Tables 2. For the 30 wt% talc filled EO/PP system, the complex viscosity (at 0.1 rad/s) varies between 12 and 15 kPa.s. This is a five-fold increase when

compared with the viscosity value obtained for the unfilled EO/PP blend of similar polymeric composition. No significant trend with operating conditions could be found indicating that polymer degradation is not an important issue in the processing range used in this study. In addition, changes in flow rate, rotation speed or extrusion temperature did not significantly affect the tensile properties and impact resistance of the blend. Visual inspection of thin films made out of the different compounds (diluted at a talc level of 10 wt%) was made to evaluate filler dispersion. All films were clear without any visible agglomerates indicating a good dispersion at a macroscopic scale (> 50 μm) in all twin screw compounding runs. This confirms that the talc used in the study was relatively easy to disperse even though the mixing screw configuration was rather gentle. It also indicates that properties reported in this paper are essentially related to the composition of the blend and not to the sample preparation technique.

Figure 2.4 a-c presents scanning electron micrographs of the talc particles and fracture surfaces in a 21.4 wt% EO/PP and 30/15/55 talc/EO/PP systems. As expected, the talc particles in Figure 4a are plate-like with sizes in the 1-8 μm range. The copolymer dispersion in PP is shown in Figure 4b. Droplets and fibers with diameters in the 1-3 μm range are observed. In the talc/EO/PP system, Figure 4c shows that the talc particles are well distributed and that their surface are clean and free of any polymer. This indicates a relatively weak adhesion between the mineral and the polymer. The copolymer domains are still visible either as small drops or as holes in the PP matrix. The average copolymer domain size seems to have dropped below the 1 μm in the filled system. No significant

differences could be found between the micrographs taken from the samples obtained in operating conditions 1-7 described in Table 2.

Mechanical properties of the unfilled blend are presented in Figure 2.5 and 2.6. In Figure 2.5, the effect of EO concentration on the balance between the stiffness and impact resistance is presented. The modulus decreases steadily with the copolymer content. A 29 wt% copolymer content leads to a modulus 33 % lower than that of neat PP. The impact behavior on the other hand is nearly unchanged up to 20 wt% of copolymer. Thus, according to these results, there is no point in putting less than 20 wt% copolymer in the PP matrix. Once the 20 wt% concentration is exceeded, Izod impact resistance increases dramatically from around 30 to 370 J/m. The elongation at break and yield stress, described in Figure 2.6, confirm the change in mechanical behavior. The addition of the EO copolymer decreases the yield strength of the material and increases its elongation at break. Contrarily to impact resistance, the elongation at break increases smoothly with copolymer content indicating that the copolymer level needed for effectively changing the fracture resistance of the material is dependent on the rate of deformation.

Figure 2.7 and 2.8 present mechanical properties for the 30 wt% talc filled systems. To directly compare the effect of the EO copolymer in filled and unfilled systems, its concentration is reported as the concentration in the polymer phase. Therefore 15 wt% EO in the compound is reported as 21.4 wt% (15/70) in the Figures. In Figure 2.7, we

note that the presence of the reinforcing filler increases the modulus by a factor of 2 (see Figure 2.5) without much effect on the relatively low Izod impact resistance of PP. As the copolymer content increases, the modulus and impact resistance are maintained up to a concentration of 20 wt%. Then, an important increase of impact resistance up to nearly 250 J/m is observed along with a 22 % modulus decrease. Tensile strength and elongation at break, in Figure 2.8, show similar trends than that for the unfilled system (Figure 2.6). In the present case, the filled PP has a lower elongation, around 12 %, than PP. The presence of the copolymer brings this value up to 60 %. The yield stress of the filled system decreases linearly with copolymer content from an initial value of 32 MPa down to 21 MPa at 29 wt% copolymer concentration in the polymer phase (i.e., 20 wt% in overall compound).

Figure 2.9 presents the effect of replacing 3.1 wt% of the PP by maleated PP in the 30/15/45 talc/EO/PP system. This substitution corresponds to a PP-MAH concentration of 2 wt% in the compound. The tensile strength is indicative of the polymer to mineral adhesion in composites. A strong interface can transfer the stress from the matrix to the reinforcement thereby increasing the tensile strength of the material. The four modified systems show an increase in tensile strength when compared to the unmodified system. In addition, all but the low molecular weight PP-MAH E43 provide slight improvement in Izod impact resistance. In theory, low molecular weight modifiers can enhance properties by limiting filler agglomeration during compounding. This is at the expense however of polymer entanglement since the PP chains (between MAH grafts) cannot

entangle with the PP matrix unless their molecular weight is above a certain critical value, *ca.* 7 kg/mol for PP (13). In the present case, the talc was fairly easy to disperse and no important dispersion effect is expected. Tensile strength thus increases as PP-MAH of increasing molecular weight are used. The highest tensile strength and Izod resistance are obtained using PP-MAH 3150 with 9 and 16 % increases respectively compared to the control material. Lower values were obtained with PP-MAH 3001. Diffusion limitations due to the higher molecular weight of PP-MAH 3001 may be responsible for the slight differences.

Since the 3150 grade seemed the most adequate for the studied system, its concentration was varied in the 0-10 wt% range. Figure 2.10 presents the modulus and Izod impact resistance as a function of PP-MAH concentration. The impact strength increases slightly while modulus drops by 5 % with 2 wt% PP-MAH. Further addition of PP-MAH does not yield any significant changes in properties. The tensile strength, presented in Figure 2.11 increases from 24 to 27 MPa upon a 10 wt% addition of PP-MAH while elongation at break drops slightly. Again, no significant changes occur once 2 wt% of PP-MAH has been added. Therefore, a higher concentration does not generate sufficient benefits to justify its use.

2.5 CONCLUSIONS

The effect of process conditions and composition on the properties of talc filled polypropylene has been investigated. Mechanical properties were not affected significantly by the operation conditions of the twin screw process. Dispersion, evaluated visually on thin film, was satisfactory even though the talc grade was relatively fine with a median particle size of 2 microns. The use of 30 wt% of talc provided a two-fold increase in modulus. The use of an ethylene - octene copolymer provided a significant improvement in impact resistance when used at levels over 20 wt% based on the polymer phase (PP+EO copolymer). This critical level was identical in both filled and unfilled PP. Four maleated PP of varying molecular weight were evaluated as adhesion promoter. In the best cases, 2 wt% of PP-MAH can provide *ca.* 9% and 16% increases in tensile stress and impact resistance respectively.

2.6 REFERENCES

1. V. Svehlova, E. Poloucek, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, **214**, 91-99 (1994)

2. Z. Liu, and M. Gilbert, J. Appl. Polym. Sci., **59**, 1087(1996).

3. V. Khunova, M. M. Sain, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, **225**, 11-20 (1995)

4. J. I. Velasco, J. A. De Saja, A. B. Martinez, Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct., **20**, 659-670 (1997)

5. A. Adur, S. R. Flynn, SPE Techn. Pap.., **45**, 508-513 (1987).

6. J. Taranco, O. Laguana, and E.P. Collar, J. Polym. Eng., **11**, 345 (1992).

7. V. Khunova, M. M. Sain, Z. Brunovska, Polym.-Plast. Technol. Eng., **32**, 311-320 (1993)

8. K.A. Borden, R.C. Weil, C.R. Manganaro, SPE Techn. Pap., **52**, 2761(1994)

9. S. Hojabr, J.R.B. Boocock, SPE Techn. Pap., **53**, 3620 (1995).

10. J. E. Stemhuis, Polym. Compos., **9**, 1, 72(1988).

11. T. Yu, SPE Techn. Pap., **53**, 2358 (1995).

12. M.K. Laughner, and J.A. Dibbern, Third Inter. Confer. "TPOs in Automotive 96", Novi, Michigan.

13. R.P. Wool, Polymer Interfaces, Structure and Strength, Hanser, New-York (1995)

Table 2.1. PP homopolymer and Maleic Anhydride grafted PP used in the study.

Trade name	Manufacturer	M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	Zero-shear viscosity at 190°C (Pa.s)
Epolene E43	Eastman	3.9*	9.1*	0.4
Epolene G3003	Eastman	41.5*	103.5*	40
Polybond 3150	Uniroyal	n/a	n/a	675
Polybond 3001	Uniroyal	n/a	n/a	5300
SM6100 (PP homopolymer)	Montell	78	308	3300

*supplied by manufacturer

Table 2.2: Properties of 30/15/45 wt% talc/EO/PP blends compounded using different operating conditions.

Run no	Flow rate (kg/h)	Rotation speed (rpm)	Temp. (°C)	Notched Izod impact resistance (J/m)	Tensile modulus relative to PP	Elongation at break (%)	Yield stress (MPa)	Viscosity at 0.1 rad/s (kPa.s)
1	**5**	250	200	103 (2)	1,66 (0,09)	81 (15)	21,0 (0,3)	15,2
2	**10**	250	200	55 (2)	1,84 (0,08)	33 (6)	23,8 (0,2)	13
4	**14**	250	200	79 (2)	1,68 (0,06)	54 (12)	22,5 (0,2)	12,2
3	14	**100**	200	45 (2)	1,6 (0,2)	35 (9)	23,0 (0,3)	13
4	14	**250**	200	79 (2)	1,68 (0,06)	54 (12)	22,5 (0,2)	12,2
5	14	**390**	200	54 (2)	1,8 (0,1)	41 (8)	24,0 (0,3)	11,2
6	14	250	**180**	60 (4)	1,79 (0,04)	55 (26)	24,2 (0,2)	10
4	14	250	**200**	79 (2)	1,68 (0,06)	54 (12)	22,5 (0,2)	12,2
7	14	250	**220**	109 (6)	1,54 (0,04)	80 (19)	21,9 (0,3)	11,9

Standard deviations shown in parenthesis.

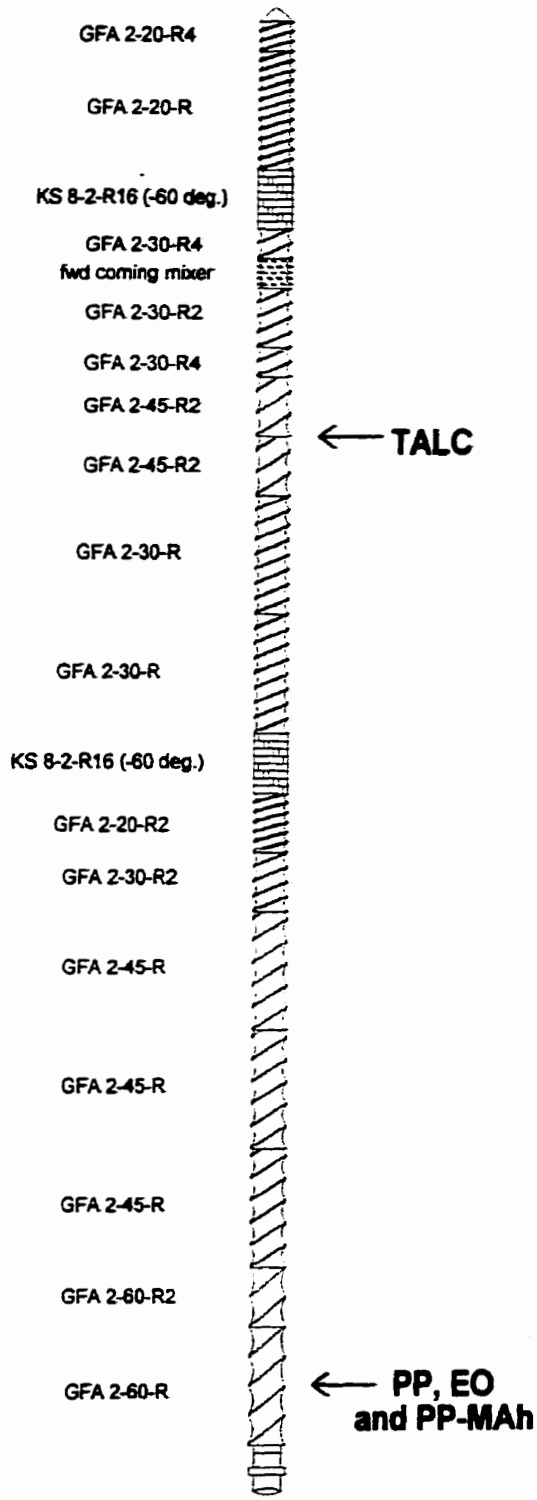

Figure 2.1. Twin screw configuration used for the material compounding.

