

N° d'ordre :

THESE DE DOCTORAT

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

en

CHIMIE ORGANIQUE & MACROMOLECULAIRE

par

Sophie LEPRÊTRE DROPSIT
Ingénieur Polytech'Lille en Science des Matériaux

**Mise en œuvre et propriétés des mélanges
PET /polyoléfines en vue du recyclage d'emballages**

Soutenue le 11 décembre 2008 devant le jury composé de :

Président :	Dr. Jean-Marc LEFEBVRE	Université de Lille 1
Rapporteurs :	Prof. Jean-Marc HAUDIN	Ecole des Mines de Paris
	Prof. Jean GRENET	Université de Rouen
Examineurs :	Prof. Jean-Marie RAQUEZ	Université de Mons, Belgique
	Prof. Marie-France LACRAMPE	Ecole des Mines de Douai
	Prof. Patricia KRAWCZAK	Ecole des Mines de Douai

Laboratoire d'accueil : Département Technologie des Polymères et Composites & Ingénierie Mécanique de l'Ecole des Mines de Douai

Directeur de thèse : Prof. Patricia Krawczak, Directrice du Département Technologie des Polymères et Composites & Ingénierie Mécanique de l'Ecole des Mines de Douai

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude envers Patricia KRAWCZAK, Professeur à l'Ecole des Mines de Douai et Directrice du Département Technologie des Polymères et Composites & Ingénierie Mécanique, pour m'avoir fait confiance et donné tous les moyens nécessaires à la réalisation de cette thèse, ainsi qu'à Marie-France LACRAMPE, Professeur à l'Ecole des Mines de Douai, pour m'avoir encadré durant ces trois années.

Je remercie Jean-marc Haudin, Professeur à l'Ecole des Mines de Paris et Jean GRENET, Professeur à l'Université de Rouen, pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette étude et le Docteur Jean-Marc LEFEBVRE de l'Université de Lille 1, Directeur de recherches CNRS, pour avoir présidé ce jury de thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements envers Jean-Marie RAQUEZ, Professeur à l'Université de Mons, d'une part pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail, et d'autre part, pour ses conseils avisés notamment en chimie des polymères.

J'exprime mes remerciements à Maryse BACQUET, Professeur à L'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour son aide dans la réalisation des analyses thermiques et ses encouragements. Un grand merci aussi à toute l'équipe du Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire de Lille pour son accueil chaleureux. Ce retour aux sources fût pour moi un réel plaisir.

Je tiens également à remercier Nicole DEMARQUETTE, Professeur au laboratoire de rhéologie des matériaux polymères de l'Ecole Polytechnique de l'Université de Sao Paulo, pour sa collaboration particulièrement enrichissante sur la partie rhéologique et pour son accueil très chaleureux lors de ma venue dans son laboratoire. Un grand merci à Adriana CATELLI DE SOUZA, Docteur au laboratoire de rhéologie des matériaux polymères de l'Ecole Polytechnique de l'Université de Sao Paulo, pour la réalisation des essais rhéologiques.

Je remercie Jean-Pierre TANCREZ, Enseignant à Polytech'Lille, pour ses précieux conseils en mécanique de la rupture.

La mise en œuvre des mélanges de polymères n'aurait pas été possible sans l'aide des ingénieurs et techniciens du département TPCIM (Vincent HERVAIS, Jean-Michel COILLOT, Thierry CHEVALIER, Carlo ANGOTZI et Laurent CHARLET) et je les en remercie très chaleureusement.

Je remercie également Daniel ZAKRZEWSKI et Jean-Claude DEPRET pour m'avoir aidé dans l'optimisation et la réalisation des essais de flexion trois points.

Un grand merci à Anne MOUFTIEZ, Patrick FLAHAUT, mais aussi à Ghislain LOUIS et Paul BLERVAQUE pour m'avoir permis d'utiliser les différents outils de Microscopie Electronique à Balayage et avoir consacré un peu de leur temps aux observations de mes échantillons.

Je remercie également l'ensemble du Département TPCIM, l'ensemble des thésards et des stagiaires, passés et présents, pour leur collaboration et les bons moments passés au laboratoire.

Un grand merci à mes parents et à mes amis pour m'avoir soutenue et encouragée.

Enfin, le plus grand des remerciements revient à Stéphane. Merci pour ta patience et ton soutien constant. Cette thèse est un peu la tienne, comme si une seule ne suffisait pas...

SOMMAIRE

SOMMAIRE	5
INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE I - ETAT DE L'ART	13
I.1. Typologie des mélanges de polymères.....	15
I.2. Thermodynamique des mélanges de polymères.....	15
I.3. Compatibilisation des mélanges hétérogènes de polymères.....	18
I.3.1. Méthodes physico-chimiques.....	19
I.3.1.1. Compatibilisation par ajout d'un copolymère.....	19
I.3.1.2. Extrusion réactive	21
I.3.2. Méthodes mécano-physiques	25
I.3.3. Méthodes de compatibilisation des mélanges PET/polyoléfines.....	26
I.4. Effet de la compatibilisation des mélanges de polymères	29
I.4.1. Relation entre compatibilisation, tension interfaciale et morphologie	29
I.4.2. Méthodes de mesure de la tension interfaciale	30
I.4.2.1. Méthodes statistiques	30
I.4.2.2. Méthodes dynamiques	33
I.4.2.3. Méthode rhéologique	36
I.4.3. Choix d'une méthode applicable aux mélanges PET/polyoléfines.....	40
I.5. Vérification de la compatibilité des mélanges	41
I.5.1. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier	41
I.5.2. Propriétés mécaniques	42
I.5.2.1. Caractéristiques mécaniques instantanées	42
I.5.2.2. Caractéristiques d'amorçage et de propagation de fissure (ténacité).....	43
I.6. Cristallisation des mélanges de polymères	44
I.6.1. Cristallisation des polymères	44
I.6.1.1. Cas du PET	45
I.6.1.2. Cas des mélanges de polymères.....	46
I.6.2. Effet des agents nucléants sur la vitesse de cristallisation des polymères.....	47
I.6.3. Modélisation des cinétiques de cristallisation des polymères.....	48
I.6.3.1. Théories de la cristallisation isotherme.....	48
I.6.3.2. Théories de la cristallisation anisotherme.....	50
I.6.3.3. Choix des modèles cinétiques pour l'étude des mélanges PET/Polyoléfines..	53
I.6.4. Détermination de l'énergie d'activation par la méthode de Kissinger.....	54
I.6.5. Caractérisation des polymères semi-cristallins par analyse enthalpique différentielle	55
I.7. Conclusion et programme de recherche	57
CHAPITRE II – MATERIAUX ET MOYENS EXPERIMENTAUX.....	61
II.1. Matériaux de base	61
II.2. Formulation des mélanges.....	64
II.3. Techniques de mise en œuvre et de caractérisation	65
II.3.1. Mise en œuvre	65

II.3.2. Caractérisation des propriétés mécaniques	65
II.3.3. Caractérisation physico-chimique et rhéologique	66
II.3.4. Observations microscopiques	68
II.4. Propriétés du PET de l'étude	69
II.4.1. Phénomènes affectant le PET durant sa mise en œuvre	69
II.4.2. Caractérisation du PET recyclé	71
CHAPITRE III - MORPHOLOGIE ET CONDITIONS INTERFACIALES DES MELANGES PET/POLYOLEFINES.....	77
III.1. Morphologie des mélanges PET/polyoléfines avec ou sans compatibilisants.....	77
III.1.1. Mélanges PET/PE 80/20 compatibilisés par le PEgMA et l'EGMA	78
III.1.2. Mélanges PET/PP 80/20 compatibilisés par le PPgMA et l'EGMA	80
III.1.3. Mélanges PET/PE/PP 90/5/5 compatibilisés par l'EGMA, le PEgMA et le PPgMA	82
III.2. Interface PET/polyoléfine des mélanges.....	84
III.2.1. Mélanges PET/PE 80/20 compatibilisés par le PEgMA et l'EGMA	84
III.2.2. Mélanges PET/PP 80/20 compatibilisés par le PPgMA et l'EGMA	86
III.2.3. Mélanges PET/PE/PP 90/5/5 compatibilisés par l'EGMA, le PEgMA et le PPgMA	88
III.3 Conclusion	91
CHAPITRE IV – COMPORTEMENT MECANIQUE DES MELANGES PET/POLYOLEFINES.....	95
IV.1. Caractéristiques mécaniques des mélanges PET/polyoléfines compatibilisés par l'EGMA	95
IV.1.1. Caractéristiques en traction	95
IV.1.1.1. Mélanges PET/polyoléfines non compatibilisés	95
IV.1.1.2. Mélanges PET/polyoléfines compatibilisés par l'EGMA.....	97
IV.1.2. Résistance au choc	100
IV.2. Caractéristiques d'amorçage et de propagation de fissure (ténacité) des mélanges PET/polyoléfines compatibilisés ou non par l'EGMA	104
IV.3. Relation morphologie-propriétés des mélanges compatibilisés PET/polyoléfines	109
IV.4. Conclusion	110
CHAPITRE V - CRISTALLISATION DU PET DANS LES MELANGES PET/POLYOLEFINES.....	115
V.1. Cinétiques de cristallisation anisothermes	115
V.2. Comportement en fusion et taux de cristallinité.....	117
V.3. Modélisation des cinétiques de cristallisation anisotherme	118
V.3.1. Modèle d'Ozawa	118
V.3.2. Modèle de Mo	118
V.3.3. Modèle de Ziabicki.....	122
V.4. Détermination de l'énergie d'activation par la méthode de Kissinger.....	124
V.5. Observation de la cristallisation du PET seul et des mélanges par microscopie	125
V.6. Conclusion.....	126

CONCLUSION GENERALE	129
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	131
ANNEXE A – ANALYSE COMPAREE DES METHODES DE MESURE DE TENSION INTERFACIALE	145
ANNEXE B – CONCEPTS DE LA MECANIQUE DE LA RUPTURE.....	146
B.1. Mécanique Elastique Linéaire de la Rupture (LEFM)	147
B.2. Mécanique Elasto-Plastique de la Rupture (PYFM).....	149
ANNEXE C- DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA TENACITE	153
C.1. Flexion et traction sur éprouvettes entaillées.....	153
C.2. Détermination de la force d’initiation de fissure	153
C.3. Détermination du facteur d’intensité de contrainte critique K_{Ic}	154
C.4. Détermination du taux de restitution d’énergie G_{Ic}	154
ANNEXE D – ATTRIBUTIONS DES BANDES CARACTERISTIQUES EN INFRA- ROUGE DES POLYMERES PARENTS, DES COMPATIBILISANTS ET DES PRODUITS DE REACTION	155
D.1. Polymères parents	155
D.2. Compatibilisants.....	156
D.3 Réactions entre le PET et les compatibilisants	158
ANNEXE E – DETERMINATION DE L’ENERGIE DE RUPTURE J_{Ic} DES MELANGES PET/POLYOLEFINE A L’AIDE DES CONCEPTS DE LA MECANIQUE ELASTOPLASTIQUE DE LA RUPTURE (PYFM) : METHODE DE LECLERCQ.	163
ANNEXE F – CARACTERISTIQUES THERMIQUES DU PET PUR, ET DU PET DANS LES MELANGES.....	165



INTRODUCTION GENERALE

L'emballage demeure, depuis plusieurs décennies, le marché dominant (~ 40%) de l'industrie de la plasturgie française, et les matières plastiques utilisées représentent une part non négligeable des déchets ménagers. Les réglementations en terme de recyclage se durcissant, il est plus que jamais nécessaire de valoriser et recycler les déchets issus des emballages plastiques, en optimisant la rentabilité économique des solutions identifiées et des filières mises en place. Cependant, les gisements de déchets de matières plastiques sont généralement constitués de plusieurs polymères difficiles à trier et incompatibles entre eux.

Parmi ces déchets, le poly(éthylène téréphtalate) (PET), constitue le matériau de référence dans le secteur de l'embouteillage. Cependant, le PET n'est pas l'unique constituant des produits finis (bouteilles, flacons...) concernés. Les polyoléfines (polyéthylène (PE), polypropylène (PP)) sont également utilisées dans les bouchons ainsi que dans les étiquettes thermorétractables. C'est pourquoi le recyclage des bouteilles s'accompagne d'étapes coûteuses de tri des matériaux. L'enjeu est donc de pouvoir, industriellement, recycler en intégralité ces produits manufacturés en fin de vie et ceci à moindre coût.

Toutefois, le PET et les polyoléfines ont des structures chimiques très différentes, ce qui les rend immiscibles et incompatibles entre eux. L'inconvénient majeur résultant de cette incompatibilité est que les mélanges résultants présentent des propriétés mécaniques médiocres. Le moyen le plus fréquemment utilisé pour combler en partie ce déficit de performances est la compatibilisation qui consiste à créer des affinités chimiques entre les constituants du mélange afin de diminuer les tensions interfaciales, améliorer l'adhésion entre les phases et stabiliser la morphologie.

Si les mélanges binaires polyester/polyoléfine et leur compatibilisation ont fait l'objet de nombreuses recherches, rares sont les mélanges ternaires PET/polyoléfines qui ont été étudiés. De plus, les mélanges étudiés sont en général des mélanges à matrice polyoléfine. Or, le cas industriel du recyclage de bouteilles d'eau en PET (corps de la bouteille), PP (bouchons) et PE (étiquettes thermorétractables) nécessite d'étudier des mélanges PET/polyoléfines fortement déséquilibrés de PET (80% à 90% en poids) et polyoléfines (10 à 20% en poids). Enfin, le PET issu des filières industrielles de recyclage de bouteilles et flacons est nécessairement issu de provenances diverses. Cette particularité imposée par le contexte de l'étude fait également défaut dans la littérature. En effet, si les polymères issus du recyclage sont de plus en plus étudiés, le cas des mélanges à matrice PET est rarement traité. C'est pourquoi le challenge scientifique mais aussi la difficulté majeure du présent travail sont de développer un moyen efficace de compatibilisation des mélanges PET/PE/PP à matrice PET recyclé en limitant, dans la mesure du possible, le coût de la mise en œuvre et des additifs éventuels afin d'obtenir des matériaux aux propriétés intéressantes.

En conséquence, ce mémoire s'articulera en cinq chapitres :

Le chapitre I dressera un état de l'art des techniques de compatibilisation des mélanges de polymères, en particulier des moyens utilisés pour la compatibilisation des mélanges PET/polyoléfine, et de l'effet de la compatibilisation et de ses conséquences sur leurs propriétés thermomécaniques. En s'appuyant sur cette étude bibliographique, il s'agira de faire un choix pour la compatibilisation des mélanges PET recyclé/PE/PP à matrice PET et de définir un plan d'action permettant l'étude des propriétés de ces mélanges si particuliers.

Dans le chapitre II seront présentés les matériaux polymères et compatibilisants de base ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisés pour mener à bien les investigations sur les mélanges PET/polyoléfines de l'étude.

Le chapitre III conduira à déterminer les méthodes de compatibilisation les plus efficaces des mélanges PET/polyoléfines binaires (PET/PE et PET/PP) et ternaires (PET/PE/PP) à partir d'une caractérisation morphologique précise.

Le chapitre IV s'attachera à étudier les propriétés mécaniques des mélanges PET/polyoléfines. Ces caractéristiques étant intimement liées aux propriétés morphologiques (qualité de l'interface, dispersion des phases et taille des domaines), il sera nécessaire de faire le lien entre ces deux aspects.

Il convient néanmoins de séparer les effets de la morphologie et des conditions interfaciales de ceux éventuels de la structure cristalline. Pour cela, une analyse approfondie des cinétiques de cristallisation anisothermes avec et sans compatibilisant sera présentée au chapitre V.

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART



CHAPITRE I - ETAT DE L'ART

L'emballage fait désormais partie intégrante de notre environnement. Il constitue le lien entre le produit brut et le consommateur et doit répondre ainsi à de nombreuses exigences. Il doit non seulement être attractif mais également respecter les règles d'hygiène, de traçabilité et de sécurité tout en restant bon marché. De plus, une fois sa fonction remplie, s'en débarrasser au mieux devient un enjeu à la fois économique et écologique.

Parmi les différents types d'emballages (plastique, papier-carton, métal, verre, bois...), les matières plastiques représentent plus de la moitié des flux commerciaux mondiaux et occupent le premier rang européen des matériaux. La France, premier producteur européen, a mis 1,5 million de tonnes d'emballages en matières plastiques sur le marché en 2005. L'emballage plastique croît de 2,5% en moyenne par an et son utilisation nécessite 12,5 millions de tonnes de matières premières chaque année (figure I.1). Un tel essor génère inévitablement un flux de déchets important, pesant lourdement sur l'environnement. Il est donc nécessaire d'adapter les filières de valorisation existantes en conséquence. La directive européenne du 11 février 2004 [DIR04] (faisant suite la directive 94/62/CE [DIR94]), relative aux emballages et aux déchets d'emballage, fixe notamment les objectifs en matière de récupération. Trois exigences préalables à la mise en place d'un emballage sur le marché ont été définies :

- réduire le poids et le volume de l'emballage dès sa création,
- diminuer les teneurs en métaux lourds et en substances dangereuses,
- offrir une valorisation en fin de vie.

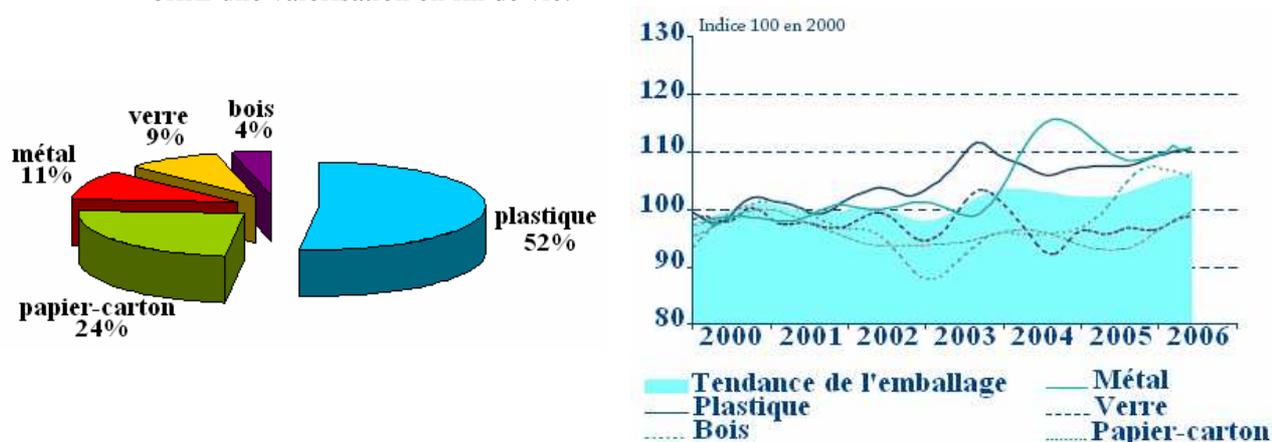


Figure I.1 – Situation mondiale du marché de l'emballage [MEF06].

Trois méthodes permettent de répondre à cette dernière exigence dans le cas des déchets plastiques. Le **recyclage chimique**, aussi appelé valorisation matière première, consiste à décomposer les chaînes macromoléculaires des polymères pour en faire des éléments réactifs ou potentiellement réactifs. Selon le procédé utilisé, la valorisation permet de revenir au monomère de départ ou aux produits pétrochimiques de base. La **valorisation énergétique**, quant à elle, consiste à incinérer les déchets avec ou sans récupération d'énergie. La plupart des matières plastiques peuvent être incinérées mais la dégradation de certaines d'entre elles peut dégager des composés toxiques (acide chlorhydrique dans le cas du polychlorure de vinyle ou encore acide nitrique pour le polyamide). Enfin, le **recyclage mécanique** (figure I.2) consiste à refondre la matière thermoplastique pour fabriquer des produits commercialisables. Les déchets sont lavés, broyés puis directement transformés en produits finis ou en granulés. Le recyclage mécanique est extrêmement simple quand les polymères sont de même nature. En revanche, il devient problématique quand ceux-ci sont de composition différente, puisqu'ils ne sont généralement pas compatibles entre eux et doivent être triés. Si cette technique de recyclage semble

relativement simple, il faut néanmoins être conscient que la composition des déchets plastiques varie avec le temps, que la nature exacte de ces derniers est souvent méconnue, et qu'ils peuvent être pollués ou contenir des charges et additifs difficilement maîtrisables.

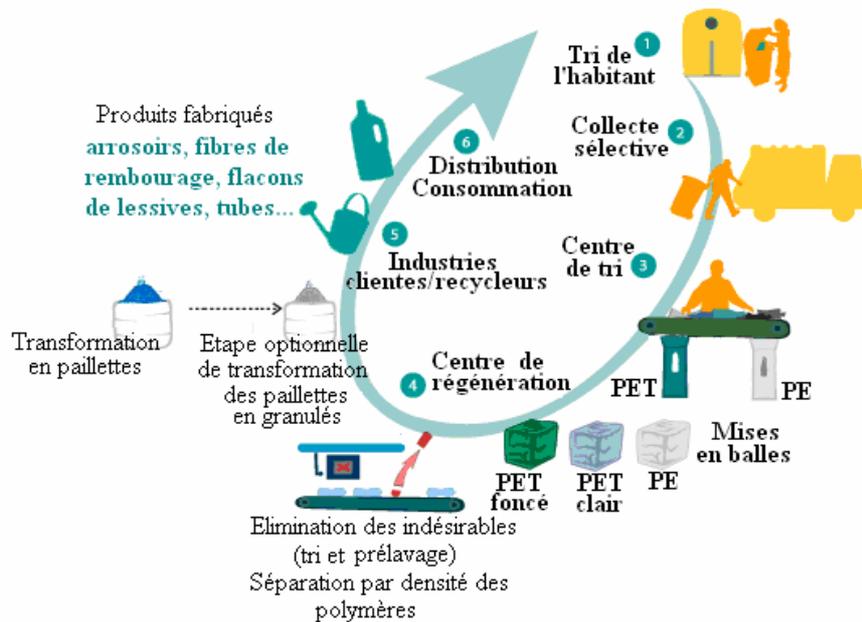


Figure I.2- Cycle de recyclage mécanique des matières plastiques [ECO08]

Dans cette étude, on s'intéressera particulièrement à ce dernier type de recyclage et plus précisément au recyclage mécanique des bouteilles d'eau minérale. Celles-ci sont constituées de poly(éthylène téréphtalate) PET (corps), de polypropylène PP (bouchons) et de polyéthylène PE (étiquette thermorétractable). La solution actuelle de recyclage consiste à trier les différents constituants et à recycler ensuite les polymères séparément. Cependant, d'un point de vue pratique (séparation des matériaux fastidieuse) et économique (diminution du coût du recyclage en évitant l'étape de tri), il peut s'avérer intéressant d'envisager le recyclage des déchets sous forme de mélanges de polymères. Le problème est alors que les polymères sont souvent incompatibles entre eux et il en résulte des matériaux aux propriétés médiocres, plus faibles que celles des polymères d'origine. Le challenge est donc d'élaborer des mélanges de polymères PET/polyoléfines compatibilisés fortement déséquilibrés et d'obtenir des matériaux aux propriétés satisfaisantes.

Avant d'engager l'étude expérimentale de telles associations, il est utile de rappeler la terminologie (paragraphe I.1) spécifique aux mélanges de polymères en particulier les notions de miscibilité et de compatibilité, ainsi que les bases de la thermodynamique des mélanges (paragraphe I.2). On dressera ensuite (paragraphe I.3) le bilan des différents moyens permettant de compatibiliser les mélanges de polymères avec pour objectif de trouver la méthode la mieux adaptée à la compatibilisation des mélanges PET/polyoléfine à matrice PET. Puis (paragraphe I.4) on examinera l'effet de l'agent de compatibilisation afin de comprendre les mécanismes gouvernant les propriétés morphologiques et interfaciales des mélanges de polymères. Les moyens de vérification de la compatibilité des mélanges de polymères (caractérisation physico-chimique et mécanique) seront également abordés (paragraphe I.5). Enfin, les performances finales des polymères semi-cristallins (tels que le PET, le PE et le PP) et de leurs mélanges pouvant aussi dépendre de leur cristallinité, on s'intéressera à la cristallisation et aux cinétiques de cristallisation (caractérisation et modélisation) de tels mélanges (paragraphe I.6).

