

# INFLUENCE DU GRAHITE THERMIQUEMENT DILATÉ SUR LA CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE DU FLUOROPLASTIQUE

A. Lakel<sup>1</sup>, T. Labii<sup>1</sup>, A. Boubertakh<sup>1</sup>, S. Revo<sup>2</sup>, S. Hamamda<sup>1</sup>

- 1- Laboratoire TTSM, Université Constantine 1, Algérie.
- 2- Scientific Research Laboratory Taras Shevchenko National University, Kyiv, Ukraine.

Reçu le 07/03/2013 – Accepté le 22/09/2013

## Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude par la calorimétrie différentielle de quatre échantillons à base de fluoroplastique contenant différentes concentrations en graphite thermiquement dilaté (GTD) à diverses dispersions. Nous avons remarqué que la vitesse de chauffage joue un rôle très important. L'augmentation de la vitesse de chauffage, de 5 à 10 puis à 15°C/min, modifie le comportement calorimétrique de notre nanocomposite quelque soit la concentration et/ou la dispersion. Toutes les courbes contiennent chacune une anomalie calorimétrique dont la forme et l'intensité dépendent de la concentration et de la dispersion. La température d'apparition de cette anomalie calorimétrique change d'un échantillon à un autre. Nous avons montré que le nanomatériau contenant la plus petite concentration en GTD et possédant une dispersion élevée se dégrade aux hautes températures lorsqu'il est chauffé avec la plus grande vitesse. Il est le plus résistant aux chocs thermiques. L'introduction du GTD dans une matrice polymère a amélioré les propriétés thermiques du nanocomposite et son utilisation est devenue possible dans un large domaine de température.

**Mots clés :** DSC, Graphite thermiquement dilaté, nanotube, transition, vitesse de chauffage, dispersion

## Abstract

The purpose of this work is the study, by differential scanning calorimetry, four samples based on fluoroplastic containing different concentrations of thermally expanded graphite (GTD) at various dispersions. We noticed that the heating rate have a very important role. Increasing the heating rate from 5 to 10 and then to 15 °C/min, modifies the behavior of our calorimetry nanocomposite whatever the concentration and/or the dispersion. All curves contain a calorimetric anomaly the shape and intensity depend on the concentration and dispersion. The temperature of the calorimetric anomaly varies from a sample to another. We have shown that the nanomaterial containing the smallest concentration of GTD with high dispersion heated with the biggest heating rate will degrade at high temperatures. It is more resistant to thermal shock. The introduction of GTD in a polymer matrix improved the thermal properties of the nanocomposite and its use has become possible in a wide range of temperatures.

**Keywords:** DSC, expanded Graphite, nanotube, transition, heating rate, dispersion.

## ملخص.

إن الهدف من هذا البحث هو دراسة أربع عينات بواسطة المسعر الحراري الماسح المتضمنة للفلوروبلاستيك و التي تحتوي على تركيزات مختلفة من الجرافيت الممدد حراريا (GTD) في مختلف التشتت. لاحظنا أن سرعة التسخين تلعب دورا هاما للغاية. إن زيادة سرعة التسخين من 5 إلى 10 ثم 15 درجة مئوية في الدقيقة، تغير السلوك الحراري لمركب متناهي في الصغر مهما كان تركيز و/أو التشتت. جميع منحنيات كل يحتوي على شذوذ في المنحنيات المسعرية و يتعلق شكل هذا الأخير وشدته بالتركيز و التشتت. إن درجة حرارة ظهور شذوذ في المنحني المسعري تتغير من عينة إلى أخرى. لقد أظهرنا أن المواد المتناهي في الصغر و التي تحتوي على أصغر تركيز GTD مع تشتت عالية ويسخن بأكبر سرعة تسخين تتدهور في درجات الحرارة العالية. وهو أكثر مقاومة للصدمات الحرارية. إن إدخال كمية من GTD في البوليمر يحسن الخواص الحرارية للمركب المتناهي في الصغر، و يصبح استخدامه ممكنا في نطاق واسع من درجة الحرارة.

**الكلمات المفتاحية :** المسعر الحراري الماسح، الجرافيت الممدد حراريا، الأنابيب من رتبة النانومتر، التحول، التشتت، سرعة التسخين.