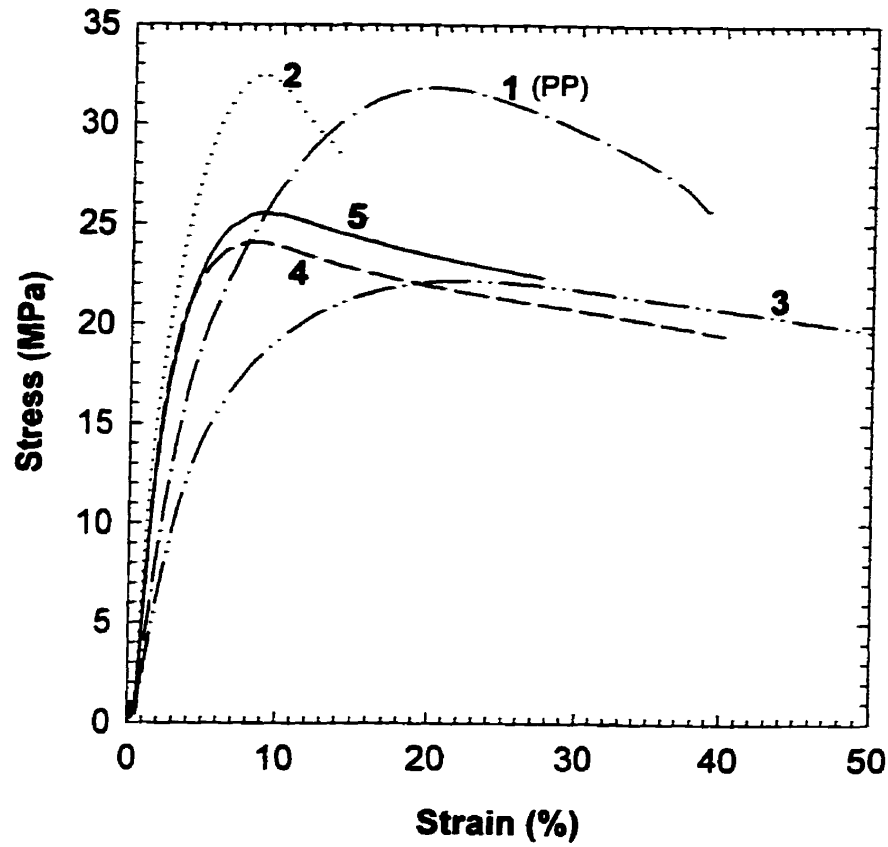

Figure 2.2. Typical tensile stress-strain curves for PP (1), 30/70 talc/PP (2), 15/85 EO/PP (3), 30/15/55 talc/EO/PP(4) and 30/15/2/53 talc/EO/PP-MAH/PP (5).

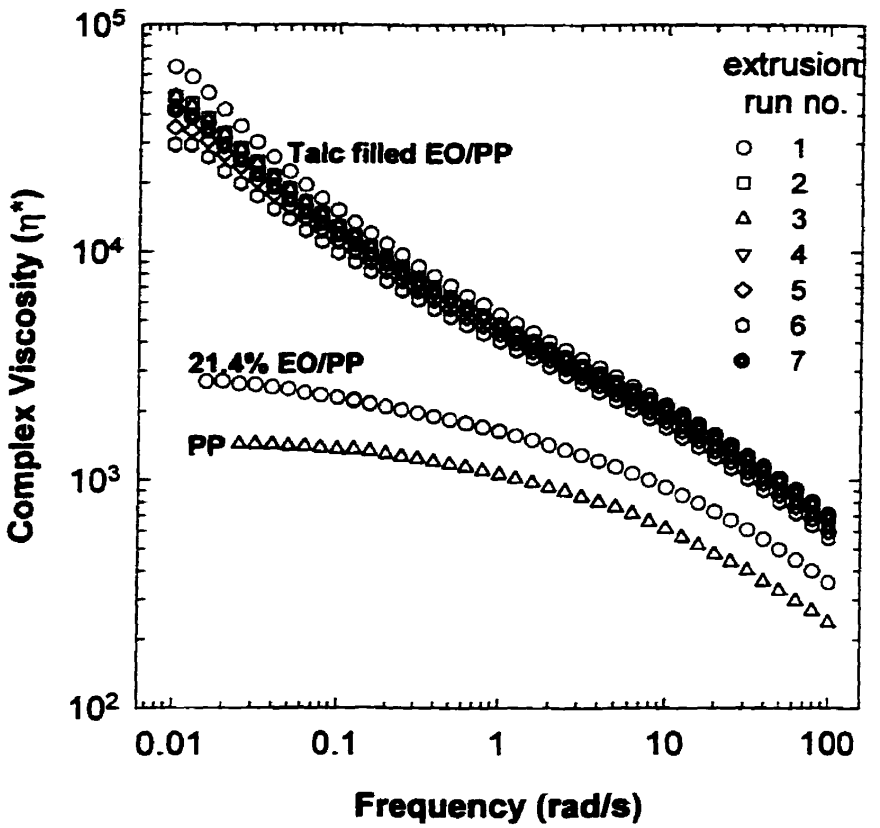

Figure 2.3. Complex viscosity of i) 30/15/55 talc/EO/PP system compounded in various conditions, ii) 21.4 wt% EO/PP blend and iii) PP. Operating conditions for extrusion run 1-7 can be found in Table 2.2.

Figure 2.4 a Scanning electron micrographs of the talc particles

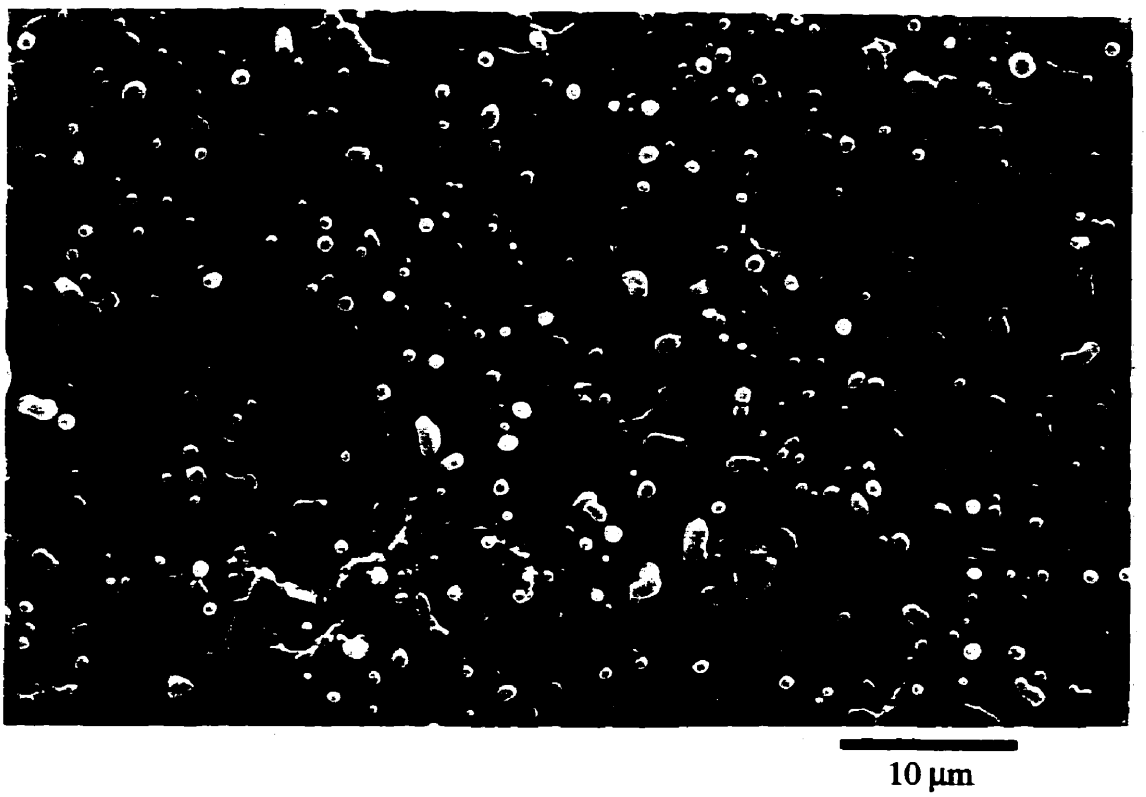

Figure 2.4 b Fracture surfaces in a 21.4 wt% EO/PP

Figure 2.4 c Fracture surfaces in a 30/15/55 talc

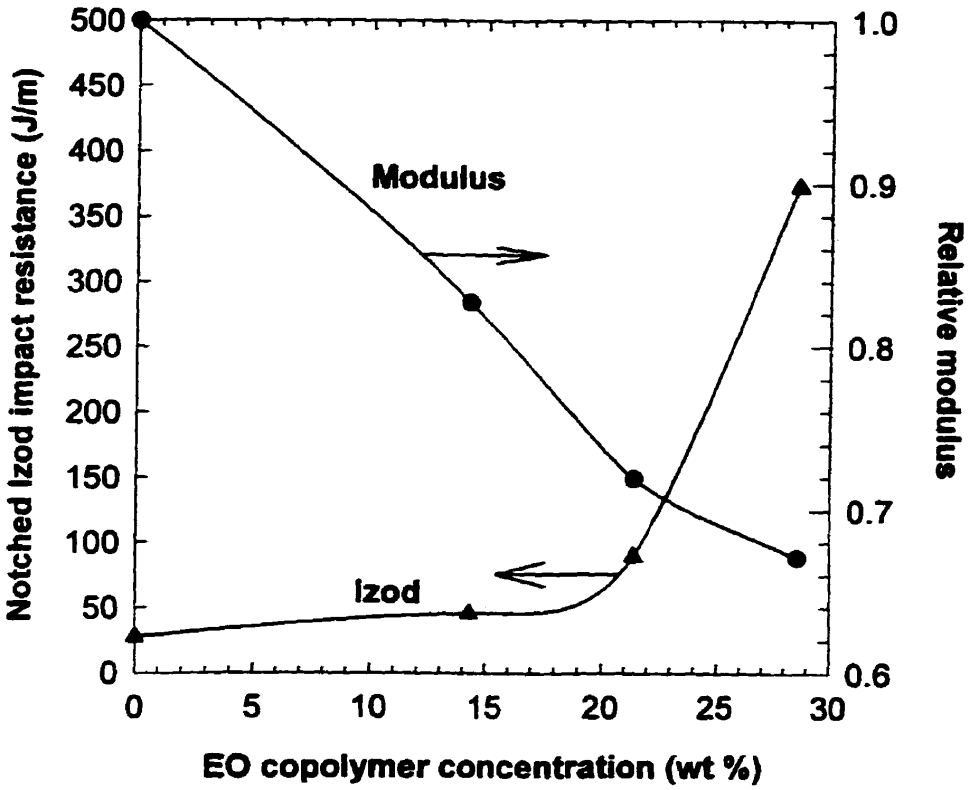

Figure 2.5. Effect of EO concentration on the Izod impact resistance and on the tensile modulus in unfilled EO/PP blends. The blend modulus is reported relative to that of PP.

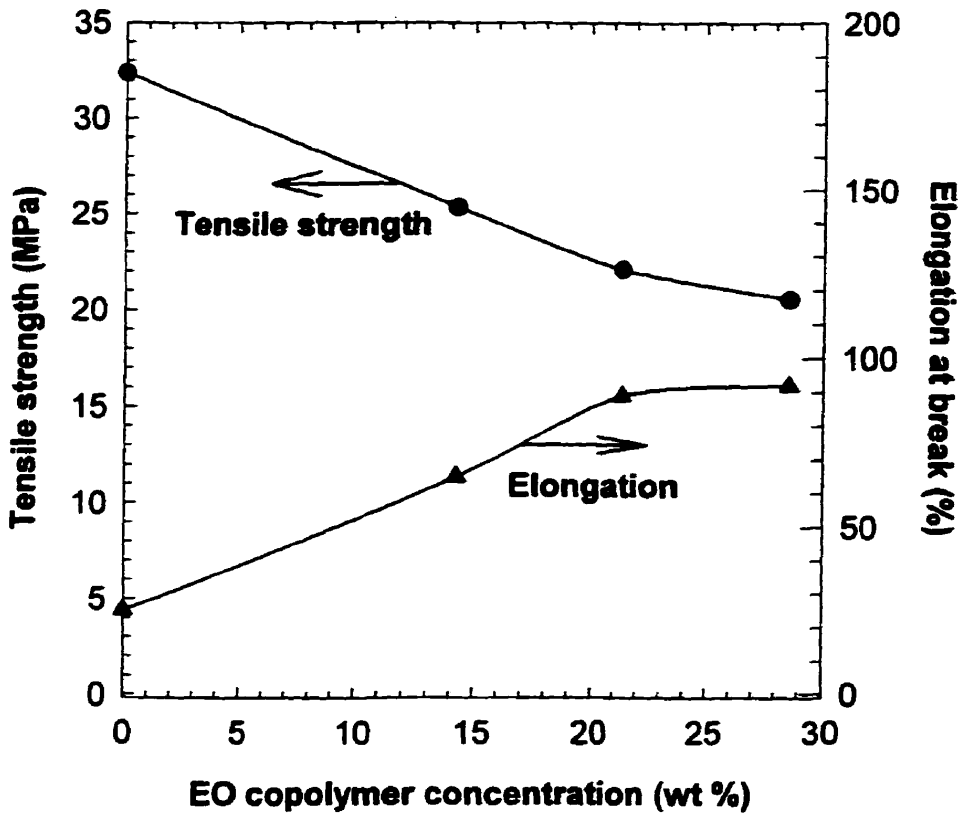

Figure 2.6. Effect of EO concentration on the tensile strength and elongation at break in EO/PP blends.