I.1. TYPOLOGIE DES MELANGES DE POLYMERES

Un mélange de polymères est dit *miscible* lorsqu'il se comporte comme un système monophasé dont les caractéristiques dépendent de celles des polymères de départ [SIN00, UTR02]. Dans ce cas, la loi des mélanges (éq. 1 et 2) est applicable pour certaines propriétés telles que le module d'Young :

$$C_m = \Phi_a \cdot C_a + \Phi_b \cdot C_b \quad [1]$$

$$\Phi_a + \Phi_b = 1 \quad [2]$$

avec C_m , C_a et C_b une caractéristique du mélange, du polymère A et du polymère B, respectivement, Φ_a et Φ_b la fraction volumique du polymère A et du polymère B, respectivement. Par exemple, le mélange polyphénylène éther/polystyrène (PPE/PS) est miscible.

A l'inverse, un mélange de polymères est dit *immiscible* lorsque les polymères constitutifs ont des structures chimiques si différentes que l'enchevêtrement des chaînes est empêché. Le mélange présente donc deux ou plusieurs phases, quelles que soient la composition et la température. C'est le cas par exemple du mélange polyéthylène téréphtalate/polyamide 66 (PET/PA66).

Toutefois, un mélange de polymères peut présenter une situation intermédiaire. On parle de mélange *partiellement miscible*. Il s'agit d'un mélange miscible uniquement sous certaines conditions de températures et de concentrations. Par exemple, le polyéthylène et le polypropylène sont deux polymères immiscibles, mais dans des conditions de température élevée et de gradient de cisaillement important, ces polymères peuvent être miscibles l'un dans l'autre [COL01].

Les mélanges de polymères miscibles sont assez rarement rencontrés contrairement aux mélanges de polymères immiscibles et, en général, on cherche plutôt à rendre compatible un mélange de polymères immiscibles. Un mélange de polymères est *compatible* lorsqu'il semble homogène macroscopiquement. D'un point de vue industriel, on privilégiera la compatibilité à la miscibilité dans la mesure où il y a concordance entre les propriétés du matériau et le cahier des charges défini. Ainsi, deux polymères immiscibles dont le mélange conduit à des propriétés satisfaisantes seront qualifiés de polymères compatibles.

I.2. THERMODYNAMIQUE DES MELANGES DE POLYMERES

La plupart des polymères sont immiscibles entre eux en raison de leur structure chimique très différente. La miscibilité de deux composés est une notion de thermodynamique [FON94]. L'état de miscibilité d'un mélange de polymères est défini par l'énergie libre de mélange de Gibbs ΔG_m (éq. 3) :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad [3]$$

avec ΔH_m , la variation d'enthalpie de mélange, ΔS_m la variation d'entropie de mélange et T la température absolue.

En pratique, on peut distinguer trois évolutions possibles de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la composition du mélange (figure I.3). Dans le cas A, ΔG_m est toujours positive et les constituants ne sont jamais miscibles quelle que soit la composition. En effet, l'énergie libre étant étroitement liée à la structure chimique, dans un mélange immiscible, les polymères de nature différente ont plutôt tendance à se repousser qu'à s'attirer. En revanche, dans le cas B, ΔG_m est toujours négative et les composés sont miscibles en toute proportion. Ce cas, assez rare, est rencontré lorsqu'il existe entre les polymères des interactions qui rendent la dispersion de l'un dans l'autre stable. Le cas C permet de montrer que l'énergie libre négative est une condition nécessaire mais non suffisante à la miscibilité.

En effet, le mélange peut atteindre des niveaux d'énergie faible en se séparant en deux phases : il s'agit de la miscibilité partielle. Le critère complet de miscibilité est donc (éq. 4) :

$$\Delta G_m < 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (\Delta G_m \text{ atteint un minimum}) \quad [4]$$

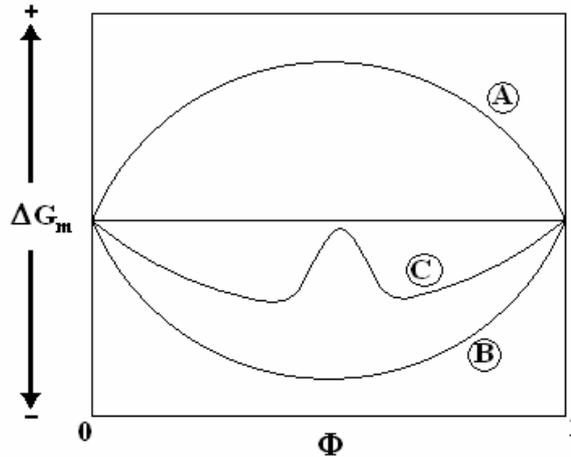


Figure I.3 – Variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la fraction volumique Φ de l'un des constituants [KAL05].

Pour se rapprocher des conditions de miscibilité, il faut donc minimiser l'énergie libre de Gibbs. Il existe deux voies pour y parvenir. On peut tenter de modifier la valeur de ΔS , représentative du désordre. Augmenter le ΔS revient à augmenter le désordre dans un mélange de polymères de telle manière que les chaînes macromoléculaires se dispersent et s'interpénètrent, tout en gardant stable la dispersion. La seconde méthode consiste à agir sur le ΔH , appelée chaleur du mélange. Dans un mélange immiscible, l'existence d'interactions répulsives reflète le caractère endothermique du processus de mélange ($\Delta H_m > 0$). Si l'on minimise ΔH , il faut diminuer les interactions répulsives entre les constituants du mélange, donc favoriser les interactions attractives en ajoutant notamment au mélange des agents de couplage ou de compatibilisation.

Il existe des théories permettant de décrire le comportement thermodynamique des mélanges binaires de polymères. La plus fréquemment citée est celle de Flory-Huggins. Elle est très souvent utilisée pour expliquer les phénomènes de dispersion dans les mélanges de polymères. Elle s'énonce comme suit (éq. 5) :

$$\Delta G_m = kT \left\{ \left(\frac{\Phi_a}{N_a} \ln \Phi_a + \frac{\Phi_b}{N_b} \ln \Phi_b \right) + (\chi_{ab} \Phi_a \Phi_b) \right\} \quad [5]$$

avec Φ_a et Φ_b les fractions volumiques des polymère A et polymère B, respectivement, N_a et N_b les degrés de polymérisation des chaînes des poly(A) et poly(B), χ_{ab} le paramètre d'interaction entre poly(A) et poly(B), T la température absolue et k la constante de Boltzmann.

Le premier terme de l'équation 5 correspond au terme entropique et le second au terme enthalpique. Le paramètre d'interaction χ_{ab} peut être exprimé en fonction des énergies d'interaction des unités A et B (éq. 6) :

$$kT\chi_{ab} = \varepsilon_{ab} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{aa} + \varepsilon_{bb}) \quad [6]$$

$kT\chi_{ab}$ représente la variation d'énergie $\Delta\varepsilon_{ab}$ qu'impliquerait l'interaction entre les unités A et B, avec ε_{ab} , l'énergie d'interaction entre les unités A et B et ε_{aa} et ε_{bb} , les énergies d'interaction respectives des unités A et B entre elles. En faisant l'hypothèse que seules les interactions de type London-Van der Waals sont prises en compte, l'énergie d'attraction entre les unités dépend donc de la polarisation α_i et du potentiel d'ionisation I_{ij} (éq. 7) :

$$\varepsilon_{ij} = I_{ij}\alpha_i\alpha_j \quad [7]$$

Comme le potentiel d'ionisation I est identique quelle que soit l'unité considérée, l'équation 6 devient :

$$kT\chi_{ab} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{|\varepsilon_{aa}|} - \sqrt{|\varepsilon_{bb}|} \right)^2 \quad [8]$$

L'équation 5 peut être modifiée (éq. 9) afin de faire apparaître un critère pratique de miscibilité :

$$\Delta G = RT \left(\frac{\Phi_a}{V_a} \ln \Phi_a + \frac{\Phi_b}{V_b} \ln \Phi_b \right) + \Lambda_{ab} \Phi_a \Phi_b \quad [9]$$

avec Λ_{ab} , l'énergie d'interaction entre polymère A et polymère B, V_a , V_b les volumes molaires des unités constitutives A et B et R la constante des gaz parfaits.

La contribution entropique est toujours favorable à la miscibilité (car négative). Dans le cas des polymères, on peut considérer la contribution de l'entropie de mélange comme négligeable en raison de la masse molaire élevée des polymères (V_a et V_b élevés). L'énergie libre dépend donc uniquement du terme enthalpique et, par conséquent, des interactions entre les constituants du mélange. Pour que poly(A) et poly(B) soient miscibles, il faut donc que Λ_{ab} soit négatif (interactions attractives) ou très faible.

Λ_{ab} est un paramètre d'interaction empirique qui dépend de la température, de la pression et de la composition du mélange. Il peut être obtenu à partir des paramètres de solubilité d'Hildebrand (éq. 10) :

$$\Lambda_{ab} = \frac{V_r}{RT} (\delta_a - \delta_b)^2 \quad [10]$$

avec δ_a et δ_b , les paramètres de solubilité de poly(A) et poly(B) et V_r le volume molaire de référence.

Λ_{ab} est toujours positif ou nul, donc défavorable à la miscibilité. Pour se rapprocher le plus possible du cas de miscibilité, il convient donc de minimiser le paramètre d'interaction. De ce fait, il faut que les paramètres de solubilité des constituants soient très proches.

En résumé, la miscibilité entre deux polymères est favorisée lorsque l'on minimise l'énergie libre de Gibbs. Pour cela, il faut augmenter la contribution entropique en favorisant l'interpénétration des chaînes de polymères, et diminuer le terme enthalpique en favorisant les interactions attractives. Une solution pour se rapprocher de ces conditions consiste à mélanger les constituants sous cisaillement élevé et à compatibiliser les mélanges de polymères immiscibles.

I.3. COMPATIBILISATION DES MELANGES HETEROGENES DE POLYMERES

Les mélanges hétérogènes sont des mélanges de polymères immiscibles, généralement incompatibles entre eux pour des raisons thermodynamiques. Ces systèmes sont constitués d'une phase majoritaire, la matrice, au sein de laquelle se trouvent les nodules de la ou des phase(s) dispersée(s). La mise en œuvre de tels mélanges de polymères donne donc lieu à des systèmes multiphasés aux propriétés mécaniques médiocres dépendantes des propriétés et du taux de chaque constituant, et également de la morphologie. Cette dernière résulte de la compétition entre les phénomènes de division et de coalescence de gouttes de la phase dispersée.

Les mécanismes de *division de gouttes* ont été étudiés par Taylor [TAY32, TAY34] sur des fluides newtoniens dans un champ de cisaillement simple. La déformation D de la goutte peut être caractérisée par deux paramètres : le nombre de Weber, W_e (rapport de la contrainte de cisaillement tendant à déformer la goutte et de la contrainte interfaciale tendant à la ramener à sa forme initiale) et le rapport de viscosité p (éq. 11) :

$$D = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\sigma} \left\{ \frac{19p+16}{16p+16} \right\} \quad [11]$$

où η_m est la viscosité de la matrice, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement, R le rayon de la goutte, σ la tension interfaciale et p le rapport de viscosité de la phase dispersée η_d sur celle de la matrice η_m . La déformation d'une goutte est donc favorisée par un taux de cisaillement et un rayon de goutte élevés et un rapport de viscosité et une tension interfaciale faibles.

Le nombre de Weber critique W_{ec} à partir duquel la goutte éclate a été défini expérimentalement par Taylor (éq. 12) tel que :

$$W_{ec} = \frac{\eta_m \dot{\gamma}_c R_c}{\sigma} \quad [12]$$

Une goutte se déformera en ellipsoïde puis en filament avant de se rompre en gouttelettes plus petites si $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$, taux de cisaillement critique ou $R > R_c$, rayon critique de la goutte.

Par définition, le *phénomène de coalescence* correspond à la réunion de deux substances identiques dispersées. Les petites gouttelettes fusionnent entre elles progressivement jusqu'à former une seule et même grande goutte traduisant la séparation finale entre les deux substances (figure I.4). Dans les mélanges de polymères incompatibles, la coalescence résulte de la collision de deux nodules. Elle apparaît lorsque la concentration de la phase minoritaire augmente et que les collisions entre les domaines dispersés ne peuvent plus être négligées. Cet effet est favorisé par des taux de cisaillement faibles, des temps de séjour importants, une distance entre particules faible et des tensions interfaciales élevées [LEP97].

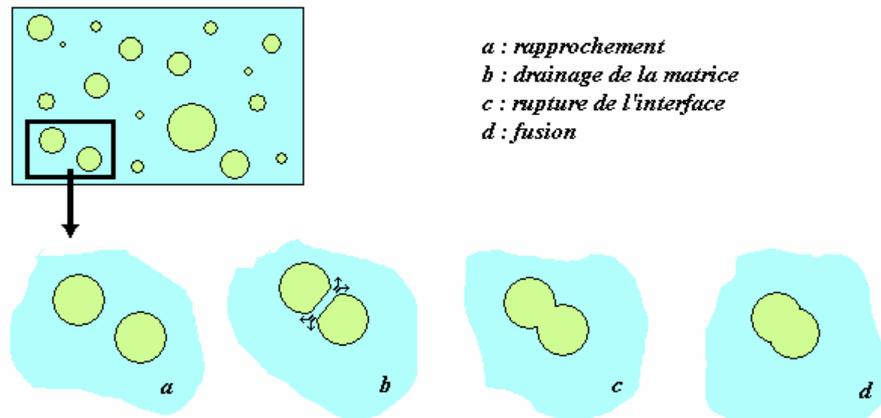


Figure I.4 - Illustration du phénomène de coalescence (d'après [COL01]).

La morphologie des mélanges influence fortement leurs propriétés, c'est pourquoi il est nécessaire de la maîtriser. Ceci est possible en contrôlant non seulement les paramètres de mise en œuvre, mais aussi et surtout en compatibilisant ces mélanges immiscibles.

La compatibilisation des polymères vise plusieurs objectifs [UTR02] : la diminution de la tension interfaciale dans le but d'améliorer la dispersion, la stabilisation de la morphologie afin de limiter son évolution au cours des diverses étapes de transformation ultérieures du matériau et l'augmentation de l'adhésion entre les phases pour favoriser le transfert de contraintes entre elles et ainsi améliorer les propriétés mécaniques du matériau. Pour y parvenir, les méthodes de compatibilisation des mélanges de polymères sont nombreuses et peuvent se diviser en deux grands groupes : *les méthodes physico-chimiques* (ajout d'un copolymère et extrusion réactive) et *les méthodes mécano-physiques* (ultrasons et Solid State Shear Pulverization).

I.3.1. Méthodes physico-chimiques

I.3.1.1. Compatibilisation par ajout d'un copolymère

La compatibilisation par ajout d'un copolymère consiste à ajouter un agent (copolymère appelé agent de compatibilisation) présentant des affinités avec l'un et/ou l'autre des constituants du mélange de polymères. Cette compatibilisation ne résulte pas d'une réaction chimique mais repose plutôt sur un phénomène de transivité [CHI96]. Le copolymère C, compatible avec les polymères A et B joue le rôle de connecteur moléculaire grâce à l'enchevêtrement des chaînes de part et d'autre de l'interface entre les deux polymères [HU98]. Son mode d'action est très souvent comparé à celui des tensioactifs dans les mélanges eau-huile (figure I.5). Le copolymère vient se positionner à l'interface entre les deux phases de manière à interagir avec les constituants du mélange. Cependant, dans le cas des mélanges de polymères, la diffusion du copolymère à l'interface est beaucoup moins facile et nécessite plus de temps que pour une interface liquide/liquide en raison de la réduction de la mobilité dans les polymères fondus.

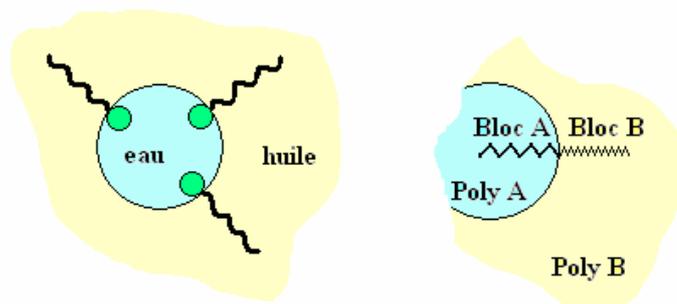


Figure I.5 – Analogie entre un tensioactif et un copolymère bloc en tant que compatibilisant entre deux polymères [COL01].

Ces copolymères sont typiquement des copolymères blocs du type SEBS (styrène-éthylène/butylène-styrène) ou EPDM (éthylène-propylène-diène). L'ajout de ce type de compatibilisant est idéal pour la compatibilisation des mélanges de polymères ne possédant pas de groupement fonctionnel car les interactions entre polymères se trouvent favorisées [MAN94].

L'efficacité du copolymère dépend principalement de sa nature chimique, de son taux d'incorporation et de sa masse molaire.

Ainsi, l'effet du compatibilisant diffère en fonction de son *architecture* (copolymère bloc, greffé, étoilé ou statistique) car l'organisation à l'interface est différente selon les cas (figure I.6). Il a fréquemment été démontré que les copolymères blocs sont plus efficaces que les copolymères greffés et statistiques [RIE75].

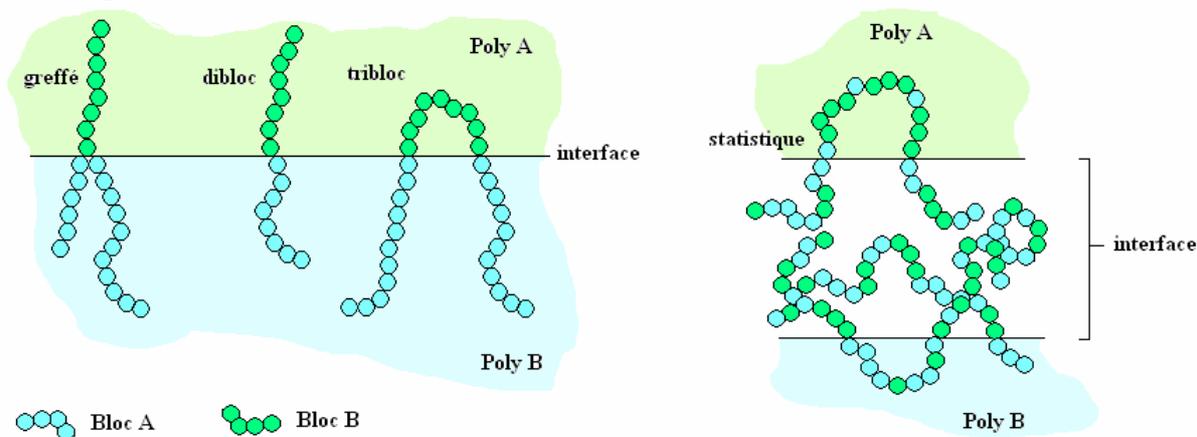


Figure I.6 – Position des copolymères greffé, dibloc, tribloc et statistique à l'interface des deux polymères à compatibiliser [KON98].

Les copolymères greffés présentent deux parties de nature chimique différente. En général, le copolymère greffé est choisi de manière à ce que la chaîne principale et les greffons soient compatibles avec les polymères A et B, respectivement. Le copolymère greffé se positionne précisément au niveau de l'interface entre les deux phases polymères (figure I.6). Les copolymères étoilés, dont la structure est comparable à celle des copolymères greffés, permettent de compatibiliser les mélanges selon les mêmes mécanismes.

Les copolymères blocs sont également utilisés comme compatibilisants non réactifs. Ils sont plus efficaces que les copolymères greffés car leur structure linéaire est plus souple et leur permettent ainsi d'adopter des orientations et des configurations préférentielles. Si l'on compare l'efficacité entre un copolymère dibloc et un copolymère tribloc, on constate que ce dernier donne de meilleures propriétés

mécaniques et stabilise mieux la morphologie, mais aussi que le copolymère dibloc est plus efficace sur la dispersion de la phase minoritaire [YAN95]. Ceci peut résulter de la différence d'ancrage des deux types de copolymères à l'interface (figure I.6).

Les copolymères statistiques sont un autre type de compatibilisant non réactif utilisé, mais moins efficaces que ceux précités. De nombreuses études ont comparé l'effet des copolymères blocs et statistiques. Il en résulte que leur efficacité est identique vis-à-vis des propriétés mécaniques mais différente d'un point de vue morphologique [MAJ00, LEE97]. Le copolymère bloc stabilise mieux la morphologie et améliore la dispersion, notamment aux forts taux de compatibilisant car il s'organise en monocouche (figure I.6). En revanche, les macromolécules de copolymère statistique se positionnent de manière désordonnée (figure I.6), ce qui occasionne un épaissement de la couche de copolymère à l'interface en particulier aux forts taux de copolymère. En théorie, il suffit d'ajouter quelques pourcents de copolymère pour compatibiliser un mélange de polymères et diminuer la taille des nodules de la phase dispersée. Cependant, l'expérience montre que la taille des particules de la phase dispersée a tendance à diminuer quand la *taux de copolymère* augmente [MAC96]. Toutefois, il faut être vigilant afin de ne pas atteindre la concentration de saturation, aussi appelée concentration micellaire critique (CMC) au delà de laquelle le copolymère ne se positionne plus uniquement à l'interface mais aussi aléatoirement, sous forme de micelles, dans l'une ou l'autre des phases (figure I.7).

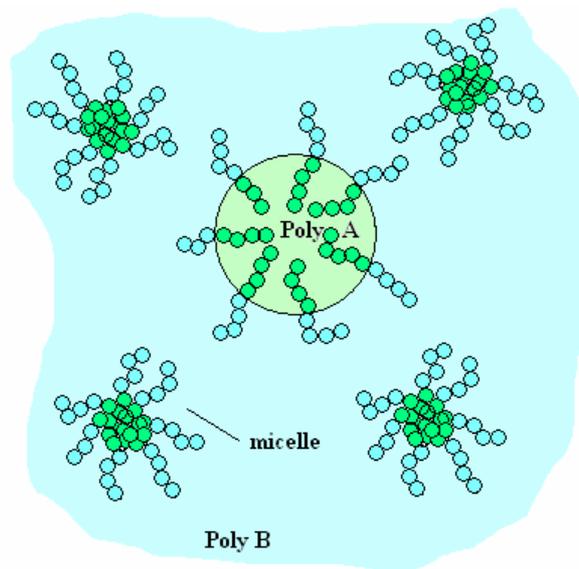


Figure I.7 – Illustration du phénomène de concentration micellaire critique [CHI96]

Enfin, Cigana et al. [CIG96] ont constaté, sur des mélanges PS/EPDM, que la concentration de copolymère bloc nécessaire pour atteindre la taille minimale de phase dispersée diminue lorsque la *masse molaire* du copolymère augmente. En revanche, cette taille minimale semble être indépendante de la longueur du copolymère. De plus, la morphologie du mélange est d'autant plus stable que la masse molaire du copolymère est élevée. Ceci peut s'expliquer par le meilleur ancrage des longues branches dans chacune des phases par enchevêtrement. Cependant, plus la masse molaire du compatibilisant est élevée, plus la concentration à partir de laquelle des micelles peuvent se former diminue, et plus les copolymères sont de masse molaire élevée, plus leur cinétique de diffusion vers l'interface est lente.

I.3.1.2. Extrusion réactive

Une autre solution consiste à utiliser des copolymères, constitués de polymères (essentiellement des polyoléfinés) porteurs de fonctions réactives. Lors de la mise en œuvre à chaud du mélange de polymères, ces fonctions réactives réagissent avec certaines fonctions chimiques portées par l'un des composants du mélange. On synthétise alors, directement lors de l'étape de mise en œuvre, un copolymère qui agira comme compatibilisant [XAN92]. Il s'agit du procédé nommé extrusion

réactive, qui a été appliqué à des mélanges à base de polyoléfines et de polyesters ou de polyamides [DED98, PIE99, MAJ00, PAZ00]. On citera comme exemples les copolymères à base de polypropylène et d'anhydride maléique (PP-g-MA), ou les copolymères à base de polyéthylène et de méthacrylate de glycidyle (PE-g-GMA).