## INTRODUCTION :

Le développement technologique a permis d'obtenir de nouveaux matériaux de grandes qualités avec des performances élevées et des durées de vie nettement plus longues. Le compromis technico-commercial ne cesse de s'améliorer. Cela est devenu possible grâce aux nouvelles associations de matériaux [1] dont l'insertion d'éléments nanométriques dans diverses matrices, notamment les polymères. Les nanocomposites ainsi obtenus et leur utilisation dans les différents domaines sont à l'origine du progrès industriel et du perfectionnement des propriétés des machines utilisées actuellement.

Depuis quelques décennies, l'obtention de composites polymères renforcés par la fibre de carbone, la mousse de carbone, le graphite ou les nanotubes de carbone ont fait l'objet de plusieurs d'études et la publication de nombreux travaux de recherches [2 - 6].

L'élaboration du graphite thermiquement dilaté (GTD) et son insertion dans des matrices polymères ont considérablement augmenté la durée de vie des pièces mécaniques en améliorant certaines propriétés telles que l'augmentation de la compressibilité et la diminution du coefficient de frottement. Les matériaux à base de polymères légers et peu coûteux ont donc permis de remplacer des pièces mécaniques lourdes et coûteuses par des nanocomposites renforcés avec du graphite thermiquement dilaté [7].

Il n'est pas seulement utilisé dans l'industrie mécanique mais il est devenu indispensable dans d'autres secteurs tels que l'énergie, la protection de l'environnement, la médecine. Son large spectre d'utilisation le rend très compétitif par rapport à d'autres matériaux.

L'addition du GTD dans un nanocomposite favorise aussi la diminution de la concentration de percolation [8], élève la conductivité électrique [9 - 11], le rend stable thermiquement [12 - 20] et retarde l'apparition de la phase vitreuse. Cette caractéristique rend le matériau utilisable dans un domaine de température plus large avant sa dégradation [21 - 23].

Les différents traitements thermophysiques sont des facteurs importants et sont responsables des propriétés des nanomatériaux. Le choix du traitement qu'ils doivent subir est primordial puisqu'ils leur confèrent les caractéristiques physiques leur permettant d'être utilisés en fonction des conditions du milieu.

Ce travail a pour but d'étudier le rôle de la vitesse de chauffage et l'influence de deux paramètres essentiels la concentration en GTD et sa dispersion puisqu'elles sont responsables des propriétés physiques et jouent un rôle fondamental dans le choix du polymère.

Nous avons pris le fluoroplastique dans lequel nous avons introduit du graphite thermiquement dilaté (GTD) à plusieurs concentrations et différents degrés de dispersion.

Nous avons choisi la calorimétrie différentielle comme technique expérimentale pour pouvoir suivre l'évolution de la température de la transition de la phase vitreuse et d'avoir ainsi des informations concernant la dégradation du nanocomposite étudié.

Nous avons pris 04 échantillons contenant différentes concentrations en GTD. La dispersion diffère d'un échantillon à un autre (Tableau 1).

Echantillons	20GTD60 (E1)	20GTD60 -100 (E2)	5GTD60-100 (E3)	10GTD60 (E4)
% GTD	20	20	5	10
Dispersion	< 60 μ	60 - 100 μ	60 - 100 μ	< 60 μ

Tableau 1: Concentration et dispersion du GTD dans les échantillons.

Les mesures de la DSC ont été effectuées dans l'intervalle de température 0 - 350°C en utilisant une DSC Setaram 92. Trois vitesses de chauffage ont été considérées à savoir 5, 10 et 15 °C/mn.

## RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats obtenus montrent que toutes les courbes DSC ont globalement la même allure et montrent un pic endothermique vers 220°C (voir figures 1-4). Ce pic est attribué à la dévitrification des échantillons. La forme et l'intensité de ce pic changent d'un échantillon à un autre.

En général, l'augmentation de la vitesse de chauffage provoque l'intensification de l'anomalie calorimétrique et une diminution des valeurs de la DSC quelque soit l'échantillon.