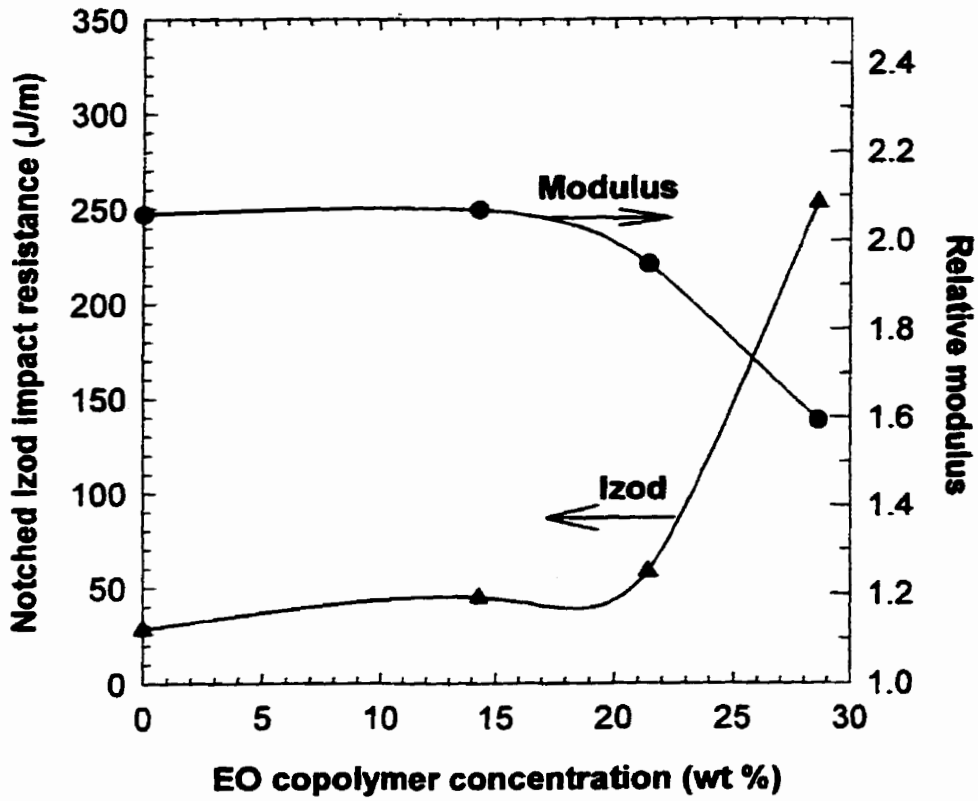

Figure 2.7. Effect of the EO concentration on the Izod impact resistance and on the tensile modulus in 30 wt% talc filled EO/PP blends. The blend modulus is reported relative to that of PP. The EO concentration is based on the polymer phase only (PP+EO).

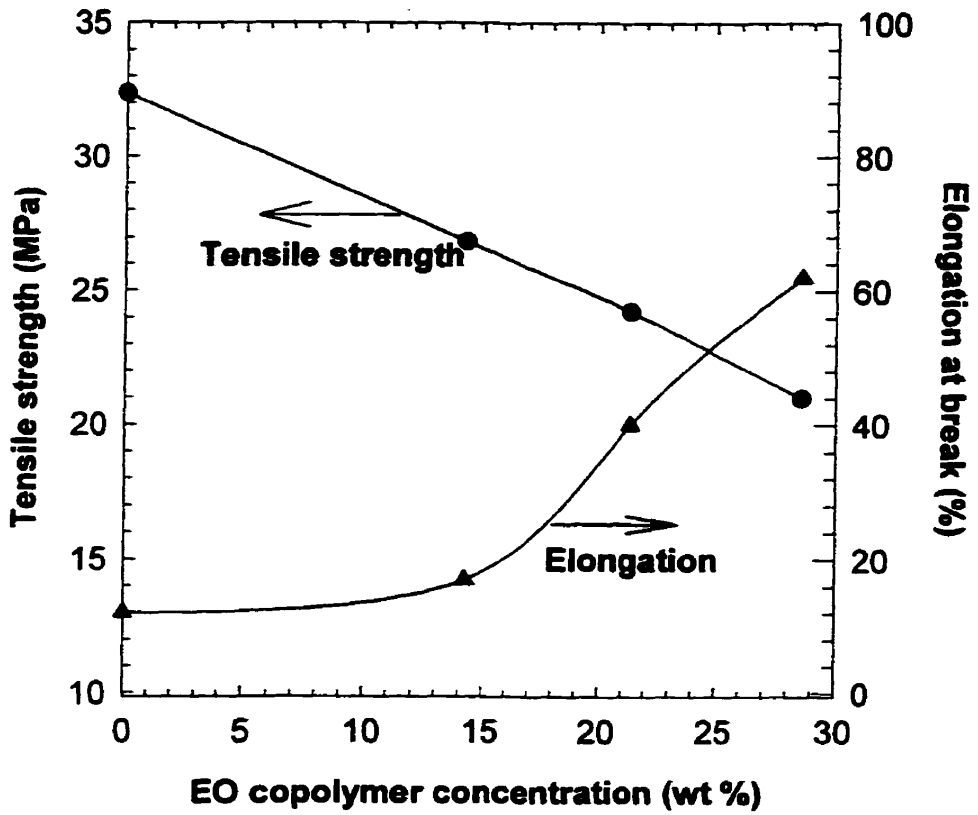

Figure 2.8. Effect of the EO concentration on the tensile strength and elongation at break in 30% talc filled EO/PP blends. The EO concentration is based on the polymer phase only (PP+EO).

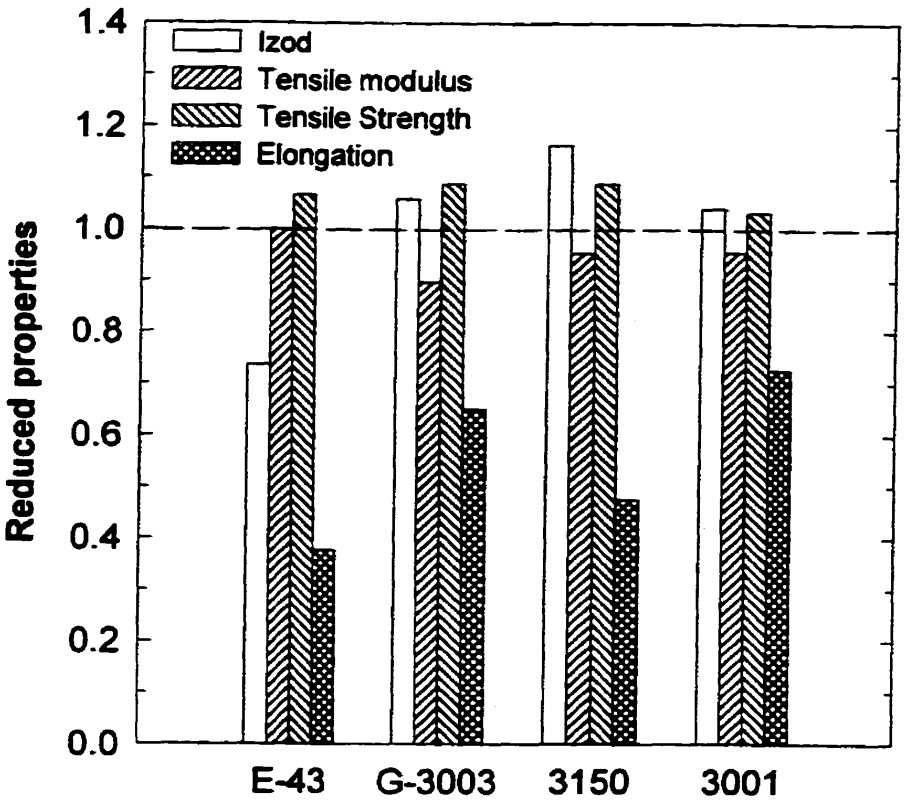

Figure 2.9. Effect of PP-MAH type on the tensile properties and Izod impact resistance of the 30/15/2/53 talc/EO/PP-MAH/PP system. Properties are reported relative to that of the 30/15/55 talc/EO/PP blend.

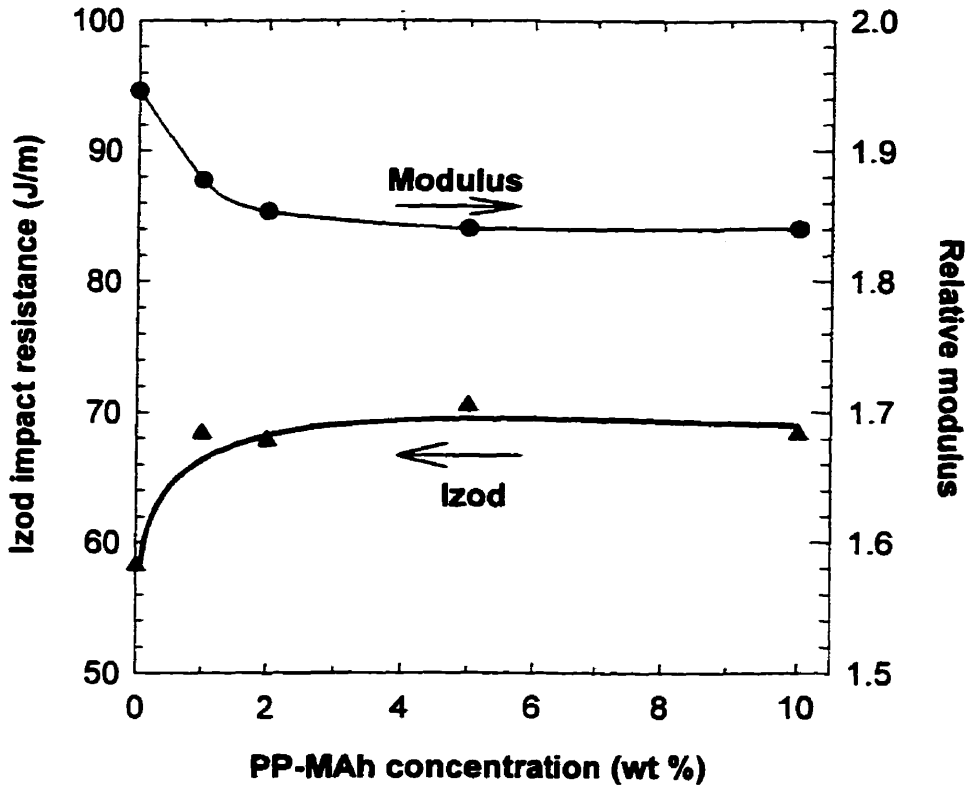

Figure 2.10. Effect of the PP-MAH 3150 concentration on the Izod impact resistance and on the tensile modulus in 30 wt% talc/ 15 wt% EO/PP blends. The blend modulus is reported relative to that of PP.

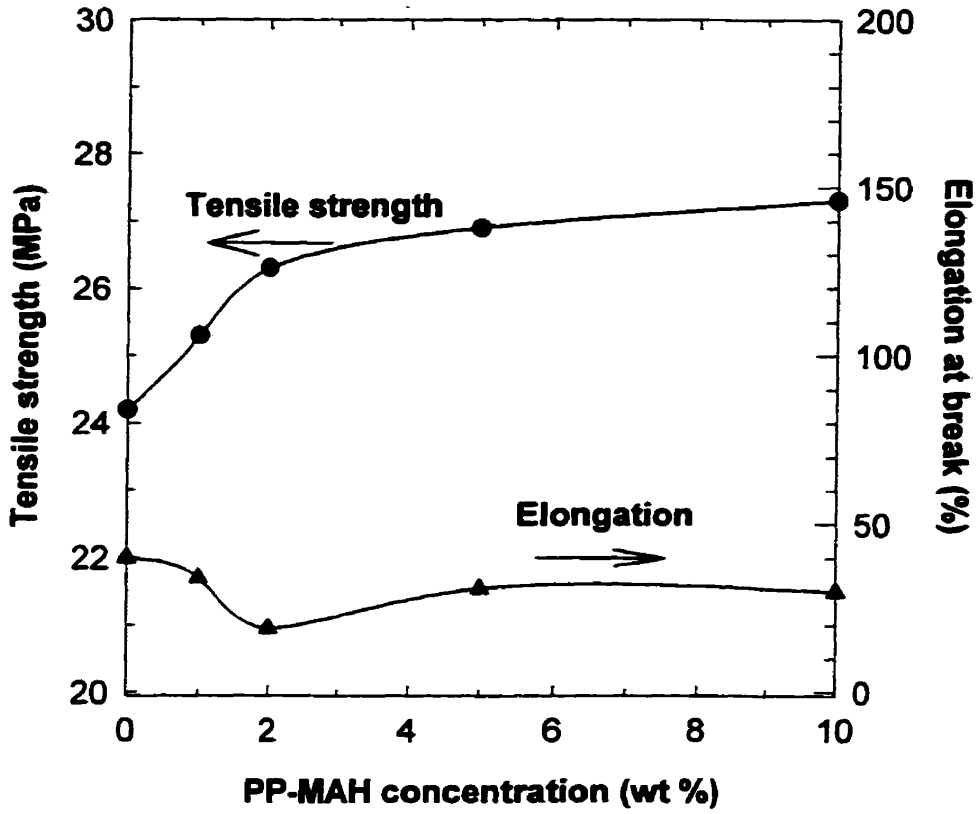

Figure 2.11. Effect of the EO copolymer concentration on the tensile strength and elongation at break in 30 wt% talc/ 15 wt% EO/PP blends.

CHAPITRE 3

PROPRIÉTÉS D'IMPACT ET THERMIQUES DES MÉLANGES POLYPROPYLÈNE/TALC/ETHYLÈNE-OCTÈNE

La première partie de ce chapitre porte sur l'étude de la dispersion de concentré de talc. La seconde partie traite des résultats d'impact des mélanges et finalement la dernière partie porte sur l'analyse thermique de ces mélanges.

3.1 Test de dispersion

Comme l'ont démontré les résultats du chapitre deux, le talc employé dans l'étude est facilement dispersé dans la matrice de polypropylène. La dispersion de charge est problématique pour des concentrations élevées due à la diminution de polymère disponible pour enrober les particules de charge. Dans le but d'obtenir une condition où la dispersion est défavorable, des expériences furent menées avec une teneur massique allant jusqu'à 70 %. L'examen visuel des films obtenus par extrusion soufflage est une façon efficace et rapide d'évaluer la qualité de la dispersion. Une teneur élevée en charge rend impossible l'extrusion d'un film, dû aux mauvaises propriétés rhéologiques du mélange. Le film est donc extrudé en diluant le concentré avec de la matière vierge pour obtenir une teneur massique de 10 %. L'inspection des films ne montre pas de présence d'agglomérat et de différence entre les conditions opératoires. Ceci permet

donc de conclure qu'il y a une bonne dispersion du point de vue macroscopique et qu'il n'y a pas d'effet des conditions opératoires sur la qualité de la dispersion.