Le principe général de cette compatibilisation est simple. En effet, pour compatibiliser un mélange de polymères A et B (figure I.8), on modifie quelques molécules de B par greffage de groupements fonctionnels (anhydride maléique, par exemple). Lorsque l'on mélange A, B et B modifié, ce dernier vient se greffer, par réaction chimique, sur le polymère A.

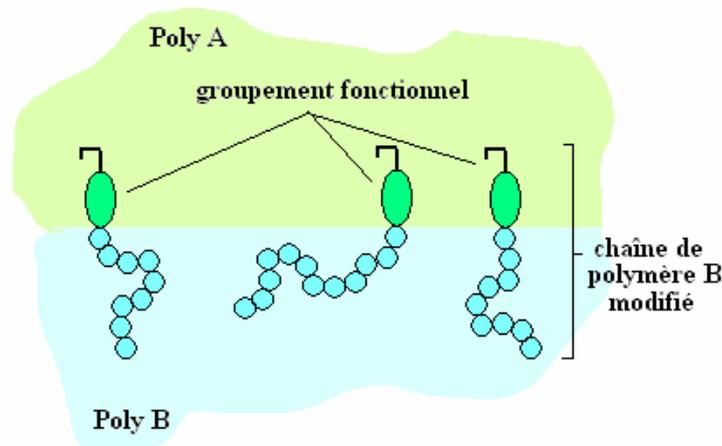


Figure I.8 – Illustration de la compatibilisation de mélanges de polymères par un copolymère porteur de fonctions réactives [CHI96].

La majorité des polymères modifiés par la compatibilisation réactive possèdent des groupements terminaux nucléophiles, tels que les fonctions acides carboxyliques, anhydrides, amines ou hydroxyles. Ces groupements forment des liaisons covalentes avec les groupements électrophiles tels que les époxydes, oxalines, isocyanates, carbodiimides...portés par les copolymères (figure I.9).

Le processus d'extrusion réactive permet d'obtenir des macromolécules d'architecture variée, induites par le type de réaction mise en jeu et par la position des fonctions réactives sur les macromolécules impliquées dans la compatibilisation. Les cinq réactions de bases susceptibles de se produire lors de la mise en œuvre par extrusion sont [UTR02] :

- redistribution ou coupures de chaînes, conduisant à la formation de copolymères blocs ou statistiques,
- réaction d'un groupement terminal du polymère A sur un groupement pendent du polymère B conduisant à la formation de copolymères greffés,
- réaction d'un groupement terminal du polymère A sur un groupement terminal du polymère B conduisant à la formation de copolymères blocs,
- réticulation covalente générant des copolymères greffés ou des réseaux,
- formation de liaisons ioniques, conduisant à des copolymères blocs, greffés ou réticulés.

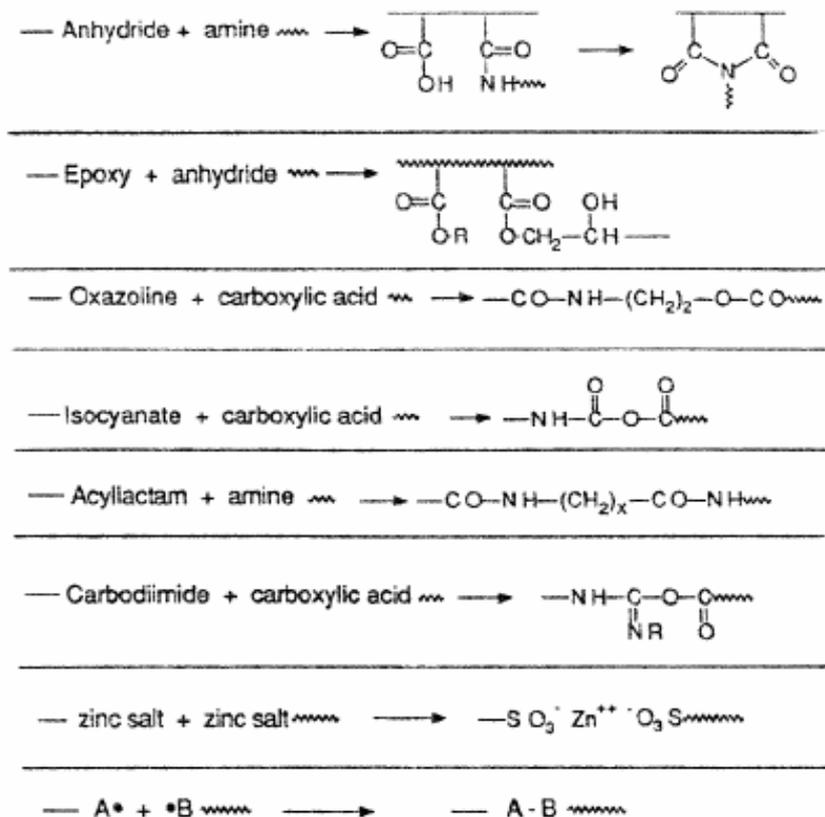


Figure I.9 – Exemples de réactions chimiques utilisées dans le processus d'extrusion réactive [XAN91].

Le copolymère compatibilisant peut être un produit commercial mais il est également possible de le synthétiser en laboratoire par extrusion réactive. Pour obtenir des polymères porteurs de fonctions réactives, il convient de greffer, par voie radicalaire, sur la polyoléfine, des groupements fonctionnels. Le processus implique l'utilisation des composés suivants [MOA99] :

- une polyoléfine : le polyéthylène ou le polypropylène,
- un amorceur radicalaire, généralement un peroxyde (peroxyde de dicumyle, par exemple), composé possédant une liaison O-O dont la rupture conduit à la formation des radicaux alkoxy correspondants,
- un monomère ou macromonomère : dans le cas des mélanges polyoléfines/polyesters, les monomères ou macromonomères utilisés pour la fonctionnalisation des polyoléfines sont principalement l'anhydride maléique (MA), le méthacrylate de glycidyle (GMA), ou encore l'acide acrylique (AA). En effet, les polyoléfines susceptibles de réagir avec les groupements terminaux des polyesters sont les copolymères greffés PP-g-MA, PP-g-GMA, PP-g-ester/acide acrylique, PP-g-oxazoline, éthylène-co-GMA, éthylène-co-ester/acide acrylique. Les fonctions époxy de ces copolymères réagissent avec les groupements acides des polyesters.

Ces composés sont ensuite introduits dans l'extrudeuse. Le greffage s'effectue par un processus d'extrusion réactive (la réaction se produit au sein même de l'extrudeuse, dans le mélange de polymères fondus). En prenant comme exemple le greffage de l'anhydride maléique sur du PP ou du PE [MOA99, SHI01, PAZ00], cette fonctionnalisation se déroule en plusieurs étapes (figure I.10) :

- alimentation de l'extrudeuse avec les polyoléfines,
- fusion de ces polymères,
- introduction de l'amorceur radicalaire (ici un peroxyde en solution),
- introduction du monomère (MA ici),
- réaction dans la zone pressurisée,

- mélange des composés,
- dégazage,
- compression pour évacuer le produit au travers de la filière.

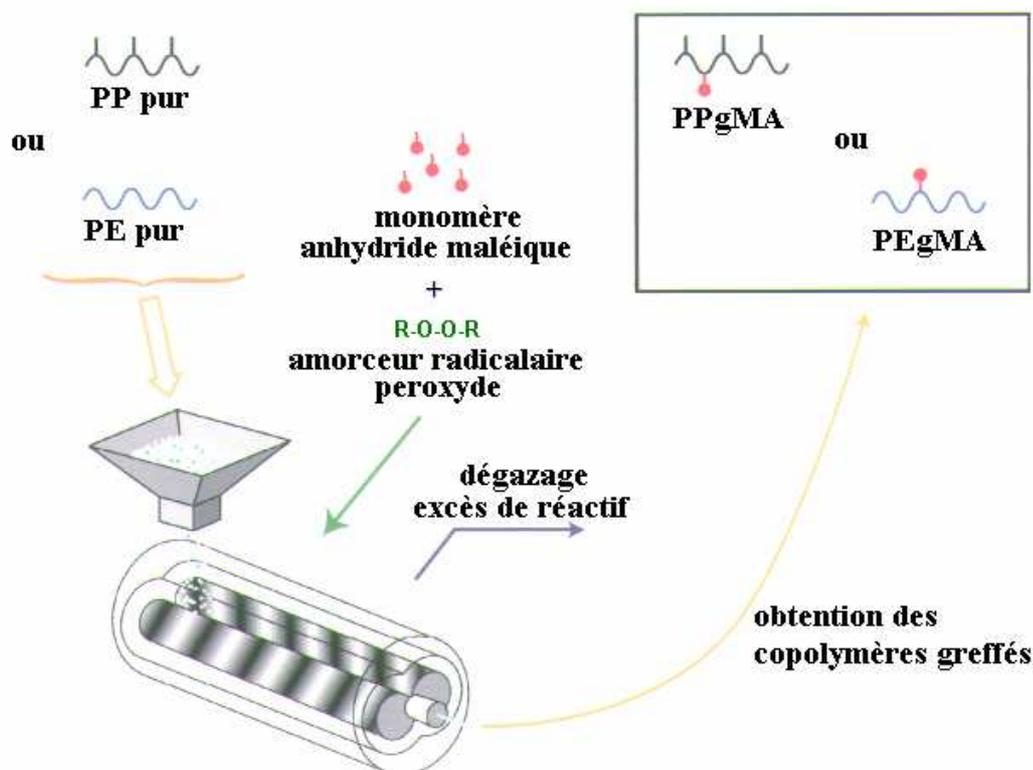


Figure I.10 - Illustration du greffage par extrusion réactive de l'anhydride maléique sur des polyoléfines [COL01].

Les polyoléfines porteuses de groupements fonctionnels peuvent être ensuite utilisées pour la compatibilisation *in-situ* de mélanges de polymères. Pour illustrer le principe de la compatibilisation réactive, on peut s'appuyer sur l'exemple de compatibilisation *in-situ* d'un mélange PET/PE par l'E-GMA exposé ci-après (figure I.11). Le premier flux de matière, constitué du mélange HDPE/E-GMA, est introduit dans l'extrudeuse. L'éthylène du E-GMA, non polaire, est miscible avec le HDPE alors que la partie méthacrylate de glycidyle est immiscible avec le HDPE. Les molécules de E-GMA s'orientent donc préférentiellement en surface du HDPE, laissant pendantes les chaînes de méthacrylate de glycidyle. Les granulés de PET, constituant le second flux de matière, sont ensuite ajoutés au mélange précédent au niveau de la deuxième zone d'alimentation de l'extrudeuse. Les chaînes pendantes du E-GMA réagissent alors avec les fonctions terminales du PET, compatibilisant ainsi le mélange PET/HDPE.

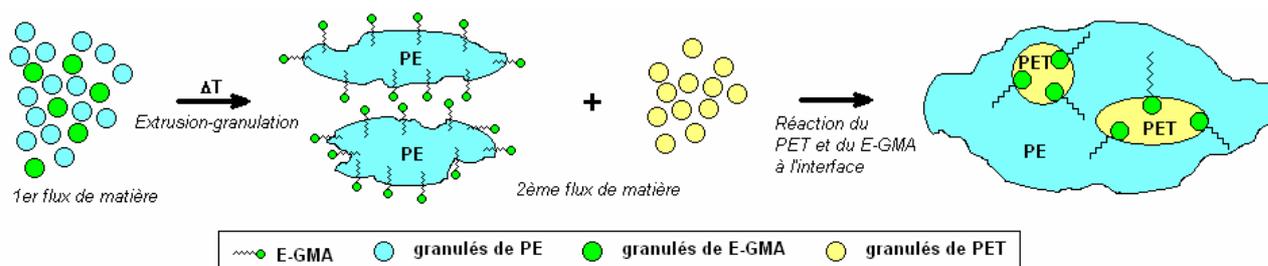


Figure I.11 - Illustration de la réaction de compatibilisation d'un mélange HDPE/PET par du E-GMA [DAG94].

I.3.2. Méthodes mécano-physiques

La deuxième famille de méthodes de compatibilisation est de type mécano-physique.

Pour compatibiliser un mélange de polymères immiscibles, on peut avoir recours aux **ultrasons de forte intensité**. Les gammes de fréquence et de puissance sont respectivement [18-20 kHz et 1,5-3,5 kW]. Cette méthode permet de former, *in-situ*, sans utiliser d'autre composé (sans compatibilisant), des copolymères à partir des homopolymères constituant le mélange. Le mouvement rapide des molécules ainsi que l'effet des ondes de choc intenses engendrent, en effet, un fort cisaillement provoquant ainsi l'étirement, puis la rupture des chaînes [PRI95]. Ceci conduit généralement à la formation de macroradicaux (figure I.12). Les radicaux ainsi formés peuvent se recombinaison pour former des copolymères blocs ou greffés [ISA02]. Le traitement aux ultrasons améliore les interactions moléculaires et permet de créer des liaisons chimiques entre les polymères du mélange par la formation de copolymère *in-situ*. Le copolymère se place à l'interface et réduit ainsi la tension interfaciale. De plus, l'adhésion entre les polymères se trouve nettement améliorée [FEN04], [ISA02].

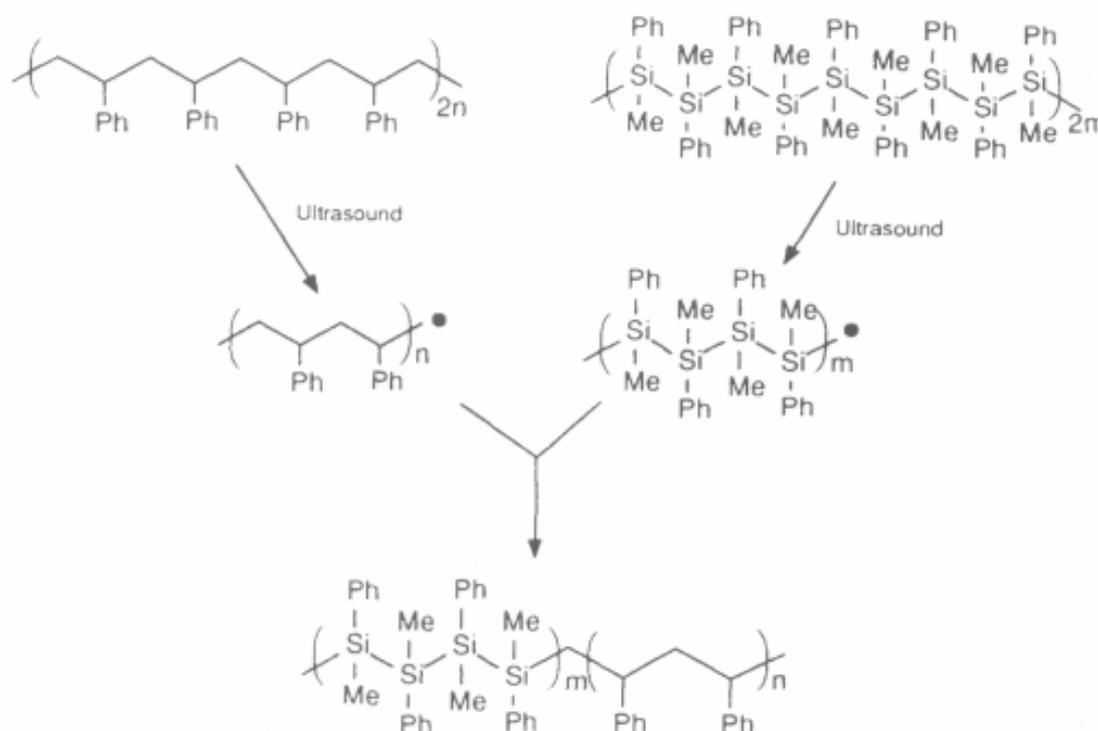


Figure I.12 - Mécanisme de compatibilisation par ondes ultrasonores d'un mélange PS (80% en poids)/poly(méthyl phenyl silane)(20% en poids) [PRI95]

Récemment, une amélioration de la compatibilisation par cette méthode a été constatée pour les mélanges thermoplastiques / élastomères (PP/EPDM [CHE05, FEN03, FEN04, OH03, ISA02]) et thermoplastiques / thermoplastiques (PS/LDPE [RYU04] et PC/ABS [KIM03]).

Cette méthode de compatibilisation peut être mise en oeuvre en solution dans le toluène (utilisation d'un bain à ultrasons) [PRI95] ou à l'état fondu (utilisation d'un malaxeur, auquel cas le dispositif à ultrasons est attaché à celui-ci [KIM03, RYU04] ou, le plus fréquemment, utilisation d'une extrudeuse mono-vis équipée du dispositif à ultrasons au niveau de la filière).

Une autre méthode, appelée **Solid-State Shear Pulverization** (S^3P) ou pulvérisation par cisaillement à l'état solide, consiste à mélanger des polymères à l'état solide par un procédé qui n'altère pas leur

structure moléculaire tout en permettant la scission des chaînes afin de rendre possible la formation de radicaux polymères. Les réactions de couplage de ces radicaux aux interfaces du mélange conduisent à la formation *in-situ* de copolymères blocs et, par conséquent, à la compatibilisation du mélange. L'ajout de compatibilisant n'est donc pas obligatoirement nécessaire. Le produit final se présente sous la forme d'une poudre homogène.

En pratique, les composés, à l'état solide, subissent des contraintes de cisaillement et de compression qui engendrent la rupture des chaînes des homopolymères initiaux, permettant ainsi la formation de radicaux qui, en se recombinaient, forment les copolymères. L'utilisation de cette méthode permet de surmonter les limitations cinétiques (diffusion des copolymères blocs à l'interface lors de la fusion) et thermodynamiques (à l'état fondu, on constate que la concentration micellaire critique des copolymères blocs est très faible) qui réduisent l'efficacité du mélange à l'état fondu pour la compatibilisation des polymères [KHA99, FUR99]. Cette méthode a été utilisée par certains auteurs [TAO05] pour compatibiliser des mélanges PS/HDPE en présence de SEBS.

I.3.3. Méthodes de compatibilisation des mélanges PET/polyoléfines

Les mélanges polyester/polyoléfines ont fait l'objet d'études poussées avec pour objectif le recyclage des matières plastiques. En effet, le PET et les polyoléfines (PEhd, PEbd, PEbdl, PP...) sont largement utilisés dans le secteur de l'emballage. L'obtention de mélanges PET/polyoléfines présentant de bonnes propriétés serait un moyen efficace de valorisation de ces polymères. Cependant, les polyoléfines sont naturellement incompatibles avec les polyesters car elles ne possèdent pas de groupements susceptibles de réagir avec les groupements terminaux (hydroxyles ou carboxyles) des polyesters. En effet, les polyoléfines, composées exclusivement de chaînes hydrocarbonées saturées, ne possèdent pas de fonction réactive. Il en résulte des mélanges possédant des propriétés mécaniques médiocres.

Torres [TOR99], a étudié les mélanges HDPE/PET non compatibilisés en faisant varier le taux de PET dans le mélange. Un mélange HDPE/PET 60/40 ne présente pas de seuil d'écoulement. L'allongement à la rupture est faible et la rupture du matériau se produit en fin de zone élastique (figure I.13).

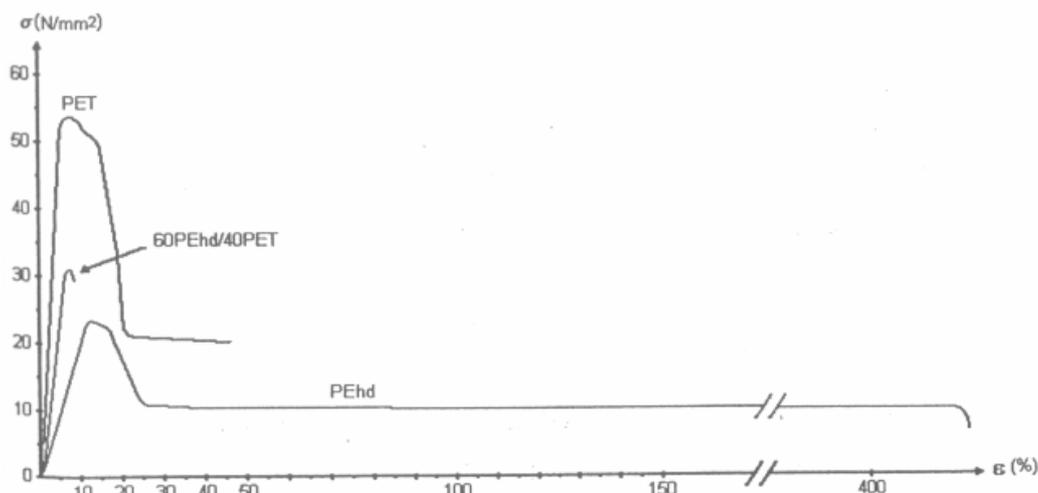


Figure I.13 - Courbe de contraintes-déformations du PET, du HDPE et du mélange HDPE/PET (60/40 en poids) [TOR99]

Le comportement au choc et l'allongement à la rupture de ces mélanges sont caractéristiques des mélanges incompatibles et peuvent être attribués à l'absence d'adhésion interfaciale. Une chute importante par rapport aux propriétés des polymères purs est observée. Celle-ci augmente avec la teneur en PET et devient plus importante pour les mélanges proches de l'inversion de phase. Pour

améliorer ces propriétés, il est donc nécessaire de réduire la tension interfaciale et d'améliorer l'adhésion entre la phase dispersée et la matrice en trouvant un moyen efficace de compatibiliser les matériaux. L'objectif est donc de trouver des solutions pour leur compatibilisation afin d'améliorer leur propriétés.

On peut avoir recours à la méthode de *l'ajout d'un copolymère*. On retiendra principalement l'utilisation du SEBS et l'EPDM [BAR84]. Le SEBS améliore les propriétés d'allongement à la rupture et de résistance au choc des mélanges HDPE/PET. Il possède une séquence centrale composée d'oléfines qui le rend compatible avec le HDPE. Sa compatibilité avec le PET est plus modeste car elle provient uniquement du caractère aromatique des blocs styréniques, proches des groupements aromatiques du PET. L'EPDM, même présent à forte concentration dans les mélanges polyoléfine/polyester (20% en poids [BAR84]), a peu d'effet sur les propriétés mécaniques car il possède uniquement des affinités avec les polyoléfines. Aussi cette méthode est-elle peu utilisée pour la compatibilisation de mélanges polyoléfine/polyester pour des raisons économiques car elle nécessite, pour être efficace, l'ajout d'une grande quantité de copolymère (jusqu'à quelques dizaines de pourcents en poids).

Toutefois, la technique la plus utilisée pour la compatibilisation des mélanges PET/polyoléfines est l'*extrusion réactive*. Le but est de trouver un groupement fonctionnel capable de réagir avec les fonctions terminales (acide carboxylique et alcool) du PET. Les plus utilisés sont des polyoléfines greffés anhydride maléique (PP-g-MA, PE-g-MA, LLDPE-g-MA), mais l'emploi de copolymères dibloc ou tribloc comprenant des fonctions méthacrylate de glycidyle (E-GMA, E/AE/GMA, E/MA/GMA) est de plus en plus fréquent. Il est également possible de synthétiser des copolymères au laboratoire afin d'obtenir le compatibilisant adéquat. On peut citer, par exemple, l'utilisation de dérivés de copolymères PP greffés anhydride maléique [PAN00] (l'amide N,N-dihydroxyéthyl monomaléique, le monomaléate octodécyl, le monomaléate 2-(N,N-dihydroxyéthylamino)éthyl) préparés par extrusion réactive dans un mélange PET/PP. Coltell et al. [COL05] ont, quant à eux, modifié un copolymère bloc styrène-butadiène-styrène (SEBS) afin de l'utiliser comme précurseur de compatibilisation dans les mélanges PET/PE. Pour ce faire, ils ont fonctionnalisé le SEBS avec du maléate de diéthyle (DEM), puis l'ont ajouté au mélange PET/VLDPE, en présence d'un catalyseur ($\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$) de transestérification, afin d'obtenir, lors du procédé d'extrusion réactive, la formation du copolymère greffé correspondant. Pour obtenir un compatibilisant encore plus réactif, ces auteurs ont également modifié le SEBS par le méthacrylate 2-hydroxyle.