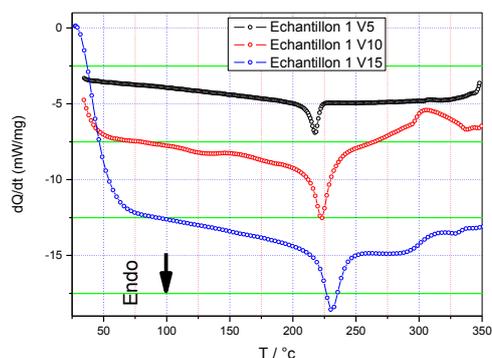


Figure 1 : Courbes de DSC de l'échantillon1 obtenues avec trois vitesses de chauffage (V=5, 10 et 15 °C/mn).

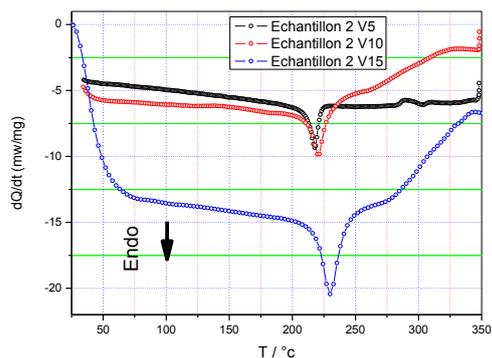


Figure 2 : Courbes de DSC de l'échantillon2 obtenues avec trois vitesses de chauffage ( $V=5, 10$  et  $15$  °C/mn).

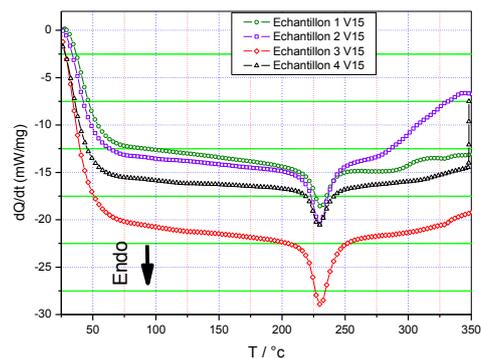


Figure 5 : Courbes de DSC des quatre échantillons obtenues pour  $V= 15$ °C/mn.

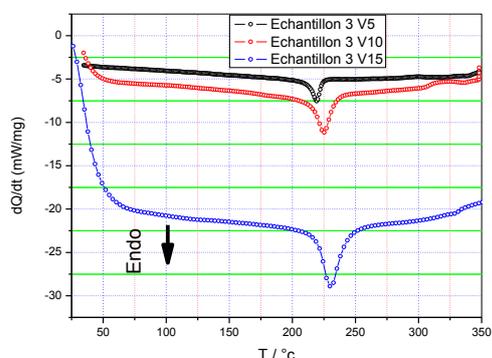


Figure 3 : Courbes de DSC de l'échantillon3 obtenues avec trois vitesses de chauffage ( $V=5,10$  et  $15$  °C/mn).

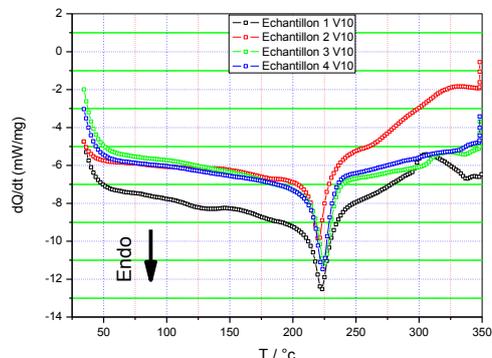


Figure 6 : Courbes de DSC des quatre échantillons obtenues pour  $V= 10$ °C/mn.

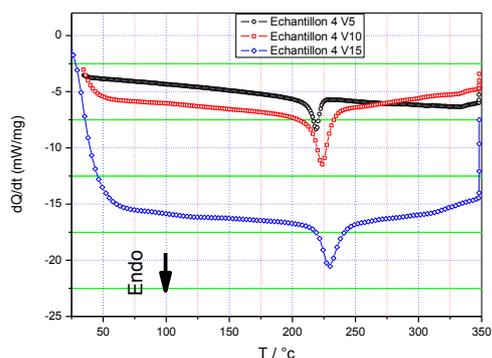


Figure 4 : Courbes de DSC de l'échantillon4 obtenues avec trois vitesses de chauffage ( $V=5,10$  et  $15$  °C/mn).