3.2 Propriétés d'impact

La figure 3.1 montre les résultats des tests d'impact Izod avec entaille. Les points expérimentaux sont reliés par des droites dans le but de montrer une tendance. La présence de talc n'affecte pas les propriétés d'impact. En effet, pour des teneurs inférieures à 15 % d'EO dans la phase polymère, la valeur de l'énergie d'impact est la même. Pour une teneur massique de 28,6 %, on observe une augmentation significative de la résistance à l'impact pour les deux mélanges. Le facteur de concentration de contrainte introduit par l'entaille est probablement démesuré comparé à celui induit par le talc. Dans le but de valider cette hypothèse, des tests d'impact Izod sans entaille sont effectués.

La figure 3.2 présente les résultats d'impact Izod obtenus sans entaille. La présence de 30 % de talc réduit la valeur de l'impact par un facteur d'environ deux. Il n'a pas été possible d'obtenir une valeur de la résistance à l'impact pour le mélange contenant 28,6 % d'EO, l'échantillon pliait au lieu de se rompre. Ceci est attribuable à la teneur élevée en EO qui a pour effet d'accroître la ductilité du matériau. Cependant, pour le mélange contenant 30 % de talc et 28,6 % d'EO dans la phase polymère, il est possible d'obtenir une rupture. Comme pour les tests d'impact avec entaille une augmentation

significative de la résistance à l'impact est observée pour une teneur massique de 28,6 %. Ces résultats confirment l'effet négatif du talc sur les propriétés d'impact.

Le mécanisme de rupture se divise en deux parties. La première est l'énergie requise pour initier une fissure, alors que la seconde est l'énergie nécessaire à la propagation de la fissure. Dans les matériaux fragiles, l'énergie d'initiation est dominante. Cette énergie est réduite lors des tests avec entaille. À la lueur de ces résultats la présence d'une entaille est avantageuse si le matériau à caractériser est ductile, mais s'avère être un inconvénient si une mesure de la qualité de la dispersion est souhaitée ou si le comportement du matériau est fragile.

Pour mieux comprendre ce qui se passe dans le matériau lors de l'impact, des tests d'impact instrumentés ont été effectué. Le test consiste à mesurer la force en fonction du temps lors de la pénétration d'un dard dans un échantillon ayant une épaisseur de 3,8 mm. Le déplacement est calculé comme étant le produit de la vitesse par le temps, la vitesse est de 3,3 m/s. L'énergie est l'aire sous la courbe de la contrainte en fonction du déplacement. Il est donc essentiel que la vitesse demeure constante tout au long de l'expérience pour obtenir des valeurs quantitatives et exactes. Pour obtenir une vitesse constante, il faut que l'énergie d'impact soit négligeable comparée à l'énergie cinétique du dard. Pour se faire, les expériences sont effectuées avec un dard ayant une masse de 33,5 kg.

La figure 3.3 présente une courbe typique de la contrainte en fonction du déplacement pour différents mélanges. La courbe pour le polypropylène montre un comportement fragile. L'addition du modifiant d'impact a pour effet d'accroître la force maximale ainsi que l'énergie d'impact. La rupture est ductile et la contrainte évolue graduellement jusqu'à la pénétration complète du dard, à ce moment la déformation est d'environ 25 mm. L'ajout de talc vient fragiliser le mélange. En effet, la déformation diminue à environ 18 mm et une chute drastique de la force est observée à ce moment. Le test d'impact instrumenté vient confirmer la détérioration des propriétés d'impact due à l'ajout de talc dans les mélanges. L'addition d'un agent de couplage vient augmenter la force maximale, dû à une meilleure interface entre le polymère et la charge minérale. La déformation diminue légèrement, ce résultat est similaire à celui observé en traction pour l'allongement à la rupture.

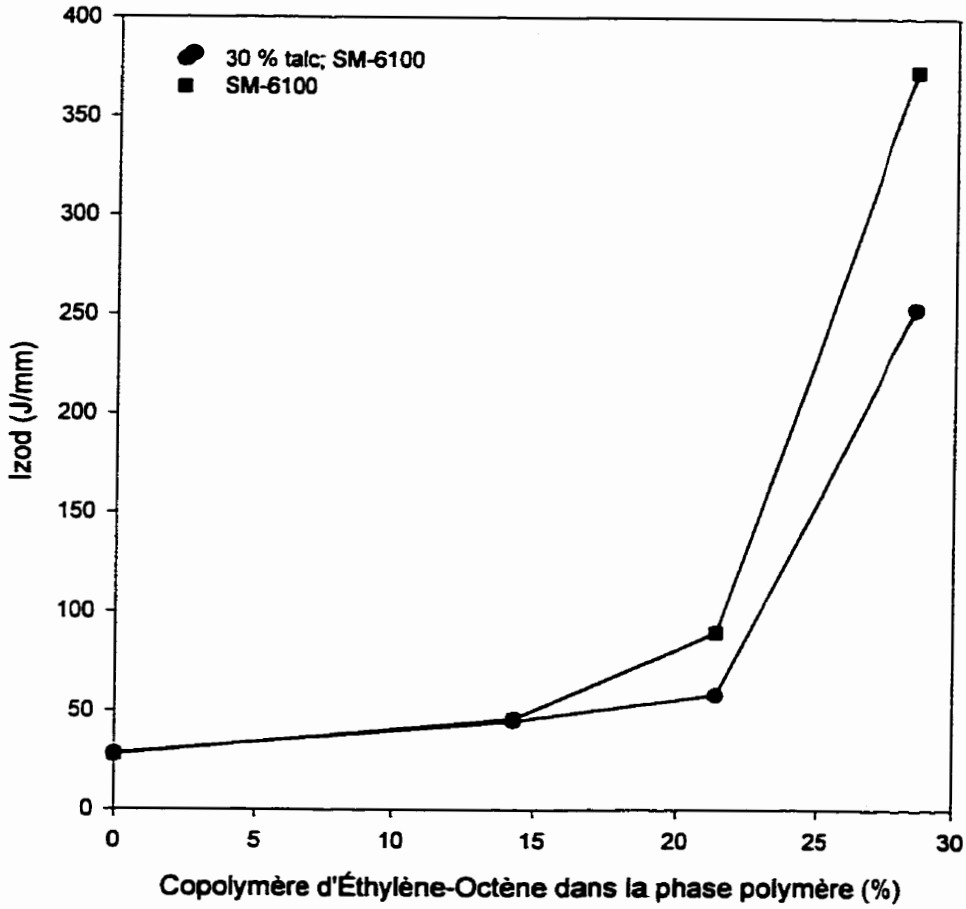

Figure 3.1: Effet du copolymère d'éthylène-octène sur les propriétés d'Izod.

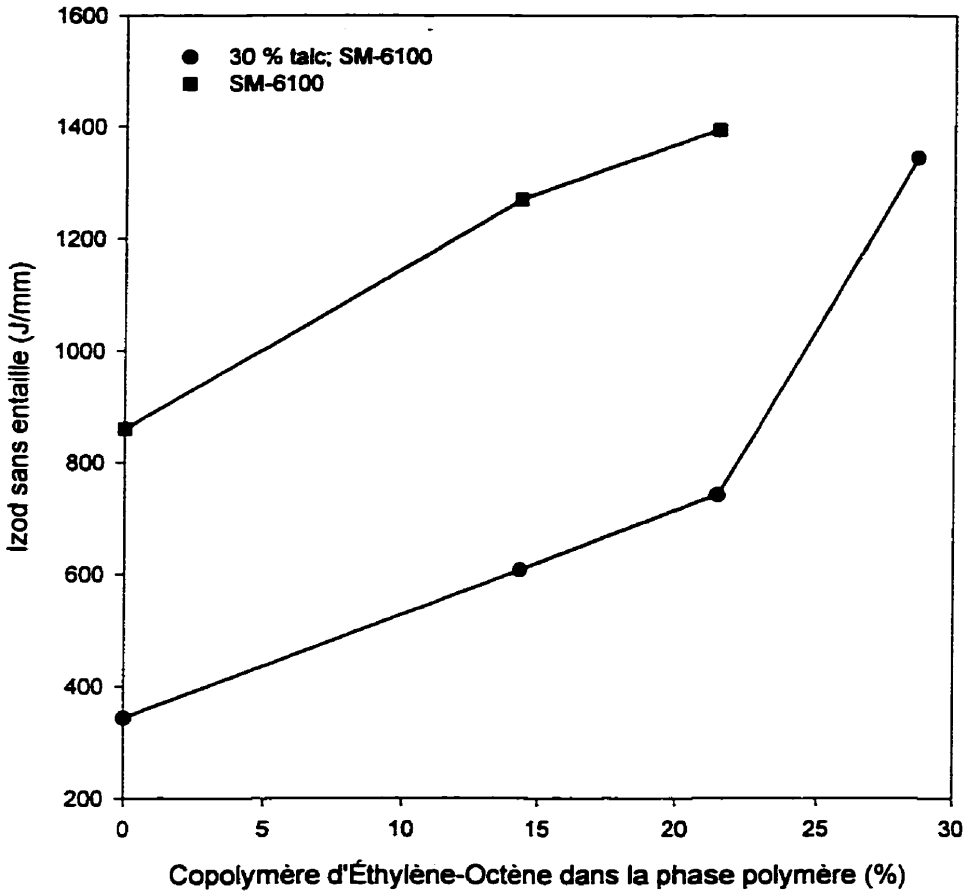

Figure 3.2: Effet du copolymère d'éthylène-octène les propriétés d'impact Izod sans entaille.

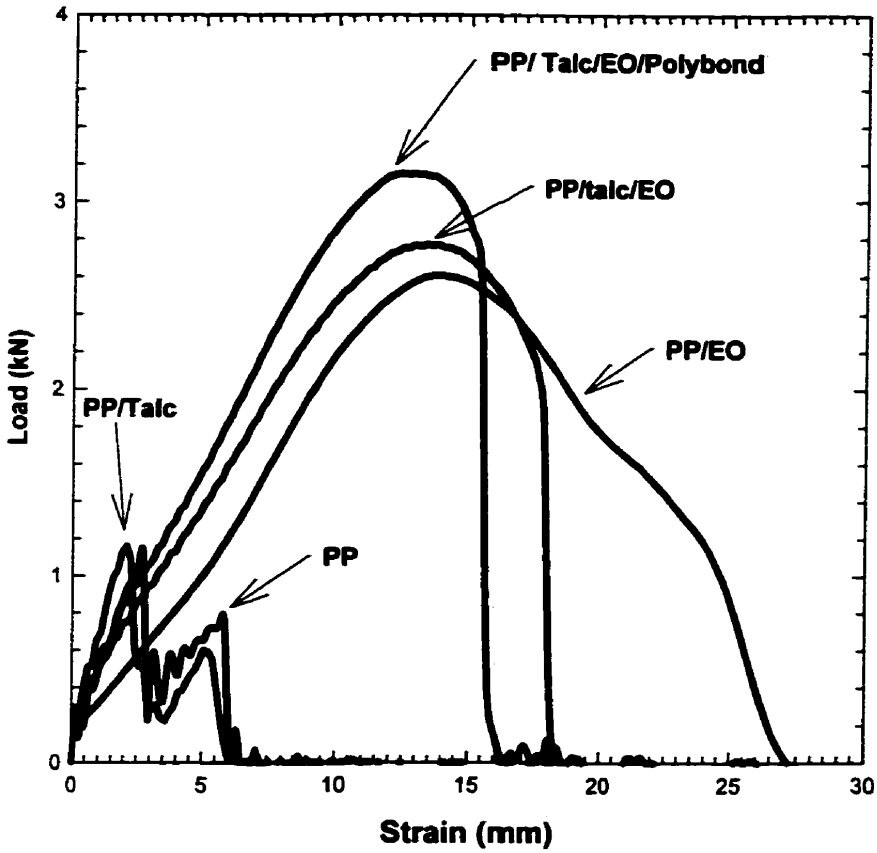

Figure 3.3: Courbe de contrainte-déformation du test d'impact instrumenté.

3.3 Analyse thermique différentielle

Le taux de cristallinité affecte les propriétés mécaniques et d'impact. Un taux élevé a pour effet d'augmenter la rigidité, mais réduit la résistance à l'impact. Dans le but de comprendre l'effet du talc, de l'éthylène-octène et de l'agent de couplage sur les propriétés du mélange une analyse thermique différentielle est effectuée. Les résultats du DSC sont présentés dans le tableau 3.1. Le taux de chauffe est de 10 °C/min., le recuit est à 137 °C pendant 20 minutes et les enthalpies sont ramenées par rapport à la phase polymère totale. Le recuit permet l'obtention de la cristallinité maximum du mélange considéré et permet de mieux quantifier l'action de divers agents sans tenir compte de l'histoire thermique de chaque échantillon.

Le PP pur présente une courbe de DSC classique de polymère semi-cristallin dans l'intervalle 50°C-200 °C, avec un pic de fusion vers 160 °C et un pic de cristallisation vers 110°C. Les pics ne sont pas trop évasés et présentent des formes arrondies.

Les tests d'analyses thermiques n'ont pas permis d'évaluer avec précision les températures et enthalpies de fusion et de cristallisation de l'éthylène-octène. Le pic de fusion s'étend de -10 à 80 °C alors que le pic de cristallisation lors du refroidissement débute à 55 et se termine à -10 °C. Les courbes de fusion et de cristallisation semblent présenter plusieurs pics. L'ajout de l'EO n'a pas d'effet sur les propriétés thermiques des mélanges PP et PP talc.

La température de fusion avant recuit et les enthalpies de fusion et de cristallisation ne sont pas affectées par la présence de talc. La température de fusion après le recuit est d'environ 4 °C supérieur pour les mélanges contenant du talc comparé au PP pur. Pour ce qui est de la température de cristallisation, elle est de 17 °C supérieure au mélange sans talc.