Dans la littérature, il existe diverses études comparatives permettant de mettre en évidence l'efficacité des compatibilisants pour la compatibilisation des mélanges PET/polyoléfines. Des auteurs [SUN96, VAI96] ont notamment compatibilisé, *in-situ*, des mélanges PP/PBT à matrice PP par extrusion réactive en une étape. Il s'agit de fonctionnaliser le PP avec un monomère portant le groupement fonctionnel souhaité et de faire réagir ce PP fonctionnalisé avec le PBT durant une seule étape d'extrusion. Trois monomères potentiellement actifs [SUN96] sur les groupements carboxyle et/ou hydroxyle du PBT, un acide acrylique (AA), un anhydride maléique (MA) et un méthacrylate de glycidyle (GMA), sont greffés sur le PP par voie radicalaire. Cette réaction est amorcée par un peroxyde (1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzène). Une étude comparative en termes de propriétés mécaniques démontre que le monomère le plus efficace est le GMA. L'optimisation des paramètres chimiques (concentration initiale en GMA et en peroxyde) et des conditions de process (addition séquentielle des matériaux, dévolatilisation du GMA résiduel) permet d'obtenir des mélanges avec une résistance au choc nettement améliorée ainsi qu'un allongement à la rupture 16 à 20 fois plus important que celui des mélanges non compatibilisés.

D'autres auteurs [LIU92, LIU93] ont comparé l'efficacité de différents groupements fonctionnels pour la compatibilisation réactive de mélanges de polymères PP/élastomères :

- méthacrylate de glycidyle (GMA),
- méthacrylate 2-hydroxyéthyle (HEMA),
- méthacrylate 2-hydroxypropyle (HPMA),
- méthacrylate t-butylaminoéthyle (TBREMA),

- méthacrylate diméthylaminoéthyle (DMAEMA)
- isopropenyl-2-oxazoline (IPO).

Ces composés ont ensuite été greffés sur des homopolymères de PP. Les agents de compatibilisation ainsi formés ont été testés en termes d'amélioration des propriétés à l'impact et de morphologie sur des mélanges PP/caoutchouc naturel (PP/NBR 80/20 (% en poids)). Il en ressort que les compatibilisants les plus efficaces sont les IPO et GMA. Ils permettent d'atteindre des énergies à l'impact dix fois supérieures à celles des mélanges non compatibilisés et de passer d'un comportement fragile à un comportement ductile avec de faibles concentrations en compatibilisant. La taille des nodules de la phase dispersée de NBR diminue lorsqu'on augmente la concentration en compatibilisant (25% en poids de GMA). L'utilisation des autres composés ne provoque pas de différences morphologiques notables.

Kalfoglou et Skafidas [KAL95] ont, quant à eux, testé quatre compatibilisants pour compatibiliser des mélanges PET/HDPE à matrice PET :

- copolymère d'éthylène-méthacrylate de glycidyle (E-GMA),
- terpolymère d'éthylène-acrylate d'éthyle-méthacrylate de glycidyle (E/AE/GMA),
- copolymère styrène-éthylène/butylène-styrène greffé anhydride maléique (SEBS-g-MA)
- copolymère éthylène-acrylate de méthyle modifié par des groupements anhydride maléique (E/MeA-g-MA).

Il en résulte une meilleure compatibilisation avec les groupements porteurs de fonctions époxydes (GMA) car celles-ci peuvent réagir avec les fonctions terminales (hydroxyles ou carboxyles) du PET.

Enfin, les travaux réalisés par Lambla [LAM94] concernant la compatibilisation des mélanges PP/PBT à matrice PP sont en accord avec les précédents. Les fonctions carboxyle ou anhydride cyclique ont la capacité de réagir avec la fonction alcool primaire située en bout de chaîne des polyesters, alors que la fonction époxyde est susceptible de réagir avec les deux fonctions terminales. Ainsi, un poly(propylène) greffé anhydride maléique ou acide acrylique est insuffisant pour compatibiliser les mélanges PP/PBT contrairement à un poly(propylène) greffé méthacrylate de glycidyle.

En conclusion, la compatibilisation des mélanges de polymères a pour objectifs de stabiliser la morphologie (en évitant notamment les phénomènes de coalescence), de diminuer la tension interfaciale entre les phases et d'augmenter l'adhésion interfaciale. Deux grandes voies de compatibilisation permettent d'y parvenir : les méthodes physico-chimiques (ajout d'un copolymère et extrusion réactive) et les méthodes mécano-physiques (utilisation des ultrasons de forte intensité et technique S³P). Toutefois, pour compatibiliser les mélanges de polymères PET/polyoléfines, la première voie est privilégiée avec notamment la compatibilisation par extrusion réactive. Généralement, les copolymères à base de polyoléfine (PE et PP) porteurs de fonctions anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle sont choisis en raison de la bonne réactivité de ces fonctions avec les groupements terminaux du PET. Cependant, si les études sur la compatibilisation des mélanges binaires PET/polyoléfine à matrice polyoléfine sont très nombreuses, rares sont les travaux consacrés aux mélanges binaires et ternaires PET/polyoléfine à matrice PET. Travailler sur de tels mélanges présente donc une originalité certaine, mais suscite néanmoins des interrogations, notamment sur la conduite des investigations. C'est pourquoi dans les paragraphes suivants, les moyens de mettre en évidence la compatibilisation et ses effets sur les propriétés thermomécaniques des mélanges de polymères seront étudiés.

I.4. EFFET DE LA COMPATIBILISATION DES MELANGES DE POLYMERES

I.4.1. Relation entre compatibilisation, tension interfaciale et morphologie

L'agent de compatibilisation joue le rôle de surfactant en se positionnant à l'interface et provoque ainsi une diminution de la tension interfaciale. Des auteurs [SOU02a] se sont intéressés à ce phénomène en étudiant l'évolution, sur des mélanges PP/HDPE, de la tension interfaciale entre le polymère constituant la phase dispersée et la matrice en fonction du taux de compatibilisant (figure I.14). Ils montrent une forte diminution de la tension interfaciale pour des taux élevés en compatibilisant.

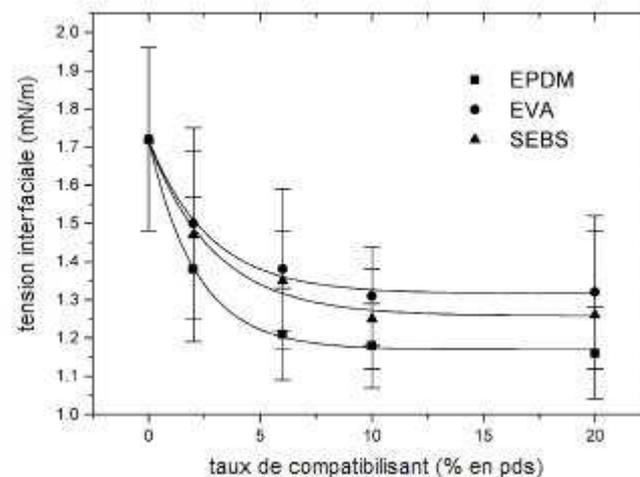


Figure I.14 - Tension interfaciale entre le PP et le HDPE en fonction du taux de compatibilisant EPDM, EVA ou SEBS pour des mélanges PP/HDPE 80/20 (% en poids) [SOU02a].

Pang et al. [PAN00] ont étudié l'influence de la compatibilisation des mélanges PP/PET (80/20 % en poids) sur leur morphologie. Sans compatibilisant, le mélange présente une morphologie grossière, constituée de nodules de PET de forme et de taille très irrégulières. L'addition de compatibilisants conduit à un mélange à la structure plus régulière. L'uniformité de la forme des nodules peut être attribuée à la diminution de la coalescence due à la stabilisation stérique provoquée par le compatibilisant. La diminution observée de la taille des nodules de PET est attribuée à la diminution de la tension interfaciale. Les réactions de greffage entre le PET et le PP sous l'effet du compatibilisant créent en effet des copolymères qui s'accumulent aux interfaces, réduisant ainsi la tension interfaciale. Cette tendance à la diminution de la taille des nodules de la phase dispersée en présence de compatibilisant a également été notée par Fortelny et al. [FOR00]. Souza et Demarquette [SOU02a], [SOU02b] ont étudié l'influence de la tension interfaciale et de la suppression de la coalescence sur la morphologie des mélanges PP/HDPE compatibilisés. Ils sont parvenus, par le calcul, à établir le lien entre ces trois paramètres (éq. 13). La réduction de la taille des particules s'exprime comme la somme de la réduction de la tension interfaciale et de la réduction de la coalescence.

$$TR_vR = \gamma R + CR \quad [13]$$

avec, CR , la réduction de coalescence

γR , la réduction de la tension interfaciale (calculée à partir des tensions de surfaces des mélanges avec et sans compatibilisant)

TR_vR , la réduction totale de la taille des particules (calculée à partir du volume moyen des particules de la phase dispersée des mélanges avec et sans compatibilisant)

Le tableau I.1 précise les valeurs de chacun de ces paramètres pour les mélanges PP/HDPE 80/20 compatibilisés avec trois compatibilisants différents.

Tableau I.1 - Réduction totale de la taille des particules, réduction de la tension interfaciale et réduction de la coalescence pour les mélanges PP/HDPE 80/20 compatibilisés [SOU2a].

compatibilisant	TR,R (%)	γR (%)	CR (%)
EPDM	41	31	10
EVA	33	24	9
SEBS	35	27	8

La tension interfaciale entraîne donc la diminution de la coalescence et par suite de la taille des nodules de la phase dispersée. C'est un paramètre clé permettant de décrire l'état thermodynamique ainsi que la structure de l'interface. Aussi, la connaissance de la tension interfaciale entre les constituants d'un mélange rend possible l'optimisation des taux d'incorporation des compatibilisants et, par conséquent, l'optimisation des propriétés finales du mélange [DEM03b, MAC01, GRA92, SOU02a, SOU02b].

Cependant, si les techniques de mesures de tension interfaciale entre deux liquides sont nombreuses, seul un nombre limité d'entre elles peut être appliqué aux polymères fondus du fait de leur forte viscosité. On retiendra principalement les méthodes de la goutte pendante et de la goutte sessile (méthodes statiques) et les méthodes de la fibre cassante et de la rétraction de la fibre incluse (méthodes dynamiques). Néanmoins d'autres méthodes développées récemment permettent de faire le lien entre les propriétés viscoélastiques des mélanges de polymères immiscibles et la tension interfaciale entre les phases en présence via des modèles rhéologiques [DEM03a]. Il importe par conséquent de faire le bilan des différentes méthodes puis de les comparer avec l'objectif de déterminer la technique la plus appropriée pour l'étude des mélanges PET/polyoléfinés.

I.4.2. Méthodes de mesure de la tension interfaciale

I.4.2.1. Méthodes statistiques

La *méthode de la goutte pendante*, la plus utilisée pour mesurer la tension interfaciale entre deux polymères, consiste à déterminer le profil d'une goutte d'un liquide suspendue dans un liquide moins dense, à l'équilibre mécanique. La tension interfaciale entre les deux liquides est déduite de la résolution de l'équation de Bashforth et Adams, basée sur l'équation de Laplace, qui relie la différence de densité entre les deux liquides et le profil géométrique de la goutte (éq. 14 et 15).

$$\frac{1}{\frac{R_1}{a}} + \frac{\sin \Phi}{\frac{x}{a}} = -B \frac{z}{a} + 2 \quad [14] \quad \text{avec } B = \frac{a^2 g \Delta \rho}{\gamma} \quad [15]$$

où $\Delta \rho$ est la différence de densité des deux polymères en contact, g est la constante gravitationnelle, γ la tension interfaciale, a le rayon de courbure au sommet de la goutte, x , z , Φ les coordonnées définies en figure I.15 et R_1 le rayon de courbure au point de coordonnées (x,z) .

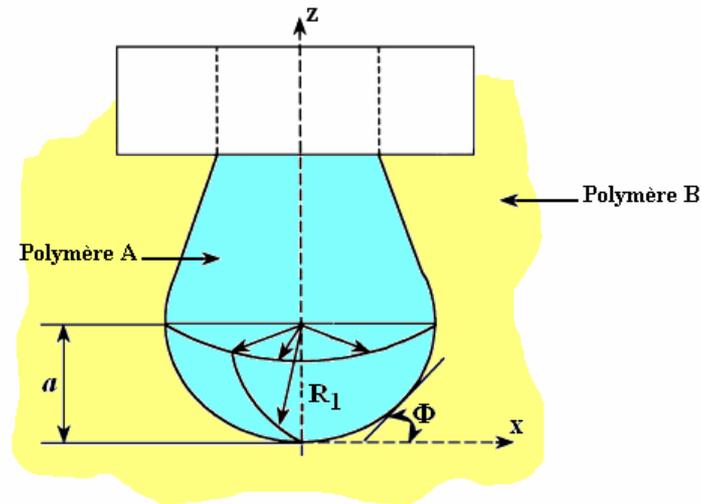


Figure I.15 – Géométrie de la goutte pendante [ARA99].

R_1 et Φ peuvent être définis géométriquement par les expressions (éq. 16 et 17) :

$$R_1 = \frac{ds}{d\Phi} = \frac{\left[1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]^{3/2}}{\frac{d^2z}{dx^2}} \quad [16]$$

et

$$\sin \Phi = \frac{\frac{dz}{dx}}{\left[1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]^{1/2}} \quad [17]$$

En pratique, l'appareillage permettant de réaliser les mesures de tension interfaciale (figure I.16) par la méthode de la goutte pendante est composé d'une enceinte dans laquelle la goutte est formée, d'un système optique pour suivre l'évolution de la goutte et d'un système d'acquisition des données pour calculer la tension interfaciale à partir du profil géométrique de la goutte. L'analyse du profil de la goutte est réalisée à l'aide d'algorithmes basés sur la comparaison entre les profils expérimental et théorique de celle-ci.

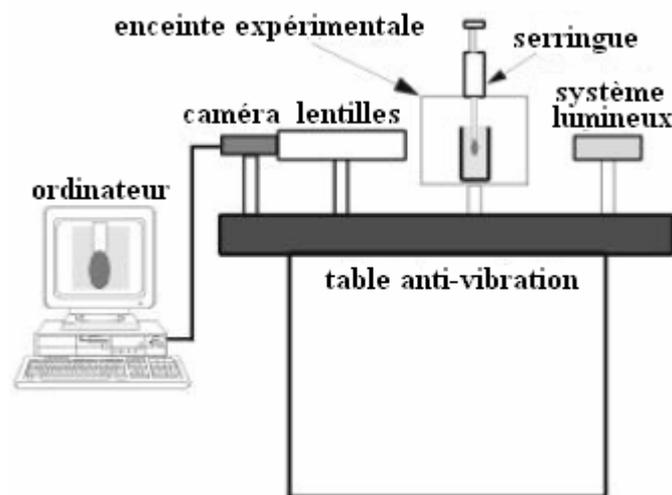


Figure I.16 – Appareillage pour la méthode de la goutte pendante [ARA99].

Cette méthode a l'avantage d'être très précise, d'être utilisable pour tous types de fluides et de ne nécessiter qu'une faible quantité de produit (10mg pour la goutte et 3g pour l'autre fluide). En revanche, il faut que le polymère constituant la matrice soit le moins dense des deux et qu'il soit

transparent. De plus, la différence des indices de réfraction des deux matériaux doit être supérieure à 0,1 et il y a un risque que les polymères subissent une dégradation thermique.

La *méthode de la goutte sessile*, variante très proche, consiste à étudier le profil d'une goutte d'un liquide au repos sur une surface plane entourée d'un autre liquide de densité plus faible (pour la mesure de tension interfaciale) ou par l'air (pour la mesure de tension de surface), à l'équilibre mécanique. La valeur de la tension de surface ou de la tension interfaciale peut être déduite de la forme de la goutte à l'équilibre mécanique. Toutefois, cette méthode est difficile à utiliser sur les polymères à l'état fondu (temps d'équilibrage longs).

Une variante de cette méthode consiste à utiliser le triangle de Neumann (figure I.17). Quand une goutte d'un polymère 1 est déposée sur une surface formée par un polymère 2, il se forme deux angles de contacts (Θ_1 et Θ_2). En utilisant les valeurs de ces angles et les tensions de surface de chaque polymère, il est possible de déterminer la tension interfaciale entre les polymères à l'aide de l'équation 18.

$$\gamma_1 = \gamma_{12} \cos \Theta_2 + \gamma_2 \cos \Theta_1 \quad [18]$$

avec, γ_1, γ_2 , la tension de surface des deux polymères
 γ_{12} , la tension interfaciale entre les deux polymères
 Θ_1 , l'angle de contact formé entre l'horizontale et la surface air/polymère 1
 Θ_2 , l'angle de contact formé entre l'horizontale et l'interface polymère 1/polymère 2

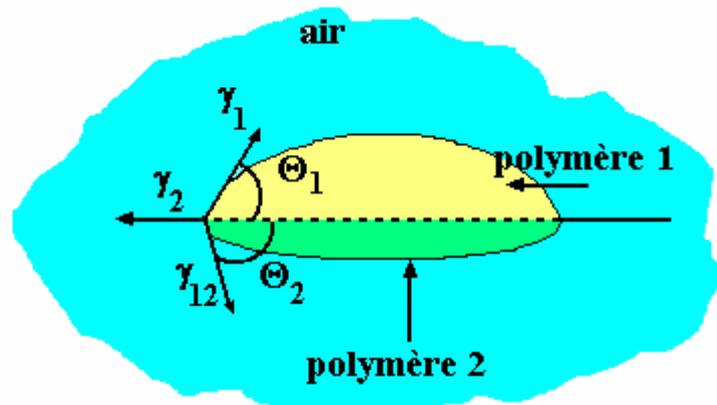


Figure I.17 - Géométrie du triangle de Neumann [DEM03a].

Demarquette et al. [DEM03a] ont mesuré par cette méthode la tension interfaciale entre le polystyrène et le polypropylène. Des nodules de polystyrène ont dans un premier temps été formés sur une surface plane de polypropylène à 200°C. L'échantillon a ensuite été placé sous atmosphère inerte afin d'atteindre l'équilibre mécanique, puis il a été refroidi avant d'être encapsulé dans une résine acrylique. L'échantillon a été découpé puis observé sous lumière réfléchie pour mesurer les angles de contact.

Cette méthode se distingue des autres par la simplicité des analyses et des manipulations. Comme pour la méthode de la goutte pendante, elle ne nécessite que très peu de produit (10mg pour la goutte et 3g pour l'autre fluide) et est utilisable pour tous les types de fluides. En revanche, les polymères peuvent subir une dégradation au cours de l'essai et la coupe de l'échantillon au milieu et à la base de la goutte peut poser des problèmes de précision.

I.4.2.2. Méthodes dynamiques

La *méthode de la fibre cassante* [DEM03a, PAL03, MIN03] permet d'observer l'évolution de la forme d'une fibre longue de polymère fondu incluse dans un autre polymère (figure I.18). Les mouvements browniens créent de petites distorsions à la surface de la fibre. On constate alors une différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la fibre, ce qui induit des déformations plus importantes causées par l'effet de la tension interfaciale. On peut accéder à la tension interfaciale entre le polymère formant la fibre et la matrice à partir de l'étude de l'évolution des distorsions et de la viscosité à contrainte nulle des polymères. Les théories de Tomotika [TOM35, TOM36] et Tjahjadi [TJA94] ont été développées afin d'obtenir la tension interfaciale entre deux polymères à partir de l'évolution de la fibre et de la viscosité à cisaillement nul des polymères.

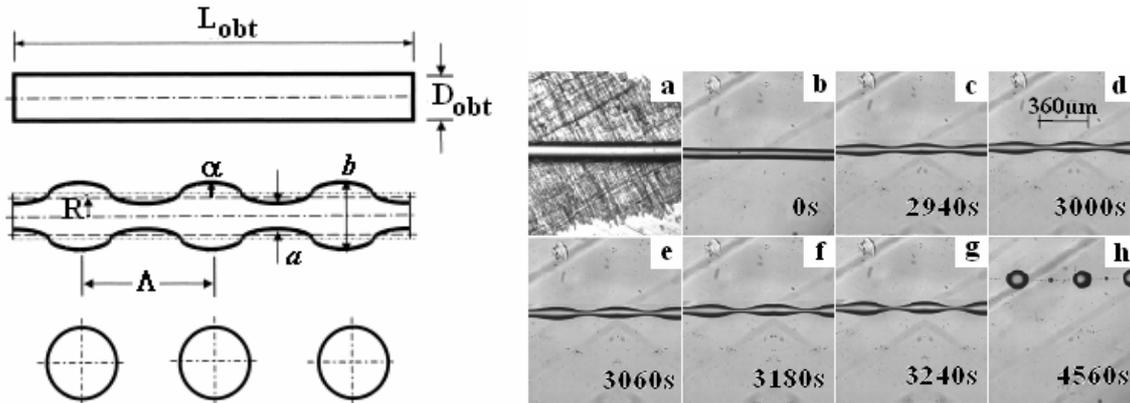


Figure I.18 – Principe de la méthode de la fibre cassante et clichés de microscopie optique d'une fibre de PP incluse dans une matrice de PS [PAL03].

La *théorie de Tomotika* permet de déterminer la tension interfaciale entre une fibre de liquide et une matrice liquide dans laquelle la fibre est incluse. Les mouvements browniens génèrent de petites déformations de longueur d'onde Λ à la surface de la fibre (figure I.18). L'amplitude de ces déformations, α , plus grande que la circonférence de la fibre, croît de manière exponentielle avec le temps (éq. 19) :

$$\alpha = \frac{b - a}{4} = \alpha_0 \exp(qt) \quad [19]$$

où b et a sont respectivement les plus grand et plus petit diamètres de la fibre, α_0 l'amplitude initiale des déformations, t le temps et q la vitesse de croissance des déformations. La vitesse de croissance des déformations, q , est fonction de la tension interfaciale γ , de la viscosité à cisaillement nul de la matrice η_{om} , du rayon initial de la fibre R_{obt} et de la vitesse de croissance sans dimension (dimensionless growth rate) $\Omega(X, \lambda)$ (éq. 20). La vitesse de croissance sans dimension est quant à elle fonction du nombre d'onde X (éq. 21) et du rapport de viscosité λ (éq. 22) :

$$q = \frac{\gamma \Omega(X, \lambda)}{2\eta_{om} R_{obt}} \quad [20]$$

$$X = \frac{2\pi R_{obt}}{\Lambda} \quad [21]$$

$$\lambda = \frac{\eta_{of}}{\eta_{om}} \quad [22]$$

où Λ est la longueur d'onde des déformations et η_{of} la viscosité à cisaillement nul de la fibre. Pour obtenir la tension interfaciale, il suffit de tracer la courbe $\ln(\alpha/R_{obt})$ en fonction du temps. La pente de la droite ainsi obtenue donne la vitesse de croissance q . Ensuite il est possible, à partir de l'équation 20, de déterminer la tension interfaciale.

La **théorie de Tjahjadi** présente une autre approche pour la détermination de la tension interfaciale entre deux fluides newtoniens basée sur les instabilités de la fibre d'un polymère fondu incluse dans un autre polymère. Dans le cas de la méthode de la fibre cassante, les polymères peuvent être considérés comme newtoniens car les vitesses de cisaillement appliquées au cours de la manipulation sont très lentes. Cette méthode utilise des fonctions polynomiales pour décrire la croissance de l'amplitude de la fibre, en se basant sur les résultats numériques des formes transitoires obtenus par des techniques d'intégration aux limites. Les amplitudes maximale et minimale, $A_{max}(\tau)/R_{obt}$ et $A_{min}(\tau)/R_{obt}$, fonction du rapport de viscosité λ , et du temps adimensionnel τ sont données par :

$$\frac{A_{max}(\tau)}{R_{obt}} = \sum_{n=0}^3 k'_n(\lambda)\tau^n \quad [23]$$

$$\frac{A_{min}(\tau)}{R_{obt}} = \sum_{n=0}^8 k''_n(\lambda)\tau^n \quad [24]$$

où A_{max} et A_{min} sont, respectivement, les amplitudes maximale et minimale de la fibre au temps τ (μm), λ est le rapport de viscosité défini en équation 22 et R_{obt} le rayon indéformable de la fibre au temps $t=0$ et τ , un temps adimensionnel défini par :

$$\tau = t/t_c \quad [25]$$

avec t , le temps expérimental et t_c le temps caractéristique des mouvements dus aux tensions interfaciales au cours de la manipulation :

$$t_c = \frac{R_{obt}\eta_{om}}{\gamma} \quad [26]$$

Les coefficients k'_0 à k'_3 et k''_0 à k''_8 sont accessibles dans la littérature [TJA94] pour des rapports de viscosité λ compris entre 0,01 et 10.