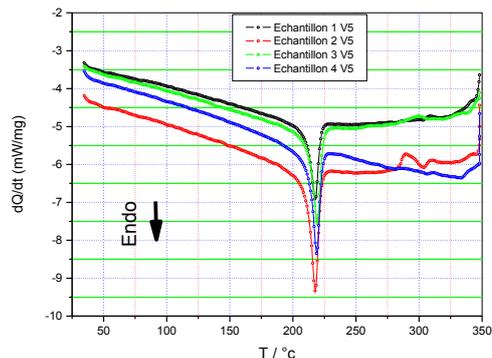


Figure 7 : Courbes de DSC des quatre échantillons obtenues pour  $V= 5$ °C/mn.

Pour une même vitesse, le pic endothermique apparaît pratiquement à la même température avec des intensités différentes selon la concentration en GTD et la dispersion (fig. 5, 6 et 7).

Au fur et à mesure que la vitesse de chauffage augmente, les pics sont décalés vers des températures plus élevées ( $5$ °C/mn –  $218$ °C ;  $10$ °C/mn –  $222$ °C ;  $15$ °C/mn –  $230$ °C).

Les intensités de tous les pics augmentent également avec l'augmentation des vitesses de chauffage. Les intensités les plus fortes apparaissent à la vitesse de  $15$ °C/mn alors que la valeur la plus élevée de l'intensité est observée pour l'échantillon 5GTD100 contenant 5%

de GTD avec une dispersion comprise entre 60 et 100  $\mu\text{m}$ . De la même manière, les intensités les plus petites sont observées à la vitesse la moins élevée de 5°C/mn et la valeur minimale de -7.0 mW/mg correspond à l'échantillon 20GTD60 contenant 20% de TEG et une dispersion inférieure à 60  $\mu\text{m}$  (voir tableau 2).

Echantillons	20GTD60	20GTD60-100	5GTD60-100	10GTD60
V5	-7.0 mW/mg	-9.2 mW/mg	-7.5 mW/mg	-8.4 mW/mg
V10	-12.5 mW/mg	-10.0 mW/mg	-11.3 mW/mg	-11.4 mW/mg
V15	-18.6 mW/mg	-20.5 mW/mg	-29.0 mW/mg	-20.6 mW/mg

Tableau 2 : Intensités des pics selon la concentration et la dispersion de GTD.

D'une manière générale, on constate que pour la même concentration en GTD et une dispersion différente, les pics apparaissent à la même température pour une vitesse donnée. Cependant, les pics correspondants à la dispersion 60-100 $\mu\text{m}$  sont plus intenses.

De la même manière, on constate que pour une dispersion donnée, le pic de l'échantillon contenant la plus petite concentration est le plus intense.

Considérant les divers échantillons entre eux, on constate que pour l'échantillon 1, les écarts des valeurs de la DSC pour les différentes vitesses sont constants, tandis que pour les autres échantillons 2, 3 et 4, on observe un comportement différent. En effet, les courbes mesurées aux vitesses de 5 et 10 °C/mn se chevauchent. La courbe correspondant à la vitesse de 15 °C/mn se détache totalement de celles des deux précédentes. Les pics sont les plus intenses à cette vitesse. Nous avons constaté également que l'augmentation de la dispersion est à l'origine d'une forte intensification de l'anomalie calorimétrique quand la vitesse de chauffage est de 15 °C/mn.

La diminution de la vitesse de chauffage fait décroître clairement l'intensité du pic de la DSC.

Lorsque les vitesses de chauffage augmentent et les concentrations en GTD diminuent, l'anomalie calorimétrique est au minimum deux fois plus importante. Les variations de la courbe DSC deviennent monotones de part et d'autre du pic.