La figure 3.4 présente des courbes typiques de cristallisation pour les différents mélanges. Les courbes de cristallisation du PP pur et du mélange PP éthylène octène ont la même allure. La cristallisation se produit plus rapidement pour les mélanges contenant du talc, le talc agissant comme site de germination pour accélérer la formation des cristaux de PP. Il n'augmente pas le taux de cristallinité, une plus grande quantité de cristaux serait présente, mais de tailles inférieures.

La figure 3.5 présente la température de cristallisation pour différentes teneurs massiques en agent de couplage. La température de cristallisation augmente de 4 °C pour l'ajout de 1-2 % de Polybond 3150. Une diminution de la température de cristallisation est observée pour des concentrations de 5-10 %. Une fois de plus, l'agent de couplage Epolene E43 se distingue des autres avec ses mauvaises propriétés.

Tableau 3.1: **Analyse thermique des mélanges après recuit.**

Mélanges	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_C (°C)	ΔH_C (J/g)	T_f (°C) après recuit	ΔH_f (J/g) après recuit
PP	161,9 ± 0,6	87 ± 5	112,4 ± 0,6	-97 ± 4	159,1 ± 0,4	98 ± 6
Polybond 3150	163,3	93,1	119,7	-103,5		
PP-talc	162,4 ± 0,4	84 ± 6	129,5 ± 0,1	-99 ± 4	163,3 ± 0,2	101 ± 6
PP-EO	162,4 ± 0,1	86 ± 3	112,0 ± 0,4	-97,9 ± 0,2	160,1 ± 0,4	98 ± 3
PP-talc-EO	162,1 ± 0,1	90 ± 3	128,8 ± 0,1	-98 ± 2	163,4 ± 0,2	106 ± 2
PP-talc-EO-Polybond 3150	162,3 ± 0,3	83 ± 4	132,6 ± 0,2	-95 ± 5	163,3 ± 0,1	103 ± 5

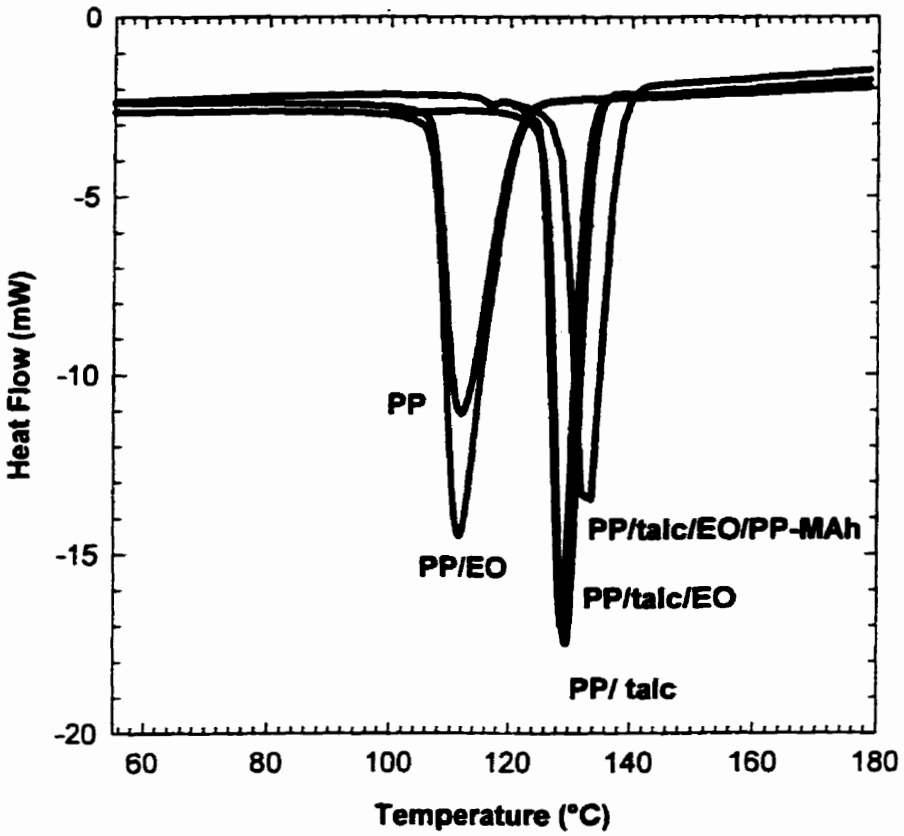

Figure 3.4 : Courbe de cristallisation des mélanges

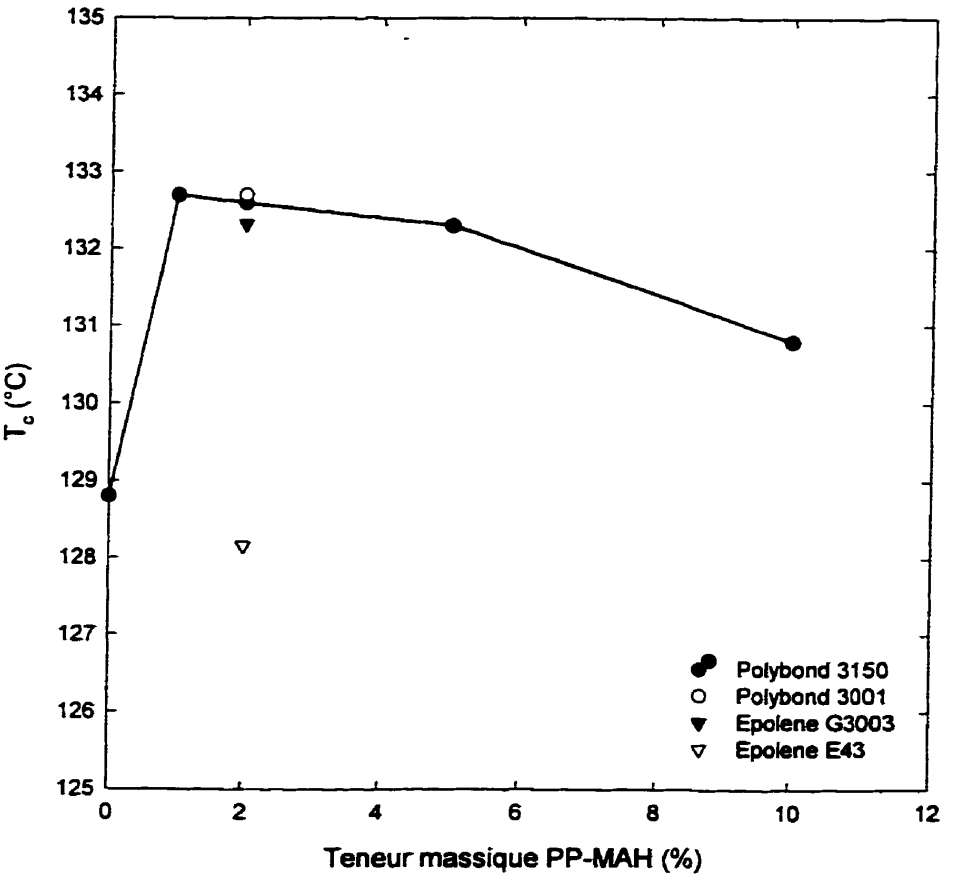

Figure 3.5: Effet de l'agent de couplage sur la température de cristallisation.

CHAPITRE 4

ÉVALUATION DU PP-GMA COMME AGENT DE COUPLAGE DANS LES MÉLANGES PP/TALC

Le présent chapitre présente l'article accepté pour le congrès de la *Society for Plastic Engineering* (SPE) Antec '99 qui aura lieu dans la ville de New-York en mai 1999. L'article traite de l'utilisation de deux polypropylènes greffés avec du glycidile méthacrylate (PP-GMA) comme agent de couplage dans les mélange PP-Talc. Les deux polymères ont un taux de greffage de 0,34 % et une viscosité au plateau à 190°C de 0,47 et 14,6 kPa•s. L'utilisation de PP-GMA comme agent de couplage dans une plage de 1 à 10 % augmente la résistance à l'impact ainsi que la contrainte au seuil d'écoulement. De plus, ses performances sont légèrement supérieures au polypropylène greffé avec de l'anhydride maléïque. Une analyse de surface, à l'aide du ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) de l'École Polytechnique, a permis de constater qu'il n'y a pas de réaction entre le talc et le GMA. L'amélioration des propriétés mécaniques serait donc attribuable à une attraction polaire entre l'agent de couplage et la charge.

EFFECT OF PP-GMA ON PROPERTIES OF TALC FILLED POLYPROPYLENE

Patrice G. Godfroy[1], Michel A. Huneault[2], Pierre G. Lafleur[1]

1. Ecole Polytechnique de Montréal, Québec, Canada, H3C 3A7
2. Industrial Materials Institute - NRC, 75, de Mortagne, Boucherville, Québec, Canada, J4B 6Y4

4.1 Abstract

Glycidyl methacrylate grafted polypropylene (PP-GMA) was used as a coupling agent in a PP/talc blend. Two coupling agents with GMA grafting levels of around 0.34 %wt. and different molecular weights were used. It was found that the use of PP-GMA at concentration between 1 and 10 %wt. increased the tensile strength and impact resistance of PP/talc composites. The performance of the PP-GMA was comparable to commercial PP-MAH modifiers. The chemical or physical effect of the coupling agent are discussed.

4.2 Introduction and background

Polypropylene based compounds are increasingly attractive because of their low cost, processability and good mechanical balance. Minerals such as talc, mica and glass fibres are used to stiffen the PP matrix. Polypropylene is a non-polar and chemically

inert polymer and therefore is not likely to bond with mineral substrates. Increasing the interaction between the mineral and the PP matrix will improve the tensile strength and impact properties. Coupling agents are added either to the minerals surface [1-3] or to the PP matrix [4-8]. In the latter case, PP grafted with reactive polar groups such as maleic anhydride or acrylic acid has been used as coupling agent with the minerals. It is not clear at this point whether the effectiveness of these coupling agents is due to a change in the surface polarity of the PP, to an improved dispersion of the mineral or to chemical bonding of the reactive grafts on the mineral surface.

PP/talc compounds are increasingly used because of their stiffness, dimensional stability and increased heat deflection temperature. Reduction of impact resistance associated with the use of mineral reinforcement can be counter-balanced by incorporating thermoplastic elastomers such as EPR or metallocene polyethylene-octene copolymers. In these systems, the use of 2-10 %wt. of maleic anhydride grafted polypropylene, PP-MAH, was found to increase the tensile strength by up to 10 % but decreased the elongation at break by 30 to 60 % depending on the PP-MAH grade [9]. It was shown that 1-2 %wt. of modified PP is sufficient to improve tensile strength [6]. Since dilution of the PP matrix by lower molecular weight modifier can be detrimental for mechanical properties, there is no incentive in using higher concentrations of PP-MAH [11].

The objective of this study is to evaluate the potential of polypropylene grafted with glycidyl methacrylate (PP-GMA) as a coupling agent for the PP/talc system and to investigate the mechanism by which the mechanical properties are improved.

4.3 Experimental

4.3.1 Materials

The polypropylene, PP, used in this studies was an injection grade homopolymer (MI = 12 g/10 min.), SM-6100, supplied by Montell. The talc minerals were BT-2202 supplied by Suzorite Minerals, and JetFil 700C from Luzenac. The median particle size reported for these minerals are 2.0 and 1.5 microns respectively. The loose bulk density of the BT-2202 is much lower than that of the Jetfil 700C with values of 160 and 800 kg/m^3 respectively. Lower bulk density is an indication of lower aspect ratio in non-spherical particulate. The GMA grafted polypropylene was produced by free-radical grafting in the melt state. Details on the preparation technique can be found elsewhere [10]. The grafting level is 0.34 %wt. Two PP-GMA with the same grafting level but different molecular weights were used. In the following text, we will refer to the low and high viscosity modifiers as LV and HV. The zero-shear viscosity of PP-MAH is 5.3 kPa·s and for PP-GMA, the viscosities for the LV and HV modifier is 0.47 kPa·s and 14.6 kPa·s respectively at 190°C. In the same conditions, the PP matrix has a zero-shear viscosity of 3.3 kPa·s.

4.3.2 Sample preparation

The materials were compounded on a Werner & Pfleiderer ZSK-30 twin screw extruder. All materials were fed in the primary feed hopper. The compounds were injection moulded into ASTM type I dogbones (tensile) and 62.5x12.5x3.17 mm bars (unnotched Izod). Mechanical testing of materials was carried out at 25°C in accordance with ASTM standards.

4.3.3 Nature of GMA-Talc bonding

The following procedure was used to determine whether GMA will react with the talc surface. The surface of talc rocks was ground and polished under water with 60 to 1200 sanding paper and cleaned in a ultrasonic bath with water for 5 minutes. Glycidyl methacrylate was added to the polished surface and kept on the surface at 160 °C for 8 minutes. The unreacted GMA was removed by boiling the sample twice in virgin toluene for 45 minutes. The toluene was then removed from the talc surface by evaporation under vacuum during 12 hours prior to analysis.

Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) was then used to determine if bonded GMA was still present at the talc surface. The ESCA technique measures the energy required to remove electrons at the substrate surface. This energy depend of the orbital were the electron is located and on the atom bonds present on the surface. The

full-width half measure was assumed to be 1.6, 1.8 and 1.55-1.65 for the C, O and Si atoms respectively. The C-C was used as a binding energy reference with a value of -285 eV.

4.4 Results and discussion

Figure 4.1 presents the tensile stress-strain curve of the compounds. Tensile stress for virgin PP goes through a maximum (i.e. the tensile strength) at a strain of 10-15%. Plastic deformation then occurs up to break-up at an elongation of 35 %. The addition of 40 % wt. talc increases the tensile modulus. The maximum tensile stress occurs at much lower strains and little plastic deformation is observed after the yield point.