La **méthode de la rétractation de la fibre incluse** est proche de la méthode précédente, à la différence que la fibre est plus courte [PAL05]. La manipulation consiste à observer les modifications de forme d'une fibre courte de polymère incluse dans une matrice d'un autre polymère (figure I.19). In fine, la fibre se rétracte de manière à prendre une forme sphérique. En étudiant l'évolution de la fibre et connaissant la viscosité à taux de cisaillement nul de chaque polymère il est alors possible d'obtenir leur tension interfaciale. Deux modèles relatifs à cette méthode ont été développés.

Le **modèle de Carriere** [CAR89] montre que l'évolution de la fibre vers une forme sphérique peut être décrite par l'équation 27 :

$$f\left(\frac{R_{if}}{R_e}\right) - f\left(\frac{R_{oif}}{R_e}\right) = \frac{1}{t_{c1}} t \quad [27]$$

$$\text{avec } f(x) = 3\ln\left\{\frac{(1+x+x^2)^{1/2}}{1-x}\right\} + 3^{3/2} \tan^{-1}\left(\frac{3^{1/2}x}{2+x}\right) - x - 8x^{-2} \quad [28]$$

$$\text{et } t_{c1} = \frac{\eta_{ef} R_e}{\gamma} \quad [29]$$

où R_{oif} , R_{if} et R_e sont, respectivement, le rayon initial de la fibre, le rayon effectif de la fibre rétractée et le rayon de la sphère de même volume que la fibre (figure I.19), t le temps de rétraction, t_{c1} le temps caractéristique de rétraction spécifique au modèle de Carriere, γ la tension interfaciale entre les deux polymères et η_{ef} la viscosité effective fonction des viscosité des deux polymères.

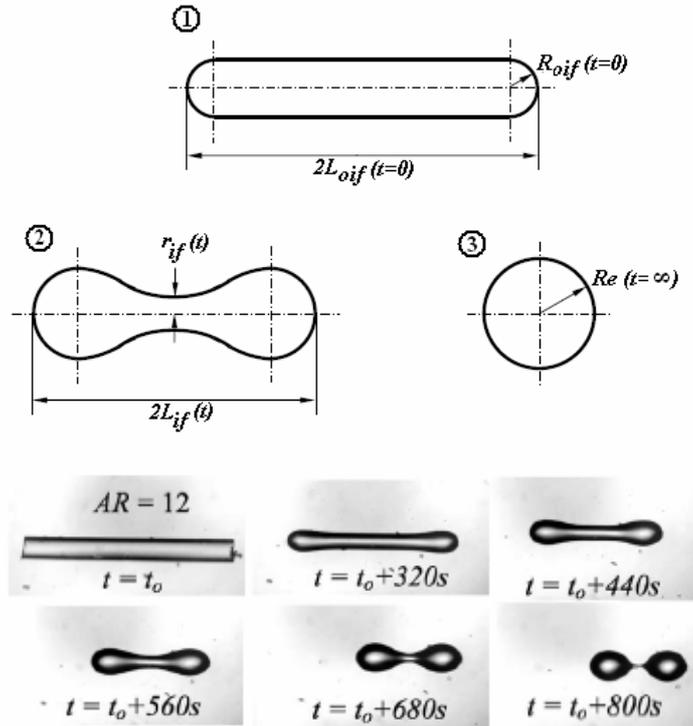


Figure I.19 – Représentation de la fibre incluse au cours de la manipulation de rétraction et clichés microscopiques de l'évolution d'une fibre de PP incluse dans une matrice de PC [PAL05].

Le rayon effectif de la fibre rétractée a été défini par Cohen et Carriere [CAR89] pour un cylindre uniforme aux extrémités hémisphériques avec comme condition que $2L_{if}/R_e > 2$ (éq. 30) :

$$R_{if} = L_{if} \left(1 - \cos \varphi + \sqrt{3} \sin \varphi \right) \quad [30]$$

$$\text{avec } \varphi = \frac{1}{3} \tan^{-1} \left\{ \frac{4 \left[\left(\frac{2L_{if}}{R_e} \right)^3 - 4 \right]^{1/2}}{\left(\frac{2L_{if}}{R_e} \right)^3 - 8} \right\} \quad [31]$$

La courbe issue de l'équation 27 en fonction du temps conduit à une droite dont la pente est proportionnelle à la tension interfaciale entre les deux polymères. Une fois les paramètres géométriques de la fibre mesurés et connaissant les caractéristiques rhéologiques des polymères, il est possible de déterminer la tension interfaciale.

Le *modèle de Tjahjadi* [TJA94] présente une autre méthode pour la détermination de la tension interfaciale entre deux fluides newtoniens à partir de la technique de la rétractation de la fibre incluse. Le principe est identique à celui de la fibre cassante : la théorie utilise des fonctions polynomiales pour décrire la longueur de la fibre, en se basant sur les résultats numériques des formes transitoires obtenus par des techniques d'intégration aux limites. La diminution de la longueur de la fibre, fonction du rapport de viscosité, λ , et du temps adimensionnel τ , est donnée par l'équation 32 :

$$\frac{L(\tau)}{R_e} = \sum_{n=0}^4 k_n (\lambda) \tau^n \quad [32]$$

où R_e est le rayon d'une sphère de même volume que la fibre illustrée en figure I.19, les coefficients k_0, k_1, k_2, k_3 et k_4 , pour différents rapports de viscosité et facteurs de forme initiaux sont des données accessibles dans la littérature, η_{om} et η_{or} sont, respectivement, la viscosité à cisaillement nul de la matrice et de la fibre, $L(\tau)$ est la demi longueur de la fibre au temps t et τ est le temps adimensionnel défini par l'équation 33 :

$$\tau = \frac{t}{t_{c2}} \quad [33]$$

avec t , le temps de manipulation et t_{c2} le temps caractéristique pour les mouvements induits par les tensions interfaciales pendant la manipulation donné par (éq. 34) :

$$t_{c2} = \frac{R_{oif} \eta_{om}}{\gamma} \quad [34]$$

où R_{oif} est le rayon initial de la fibre et γ la tension interfaciale entre les deux polymères.

Pour utiliser en pratique le modèle de Tjahjadi, il est nécessaire de prendre deux images de la fibre en cours de rétractation à deux temps différents, τ_1 et τ_2 . On définit alors $\Delta\tau_{exp} = \tau_2 - \tau_1$. Ces images sont ensuite analysées et les demi longueurs de fibre de chaque image sont mesurées. Par ailleurs, on trace $L(\tau)/R_e$ à l'aide de l'équation 32 et des coefficients k_n pour chaque rapport de viscosité. En utilisant la courbe obtenue et les valeurs expérimentales de $L(\tau)/R_e$ pour chaque image (Tjahjadi recommande que $L(\tau)/R_e > 1,5$), il est possible de déterminer $\Delta\tau_{theo}$ qui correspond à l'intervalle de temps théorique entre les deux images. $\Delta\tau_{theo}$ est ensuite comparé à $\Delta\tau_{exp}$ et la tension interfaciale peut alors être déduite des équations 33 et 34.

Les méthodes dynamiques ont pour avantage de présenter des temps de manipulation courts. La quantité de produit nécessaire à la manipulation est assez faible (<20mg) et les appareillages sont relativement simples d'utilisation. Cependant, ces méthodes présentent aussi quelques inconvénients. En effet, elles ne sont utilisables que pour les fluides newtoniens. Le polymère constituant la matrice doit être le plus visqueux et transparent. La différence des températures de fusion et de transition vitreuse entre les polymères doit être supérieure à 10°C et la différence entre les indices de réfraction supérieure à 0,1. De plus, ces méthodes nécessitent de connaître la viscosité à taux de cisaillement nul de chaque polymère.

I.4.2.3. Méthode rhéologique

La dernière décennie a été marquée par un vif intérêt pour l'étude du comportement viscoélastique linéaire des mélanges de polymères (caractérisé par la viscosité complexe η^* , le module élastique G' et le module visqueux G'') avec l'objectif d'établir un lien entre les propriétés viscoélastiques, la morphologie et la tension interfaciale des polymères du mélange. En particulier, l'étude en viscoélasticité linéaire du comportement rhéologique des mélanges de polymères non miscibles met en

évidence, aux basses fréquences, une augmentation de l'élasticité par rapport à celle des matériaux constituant le mélange pris individuellement (figure I.20).

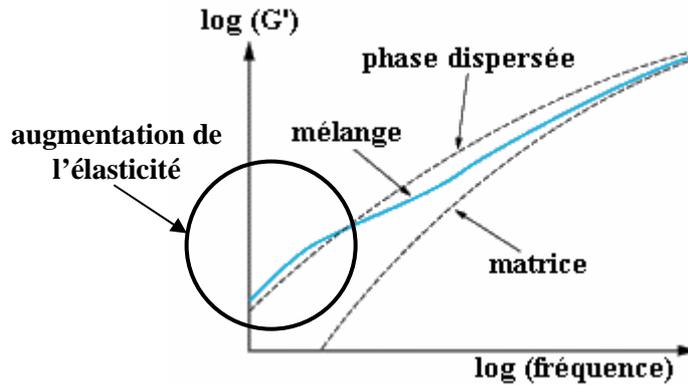


Figure I.20 – Evolution du module élastique d'un mélange de polymères et des polymères constituant ce mélange (matrice et phase dispersée) en fonction de la fréquence [CAR99].

Cet effet est attribué à la déformabilité des nodules sphériques de la phase dispersée soumis à une sollicitation mécanique (par exemple, en cisaillement oscillatoire) qui donne lieu à une relaxation de forme [YEE07]. Ce processus dépend non seulement du comportement des phases en présence, mais également de la fraction volumique de la phase dispersée, de la taille et de la distribution de taille des nodules et de la tension interfaciale entre les phases. Des modèles d'émulsion ont été développés pour analyser ce comportement en mettant en jeu ces paramètres afin de déterminer la tension interfaciale entre polymères fondus. Les modèles les plus couramment utilisés sont ceux de Palierne [PAL90] et de Bousmina [BOU99], mettant en équation le module complexe d'un mélange de polymères en considérant une morphologie de type phase dispersée dans une matrice. Le module complexe G^* est alors décrit comme une fonction de la fraction volumique de la phase minoritaire, du rayon moyen des nodules de la phase dispersée, de la tension interfaciale et du rapport de viscosité. Il existe une autre approche, proposée par Gramespacher et Meissner [GRA92], qui suggère l'analyse du spectre de relaxation du mélange de polymères pour déduire la tension interfaciale ou la morphologie du mélange. On se propose d'examiner plus précisément ces modèles et de les illustrer par un exemple.

Le **modèle de Palierne** [PAL90] considère une émulsion de fluides viscoélastiques incompressibles et prend en compte la viscoélasticité des phases ainsi que la polydispersité de taille et de nature des inclusions. En considérant que les petites déformations subies par le mélange durant le cisaillement par oscillation de faible amplitude n'altèrent pas la morphologie des mélanges, que la tension interfaciale entre les polymères est indépendante de la déformation locale à l'interface et que la distribution de taille de la phase dispersée n'est pas trop grande, le modèle de Palierne repose sur l'équation suivante (éq. 35) du module complexe du mélange :

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{1 + 3 \sum_i \Phi_i H_i(\omega)}{1 - 2 \sum_i \Phi_i H_i(\omega)} \quad [35]$$

$$\text{où, } H_i = \frac{\left\{ 4 \left(\frac{\gamma}{R_v} \right) [2G_m^*(\omega) + 5G_d^*(\omega)] + [G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega)] [16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)] \right\}}{40 \left(\frac{\gamma}{R_v} \right) [G_m^*(\omega) + G_d^*(\omega)] \cdot [2G_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega)] \cdot [16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]} \quad [36]$$

avec, G^* , G_m^* et G_d^* , les modules complexes de cisaillement du mélange, de la matrice et de la phase dispersée respectivement,
 γ , la tension interfaciale entre les constituants du mélange
 Φ , la fraction volumique de la phase minoritaire
 R_v , le rayon moyen des nodules donné par (éq. 37) :

$$R_v = \frac{\sum_i R_i \Phi_i}{\sum_i \Phi_i} \quad [37]$$

avec R_i , le rayon de chaque nodule et ϕ_i la fraction volumique de chaque nodule

Le **modèle de Bousmina** [BOU99], basé sur le modèle de Kerner [KER56], prend en compte l'effet de la tension interfaciale et analyse la circulation du fluide à l'intérieur de la phase dispersée. L'équation du module complexe est :

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{2 \left(G_d^*(\omega) + \frac{\gamma}{R_v} \right) + 3G_m^*(\omega) + 3\Phi \left(G_d^*(\omega) + \frac{\gamma}{R_v} - G_m^*(\omega) \right)}{2 \left(G_d^*(\omega) + \frac{\gamma}{R_v} \right) + 3G_m^*(\omega) - 2\Phi \left(G_d^*(\omega) + \frac{\gamma}{R_v} - G_m^*(\omega) \right)} \quad [38]$$

avec, $\left\{ \begin{array}{l} G^*, G_m^*, G_d^*, \text{ les modules complexes de cisaillement du mélange, de la matrice et de la phase} \\ \text{dispersée minoritaire} \\ \gamma, \text{ la tension interfaciale entre les constituants du mélange} \\ \Phi, \text{ la fraction volumique de la phase minoritaire} \\ R_v, \text{ le rayon moyen en volume} \end{array} \right.$

Bien que les hypothèses posées au départ soient différentes, les modèles de Palierne et Bousmina sont très similaires. Le comportement dynamique des mélanges peut être calculé par lissage à partir de l'un ou l'autre des modèles afin de déterminer la tension interfaciale entre les constituants du mélange ou de quantifier la morphologie du mélange, mais le domaine de fréquences considéré peut conduire à une importante variation dans les résultats. La tension interfaciale ou la quantification de la morphologie peuvent être déterminées plus facilement si un plateau secondaire, correspondant à la relaxation des gouttes de la phase dispersée est observé.

D'après les modèles de Palierne et Bousmina, la fréquence à laquelle le plateau est visible (λ_D) ainsi que le module élastique au plateau (G_p) sont données par les équations 39 et 40 :

– selon le modèle de Palierne :

$$G_p = 20 \frac{\gamma}{R} \frac{\Phi}{(2K + 3 - 2\Phi(K - 1))^2} \quad ; \quad \lambda_D = \frac{R\eta_m}{4\gamma} \frac{(19K + 16)(2K + 3 - 2\Phi(K - 1))}{10(K + 1) - 2\Phi(5K + 2)} \quad [39]$$

– selon le modèle de Bousmina

$$G_p = 25 \frac{\gamma}{R} \frac{\Phi(1 - \Phi)}{\left(1 + \frac{3}{2\Phi}\right)(2K + 3 - 2\Phi(K - 1))^2} \quad ; \quad \lambda_D = \frac{R\eta_m}{\gamma} \frac{\left(K + \frac{3}{2} - \Phi(K - 1)\right)}{1 - \Phi} \quad [40]$$

La différence principale entre les modèles de Palierne et de Bousmina est qu'ils considèrent différemment l'interface. Bousmina considère le mélange comme un système comprenant trois

régions (des nodules sphériques entourés par des coquilles de matrice dispersés dans une matrice homogène), tandis que Palierne considère des systèmes biphasiques.

Gramespacher et Meissner ont quant à eux établi que le spectre de relaxation d'un mélange peut être considéré comme la somme des spectres de relaxation des phases pures des mélanges et d'un temps de relaxation supplémentaire qui correspond au temps de relaxation de forme des gouttelettes dispersées quand elles sont cisailées. En se référant à ces observations, une équation a pu être établie en suivant les travaux de Choi et Scholwaller [CHO75] et en utilisant une loi empirique des mélanges. Cette équation considère que le module complexe G^* d'un mélange est la combinaison de la contribution du module de cisaillement des phases viscoélastiques et de la contribution de l'interface (éq. 41) :

$$G^*(\omega) = \Phi G^*_{d}(\omega) + (1 - \Phi)G^*_{m}(\omega) + G^*_{interface}(\omega) \quad [41]$$

avec $G^*(\omega)$, $G^*_{d}(\omega)$, $G^*_{m}(\omega)$ et $G^*_{interface}(\omega)$, le module complexe de cisaillement du mélange, de la phase dispersée, de la matrice et de l'interface, respectivement. Φ , la fraction volumique de la phase dispersée. Les équations obtenues pour les modules de conservation et de perte sont (éq. 42 et 43) :

$$- \text{Module de stockage : } G'(\omega) = \Phi G'_{d}(\omega) + (1 - \Phi)G'_{m}(\omega) + \frac{\eta}{\tau_1} \left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_1}\right) \frac{\omega^2 \tau_1^2}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \quad [42]$$

$$- \text{Module de perte : } G''(\omega) = \Phi G''_{d}(\omega) + (1 - \Phi)G''_{m}(\omega) + \frac{\eta}{\tau_1} \left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_1}\right) \frac{\omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \quad [43]$$

$$\text{avec, } \eta = \eta_m \left[1 + \Phi \frac{5K + 2}{2(K + 1)} + \Phi^2 \frac{5(5K + 2)^2}{8(K + 1)^2}\right] \quad [44] \quad ; \quad \tau_2 = \tau_0 \left[1 + \Phi \frac{3(19K + 16)}{4(K + 1)(2K + 3)}\right] \quad [45]$$

$$\tau_1 = \tau_0 \left[1 + \Phi \frac{5(19K + 16)}{4(K + 1)(2K + 3)}\right] \quad [46] \quad ; \quad \tau_0 = \frac{\eta_m R (19K + 16)(2K + 3)}{\gamma 40(K + 1)} \quad [47]$$

où η , η_m , η_d , sont les viscosités newtoniennes du mélange, de la matrice et de la phase dispersée respectivement,

Φ , la fraction volumique de la phase dispersée,

γ , la tension interfaciale entre les constituants du mélange,

R , le rayon moyen de la phase dispersée,

$K = \eta_d/\eta_m$,

τ_1 , le temps de relaxation relatif à la relaxation de l'interface du mélange.

τ_1 est inversement proportionnel à la tension interfaciale et proportionnel au rayon de la phase dispersée R . L'identification d'un troisième temps de relaxation dans le spectre de relaxation du mélange peut donc permettre l'évaluation de la tension interfaciale ou de la morphologie du mélange.

En pratique, les spectres de relaxation peuvent être calculés soit par la méthode de Honerkamp et Weese [HON93], soit par régression non linéaire. Une fois les spectres de relaxation obtenus, on en déduit les valeurs du temps de relaxation τ_1 . La connaissance de τ_1 permet de déterminer la valeur de la tension interfaciale entre les polymères du mélange.

Plusieurs études ont montré que la composition des mélanges influence la valeur de la tension interfaciale [DEM03b, SOU02b]. Quand la concentration de la phase dispersée est faible (<10% en poids), le plateau secondaire sur la courbe $G'(\omega)$ n'est pas bien défini et il n'y a pas une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle de Palierne. D'autre part, il est difficile de distinguer les pics de relaxation lorsque la phase dispersée est en concentration faible et le temps de relaxation de la phase dispersée à faible concentration est inférieur à celui de la phase dispersée à

concentration élevée. Ceci est attribué au fait que, pour les concentrations élevées, la distance entre les particules est petite et donc les interactions stériques ont un effet sur le comportement rhéologique du mélange.

Par ailleurs, l'utilisation de la méthode rhéologique pour l'évaluation de la tension interfaciale des mélanges de polymères compatibilisés n'est pas aisée. En effet, dans le modèle de Palierne, les propriétés de l'interface sont caractérisées par la tension interfaciale et deux fonctions, $\beta'(\omega)$ et $\beta''(\omega)$, nulles dans le cas des mélanges non compatibilisés, ce qui rend le calcul assez facile. Cependant, pour les mélanges compatibilisés, ces deux fonctions doivent être prises en compte. Leur existence est liée au fait que la présence d'une interface active change non seulement la tension interfaciale, mais conduit aussi à un état de contrainte interfaciale plus général, dépendant de la région à l'interface. C'est pourquoi le modèle de Palierne n'est utilisé que très rarement pour l'évaluation de la tension interfaciale des mélanges compatibilisés. L'analyse du spectre de relaxation est plus fréquente pour ce type de mélange et plusieurs auteurs ont utilisé l'expression de τ_1 pour déduire la tension interfaciale des mélanges compatibilisés. Toutefois, il arrive que le spectre de relaxation présente un quatrième temps de relaxation, ce qui ne permet pas d'utiliser le temps de relaxation τ_1 pour le calcul de la tension interfaciale [RIE97, AST99]. Cependant, de Souza et Demarquette [SOU02a] n'ont pas observé de quatrième temps de relaxation sur les mélanges PP/HPDE compatibilisés par différents agents de compatibilisation. Ceci serait dû au fait que le taux de compatibilisant n'excède pas 4 % en poids.

Si la méthode rhéologique est relativement simple à mettre en place et particulièrement bien adaptée pour la détermination de la tension interfaciale entre polymères (il n'est pas nécessaire de connaître la densité des polymères, les polymères peuvent être opaques, avoir une viscosité élevée ou encore présenter des indices de réfraction proches), elle présente néanmoins quelques inconvénients. En effet, la tension interfaciale dépend de la morphologie et de la composition du mélange, et la théorie adaptée à la détermination de la tension interfaciale des mélanges compatibilisés est seulement en cours de développement.

Cette section a permis d'identifier et de décrire l'ensemble des techniques permettant de mesurer la tension interfaciale entre deux polymères. L'objectif à présent est de comparer ces techniques entre elles afin de déterminer la ou les méthodes permettant d'étudier les mélanges PET recyclé/polyoléfine.

I.4.3. Choix d'une méthode applicable aux mélanges PET/polyoléfines

La présentation des différentes méthodes a mis en évidence leurs avantages et leurs inconvénients, synthétisés dans le tableau de l'annexe A. En résumé, la méthode rhéologique est plus simple et plus rapide que les méthodes dynamiques et statiques [DEM03a]. Cependant, elle est moins précise, et l'interprétation des résultats est délicate.

Sur cette base peut être opéré un choix pour l'étude des mélanges PET/polyoléfines. Tout d'abord, les mesures de tension interfaciale imposent l'étude de mélanges de polymères binaires et non ternaires. Pour les mélanges de l'étude, il faut donc étudier les couples PET/PP, PET/PE et PP/PE. Ensuite, les méthodes statiques et dynamiques nécessiteraient de respecter certaines conditions :

- Les indices de réfraction des polymères doivent être séparés de 0,1 au minimum. Or, pour les polymères de l'étude, on trouve les données suivantes [POL89] :

$$\begin{aligned} n_{PP} (25^\circ C) &= 1,49 \\ n_{LDPE} (25^\circ C) &= 1,51 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{PET \text{ amorphe}} (25^\circ C) &= 1,5760 \\ n_{PET \text{ cristallin et orienté}} (25^\circ C) &= 1,64 \end{aligned}$$

- L'écart entre les indices de réfraction est trop faible, notamment entre le PE et le PP. Pour le PET utilisé dans l'étude, il est difficile d'estimer la valeur de l'indice de réfraction puisque ce

matériau est constitué de différents PET (broyé de bouteille). Il serait donc nécessaire de le mesurer.

- Le polymère constituant la matrice (PET dans notre cas) doit être transparent. Le PET étudié est constitué de paillettes multicolores (bouteilles broyées) et se présente sous la forme de granulés opaques et de couleur bleue après extrusion et granulation.
- Le polymère constituant la matrice doit être le plus visqueux. Cette condition est valable pour toutes les techniques de mesure de tension interfaciale, y compris la méthode rhéologique. Or, le PET est plus fluide que les polyoléfines. Cela signifie donc que pour cette étude, il sera nécessaire de réaliser des mélanges à matrice polyoléfines.

Les méthodes dynamiques et statistiques ne semblent donc pas appropriées pour les mesures de tension interfaciale des mélanges PET recyclé/polyoléfine. En revanche, la méthode rhéologique semble être satisfaisante à condition d'étudier des mélanges à matrice polyoléfine et non à matrice PET. De plus, il sera certainement nécessaire d'adapter les modèles rhéologiques aux mélanges compatibilisés puisque, à ce jour, l'étude de ces derniers est assez mal maîtrisée.