Pour une même concentration égale à 20% en GTD, nous avons remarqué que lorsque la dispersion passe de la valeur la plus petite (< 60 $\mu$ ) à la valeur supérieure (60-100 $\mu$ ) les intensités des pics calorimétriques augmentent quelque soit la vitesse de chauffage. Du point de vue vitesse de chauffage, nous constatons que la courbe correspondant à la vitesse de 15 °C/mn se détache complètement des deux autres. Pour la dispersion de 60-100 $\mu$ , les courbes obtenues avec les vitesses de chauffage de 5 et 10°C/mn ont la même allure jusqu'à 230°C, ensuite nous constatons une forte augmentation de la DSC pour la vitesse de 10°C/mn. A 350°C, l'écart entre les deux courbes avoisine 100%. La figure suivante (fig.8), montre que les courbes intenses sont celles obtenues à la vitesse de 15 °C/mn et

elles se détachent complètement des autres obtenues aux vitesses de 5 et 10°C/mn.

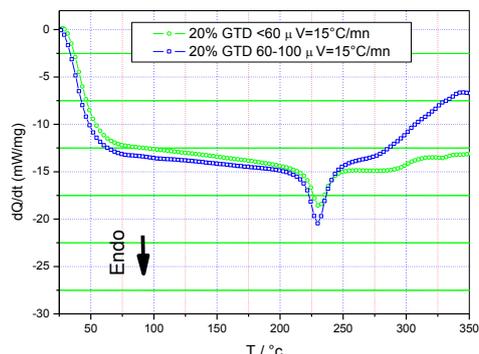


Figure 8 : Courbes de DSC des échantillons contenant la même concentration en GTD et ayant des dispersions différentes.

Pour la dispersion (60-100 $\mu$ ), la concentration en GTD a des effets sur le pic des courbes DSC. Lorsque l'écart entre les concentrations est grand (5% et 20%), les intensités des anomalies augmentent avec l'augmentation de la vitesse de chauffage. Quelque soit la vitesse de chauffage, le matériau contenant moins de GTD a le pic de la DSC le plus intense et les valeurs de la DSC les plus grandes. Lorsque l'écart des concentrations se réduit (10% et 20%), les intensités des pics augmentent elles aussi avec l'élévation de la vitesse de chauffage et elles sont maximales quand la vitesse de chauffage est la plus grande (15°C/mn).

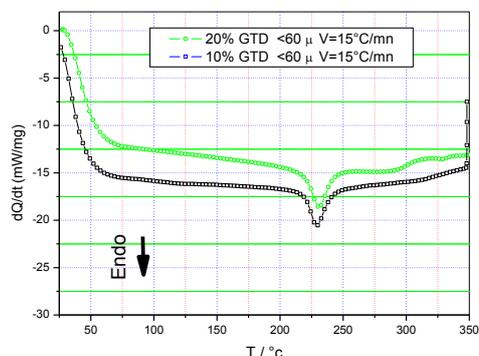


Figure 9 : Courbes de DSC des échantillons possédant la même dispersion et ayant différentes concentrations en GTD.

Nous avons aussi remarqué que lorsque la vitesse de chauffage est égale à 10°C/mn, les rôles s'inversent que se soit pour les échantillons contenant la même concentration en GTD ou se trouvant dans le même état de dispersion. Les valeurs de la DSC de l'échantillon contenant plus de graphite thermiquement dilaté sont plus importantes devant celles de l'échantillon contenant moins de GTD.

## CONCLUSION

Les résultats obtenus dans ce travail sont essentiels puisqu'ils illustrent le rôle positif de l'addition du graphite thermiquement dilaté dans une matrice polymère. La vitesse de chauffage est un facteur non négligeable dans le comportement du nanocomposite. Nous avons montré que la courbe DSC obtenue pour la vitesse de chauffage de 15°C/mn est la plus importante quelque soit la concentration et la dispersion en GTD. Toutes les courbes présentent une anomalie calorimétrique dont l'intensité et la température d'apparition varient en fonction de la dispersion et de la concentration en GTD. Pour la vitesse de chauffage de 15°C/mn, la courbe DSC de l'échantillon contenant 5% de GTD et la dispersion 60-100 $\mu$  présente le pic le plus intense et sa température d'apparition est la plus élevée. Donc, cet échantillon est celui qui résiste le plus aux chocs thermiques et se dégrade le moins devant les trois autres.