Figure 4.2 presents the tensile strength and elongation at break as a function of modified PP concentration given on a weight basis for compounds containing 40 % wt. of talc BT-2202. The tensile strength increases with the modified PP concentration. In the best case, observed with PP-GMA-LV, the tensile strength reaches 42 MPa, a 16 % increase compared to the unmodified PP/talc system. The tensile strength in reinforced systems is generally related to the adhesion between the mineral and the polymer matrix. Also on figure 4.2, the effect of modifier concentration on the elongation at break is presented. Elongation at break is sensitive to surface quality of the moulded samples and to mineral agglomerates that can initiate cracks through stress concentration. The elongation does not change significantly for the systems containing PP-MAH and PP-

GMA-HV and varies between 2 and 3%. A slight increase is observed with PP-GMA-LV.

Figure 4.3 presents the same results as figure 4.2 but with the talc Jetfil 700C. Similar trends for tensile strength and elongation at break are observed. The tensile strength obtained with the Jetfil 700C however is lower than the one obtained with the BT-2202 at similar composition. The unmodified JetFil blend has a tensile strength of 34 MPa compared with a value of 36 for the other system. That is consistent with the higher aspect ratio of the BT-2202 particles. The tensile strength increases with modifier concentration reaching, in the best case, a value of 39 MPa with 5 %wt. of PP-GMA. The elongation at break is also slightly lower with the JetFil talc with little or no effect of modifier concentration.

Figures 4.4 and 4.5 present the effect of modifier concentration on unnotched Izod impact resistance and tensile modulus for the BT-2202 and Jetfil talc respectively. Similar trends are observed for both minerals. The modulus of the unmodified 40 %wt. talc system reach over 7 GPa, around 4.4 times the modulus of pure PP. The modulus decreases with modifier concentration. Since the modulus is measured at low strain before debonding between the polymer and the mineral can occur, the modulus is expected to change only if the modifier changes the matrix intrinsic properties. The presence of the grafted PP can decrease the modulus by diluting the PP matrix and by decreasing the crystalline content [11]. The unnotched Izod impact resistance, presented

on figure 4.4 and 4.5, increases significantly with the concentration of grafted PP. Again better results are obtained with the BT-2202 talc and with the PP-GMA-HV modifier. The impact resistance is increased from 150 to 250 J/m with the addition of 10 % of PP-GMA-HV.

The origin of the improved tensile strength, elongation at break and impact resistance has been investigated. It is assumed that these properties can be enhanced through increased adhesion between the mineral and the polymer. The increased adhesion can be obtained through physical effects, i.e. reduced interfacial tension, or by chemical bonding between the epoxy group of the GMA grafts and the talc surface.

Figure 4.6 presents the chemical structure of talc. It consists in layers of brucite, $Mg(OH)_2$, sandwiched between layers of silica, SiO_2 [12-13]. The bonds between the layers of SiO_2 are weak Van der Waals bonds. The epoxy group of the GMA could potentially react with the SiO_2 or hydroxyl group of $Mg(OH)_2$.

Talc surfaces parallel and perpendicular to the lamella structure were put in contact with GMA monomer following the procedure described in the experimental section. The carbon content of the talc surface was found to increase to 21 % when hot GMA is added, followed by cleaning with boiling toluene and vacuum drying. Conclusion cannot be drawn directly from this results however since a control talc sample that was simply washed with boiling toluene and vacuum dried had a carbon content of 17 %.

Similar results were obtained in both parallel and perpendicular directions to talc lamellae. Figures 4.7, 4.8, 4.9 and 4.10 represent binding energy for carbon, oxygen, magnesium and silicon atoms respectively. Figures 4.9 and 4.10 show that talc did not react with GMA since the curves are superimposed for both virgin talc and toluene washed talc that was pre-treated with GMA. This indicates that no reaction has occurred with magnesium and silicon atoms. The results for the carbon atom are similar but a new peak appeared and was attributed to a C-Si bond. It was found that this came from impurities left by the sanding paper. Thus, again the carbon analysis indicated that no new bond have been created during the contact between GMA and the talc surface.

Scanning electron observation of fracture surfaces in composites can give a qualitative assessment of the adhesion forces. In systems with good adhesion, the reinforcement surface can be covered with polymer and polymer fibrils can be pulled out of the matrix during fracture. In the present case, no significant changes could be found between the unmodified PP/talc systems and the one modified with PP-GMA and PP-MAH. It is therefore probable that only slight changes in adhesion forces are sufficient to explain the improvement in mechanical properties.

4.5 Conclusions

The effect of PP-GMA and PP-MAH concentration on mechanical properties of a 40 % talc/PP blend has been studied. The tensile strength, elongation at break, impact resistance benefited from the addition of the functionalized PP while tensile modulus was slightly lowered through dilution effects. The use of PP-GMA resulted in higher tensile strength and impact resistance when compared to PP-MAH. No indication of a chemical bonding between GMA and talc could be found. We therefore assume that the increase in strength and impact resistance can be attributed to polar interaction between the talc and the GMA groups of the grafted PP.

4.6 References

1. J.L. Velasco, J.A. De Saja, A.B. Martinez, *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, **20**, 659-670 (1997).

2. V. Khunova, M. M. Sain, *Die Angewabdte Makromolekulare Chemie*, **225**, 11-20 (1995).

3. A. Adur, S.R. Flynn, *SPE Techn. Pap.*, **45**, 508-513, (1987).

4. J. Taranco, O. Laguana, and E. P. Collar, *J. Polym. Eng.*, **11**, 345, (1992).

5. V. Khunava. M. M. Sain, Z. Brunovska, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **32**, 311-320 (1993).

6. K.A. Borden, R.C. Weil, C.R. Manganaro, *SPE Techn. Pap.*, **52**, 2761 (1994).

7. S. Hojabr, J.R.B. Boocock, *SPE Techn. Pap.*, **53**, 3620 (1995).

8. M. A. Huneault, P. G. Godfroy, P. G. Lafleur, accepted for publication in *Polymer Engineering & Science* (1998).

9. C. Roux, M. A. Huneault, M. F. Champagne, *Proceedings ANTEC '98*, Atlanta, (1998).

10. E.P. Collar, J.M. Martinez, O. Laguna, J. Taranco, *J. Polym. Mater.*, **13**, 111-119 (1996).

11. Encyclopedia Of Chem. Tech., 4th ed., Wiley, New York, **23**, 611 (1997).

12. B. Masson, L.G. Berry, Element of mineralogy, W.H. Freeman, San Francisco (1968).

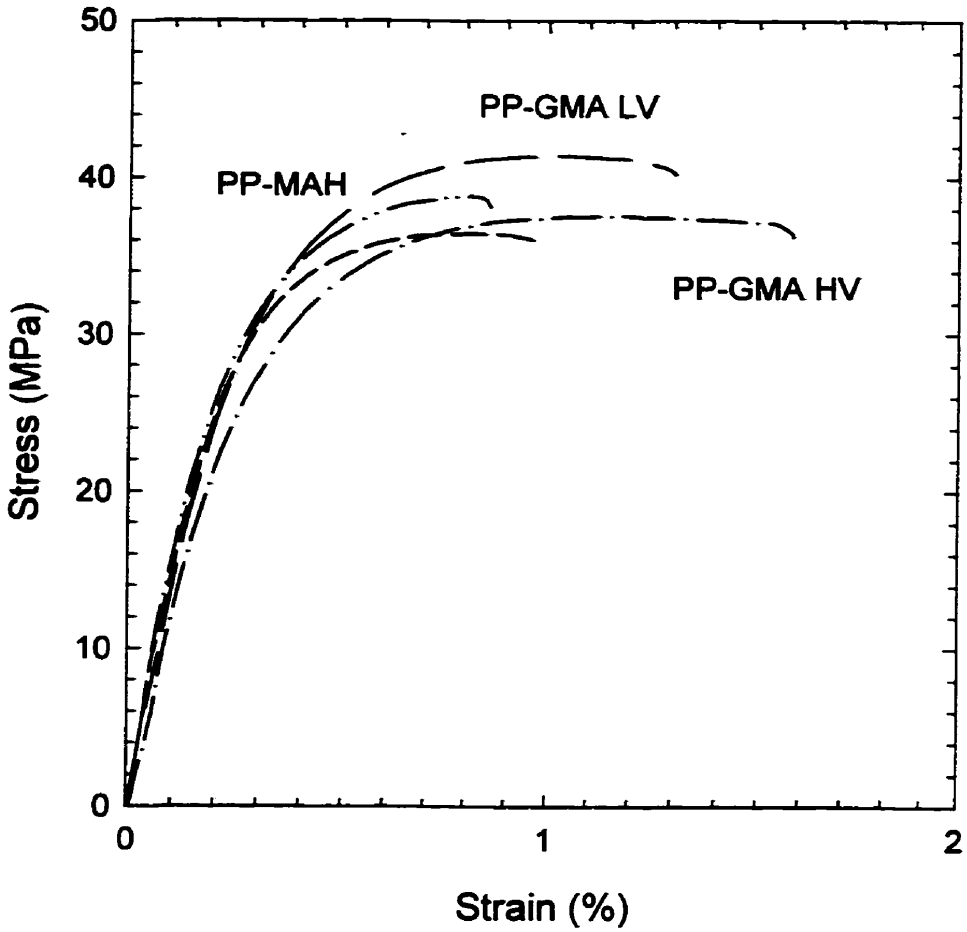

Figure 4.1 *Typical stress-strain curve*

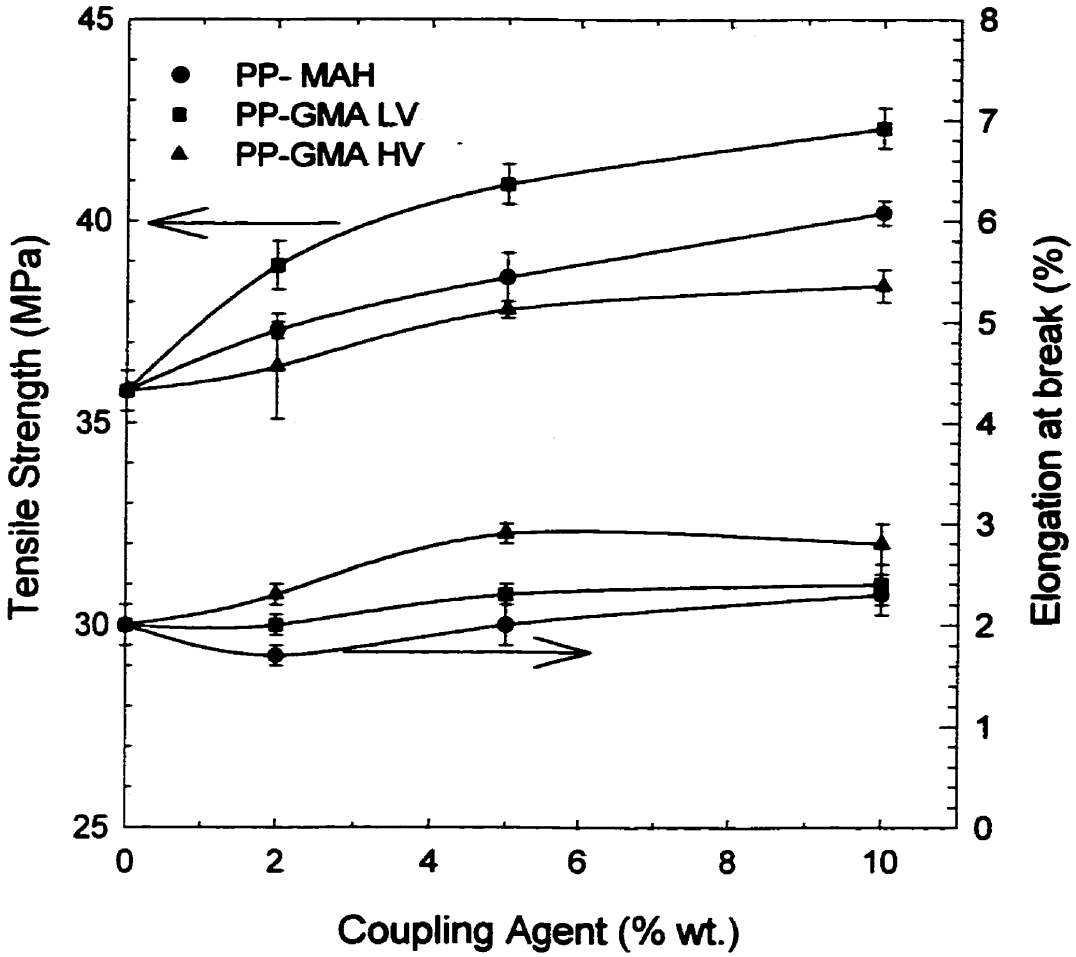

Figure 4.2 *Effect of the coupling agent on the tensile strength and elongation at break (40 % wt. talc BT-2202)*