I.5. VERIFICATION DE LA COMPATIBILITE DES MELANGES

Dès lors que la compatibilisation des mélanges est accomplie, il est nécessaire d'en vérifier l'efficacité. On sait qu'une compatibilisation efficace diminue la tension interfaciale, stabilise la morphologie et diminue la taille des nodules de la phase dispersée. Disposer de moyens permettant de statuer sur l'efficacité des stratégies de compatibilisation adaptées revêt un intérêt évident.

I.5.1. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier

Les spectres d'absorption obtenus par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) renseignent sur la nature des fonctions chimiques présentes dans un matériau. En effet, chaque pic du spectre est caractéristique d'un groupement fonctionnel.

Dans le procédé d'extrusion réactive, il se produit une réaction entre le compatibilisant et les fonctions réactives de l'un des polymères du mélange. Il est donc possible de mettre en évidence la réaction de compatibilisation en visualisant, sur le spectre, l'apparition ou la disparition de pics correspondant à la formation ou à la disparition de fonctions chimiques, respectivement. Il est également possible de déterminer la concentration en fonctions dans le système grâce à la loi de Beer Lambert (éq. 48). Celle-ci définit l'absorbance d'une fonction chimique comme fonction proportionnelle à sa concentration dans le milieu :

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad [48]$$

avec, ε , le coefficient d'extinction molaire de la fonction considérée,
 c , sa concentration dans le système,
 l , l'épaisseur de l'échantillon traversé par le faisceau,
 A , l'absorbance correspondant à la hauteur du pic caractéristique de la fonction considérée.

La seule inconnue est le coefficient d'extinction molaire ε . Par souci de simplification, il peut être pris égal pour toutes les fonctions considérées. Pour estimer le taux de fonctions, il est nécessaire d'utiliser un pic de référence de manière à pouvoir comparer les résultats. Cette fonction de référence doit être de concentration identique dans chacun des échantillons.

Pour le polyéthylène, par exemple [COL01], le pic se situant à 1465 cm^{-1} peut être pris comme référence puisque son intensité n'est pas trop forte et qu'il ne se superpose pas à d'autres pics caractéristiques d'autres constituants. Pour le polyéthylène, la loi de Beer-Lambert s'écrit donc :

$$A_{PE} = \varepsilon_{PE} \cdot c_{PE} \cdot l_{PE} ; \text{ pour la fonction } i \text{ considérée, elle s'écrit : } A_i = \varepsilon_i \cdot c_i \cdot l_i$$

En considérant l'hypothèse $\varepsilon_{PE} = \varepsilon_i$, le taux de fonctions $i = \frac{c_i}{c_{PE}} = \frac{A_i}{A_{PE}}$.

I.5.2. Propriétés mécaniques

Les mélanges de polymères incompatibles présentent souvent des propriétés mécaniques médiocres qui limitent leur utilisation. Ce problème est dû en grande partie à un mauvais transfert des contraintes entre les constituants du mélange causé par un manque d'adhésion à l'interface, à la taille et à la forme de la phase dispersée. Quelques essais mécaniques simples en traction ou en flexion permettent par conséquent d'évaluer indirectement la cohésion de nombreux mélanges, par comparaison des caractéristiques des mélanges compatibilisés à celles des mélanges non compatibilisés ou des composés purs.

Les caractéristiques mécaniques les plus fréquemment étudiées sont le module d'Young, les propriétés à la rupture en traction, les propriétés au choc (Charpy entaillé ou non, Izod) et la ténacité. Ainsi, une résistance au choc fortement diminuée ou un allongement à la rupture en traction faible peuvent témoigner d'une faible adhérence entre les différents composants du mélange.

I.5.2.1. Caractéristiques mécaniques instantanées

Pour des mélanges de polymères immiscibles, le *module d'Young* dépend du module de la matrice, du module de la phase dispersée et de la fraction volumique de cette dernière. Des études réalisées sur les propriétés en traction des mélanges de polymères hétérogènes ont toutefois montré que le module d'Young ne reflète pas les changements morphologiques. En effet, la taille et la dispersion des particules a peu d'influence sur cette caractéristique élastique [PUK89]. Les propriétés à la rupture y sont en revanche beaucoup plus sensibles et constituent donc un excellent indicateur de l'efficacité des stratégies de compatibilisation des mélanges.

Les principaux facteurs affectant les *propriétés à la rupture* (contrainte et allongement) sont les propriétés mécaniques des constituants du mélange, le degré d'adhésion entre la matrice et la phase dispersée, les concentrations de contraintes autour des inclusions, la taille, la forme et l'orientation des particules, ainsi que les mécanismes de déformation du système [KUN80]. Pour qu'un mélange possède de bonnes propriétés à la rupture, il est nécessaire d'améliorer l'adhésion interfaciale pour retarder les phénomènes de décohésion à l'interface et mieux transmettre les efforts de traction vers la phase dispersée. Par exemple, la présence de particules sous forme de fibres dans une matrice contribue fortement à l'amélioration de la résistance en traction. Ceci est attribué principalement à une bonne transmission des contraintes interfaciales de cisaillement exercées sur toute la longueur des fibres.

Les *propriétés au choc* sont généralement évaluées par choc Charpy (entaillé ou non) ou choc Izod et conduisent à la détermination d'une caractéristique intégrale, la résilience (énergie improprement nommée « résistance au choc »). En général, les mélanges de polymères possèdent de faibles propriétés au choc provenant du mauvais transfert des contraintes entre la matrice et la phase dispersée, de la taille et de l'état de dispersion de la phase minoritaire [BOR88]. Par exemple, il est possible d'améliorer les propriétés au choc des polymères fragiles en introduisant des élastomères dans la matrice [TAI99].

Les propriétés au choc des matériaux multiphasés sont donc fortement influencées par les caractéristiques morphologiques, notamment par la longueur de ligament, définie par la distance

moyenne entre les surfaces de deux particules voisines. En effet, Wu [WU85] a montré que la résistance à l'impact des polymères semi-cristallins renforcés par des élastomères est intimement liée à l'épaisseur moyenne de ligament ou distance interparticulaire ID . En précisant les conditions d'impact, un système renforcé présente un comportement ductile quand ID est inférieur à une valeur critique ID_c alors qu'il devient fragile pour de plus grandes valeurs de ID . La distance interparticulaire ID se calcule grâce à l'équation 49 :

$$ID = d \left(\left(\frac{\pi}{6\Phi_r} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right) \quad [49]$$

où d est le diamètre des particules de phase dispersée et Φ_r , la fraction volumique de phase dispersée.

Ce modèle a été utilisé dans la littérature pour relier les propriétés mécaniques et morphologiques de PET renforcé par un élastomère [LOY02], et PA-12/EPR et PA-12/SBM [COR05].

I.5.2.2. Caractéristiques d'amorçage et de propagation de fissure (ténacité)

Contrairement à la résilience, caractéristique intégrale dépendant des conditions expérimentales, la ténacité est une caractéristique intrinsèque des matériaux et une grandeur utilisable en conception (au même titre qu'un module d'Young). La détermination de la ténacité s'effectue sur éprouvettes entaillées par des approches théoriques différentes en fonction du comportement mécanique du matériau. En effet, pour un matériau fragile, la ténacité est évaluée à partir des concepts de *Mécanique Élastique Linéaire de la Rupture* (Linear Elastic Fracture Mechanics : LEFM) alors qu'elle est étudiée suivant les concepts de la *Mécanique Elasto-Plastique de la Rupture* (Post-Yield Fracture Mechanics : PYFM) lorsque le matériau est ductile (Annexe B).

Les études portant sur les caractéristiques d'amorçage et de propagation de fissure des mélanges de polymères concernent en général les mélanges à base d'élastomères. On trouve également des travaux sur des composites PP/élastomère [ZEB03], PET/élastomère [LOY02, FUN05] ou encore polymère/argile/copolymère greffé [LIM07]. Le cas des mélanges PET/polyoléfine n'a jamais été abordé à notre connaissance. Néanmoins, les études réalisées dans ce domaine permettent de comprendre les mécanismes de fissuration dans les matériaux hétérogènes.

Sivaraman et al. [SIV06] ont étudié des mélanges acrylonitrile-butadiène-styrène/co-poly(éther ester) (ABS/COPE). Ils ont évalué, à partir du concept d'intégrale J (PYFM), la ténacité de ces mélanges en fonction du taux de COPE (de 0 à 15 % en poids). L'ajout de COPE augmente la ténacité du mélange avec un maximum pour 5 % en poids de COPE. Ceci peut s'expliquer à partir des interactions entre les particules de COPE. En effet, la ténacité dépend non seulement de la quantité d'élastomère, mais également de la distance entre les particules (longueur de ligament). A faible concentration de COPE, les interactions entre les particules ne sont pas significatives (particules de petite taille) jusqu'à ce qu'une forte déformation plastique soit atteinte. Lorsque la quantité de COPE augmente, les particules, plus grandes, commencent à interagir entre elles après avoir atteint une déformation plastique modérée. A plus forte déformation plastique, la longueur de ligament entre les particules se réduit en particulier par la croissance des vides, ce qui réduit la capacité de chargement. En conséquence, la valeur critique de l'énergie de rupture J_c diminue quand la concentration en COPE augmente.

Lim et al. [LIM07] ont, quant à eux, étudié, également à partir du concept d'intégrale J , la ténacité de nanocomposites nylon 6/argile/polyéthylène-octène élastomère greffé anhydride maléique (POE-g-MA) en faisant varier le taux d'argile et de POE-g-MA. La ténacité du composite augmente avec le taux de POE-g-MA pour un taux d'argile fixe. L'ajout de POE-g-MA favorise la déformation plastique en tête de fissure. Les particules de POE-g-MA sont fortement déformées et étirées jusqu'à ce qu'elles forment des bandes élastomériques dans la zone de déformation plastique. En revanche,

l'augmentation de la teneur en argile engendre une diminution de la ténacité du composite, en raison de la diminution de la taille de la zone de déformation plastique.

Enfin, Fung et Li [FUN05] ont étudié les caractéristiques à la fissuration de mélanges PET/élastomère (SEBS-g-MA) en faisant varier le taux d'élastomère dans le mélange de 10 à 30 % en poids. Le PET passe d'un comportement fragile à un comportement ductile avec l'ajout de 10 à 30% en poids de SEBS-g-MA. L'ajout d'élastomère favorise l'expansion de la zone plastique. Les mécanismes de déformation sont liés à l'arrachement des particules de SEBS-g-MA, suivi par la déformation du PET par élongation des cavités correspondant à l'emplacement des particules de SEBS-g-MA.

En somme, les propriétés mécaniques (à rupture notamment) finales des mélanges de polymères sont donc fortement influencées par les conditions interfaciales et par la morphologie. Cependant, dans le cas des polymères semi-cristallins, les propriétés finales peuvent également être liées aux cinétiques de cristallisation. En particulier, le PET constitue l'objet de nombreuses études puisque ce polymère possède une vitesse de cristallisation lente, ce qui lui confère généralement de mauvaises propriétés après injection (la croissance radiale des sphérolites de PET est de 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ alors qu'elle est de 5000 $\mu\text{m}/\text{min}$ pour le PE [GAL76, PAL80, XAN97]). La solution pour pallier ce problème est d'ajouter un agent nucléant (rôle éventuellement joué par les polyoléfinés et/ou le compatibilisant dans le cas de l'étude), permettant ainsi l'augmentation de la vitesse de cristallisation et donc l'amélioration des propriétés du matériau. Le contrôle de la vitesse de cristallisation nécessite donc l'étude des cinétiques de cristallisation du matériau ainsi que la modélisation de celles-ci décrivant l'évolution du processus de transformation cristalline.

I.6. CRISTALLISATION DES MELANGES DE POLYMERES

Si la cristallisation du PET a été largement étudiée, très peu de travaux ont, en revanche, été consacrés aux cinétiques de cristallisation des mélanges immiscibles de polymères semi-cristallins et notamment aux mélanges PET/polyoléfinés. En général, les études portent sur les cinétiques de cristallisation isothermes des mélanges de polymères miscibles [GUO01]. On trouve également des références sur les mélanges de polymères immiscibles ou partiellement miscibles dont l'un des constituants est amorphe et l'autre semi-cristallin [QIU06]. Récemment, Supaphol et al. ont étudié les cinétiques de cristallisation anisothermes des polyesters et de leur mélange [SUP03, XUE04, KRU05, RUN07], mais il s'agit néanmoins de mélanges miscibles. Des travaux ont été menés également sur les mélanges PP-PA, mais ils concernent généralement l'étude de cinétiques de cristallisation isotherme [PIG00, CAM95].

Aussi est-il utile de dresser un bilan des connaissances acquises sur la cristallisation des polymères et en particulier sur la cristallisation des mélanges de polymères semi-cristallins. On mettra notamment en évidence l'influence des différentes phases des mélanges sur la cristallisation de la matrice et on déterminera les moyens pratiques à mettre en oeuvre pour étudier les cinétiques de cristallisation anisothermes (conditions proches de celles rencontrées au cours du procédé d'injection) des mélanges de polymères PET/polyoléfinés à matrice PET.

I.6.1. Cristallisation des polymères

On peut définir l'état cristallin comme l'organisation de la matière dans trois dimensions. Les polymères, du fait de la grande longueur des chaînes macromoléculaires, forment parfois des arrangements réguliers que l'on qualifie de réseau cristallin. Toutefois, une macromolécule n'est jamais parfaitement régulière du fait des extrémités de chaînes différentes du reste du polymère. Aussi, un polymère ne peut jamais être totalement cristallin, c'est pourquoi on parle plutôt de polymères semi-cristallins. Les polymères semi-cristallins sont constitués d'une phase cristalline et d'une phase amorphe (l'arrangement des chaînes macromoléculaires est totalement désordonné et isotrope). La structure semi-cristalline est composée d'une part, de zones cristallines, appelées cristallites,

constituées de chaînes repliées, et d'autre part, de molécules de liaison, macromolécules constituant les liaisons cristallines entre les zones cristallines et les zones amorphes.

En général, l'assemblage des cristallites depuis l'état fondu se fait de manière ordonnée. Elles forment ainsi des agrégats plus communément appelés sphérolites. Un sphérolite est un arrangement particulier des lamelles cristallines ayant comme point de naissance un germe commun. Celles-ci sont orientées de manière radiale par rapport au centre de germination (figure I.21.a)).

La cristallisation d'un polymère semi-cristallin consiste à créer une phase cristalline dans une phase amorphe. Elle se décompose en deux étapes [MON87, BIL87]. La première est une phase de germination ou nucléation au cours de laquelle les germes se forment. Cette phase est également appelée germination primaire. Elle peut s'effectuer de manière homogène (à l'état fondu, les germes susceptibles de former un cristal sont des zones liquides dont la conformation peut s'apparenter à celle de la phase solide) ou de manière hétérogène (les germes vont croître à partir d'impuretés telles que des bouts de chaînes, des défauts de tacticité, des résidus de catalyseurs, des charges diverses ou encore des agents nucléants). Dans ce cas, les corps étrangers sont des impuretés solides du polymère, mais on peut aussi avoir recours à des agents nucléants pour favoriser le processus de germination. Les sphérolites résultent d'une nucléation hétérogène. La seconde étape est une phase de croissance dans laquelle les cristaux vont croître à partir des germes initialement créés. Elle comprend d'une part les mécanismes de germinations secondaire et tertiaire (perfectionnement des cristaux) et d'autre part la géométrie de la croissance. Cette dernière concerne l'organisation des cristaux en arrangements cristallins ayant une géométrie donnée. Les géométries les plus courantes sont les sphérolites. La croissance des sphérolites peut se diviser en deux étapes : la croissance radiale des lamelles à partir du germe, limitée par le développement des sphérolites voisins et la cristallisation des zones amorphes intercristallines.

Le diamètre des sphérolites est très variable et dépend de la nature du polymère ainsi que des conditions de cristallisation. Le diamètre des sphérolites est de l'ordre du micron mais peut atteindre quelques millimètres dans certains cas [DUM91]. La différence d'indices de réfraction entre les directions radiales et tangentielles donne lieu à une biréfringence qui permet d'observer les sphérolites, comparables à une croix de malte, en microscopie optique entre polariseurs croisés [ERS99] (figure I.21.b)).

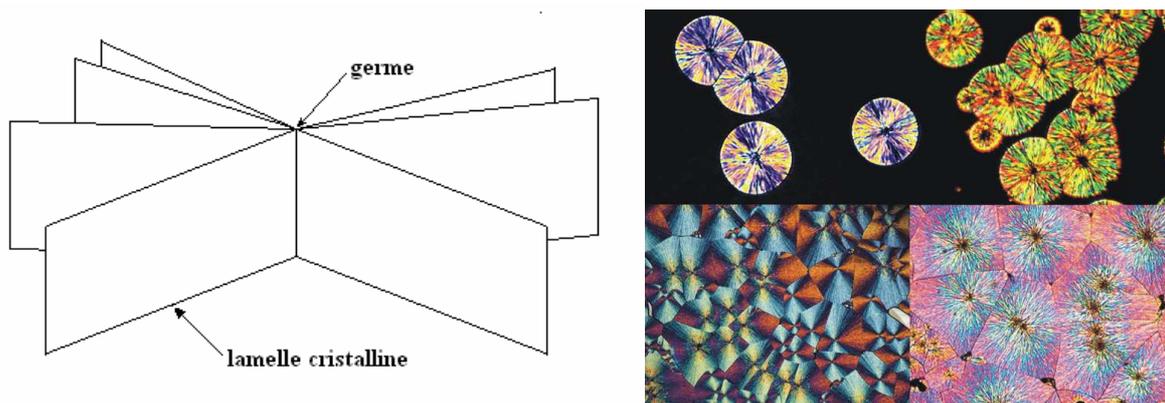


Figure I.21 – a) schéma d'un sphérolite en trois dimensions [OUD94]; b) sphérolites de poly(phénylène sulfide) à différents temps de la cristallisation (280°C, x250) [BAM07].

I.6.1.1. Cas du PET

Le PET a la particularité de pouvoir adopter différentes structures cristallines en fonction des conditions de transformation : il peut être amorphe après avoir subi une trempe à partir de l'état fondu ou semi-cristallin s'il est refroidi lentement à partir de l'état fondu. Son taux de cristallinité peut atteindre au maximum 50% [TOR99].

Le PET semi-cristallin peut adopter une structure sphérolitique de deux manières :

- soit au cours d'une cristallisation par refroidissement depuis l'état fondu au cours de laquelle on observe une phase de germination, une phase de croissance et une cristallisation secondaire. Les lamelles cristallines issues de la cristallisation primaire constituent l'ossature radiale des sphérolites alors que les cristaux secondaires se forment dans les espaces entre les lamelles primaires [BEN91]. Dans ce cas, le diamètre des sphérolites est de l'ordre de 10 μm .
- soit au cours d'une cristallisation depuis l'état solide par recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse. Dans ce cas, la cristallisation est essentiellement gouvernée par la germination. Le diamètre des sphérolites est inférieur à 3 μm .

Le PET amorphe peut être cristallisé par un étirage engendrant ainsi une structure cristalline différente de celle obtenue après chauffage. Les chaînes sont alors orientées dans la ou les directions d'étirage. Le procédé d'injection soufflage exploite ce principe. La matière est injectée dans un moule froid (5°C) pour obtenir des préformes amorphes. Ces dernières sont ensuite chauffées au dessus de la température de transition vitreuse puis soufflées et biorientées par étirage mécanique. Ce procédé est utilisé pour fabriquer les bouteilles d'eau et de soda.

I.6.1.2. Cas des mélanges de polymères

On peut distinguer deux cas de figure en matière de cristallisation des mélanges de polymères selon que ceux-ci soient miscibles ou immiscibles.

Un *mélange miscible* de deux constituants (dont l'un au moins est cristallisable) peut être assimilé à une solution homogène. Le deuxième polymère, constituant la phase dispersée, agit comme un diluant, qui peut soit diminuer la cristallinité en diminuant la concentration et le nombre de germes, soit augmenter la cristallinité en améliorant la germination ou en augmentant la mobilité des chaînes [LON95]. Paul et Barlow [PAU79] ont démontré que l'ajout de diluant pouvait conduire à cinq effets différents sur la cristallisation des mélanges miscibles :

- aucune affection de la cristallisation,
- diminution de la vitesse de cristallisation,
- empêchement de la cristallisation (en particulier à forte concentration),
- accélération du processus de cristallisation,
- favorisation de la mobilité thermique de manière à causer la cristallisation d'un polymère normalement non cristallin.

Par ailleurs, dans le cas de *mélanges de polymères immiscibles*, la théorie de la cristallisation des polymères seuls peut s'appliquer directement. Cependant, la présence de la phase dispersée peut fortement influencer la vitesse de cristallisation globale [LON95]. Ainsi, dans les mélanges poly(divinyl fluorure)/poly(méthyl méthacrylate), la phase minoritaire augmente la vitesse de croissance des sphérolites [WAN77]. L'une des principales caractéristiques des mélanges de polymères immiscibles est qu'il existe généralement plusieurs températures de cristallisation, correspondant à chaque constituant du mélange. Toutefois, il est possible, pour les hautes vitesses de refroidissement (dans des conditions anisothermes), que les pics de cristallisation se chevauchent. C'est l'une des raisons pour laquelle l'étude de la cristallisation des mélanges de polymères immiscibles s'effectue le plus souvent dans des conditions isothermes [PIG00, CAM95, MIN02], en se concentrant sur la cristallisation de la matrice uniquement [LON95]. Dans la littérature, il est assez rare de trouver des études sur la cristallisation de mélanges de polymères immiscibles dans des conditions anisothermes ([GAO03] sur PA11/PVDF, [MEN06] sur PP/PA6, [TAO07] sur PP/PET). L'étude des cinétiques de cristallisation en anisotherme de mélanges miscibles ou partiellement miscibles est plus courante [RUN07, KRU05, XUE04, SUP03].

I.6.2. Effet des agents nucléants sur la vitesse de cristallisation des polymères

Pour les polymères ayant une vitesse de cristallisation lente tel que le PET, il est fréquent d'avoir recours à un agent nucléant [CHE99, INC98] pour réduire les temps de cycle de moulage. Ce dernier permet d'améliorer la cinétique de cristallisation du polymère en fournissant de nombreux sites de nucléation et donc en réduisant le temps de cristallisation [CHA05]. Concrètement, cela se traduit par [XU03] la diminution de la taille des sphérolites, l'augmentation de la température de cristallisation, la diminution du temps de demi-cristallisation et donc de la vitesse de cristallisation, l'augmentation du taux de cristallinité, l'amélioration des propriétés mécaniques du polymère d'origine.

On peut diviser les agents nucléants utilisés en trois catégories : les composés minéraux, les composés organométalliques et les polymères.

Jiang et al. [JIA07] ont étudié l'effet d'agents nucléants comme le talc sur la cristallisation isotherme du PET. Ils ont constaté une diminution du temps de demi-cristallisation et donc une augmentation de la vitesse de cristallisation du PET en présence de 1% en poids de talc (passage de 49,8s pour le PET seul à 27s avec 1% en poids de talc). De la même manière, plusieurs auteurs ont montré que le talc [MEN83], le dioxyde de titane ou encore la silice [CHA05] permettaient d'améliorer la vitesse de cristallisation du polypropylène.

Gilmer et al. [GIL95] ont utilisé des sels de sodium comme agents nucléants du PET. Ils ont constaté une augmentation de 22 à 24°C de la température de cristallisation selon l'agent nucléant utilisé. Xanthos et al. [XAN97] ont remarqué le même phénomène en étudiant l'effet de différents sels de carbonate (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , ZnCO_3 , etc) sur la cristallisation du PET recyclé. L'augmentation de la température de cristallisation est d'autant plus importante que l'agent nucléant est efficace (l'ajout de 0,3 à 1% en poids de Na_2CO_3 augmente la température de cristallisation du PET de 17 à 22°C, respectivement). D'autres auteurs [XU03] ont étudié l'effet du benzoate de sodium comme agent nucléant du polypropylène. Ils ont remarqué que la taille des sphérolites ainsi que le taux de cristallinité du polypropylène étaient influencés par la proportion d'agent nucléant. En effet, l'augmentation du taux d'agent nucléant engendre l'augmentation du taux de cristallinité du PP ainsi que la diminution de la taille moyenne des sphérolites de PP. Ils en déduisent que l'agent nucléant favorise le phénomène de nucléation hétérogène du PP.