Nous avons remarqué que lorsque le chauffage s'effectue avec la vitesse de 15°C/mn, l'influence de la dispersion (échantillons contenant la même concentration en GTD et ayant deux dispersions différentes: < 60 et 60-100 $\mu$ ) se traduit par des valeurs de la DSC les plus grandes. Les intensités des pics calorimétriques sont elles aussi les plus intenses.

La comparaison entre deux échantillons possédant la même dispersion et deux concentrations différentes montre elle aussi, que les valeurs de la DSC et les intensités des pics obtenus sont nettement plus grandes quand la vitesse de chauffage est de 15°C/mn devant celles obtenues lorsque les vitesses sont de 5 et 10°C/mn.

## REFERENCES

- [1] T. Labii, M. Ceretti, A. boubertakh, W. Paulus, S. Hamamda, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, 112, p.865–870.
- [2] I. Zerrouk, S.G. Ionov, V.P. Popov, S. Hamamda, *Mater Sci. Forum*, 2007, 534-536, p.241-244.
- [3] T. Dorbani, I. Zerrouk, Y. Aouabdia, K. Taleb, A. Boubertakh, S. Hamamda, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2010, V.102, 12, p.667-670.
- [4] J. Stabik, A. Dybowska, M. Chomiak, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2010, 43/1, p.153-161.
- [5] J. Stabik, A. Dybowska, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2007, 25/1, p.67-70.
- [6] M. Szczepanik, J. Stabik, M. Łazarczyk, A. Dybowska, *Archives of Materials Science and Engineering*, 2009, 37/1, p.37-44.
- [7] S.L. Revo, S. Hamamda, T.G. Avramenko, E.A. Ivanenko, *ICREN 2013, Algeria- Constantine*, february16-17, 2013, p.5-6.
- [8] P. Pötschke, M. Abdel-Goad, S. Pegel, D. Jehnichen, E.J. Mark, D. Zhou, G. Heinrich, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2010, 47, p.12-19.
- [9] R.K. Goyal, P.A. Jagadale, U.P. Mulik, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 111 p.2071-2077.
- [10] Yu.I. Sementsov, S.L. Revo, *ICREN 2013, Algeria-Constantine*, february16-17, 2013, p.1-3.
- [11] Gyanaranjan Prusty, Sarat K Swain, *New Carbon Materials*, 2012, 27(4), p.271–277.
- [12] Y.F. Zhao, M. Xiao, S.J. Wang, X.C. Ge, Y.Z. Meng, *Composites Science and Technology*, 2007, 67, p.2528-2534.
- [13] J. Kuljanin-Jakovljevic, Marinovic-Cincovic M, Z. Stojanovic, A. Krkljes, ND. Abazovic, MI. Comor, *Polym. Degrad. Stab.* 2009,94:89, p.1–7.
- [14] Vaziri HS, Omaraei IA, Abadyan M, Mortezaei M, N.Yousefi, *Mater Des.* 2011; doi:10.1016/j.matdes.2011.01.022.
- [15] Bera O, Pilic B, Pavlicevic J, Jovicic M, Hollo B, Szecsenyi KM, Spirkova M. *Thermochim., Acta.* 2011,515, p.1–5.
- [16] J. Jacob, G.Z. Anil, K.Bhowmick, *J. Mater Sci.*, 2008,43, p.702–708.
- [17] L. Xia, P. Zhang, R.Z. Wang, *CA R B O N*, 2010, 48, p.2538–2548.
- [18] AS. Luyt, I. Krupa, *Thermochimi Acta* 2008, 467, p.117–120.
- [19] K. Murat, M.Khamid, *Renew Sust Energ Rev.*, 2007, 11, p.1913–1965.
- [20] Sh. A. Mansour, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, 112, p.579–583.
- [21] T. Labii, A. Lakel, I. Zerrouk, A. Zahaf, A. Boubertakh, S. Hamamda, *ICREN 2013, Algeria-Constantine*, february16-17, 2013, p.8-9.
- [22] T. Labii, I. Zerrouk, A. Zahaf, A. Boubertakh, S. Hamamda, *International Summer School-Conference, St.- Petersburg*, July 1-6, 2013, Russia, p.69.
- [23] S.L. Revo, B. I. Rachiy, S. Hamamda, T.G. Avramenko, K.O. Ivanenko *Sciences and Technologies A-N°3*, 2012, p.17-21.