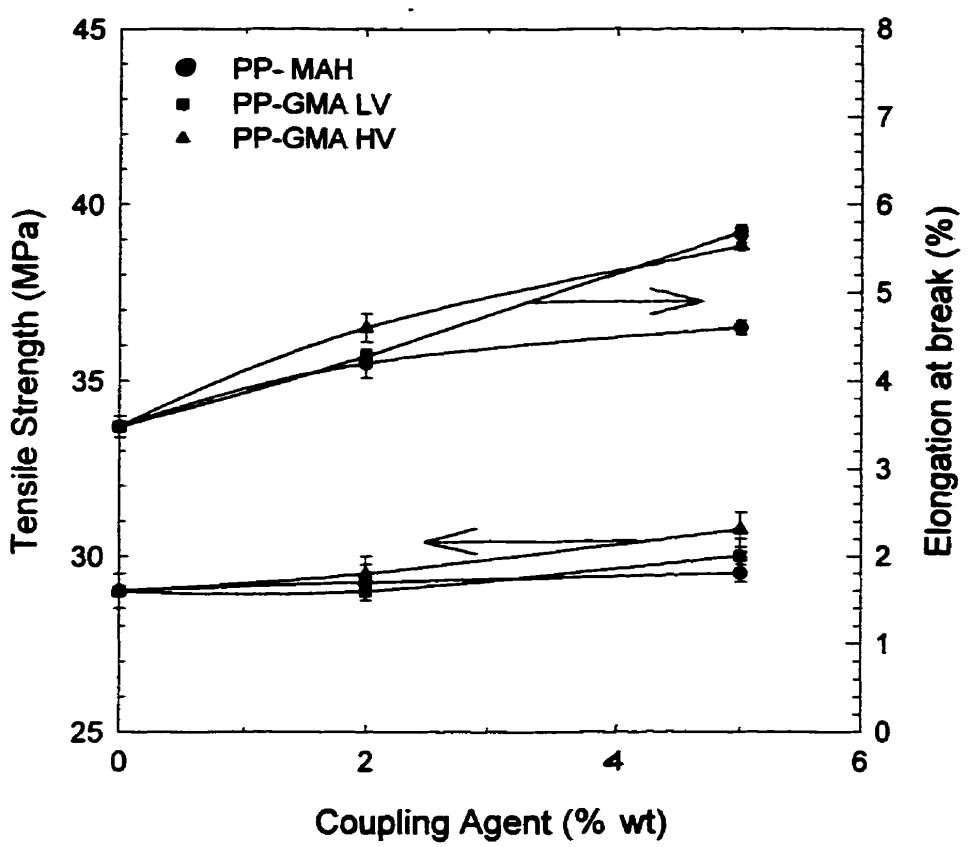

Figure 4.3 *Effect of the coupling agent on the tensile strength and elongation at break (40 % wt. talc JetFil 700C)*

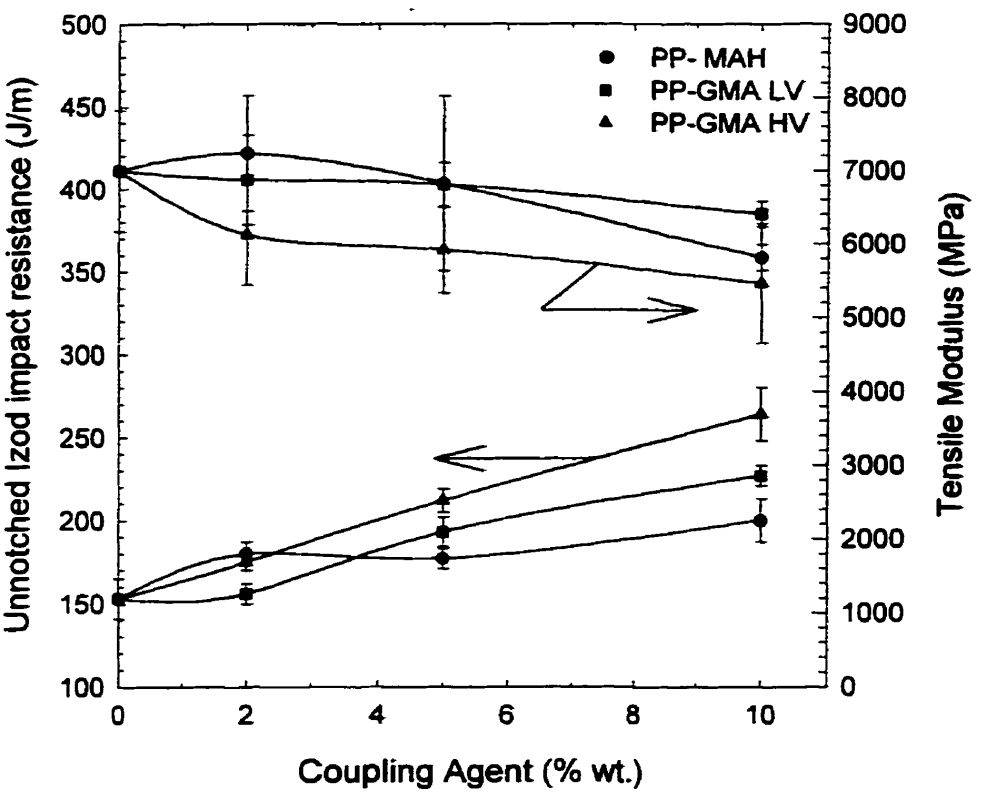

Figure 4.4 *Effect of the coupling agent on the unnotched impact resistance and Tensile Modulus (40 % wt. talc BT-2202)*

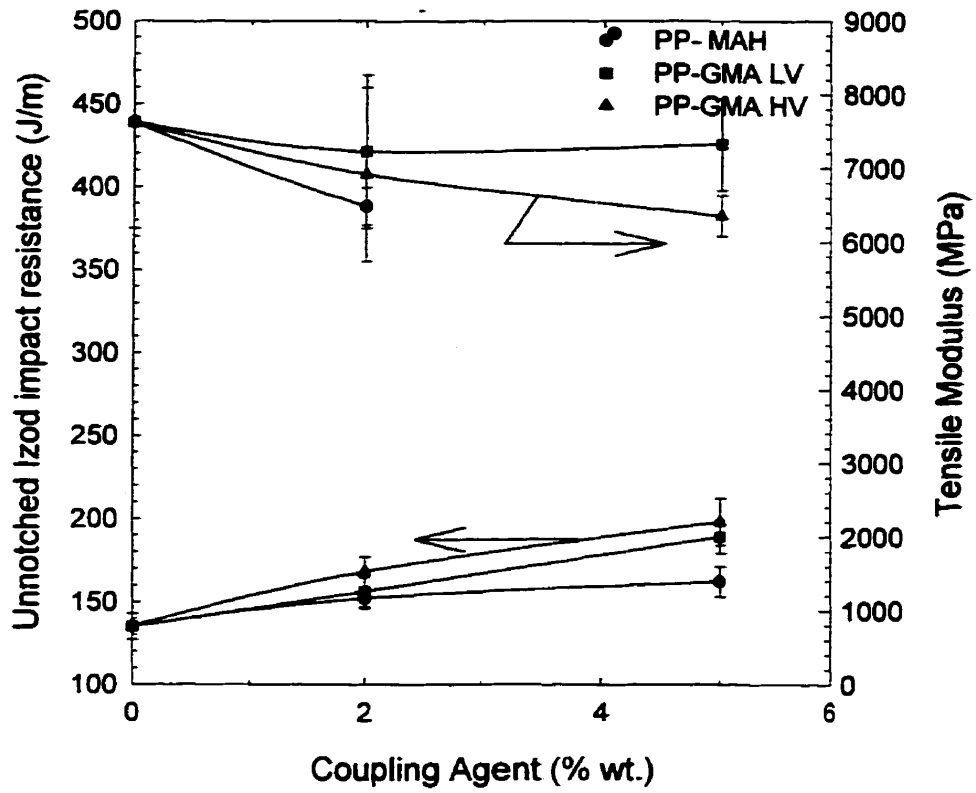

Figure 4.5 *Effect of the coupling agent on the unnotched impact resistance and Tensile Modulus (40 % wt. talc JetFil 700C)*