Chen et Mc Carthy [CHE90] ont constaté que l'ajout de polypropylène en faible quantité (de 0,1 à 1% en poids) au PET augmentait la température de cristallisation de celui-ci de 9 à 15°C environ ainsi que son taux de cristallinité. Toutefois, une proportion de PP supérieure à 1% en poids tend à diminuer ces effets. Ces auteurs ont remarqué également une diminution du temps de demi-cristallisation du PET en présence de polypropylène. Ils déduisent donc de ces phénomènes que le PP joue le rôle d'un agent nucléant du PET. De plus, ils soulignent le fort intérêt économique du PP en tant qu'agent nucléant comparé aux composés minéraux ou organométalliques assez onéreux. Tao et al. [TAO07] ont, quant à eux, obtenu des résultats similaires lors de l'étude de la cristallisation anisotherme des mélanges PP/PET recyclé à matrice PP. La température de cristallisation du PET seul est inférieure à celle du PET en mélange, ce qui signifie que le PP joue le rôle d'un agent nucléant du PET.

Par ailleurs, de nombreuses études, menées notamment sur des composites et nanocomposites, ont montré que la charge pouvait faire office d'agent nucléant de la matrice [REI92, XIO07, YUA06, SAU02, KE07, BIZ07, LI04, JOS04, LI03, RUN05a].

Ainsi, Reinsch et Rebenfeld [REI92] ont étudié l'influence de fibres (verre et aramide) sur la cristallisation du PET. Le renforcement de la matrice PET par les fibres augmente la densité de nucléation des cristallites de PET. Ceci se traduit par une augmentation de la vitesse de cristallisation, reflétée par la diminution du temps de demi-cristallisation du PET. En revanche, le taux de cristallinité diminue en présence de fibres. Ceci est lié à l'augmentation de la vitesse de cristallisation. En effet, les

crystallites de PET sont formées très rapidement et il est donc possible qu'une grande partie de la phase amorphe du polymère soit emprisonnée entre les cristallites en croissance. L'importante fraction de phase amorphe engendre donc la diminution du taux de cristallinité global.

De même, Xiong et al. [XIO07] ont travaillé sur des nanocomposites PS syndiotactique/PS fonctionnalisés par des nanotubes de carbone. La température de cristallisation des nanocomposites augmente avec le taux de PS fonctionnalisé et atteint un maximum pour un taux de 0,20% en poids (on passe de 235,5°C pour le PS seul à 243,7°C pour le nanocomposite). Ces auteurs en déduisent que les nanotubes peuvent améliorer la nucléation dans le processus de cristallisation du PS. Ceci s'explique par le fait que le PS fonctionnalisé par les nanotubes de carbone amorce la nucléation hétérogène en consommant moins d'énergie que le PS seul pour atteindre la croissance des cristaux. En outre, le temps de demi-cristallisation des nanocomposites diminue (passage de 3,47 min à 1,75 min), ce qui signifie que les nanotubes ont un effet nucléant et accélèrent la cristallisation du PS. Yuan et al. [YUA06] ont, quant à eux, obtenu des résultats identiques lors de l'étude de la cristallisation anisotherme des nanocomposites PP/argile. Ils en déduisent que les nanoparticules d'argile agissent comme des agents nucléants du PP et facilitent ainsi sa cristallisation.

Enfin, Saujanya et al. [SAU02] ont étudié les propriétés thermiques de nanocomposites PET/mica compatibilisés. Ils ont constaté une augmentation de la température de cristallisation ce qui témoigne de l'effet nucléant de l'argile. De plus, l'effet nucléant est encore plus marqué quand le mélange est compatibilisé avec un faible taux de compatibilisant (0,2 mmole/g de mica). La raison est l'importante diminution de la taille des cristallites, ce qui crée une grande surface de contact et par conséquent augmente la température de cristallisation du PET durant la nucléation. Toujours à faible taux de compatibilisant, une augmentation de la température de fusion des nanocomposites a été constatée, attribuée à la forte interaction interfaciale entre l'argile et la matrice PET.

I.6.3. Modélisation des cinétiques de cristallisation des polymères

Les cinétiques de cristallisation peuvent être étudiées soit en considérant séparément les phénomènes de germination et de croissance, soit de manière dite globale, en déterminant l'évolution de la fraction cristallisée, en masse ou en volume, au cours du temps. Les cinétiques globales de cristallisation ont pour avantage de pouvoir être utilisées directement lors de la modélisation des procédés, c'est pourquoi on s'intéressera particulièrement à l'approche globale.

Plusieurs théories ont été établies pour décrire les cinétiques de cristallisation globales. Si ces modèles ont été plus fréquemment utilisés dans le cadre de la cristallisation isotherme, il existe néanmoins des théories sur la cristallisation anisotherme, c'est-à-dire la cristallisation lors d'un refroidissement à vitesse constante. Ces théories, à l'origine généralistes, ont pu être appliquées aux polymères. Les plus courantes sont rappelées ci-après.

I.6.3.1. Théories de la cristallisation isotherme

Les modèles faisant référence sont ceux d'Avrami [AVR39, AVR41] et d'Evans [EVA45].

Avrami [AVR39, AVR41] considère que la distribution initiale des germes potentiels est uniforme et décrite par une densité N_0 (germes par unité de volume). L'activation des germes, à la fréquence q entraîne l'apparition de la nouvelle phase. La théorie d'Avrami consiste à déterminer la fraction volumique $x(t)$, transformée au temps t . Pour ce faire, il est nécessaire d'introduire la notion de volume étendu. Le volume étendu $v'(t, \tau)$ correspond au volume au temps t d'une entité apparue au temps τ , si sa croissance n'avait pas été arrêtée par la rencontre avec d'autres entités de la nouvelle phase. Il est également utile de définir la notion d'entités fictives. Ce sont des entités associées aux germes potentiels qui auraient pu être activés s'ils n'avaient pas été absorbés lors de la croissance de la nouvelle phase. A partir de ces définitions, il est possible d'exprimer la fraction volumique étendue $x'(t)$ (éq. 50) :

$$x'(t) = \int_0^t v'(t, \tau) dn' \quad [50]$$

avec dn' le nombre de germes activés par unité de volume entre les instants τ et $\tau+d\tau$. A partir des hypothèses précédemment définies, dn' s'écrit (éq. 51) :

$$dn' = qN_0 \exp(-q\tau) d\tau \quad [51]$$

Donc :

$$x'(t) = qN_0 \int_0^t v'(t, \tau) \exp(-q\tau) d\tau \quad [52]$$

Pour une entité de géométrie donnée, la valeur de $v'(t, \tau)$ est connue et il est donc possible de calculer $x'(t)$. Pour obtenir $x(t)$, il faut donc trouver une relation entre $x'(t)$ et $x(t)$. Avrami est parvenu à montrer que :

$$dx(t) = [1 - x(t)] dx'(t) \quad [53]$$

En intégrant l'équation 53, on obtient :

$$x(t) = 1 - \exp[-x'(t)] \quad [54]$$

Il est possible, par exemple, d'appliquer ces relations au cas des sphères croissant avec une vitesse radiale constante G (ce qui est le cas des sphérolites lors d'une cristallisation isotherme). Dans ce cas, $v'(t, \tau)$ s'écrit :

$$v'(t, \tau) = \frac{4}{3} \pi G^3 (t - \tau)^3 \quad [55]$$

Par conséquent :

$$x'(t) = 8\pi N_0 \frac{G^3}{q^3} f(qt) \quad [56]$$

où f est la fonction définie par :

$$f(u) = \exp(-u) - 1 + u - \frac{u^2}{2} + \frac{u^3}{6} \quad [57]$$

Si q est petit et que les germes apparaissent à la fréquence q tout au long de la cristallisation, alors :

$$x'(t) = \frac{\pi}{3} N_0 \left(\frac{G}{q} \right)^3 (qt)^4 \quad [58]$$

Dans ce cas, on parle de germination sporadique dans le temps.

A l'inverse, si la fréquence q est grande, on se place dans le cas où tous les germes sont activés quasi-instantanément. La germination est alors appelée germination instantanée. Ceci suppose une germination de type hétérogène. On obtient donc :

$$x'(t) = \frac{4}{3} \pi N_0 \left(\frac{G}{q} \right)^3 (qt)^3 \quad [59]$$

Evans [EVA45] a cherché pour sa part à exprimer la probabilité que, depuis le début du phénomène jusqu'au temps t , n entités soient passées en un point M du milieu. Pour cela, il utilise la loi statistique de Poisson :

$$P_n(t) = \frac{E^n}{n!} \exp(-E) \quad [60]$$

avec E , l'espérance mathématique de l'événement, c'est-à-dire le nombre total d'entités qui ont eu la possibilité de passer en M jusqu'au temps t .

La loi d'Evans nécessite l'indépendance des événements. Cela implique qu'une nouvelle entité peut apparaître dans une région déjà transformée et qu'il n'y a pas d'interaction entre les différentes entités en croissance. Cependant, ce n'est pas le cas lors d'une cristallisation. Toutefois, dans ce cas, le modèle peut être appliqué au volume non transformé, c'est-à-dire à l'ensemble des points qui n'ont été atteints par aucune entité en croissance ($n=0$). On obtient donc :

$$P_0(t) = 1 - x(t) = \exp(-E) \quad [61]$$

La théorie d'Evans s'applique aux deux cas limites de germination (sporadique et instantanée) lors de la cristallisation isotherme. Dans les deux cas, le modèle conduit aux mêmes résultats que la théorie d'Avrami.

La modélisation des cinétiques de cristallisation isotherme des polymères s'effectue en général à l'aide de la **loi d'Avrami-Evans** sous sa forme simplifiée :

$$x(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad [62]$$

avec $x(t)$ la fraction volumique transformée au temps t , plus communément appelée degré de cristallinité relatif, k la constante de vitesse de cristallisation, t le temps de cristallisation et n l'exposant d'Avrami. La valeur de k dépend des paramètres de germination (vitesse de germination ou nombre de germes initiaux), de la vitesse de croissance et de la géométrie de la croissance. L'exposant d'Avrami, n , doit être un entier compris entre 1 et 4 (tableau I.2) mais dans le cas des polymères, il est fréquent d'obtenir des valeurs non entières de n . La valeur de n dépend du mode de germination et de la géométrie de la croissance.

Tableau I.2 – Valeur du coefficient d'Avrami n .

Type de germination	Forme de l'entité	n
sporadique	sphère	4
	disque	3
	bâtonnet	2
instantanée	sphère	3
	disque	2
	bâtonnet	1

I.6.3.2. Théories de la cristallisation anisotherme

Si la modélisation de la cristallisation isotherme a été largement étudiée, il n'en est pas de même pour la cristallisation anisotherme. En effet, peu de travaux ont été consacrés à l'étude de cristallisation lors d'un refroidissement à vitesse constante. Les principaux sont les théories de Jeziorny [JEZ78],

Ziabicki [ZIA67], Ozawa [OZA71], et plus récemment le modèle de Mo [LIU97]. Dans ce travail, on se limitera à l'application des trois derniers modèles.

Le *modèle d'Ozawa* est dérivé de la théorie proposée par Evans et utilise les mêmes hypothèses pour la germination et la croissance. Pour une vitesse de refroidissement λ , la fraction volumique transformée (ou degré de cristallinité relatif) $x(T, \lambda)$, à la température T , s'exprime sous la forme :

$$x(T, \lambda) = 1 - \exp[-E(T, \lambda)] \quad [63]$$

Si l'on se limite aux cas de germination sporadique et instantanée, $E(T, \lambda)$ peut s'écrire :

$$E(T, \lambda) = \frac{\kappa(T)}{\lambda^m} \quad [64]$$

et donc :

$$1 - x = \exp\left(\frac{-\kappa(T)}{\lambda^m}\right) \quad [65]$$

où $\kappa(T)$ est la fonction relative à la vitesse de cristallisation et m , l'exposant d'Ozawa. Le paramètre m dépend de la géométrie de la croissance et a la même signification que le coefficient d'Avrami. La forme logarithmique est plus généralement utilisée pour ce modèle (éq. 66) :

$$\ln\{-\ln(1-x)\} = \ln\{\kappa(T)\} - m \ln(\lambda) \quad [66]$$

Si le modèle d'Ozawa s'applique, la courbe $\ln\{-\ln(1-x)\} = f\{\ln(\lambda)\}$, pour une température donnée, est une droite de pente $-m$ et d'ordonnée à l'origine $\ln\{\kappa(T)\}$.

Mo et al. [LIU97] ont mis en place un nouveau modèle permettant de décrire la cristallisation anisotherme de polymères. L'équation établie, équation 67, résulte de la combinaison des équations d'Avrami et d'Ozawa :

$$\ln k(T) + n \ln t = \ln \kappa(T) - m \ln \lambda \quad [67]$$

Cette équation s'écrit plus généralement :

$$\ln \lambda = \ln F(T) - \alpha \ln t \quad [68]$$

Le paramètre $F(T) = [\kappa(T)/k]^{1/m}$, paramètre cinétique, fait référence à la vitesse de refroidissement à un temps de cristallisation unitaire lorsque le système considéré atteint un degré de cristallinité donné. Le paramètre α est le rapport de n (exposant d'Avrami) sur m (exposant d'Ozawa). Ce paramètre dépend de la géométrie de la croissance. Toutefois, à notre connaissance, aucune valeur de ce paramètre n'a été référencée dans la littérature. Ce modèle ne renseigne donc pas sur la géométrie de la croissance cristalline des matériaux étudiés.

Ainsi, à un taux de cristallinité donné, il est possible d'obtenir les valeurs de ces deux paramètres en traçant la courbe $\ln \lambda$ en fonction de $\ln t$. Si le modèle de Mo s'applique, la courbe obtenue est une droite de pente $-\alpha$ et d'ordonnée à l'origine $\ln[F(T)]$.

Ziabicki [ZIA67, ZIA76, ZIA98] a proposé une équation cinétique de premier ordre pour décrire les cinétiques de transformation de phase des polymères :

$$\frac{dx(t)}{dt} = K(T)[1 - x(t)] \quad [69]$$

avec $x(t)$ le degré de cristallinité relatif en fonction du temps, $K(T)$, une constante de vitesse fonction de la température T (T dépend aussi du temps : $T(t)$) mais pas du temps explicitement. La solution à l'équation 69 est donc :

$$x(t) = 1 - \exp\left\{-\int_0^t K[T(t)]dt\right\} = \int_0^t Kdt - \frac{1}{2}\left(\int_0^t Kdt\right)^2 + \frac{1}{6}\left(\int_0^t Kdt\right)^3 - \dots \quad [70]$$

Pour des petites valeurs de x , on peut prendre uniquement en compte le premier terme de l'équation 70 et intégrer non pas sur le domaine de temps mais sur le domaine de température en faisant intervenir dans ce cas la vitesse de refroidissement λ (dT/dt) :

$$x(t) \approx \int_0^t Kdt = \int_{T(t=0)}^{T(t)} K(T)\lambda^{-1}dT \quad [71]$$

En résolvant l'équation 71 dans des conditions isothermes ($K=\text{constante}$), on peut avoir accès au temps de demi-cristallisation $t_{1/2}$ c'est-à-dire le temps au bout duquel la moitié du volume est transformée ($x=0,5$) :

$$t_{1/2}(T) = \frac{\ln 2}{K(T)} \quad [72]$$

Par conséquent, pour trouver le degré de cristallinité relatif x , à tout instant t , dans des conditions anisothermes, il est nécessaire de connaître $K(T)$ ou $t_{1/2}^{-1}(T)$. Expérimentalement, cette fonction $K(T)$ est une gaussienne (figure I.22) et peut être décrite par la relation empirique [ZIA76] :

$$K(T) = K_{\max} \exp\left[-4 \ln 2 \frac{(T - T_{\max})^2}{D^2}\right] \quad [73]$$

avec T_{\max} la température à laquelle la vitesse de cristallisation est maximale, K_{\max} la vitesse de cristallisation à T_{\max} et D la largeur à mi-hauteur de la fonction gaussienne.

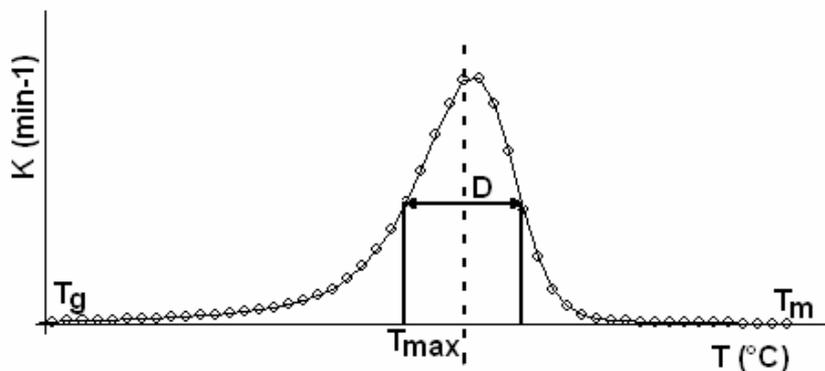


Figure I.22 – Vitesse de cristallisation en fonction de la température, fonction gaussienne [ZIA76].

L'intégration de l'équation 73 sur l'intervalle de température dans lequel le matériau est susceptible de cristalliser ($T_g < T < T_m$), pour une vitesse de refroidissement donnée, donne accès à la « cristallisabilité cinétique » G définie comme :

$$G = \int_{T_g}^{T_m} K(T) dT \approx K_{\max} (4 \ln 2)^{-1/2} D \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-y^2) dy \approx 1,064 K_{\max} D \quad [74]$$

A partir des équations 70 et 71 et en admettant que la vitesse de refroidissement λ est constante, on peut estimer que le degré de cristallinité relatif maximum x_{\max} est atteint lorsque l'on balaye l'intégralité du domaine de cristallisation (T_m, T_g). Dans ce cas, on obtient :

$$x_{\max} = 1 - \exp\left(\frac{G}{\lambda}\right) \quad [75]$$

Or, on peut aussi dire que :

$$G = \lambda \ln(1 - x_{\max}) = -\lambda \left(x_{\max} + \frac{x_{\max}^2}{2} + \frac{x_{\max}^3}{3} + \dots \right) \quad [76]$$

Aussi, la « cristallisabilité cinétique » G caractérise le degré de cristallinité obtenu sur le domaine entier de cristallisation à une vitesse de refroidissement unitaire.

En pratique, l'étude des cinétiques de cristallisation anisotherme par DSC (analyse enthalpique différentielle) est réalisée à différentes vitesses de refroidissement. Dans ce cas, l'équation 74 peut être appliquée quand la fonction $K(T)$ est remplacée par une fonction dérivée du degré de cristallinité relatif $dx_{\lambda}(T)/dt$ pour une vitesse de refroidissement particulière [CHA05]. L'équation 74 est donc remplacée par l'équation 77 :

$$G_{\lambda} = \int_{T_g}^{T_m} \frac{dx_{\lambda}(T)}{dt} dT \approx 1,064 \frac{dx_{\max,\lambda}}{dt} D_{\lambda} \quad [77]$$

avec $dx_{\max,\lambda}(T)/dt$ et D_{λ} la vitesse de cristallisation maximale et la largeur à mi-hauteur de la dérivée du degré de cristallinité relatif, respectivement. D'après l'équation 77, G_{λ} est la « cristallisabilité cinétique » à une vitesse de refroidissement donnée. La « cristallisabilité cinétique » à une vitesse de refroidissement quelconque définie par G peut donc être obtenue en normalisant G_{λ} par λ :

$$G = \frac{G_{\lambda}}{\lambda} \quad [78]$$

I.6.3.3. Choix des modèles cinétiques pour l'étude des mélanges PET/Polyoléfines

Afin de se rapprocher le plus possible des conditions industrielles, les cinétiques de cristallisation des mélanges PET/polyoléfines seront étudiées en anisotherme dans le présent travail, c'est-à-dire lors d'un refroidissement à vitesse constante. On peut donc s'affranchir de l'étude des modèles d'Avrami et d'Evans, qui s'appliquent dans le cadre d'une cristallisation isotherme. En revanche, tous les modèles répondant aux conditions anisothermes peuvent être utilisés sur le PET seul ainsi que sur les mélanges.

Le *modèle d'Ozawa* sera choisi car il a été utilisé avec succès sur le PET [OZA71] ainsi que sur le polypropylène [EDE83, MON86]. L'inconvénient est que cette théorie ne prend pas en compte la cristallisation secondaire, ce qui peut entraîner la non-linéarité des droites d'Ozawa et rendre alors

impossible la détermination des paramètres de cinétiques de cristallisation κ et m . C'est le cas notamment du polyéthylène [EDE83]. Par ailleurs, la théorie d'Ozawa a été établie à partir de cinétiques de cristallisation anisotherme réalisées à des vitesses de refroidissement relativement basses (de 1 à 4 K/min). Or, certains auteurs [SAJ01] ont appliqué le modèle d'Ozawa au PET pour des vitesses de refroidissement comprises entre 1 et 90°C/min. Ils ont constaté deux phénomènes : premièrement, une déviation des droites d'Ozawa au début et à la fin de la cristallisation, attribuée au phénomène de transcristallinité se produisant au début de la cristallisation du PET engendré par des impuretés présentes à la surface du polymère et à la collision entre les sphérolites voisins en fin de cristallisation ; deuxièmement, entre le début et la fin de cristallisation, une non-linéarité des droites d'Ozawa pour des vitesses de refroidissement supérieures à 20°C/min. D'après ces auteurs, la vitesse de cristallisation prédite par le modèle d'Ozawa est inférieure à la vitesse de cristallisation réelle en raison des mécanismes de relaxation. En effet, les changements de température, plus ou moins rapides selon la vitesse de refroidissement appliquée, impliquent que la vitesse de cristallisation dépend du temps. Cette dépendance sera d'autant plus importante que la vitesse de refroidissement sera grande.

Le *modèle de Mo*, combinaison des modèles cinétiques d'Avrami et d'Ozawa, a été établi à l'origine dans le but de modéliser les cinétiques de cristallisation de composés pour lesquels d'autres modèles (en particulier le modèle d'Ozawa) ne convenaient pas. Tout d'abord, ce modèle a été appliqué au PEEK [LIU97], composé pour lequel le modèle d'Ozawa ne s'appliquait pas. Puis il a été utilisé avec succès sur des nanocomposites [YUA06, JOS04, XIO07] ainsi que sur des mélanges [TAO07, RUN05b, GAO04]. Ce modèle semblant bien adapté pour décrire les cinétiques de cristallisation des mélanges de polymères, il sera retenu pour la présente étude. La validité du modèle se vérifie par la valeur quasi-constante du paramètre géométrique α . Ainsi, pour un nanocomposite PP/4% argile, Yuan et al. [YUA06] ont obtenu des valeurs de α comprises entre 1,37 et 1,44. L'effet nucléant est mis en évidence principalement par l'intermédiaire du paramètre cinétique $F(T)$. En effet, Xiong et al. [XIO07] ont pu constater, au cours de l'étude de nanocomposites PS/PS fonctionnalisé avec des nanotubes de carbone, une diminution de $F(T)$ pour les nanocomposites comparé au $F(T)$ du PS seul en se plaçant à un degré de cristallinité relatif donné (à $x(t) = 20\%$, passage de 7,41 pour le PS seul à 5,12 pour un nanocomposite fonctionnalisé avec 1% en poids de nanotubes de carbone). Cela signifie que le même degré de cristallinité est atteint plus rapidement que pour le PS seul.

Le *modèle de Ziabicki* constitue enfin une approche différente et relativement simple de la modélisation des cinétiques de cristallisation des polymères. Il constitue ainsi un complément aux modèles précédents. Concrètement, ce modèle permet de mettre en évidence l'effet nucléant en examinant l'évolution du paramètre d'aptitude à la cristallisation G . Charoenphol et al. [CHA05] ont modélisé les cinétiques de cristallisation anisotherme du polypropylène syndiotactique en compound avec différentes charges d'origine organique et minérale à l'aide du modèle de Ziabicki. Ce dernier donne des résultats satisfaisants sur ces matériaux puisque le paramètre de cristallisabilité cinétique G est plus élevé en présence d'agent nucléant que pour le PP seul. En effet, G passe de 0,90 pour le PP seul à 0,93-1,00 selon l'agent nucléant utilisé. Cela signifie que le PP cristallise plus facilement en présence d'agent nucléant.