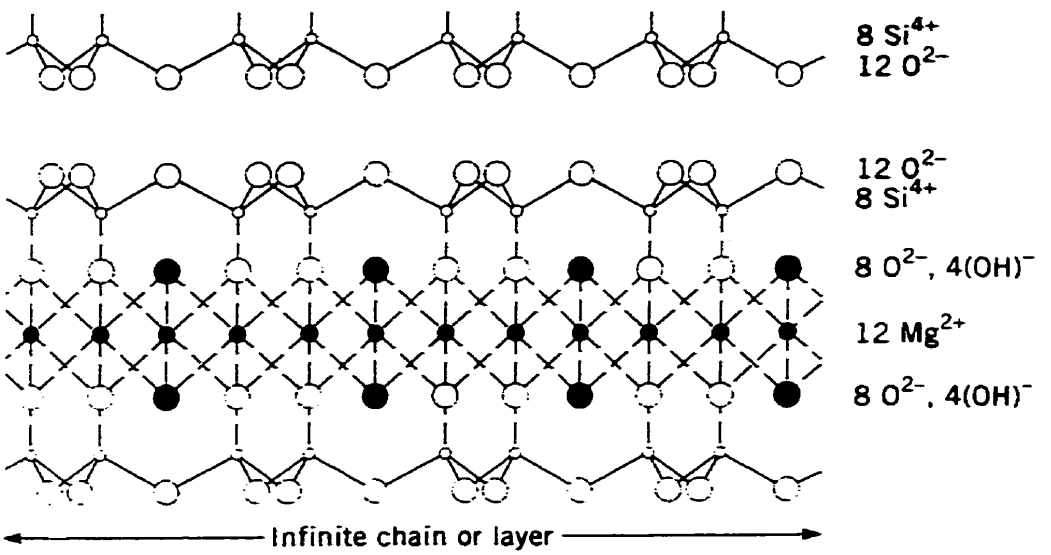

Figure 4.6 *Molecular structure of pure talc mineral.*

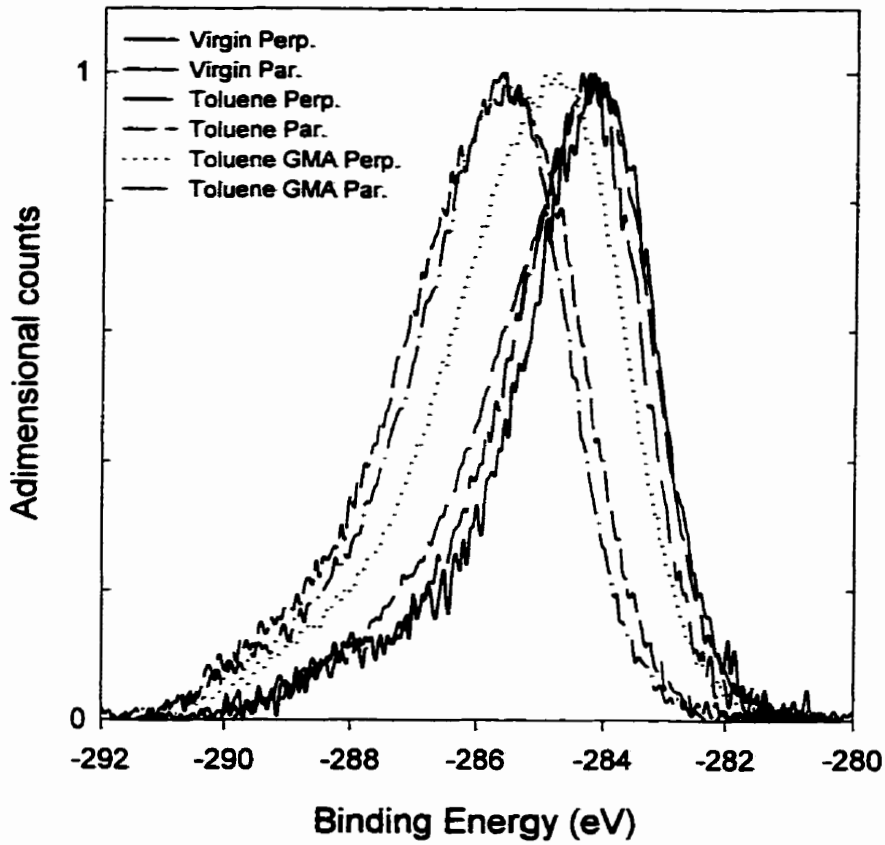

Figure 4.7 *Binding energy of Carbon*

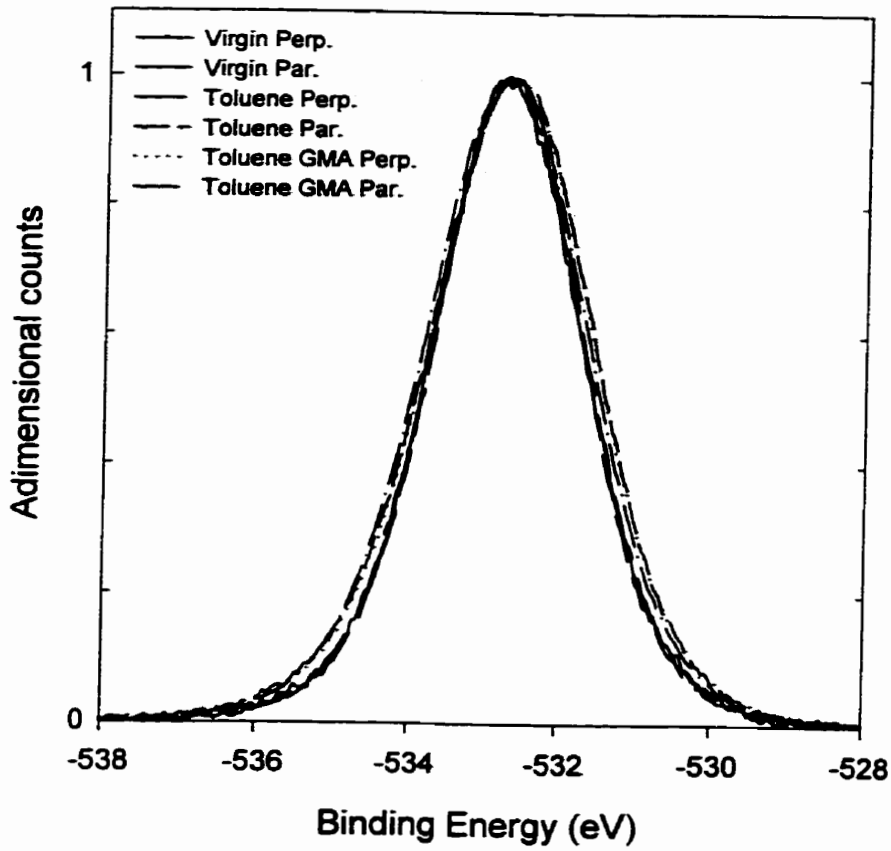

Figure 4.8 *Binding energy of Oxygen*

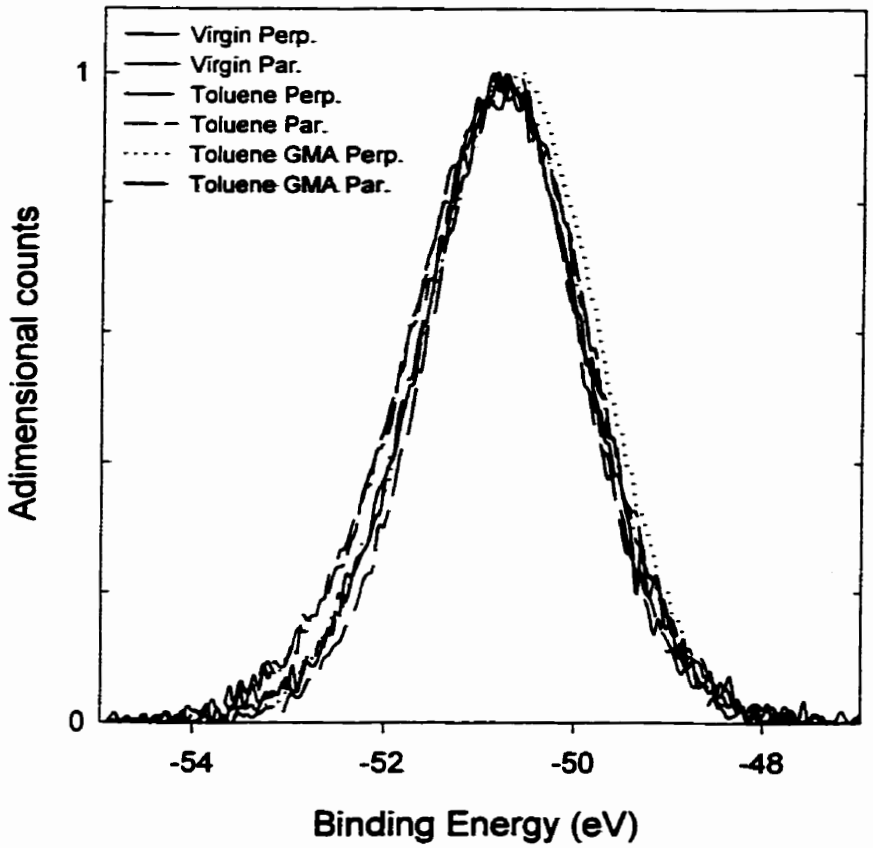

Figure 4.9 *Binding energy of Magnesium*

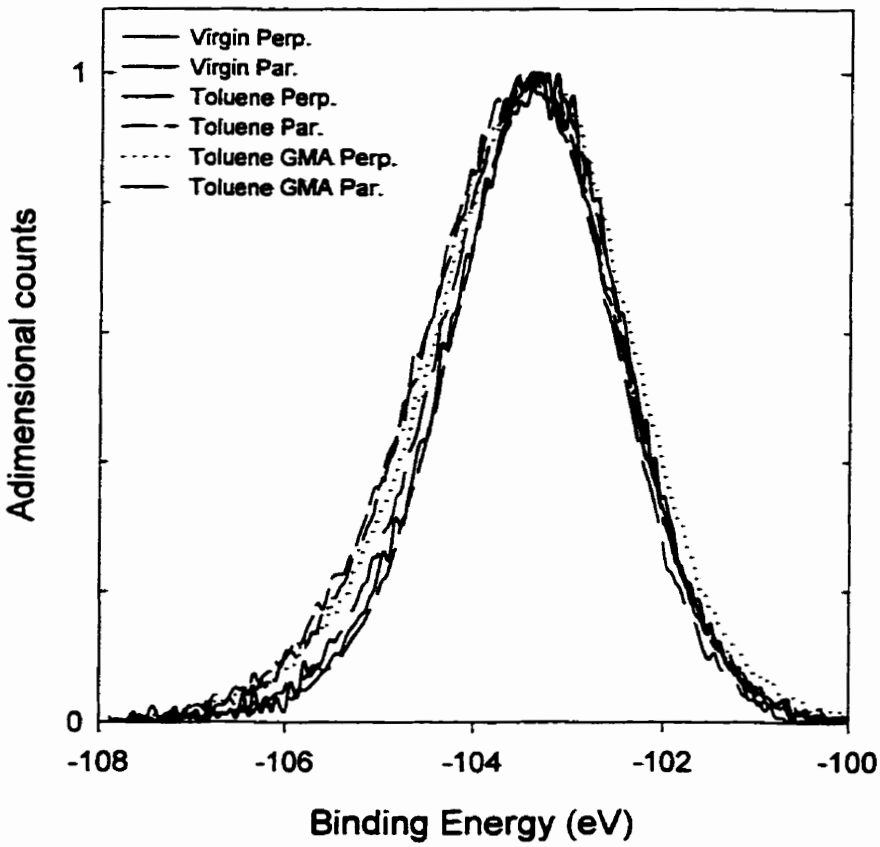

Figure 4.10 *Binding energy of Silicon*

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Une étude de dispersion a permis de démontrer que le talc utilisé dans le présent mémoire était facilement dispersé dans la matrice de polypropylène. Il s'avère que les paramètres opératoires, tels la vitesse de rotation, le débit ainsi que la température, n'ont pas d'effets sur la qualité de la dispersion dans la plage opératoire étudiée.

Les propriétés mécaniques et d'impacts sont grandement influencées par la composition. La teneur massique en éthylène-octène doit être supérieure à 20 % pour obtenir une augmentation significative de la résistance à l'impact. La concentration en agent de couplage doit être aux environs de 1 à 2 %. Une teneur trop élevée a pour effet de diluer la matrice et de réduire les propriétés.

L'utilisation de polypropylène greffé avec de méthacrylate de glycédyle (PP-GMA) permet d'augmenter les propriétés mécaniques. L'amélioration est légèrement supérieure à celle obtenue avec un polypropylène greffé avec de l'anhydride maléïque. Une étude de la surface de talc a permis de démontrer qu'il n'y avait pas de réaction chimique entre le GMA et la surface de talc. L'amélioration est donc attribuable à une attraction polaire entre l'agent de couplage et la charge.

Comme travaux futurs, il serait intéressant d'utiliser des polypropylènes avec différents taux de greffage de GMA comme agent de couplage. Étant donné que l'amélioration des

propriétés n'est pas attribuable à une réaction entre le talc et le GMA. Le greffage de groupements polaires non toxiques pourrait permettre l'obtention d'un agent de couplage moins toxique tout en étant un bon agent comptabilisant.

RÉFÉRENCES

1. ADUR, A. M. et FLYNN, S. R. (1997). Performance Enhancement in Talc-Filled Polypropylene Obtained by Addition of Acrylic Acid Modified Polypropylene. ANTEC '87, 508-513.

2. BORDEN, K. A., WEIL, R. C. et MANGANARO, C. R. (1994). Optimizing properties of talc filled polypropylene with a polymeric coupling agent. ANTEC '94, 2761-2765.

3. BORIE M. (1998). Influence des conditions opératoires d'extrusion sur la dispersion de carbonate de calcium dans une matrice de polypropylène, mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Canada.

4. CARRIÈRE, C. J., SILVIS, H. C. (1997). The effects of short-chain branching and comonomer type on the interfacial tension of polypropylene-polyolefin elastomer blends, Journal of Applied Polymer and Sciences. 66, 1175-1181.

5. COLLAR E.P., MARTINEZ J.M., LAGUNA O. et TARANCO J. (1996). Composite Materials Based on PP/Talc Systems. Morphological Variations and Relationships with the Propérties of the System, Journal Polymer Material, 13, 111-119.

6. DA SILVA A. L. M., TAVERES M. I. B. et POLITANO D. P. (1997). Polymer blends based on polyolefin elastomer and polypropylene, Journal of Applied Polymer and Sciences. 66, 2005-2014.

7. ESS J. W. et HORNSBY P.R. (1987). Twin screw extrusion compounding of mineral filled thermoplastics: Dispersive mixing effects, Plastics and rubber processing and application, 8, 147-156.

8. HOJABR, S. et BOOCOCK, J. R. B. (1995). Enhancement of filled polyolefin's properties by addition of polymeric coupling agents. ANTEC '95, 3620-3627.

9. HUNEAULT M. A., GODFROY P. G. et LAFLEUR P. G. (1999). Performance of Talc/ /Ethylene-Octene copolymer blends, accepted for publication in Polymer Engineering & Science.

10. ISHIKAWA M., SUGIMOTO M. et IOUNE T. (1996). Mechanism of toughening for polypropylene blended with ethylene-propylene-diene rubber following selective crosslinking, Journal of Applied Polymer Science, 62, 1495-1502.

11. KHUNOVA, V., SAIN, M. M. et BRUNOVSKA, Z. (1993) Studies on the effect of reactive polypropylene on the properties of filled polyolefin composites. Part 3 effect of maleic anhydride grafted polypropylene on the nature of the polyolefin matrix. Polymer Plastic Technology Engineering, 32, 311-320.

12. KHUNOVA, V. et SAIN, M. M. (1995). Optimization of the mechanical strength of reinforced composites. Die Angewandte Makromolekulare Chemie. 225, 9-20.

13. KIRK OTHMER (1997). Encyclopaedia Of Chemical Technology, 4th ed., Wiley, New York, **23**, 611

14. LAUGHNER M.K. et DIBBERN J.A. (1996). Elastomer comonomer effects and performance in homopolymer polypropylene based TPO formulation, Third Inter. Confer. "TPOs in Automotive 96", Novi, Michigan.

15. LIU, Z. et GILBERT, M. (1996). Structure and Properties of Talc-Filled Polypropylene: Effect of Phosphate Coating. Journal of Applied Polymer Sciences, 59, 1087-1098.

16. LONG Y. et SHANKS R. A. (1996). PP/Elastomer/Filler Hybrids. II. morphologies and Fracture, Journal of Applied Polymer Sciences, 62, 639-646.

17. MAIER C. et CALAFUT T. (1998). Polypropylene the definitive user's guide and databook, Plastics design library, New-York, 432 pages.

18. MASSON B. et BERRY L.G. (1968). Element of mineralogy, W.H. Freeman, San-Francisco.

19. MILEWSKI, J. V. et KATZ, H. S. (1987). Handbook of fillers and reinforcement for plastics, Van Nostrand Reinhold Company, New-York, 9, 160-171.

20. NOMURA T. et NISHIO T. (1995). Compatibility and tensile behavior of polypropylene/ethylene-propylene rubber blends, Polymer Engineering & Science, 35, 1261-1271.

21. PUKANSZKY, B., MAURER, F.H.J. et BOODE, J. W. (1995). Impact testing of polypropylene blends and composites. Polymer Engineering and Sciences, 35, 1962-1971

22. PUKANSZKY, B., MUDRA, I. et STANIEK, P. (1997). Relation of crystalline structure and mechanical properties of nucleated PP. Journal of Vinyl and Additive Technology, 3, 53-58

23. ROUX C., HUNEAULT M. A., CHAMPAGNE M. F. (1998). Reactive extrusion: Grafting GMA onto polypropylene, Proceedings ANTEC '98, Atlanta.

24. STAMHUIS J. E. (1988). Mechanical properties and morphology of polypropylene composite II: Effect of polar components talc filled polypropylen, Polymer composite, 9, 72-78.

25. SVEHLOVA, V. et POLOUCEK, E. (1994) Mechanical properties of talc-filled polypropylene. Die Angewandte Makromolekular Chemie, 214, 91-99.

26. TARANCO, J., MARTINEZ, J. M. G. et COLLAR, E. P. (1994). Polypropylene/talc composites: interfacial modifications by surface treatments on the solid particles. Journal of Polymer Engineering, 13, 287-304.

27. TARANCO, J., LAGUNA, O. et COLLAR, E. P. (1992). A study of the flexural behavior of the polypropylene/talc system with interfacial modifiactions from the matrix side. Journal of Polymer Engineering, 11, 335-343.

28. TARANCO, J., LAGUNA, O. et COLLAR, E. P. (1992). The impact test parameters as representative of the interfacial modifications on the matrix sidein polypropylene/talc composites. Journal of Polymer Engineering, 11, 345-358.

29. TJONG, S. C. et LI, R. K. Y. (1997). Mechanical properties and impact toughness of talc-filled β-crystalline phase PP composites. Journal of Vinyl and Additive Technology, 3, 89-95.

30. VELASCO, J. I., DE SAJA, J. A. et MARTINEZ, A. B. (1996). Crystallisation behaviour of PP filled with surface -modified talc. Journal of Applied Polymer Science, 61,

31. VELASCO, J. I., DE SAJA, J. A. et MARTINEZ, A. B. (1997). Fracture behaviour on untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites. Fatigue and Fracture of Engineering Material and Structure, 20, 659-670.

32. WOOL R.P. (1995). Polymer Interfaces, Structure and Strength, Hanser, New-York.

33. YAMAGUCHI, M. MIYATA, H. et NITTA, K-H. (1996). Compatibility of Binary Blends of Polypropylene with Ethylene-α-olefin Copolymer. Journal of Applied Polymer Sciences, 62, 87-97.

34. YU, T. C. (1995). Plastomer optimizing in high flow thermoplastic olefins. ANTEC '95, 2358-2368.