I.6.4. Détermination de l'énergie d'activation par la méthode de Kissinger

La cristallisation des polymères est contrôlée par deux facteurs : le facteur dynamique, relatif à l'énergie d'activation nécessaire au transport des unités cristallines et le facteur statistique, relatif à la barrière d'énergie libre nécessaire à la nucléation. En considérant la variation de la température de cristallisation T_c en fonction de la vitesse de refroidissement λ , l'énergie d'activation ΔE de la cristallisation anisotherme peut être évaluée à partir de la méthode de Kissinger [KIS56] (éq. 79) :

$$\frac{d[\ln(\lambda/T_c^2)]}{d(1/T_c)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad [79]$$

avec T_c , R et λ la température de cristallisation, la constante des gaz parfaits et la vitesse de refroidissement, respectivement.

En pratique, ΔE est accessible en déterminant la pente de la droite donnant $\ln(\lambda/T_c^2)$ en fonction de $1/T_c$. La détermination de l'énergie d'activation permet de mettre en évidence l'effet nucléant. Plus ΔE est petit, plus la nucléation sera facilitée. Yuan et al. [YUA06] ont ainsi constaté une diminution de l'énergie d'activation des nanocomposites PP/argile par rapport au polypropylène seul (passage de 199,0 à 169,8 kJ/mol pour le PP seul et le nanocomposite PP-10% en poids argile, respectivement), démontrant ainsi l'effet nucléant de l'argile sur le PP.

I.6.5. Caractérisation des polymères semi-cristallins par analyse enthalpique différentielle

En pratique, on peut définir le *degré de cristallinité relatif* x en fonction de la température de cristallisation T_c (éq. 80) :

$$x = \frac{\int_{T_0}^{T_1} (dH_c/dT)dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c/dT)dT} \quad [80]$$

où T_1 est la température au temps t , T_0 et T_∞ les températures de début et de fin de cristallisation. dH_c est l'enthalpie de cristallisation durant un intervalle de température infinitésimal dT . Dans le cas d'une cristallisation anisotherme (refroidissement à vitesse constante), il est possible d'exprimer le degré de cristallinité relatif en fonction du temps moyennant l'hypothèse que l'écart entre la température de l'échantillon et celle du four est minime. Si tel est le cas, il est possible de relier le temps de cristallisation à la température de l'échantillon :

$$t = (T_0 - T)/\lambda \quad [81]$$

avec T , la température de cristallisation à un temps t , T_0 , la température à laquelle la cristallisation commence ($t=0$), λ la vitesse de refroidissement et t le temps de cristallisation.

L'étude des polymères semi-cristallins conduit à définir un *taux de cristallinité* $\chi\%$:

$$\chi\% = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad [82]$$

où ΔH_f et ΔH_f^0 sont les enthalpies de fusion de l'échantillon analysé et d'un échantillon 100% cristallin (ΔH_f^0 PET = 140 J/g [WUN80]), respectivement. L'enthalpie de fusion de l'échantillon ΔH_f est obtenue à partir de la surface du pic endothermique.

Toutefois, il peut se produire, pour certains polymères ayant une vitesse de cristallisation lente (PET, PEEK), un phénomène de recristallisation au-dessus de la température de transition vitreuse appelé « cristallisation froide » (figure I.23). En effet, le polymère, refroidi trop vite depuis l'état fondu, n'a pas atteint un taux de cristallinité optimal. Dans ce cas, le taux de cristallinité se calcule au moyen de l'équation 83 :

$$\chi\% = \frac{\Delta H_f - |\Delta H_{cr}|}{\Delta H_f^0} \quad [83]$$

avec ΔH_{cr} , l'enthalpie de recristallisation.

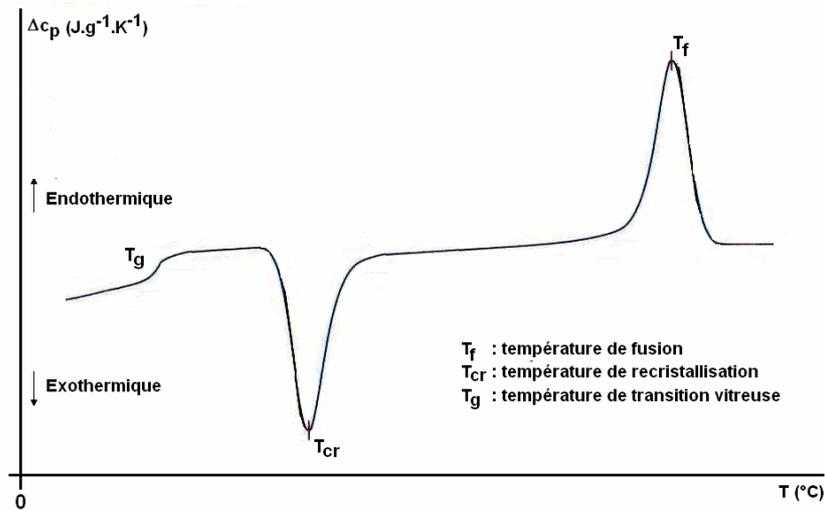


Figure I.23 – Thermogramme de fusion obtenu par DSC.

La *température de fusion* T_f d'un polymère renseigne sur sa morphologie et, en particulier sur l'épaisseur des lamelles cristallines. Ceci peut être mis en évidence à l'aide de l'équation de Gibbs-Thomson [WUN80] :

$$T_f = T_{f_0} \left(1 - \frac{2\Delta H_s}{l\Delta H_{f_0}} \right) \quad [84]$$

avec T_{f_0} la température de fusion d'un cristal de taille infinie, ΔH_s l'enthalpie liée à la surface de base des cristallites. Aussi, l'épaisseur des lamelles cristallines augmente avec la température de fusion.

En conclusion, la vitesse de cristallisation des polymères peut être augmentée par l'ajout d'un agent nucléant. En général, on utilise des composés minéraux ou organométalliques. Il est cependant possible d'ajouter des polymères ou charges (argile) en faible quantité (<1% en poids). L'amélioration de la cinétique de cristallisation d'un matériau se traduit par une modification de ses caractéristiques thermiques telles que l'augmentation de la vitesse de cristallisation et du taux de cristallinité ou encore la diminution du temps de demi-cristallisation. Les cinétiques de cristallisation peuvent être décrites à l'aide de modèles. Dans le cadre de ce travail, les modèles les mieux adaptés sont ceux de la cristallisation anisotherme (modèles d'Ozawa, de Mo et de Ziabicki). En effet, bien que moins étudiées que les modèles décrivant les cinétiques de cristallisation dans des conditions isothermes car plus délicates à interpréter, les théories sur la cristallisation anisotherme (à vitesse de refroidissement constante) se rapprochent d'avantages des conditions industrielles de mise en œuvre.

Toutefois, les systèmes concernés par la présente étude introduisent aussi d'autres difficultés qui risquent de rendre l'interprétation des résultats assez délicate. En effet, il s'agit de mélanges de polymères semi-cristallins immiscibles. Or, rares sont les travaux consacrés à ces cas de figure. De plus, il sera intéressant d'examiner dans quelle mesure les polyoléfines et éventuellement le compatibilisant peuvent jouer le rôle d'agent nucléant puisque ces composés sont présents en grande quantité (de 10 à 20 % en poids) dans le mélange. Enfin, le polyéthylène et le polypropylène ont la particularité d'avoir une température de cristallisation inférieure à celle du PET. Cela signifie que, lors du refroidissement, le PET cristallise sur une phase dispersée de polyoléfine encore à l'état fondu. L'origine recyclée de la matrice sera également à conserver à l'esprit, la présence éventuelle de charges ou additifs étant susceptible de moduler les tendances observées.

I.7. CONCLUSION ET PROGRAMME DE RECHERCHE

Le PET occupe une grande place dans le secteur de l'emballage alimentaire, notamment parce qu'il intervient dans la fabrication de bouteilles d'eau minérale. Ce secteur étant soumis à une forte pression réglementaire en terme de recyclage, il est plus que nécessaire de valoriser les déchets issus des bouteilles plastiques. Si le PET constitue en majeure partie ces objets, il ne faut pas négliger la part représentée par les polyoléfinés, essentiellement le PE et le PP, servant à fabriquer les bouchons et les étiquettes thermorétractables. Le recyclage du PET en tant que matière pure nécessite donc des étapes de tri assez onéreuses, qui ne permettent pas la valorisation directe des autres constituants des bouteilles. L'idée ayant motivé cette étude est donc de pouvoir valoriser simultanément l'ensemble des polymères intervenant dans la fabrication des bouteilles plastiques (PET/PE/PP), en s'affranchissant des étapes de tri, dans le but d'obtenir un matériau final aux propriétés intéressantes. Le PET et les polyoléfinés étant des polymères incompatibles entre eux, la difficulté mais aussi l'originalité de ce travail consiste donc à proposer des solutions économiquement et industriellement satisfaisantes pour le recyclage des mélanges ternaires fortement déséquilibrés de PET (80 à 90 % en poids), PE (5 à 20% en poids) et PP (5 à 20% en poids) issus des bouteilles plastiques.

L'étude bibliographique (*chapitre I*) a montré que l'immiscibilité et l'incompatibilité des mélanges de polymères s'explique par des notions de thermodynamique. L'incompatibilité se traduit, au niveau microscopique, par une morphologie instable en raison de la compétition existant entre les mécanismes de division de goutte et de coalescence, mais également par de mauvaises propriétés à l'interface (adhésion médiocre entre les phases et fortes tensions interfaciales), conférant au matériau final des propriétés peu satisfaisantes. La compatibilisation des mélanges constitue un moyen efficace d'amélioration de leurs performances (propriétés d'usage). Si l'éventail des techniques de compatibilisation des mélanges de polymères est assez large, les méthodes nécessitant l'utilisation ou la création d'un copolymère sont les plus fréquemment utilisées pour la compatibilisation des mélanges PET/polyoléfine. L'étude comparative de l'efficacité des copolymères susceptibles de compatibiliser de tels mélanges a montré que les copolymères greffés porteurs de fonctions anhydride maléique et les copolymères blocs polyoléfinés-méthacrylate de glycidyle sont les plus courants. Ces derniers sont toutefois les plus efficaces puisque cette fonction a la particularité de pouvoir réagir avec les deux fonctions terminales du PET (carboxyle et hydroxyle), contrairement à la fonction anhydride maléique qui réagit préférentiellement avec les groupements hydroxyles du PET. Ces copolymères, en créant des liaisons à l'interface, contribuent à améliorer la dispersion, l'adhésion interfaciale et à diminuer la taille de la phase dispersée ainsi que la tension interfaciale entre les polymères du mélange. Cependant, les travaux sur la compatibilisation des mélanges PET/polyoléfinés portent en grande partie sur les mélanges à matrice polyoléfine. Or, le cadre industriel de la présente étude nécessite de considérer le cas de mélanges fortement déséquilibrés de PET (80 à 90% en poids) et polyoléfinés (10 à 20% en poids).

Le *chapitre II* présentera les matériaux (polymères de base et agents compatibilisants) et moyens expérimentaux mis en œuvre. Une attention particulière sera portée à la caractérisation initiale du PET issu du recyclage. Une fois la compatibilisation des différents mélanges binaires et ternaires (PET/PE, PET/PP, PET/PE/PP) effectuée avec différents copolymères (polyéthylène greffé anhydride maléique PEgMA, polypropylène greffé anhydride maléique PPgMA et éthylène bloc méthacrylate de glycidyle EGMA) il sera nécessaire d'opérer un choix parmi ces copolymères en fonction de leur efficacité, dépendante des propriétés interfaciales du mélange.

Pour mettre en évidence l'efficacité de la compatibilisation, on examinera, au *chapitre III*, la morphologie ainsi que les propriétés interfaciales des mélanges PET/polyoléfinés compatibilisés ou non par le PEgMA, le PPgMA et l'EGMA. L'effet du compatibilisant sera évalué en terme de réduction de la taille des nodules de la phase dispersée et d'amélioration de l'adhésion interfaciale. L'utilisation de la spectroscopie infrarouge apportera un complément d'information sur l'efficacité de la réaction de compatibilisation.

Des propriétés à l'interface vont dépendre les propriétés mécaniques des mélanges. Les propriétés mécaniques à la rupture en traction (allongement et contrainte), au choc (résilience) ainsi que la ténacité (initiation et propagation de fissure) seront étudiées au **chapitre IV**. Ce volet de l'étude, notamment la ténacité, fait une fois encore défaut dans la bibliographie. En effet, on trouve en général des travaux portant sur les propriétés mécaniques à rupture des mélanges PET/polyoléfine à matrice polyoléfine et sur les propriétés à la fissuration de polymères renforcés (composites) mais les mélanges de polymères PET/polyoléfines sont très rarement étudiés sous cet angle. Les caractéristiques mécaniques seront reliées, via l'utilisation de modèles, aux propriétés interfaciales, à la nature et à la taille de la phase dispersée étudiées au chapitre III.

Enfin, si l'amélioration des propriétés mécaniques des mélanges est due à la morphologie et aux conditions à l'interface, dans le cas de polymères semi-cristallins, elle peut également être la conséquence d'une modification significative de la cristallinité de ces polymères. Cet aspect fera l'objet du **chapitre V**. Il présente un intérêt particulier dans cette étude puisque le PET possède une vitesse de cristallisation lente, ce qui affecte fortement ses propriétés finales notamment sur des pièces injectées. Le moyen permettant d'augmenter la vitesse de cristallisation consiste à ajouter un agent nucléant (composés minéraux, organométalliques ou encore polymères). Ce composé, ajouté en faible quantité (< 1% en poids), favorise le processus de nucléation hétérogène. En complément des analyses thermiques couramment effectuées (étude des thermogrammes de fusion et de cristallisation), il existe plusieurs modèles cinétiques permettant de comprendre les mécanismes se produisant au cours des cinétiques de cristallisation anisotherme. Cependant, si la cristallisation des mélanges de polymères a fait l'objet de nombreuses études, la plupart d'entre elles portent sur des mélanges miscibles, constitués de polymères amorphes et semi-cristallins, à matrice polyoléfine. Rares sont les études consacrées aux mélanges PET/polyoléfines, dont la matrice (PET) possède une température de cristallisation supérieure à celle de la phase dispersée, obligeant ainsi la phase majoritaire à cristalliser sur une phase dispersée à l'état liquide. De plus, il faut garder à l'esprit que la composition du PET de l'étude, provenant des déchets plastiques, est méconnue et qu'il peut contenir des charges et additifs pouvant aussi influencer les propriétés finales du matériau.

En conclusion, le programme de recherche établi comporte plusieurs aspects originaux, riches en challenges scientifiques, dans la mesure où il abordera :

- l'étude de mélanges binaires et ternaires PET/polyoléfines (PE et PP) fortement déséquilibrés à matrice PET et phase dispersée polyoléfines,
- l'étude de matériaux (PET notamment) issus du recyclage,
- l'étude de la ténacité de ces mélanges de polymères sur la base des concepts de la mécanique de la rupture, en liaison avec les caractéristiques morphologiques et les propriétés interfaciales,
- l'étude et la modélisation des cinétiques de cristallisation anisothermes de mélanges de polymères semi-cristallins immiscibles dont la phase majoritaire (matrice) possède une température de cristallisation supérieure à celle de la phase dispersée.

CHAPITRE II
MATERIAUX ET
MOYENS EXPERIMENTAUX



CHAPITRE II – MATERIAUX ET MOYENS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre seront présentés les matériaux (polymères de base et compatibilisants) ainsi que les techniques expérimentales permettant l'élaboration et la caractérisation des mélanges PET/polyoléfines (paragraphes II.1, II.2 et II.3). Le PET étant un matériau assez complexe, du fait notamment du caractère hygroscopique des bouts de chaînes, les conditions d'essais ne sont pas systématiquement les mêmes d'une étude à l'autre et ceci est d'autant plus vrai lorsque le PET est issu du recyclage. Aussi sera-t-il nécessaire de le caractériser préalablement (paragraphe II.4), en établissant en particulier, un protocole expérimental permettant d'évaluer son comportement rhéologique (taux d'humidité et temps de séchage des échantillons, temps et température d'essai).

II.1. MATERIAUX DE BASE

Le *poly(éthylène téréphtalate)* (figure II.1) est un polyester provenant de la polycondensation de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol (figure II.2). Il se caractérise généralement par une température de fusion comprise entre 240 et 260°C et température de transition vitreuse comprise entre 70 et 80°C ainsi que par de bonnes performances mécaniques. En effet, le PET possède à température ambiante un comportement ductile en traction avec une déformation à la rupture de l'ordre de 50%, une contrainte au seuil de l'ordre de 50-60 MPa et un module d'Young de l'ordre de 2500-2700 MPa.

Le PET utilisé dans cette étude provient du broyage de bouteilles. Il se présente sous forme de paillettes transparentes ou colorées, dont la dimension est de l'ordre du centimètre. Ces paillettes ayant des origines très différentes, les fiches techniques ne sont pas disponibles c'est pourquoi il est nécessaire de déterminer certaines caractéristiques au préalable (paragraphe II.4).

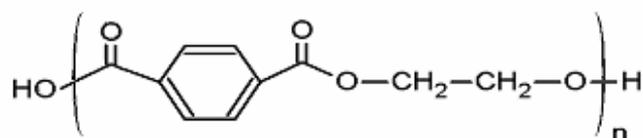


Figure II.1 – Formule semi-développée du poly(éthylène téréphtalate)

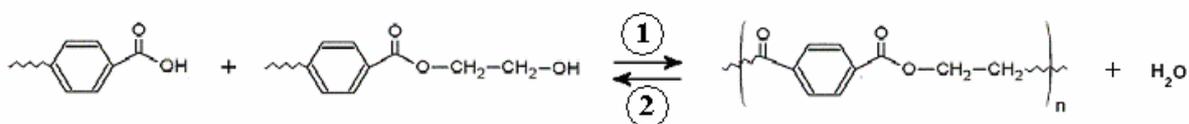


Figure II.2 – Réaction de polycondensation et d'hydrolyse du PET.

Le *poly(éthylène)* utilisé est un polyéthylène basse densité (HDPE) fourni par Polymeri Europa, de référence commerciale Riblène® FL20. Les caractéristiques techniques de ce matériau sont récapitulées dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 - Caractéristiques du polyéthylène Riblène® FL20.
¹données fournisseur ; ²données obtenues au laboratoire.

propriété	méthode	valeur
indice de fluidité ¹	ASTM D1238	2,2g/10 min
température de fusion ¹	DSC	111°C
contrainte à la rupture en traction à 23°C ²		13 MPa
allongement à la rupture en traction à 23°C ²	ISO R527	86%
module de Young à 23°C ²		105 MPa

Le *poly(propylène)* utilisé est un polypropylène homopolymère fourni par Polychim, de référence commerciale B10FB. Les caractéristiques techniques de ce matériau sont récapitulées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 - Caractéristiques du polypropylène Polychim B10FB.
¹données fournisseur ; ²données obtenues au laboratoire.

propriété	méthode	valeur
indice de fluidité ¹	ASTM D1238	5g/10 min
température de fusion ¹	DSC	159°C
contrainte au seuil en traction à 23°C ¹		31 MPa
contrainte à la rupture en traction à 23°C ²	ISO R527	20 MPa
allongement à la rupture en traction à 23°C ²		330%
module de Young à 23°C ²		1287 MPa

Les agents de compatibilisation sont les composés utilisés pour améliorer les propriétés des mélanges PET/polyoléfines. Les propriétés des trois agents de compatibilisation utilisés lors de cette étude sont décrites ci-après.

Le *copolymère bloc éthylène-méthacrylate de glycidyle E-GMA* (éthylène (92% en poids)-méthacrylate de glycidyle (8% en poids)), de référence commerciale LOTADER AX8840 (figure II.3) est commercialisé par Arkema. Le méthacrylate de glycidyle a la particularité de pouvoir réagir avec les fonctions acide carboxylique du PET via sa fonction époxyde.

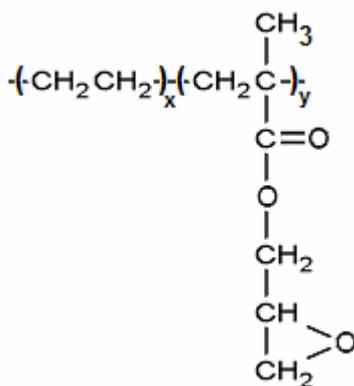


Figure II.3 – Structure chimique de l'éthylène-bloc-méthacrylate de glycidyle (EGMA).

Les principales caractéristiques de ce compatibilisant sont rappelées dans le tableau II.3 :

Tableau II.3 - Caractéristiques du Lotader AX 8840 (données fournisseur)

propriété	méthode	valeur
indice de fluidité	ASTM D1238	5g/10 min
température de fusion	DSC	105°C
contrainte à la rupture à 23°C	ISO R527	8 MPa
allongement à la rupture à 23°C	ISO R527	420%
module de Young à 23°C	ISO R527	104 MPa

Le *copolymère greffé poly(éthylène)-g-anhydride maléique PEgMA* (0,2% en poids de fonctions anhydride maléique) de référence commerciale OREVAC 18303, est fourni par Arkema (figure II.4.a). Il a été utilisé pour compatibiliser les mélanges PET/PE. La fonction anhydride de ce composant réagit avec les fonctions hydroxyles du PET. Les principales caractéristiques de ce matériau sont répertoriées dans le tableau II.4.

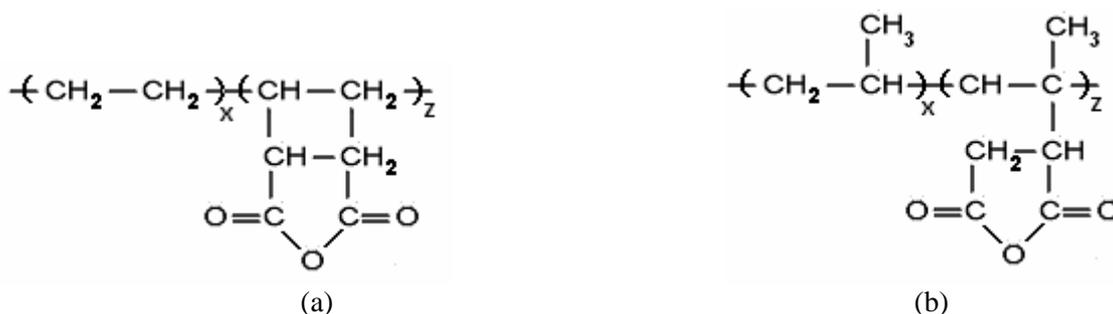

Figure II.4 – Structure chimique du polyéthylène greffé anhydride maléique (PEgMA) (a) et du polypropylène greffé anhydride maléique (PPgMA) (b).

Tableau II.4 - Caractéristiques du PE-g-MA OREVAC (données fournisseur)

propriété	méthode	valeur
indice de fluidité	ASTM D1238	2g/10 min
température de fusion	DSC	124°C
contrainte au seuil en traction à 23°C		8 MPa
contrainte à la rupture en traction à 23°C	ASTM D638	25 MPa
allongement à la rupture en traction à 23°C		920%
module de Young à 23°C	ISO R527	150 MPa

Le *poly(propylène)-g-anhydride maléique PPgMA* (0,15% en poids de fonctions anhydride maléique) de référence commerciale OREVAC PP-C, est un copolymère greffé fourni par Arkema (figure II.4.b). Il a été utilisé pour compatibiliser les mélanges PET/PP. Les caractéristiques de ce produit sont présentées dans le tableau II.5.

Tableau II.5 - Caractéristiques du PP-g-MA OREVAC (données fournisseur)

propriété	méthode	valeur
indice de fluidité	ASTM D1238	2g/10 min
température de fusion	DSC	151°C
contrainte au seuil en traction à 23°C		20 MPa
contrainte à la rupture en traction à 23°C	ASTM D638	35 MPa
allongement à la rupture en traction à 23°C		550%
module de Young à 23°C	ISO R527	580 MPa

II.2. FORMULATION DES MELANGES

On a choisi de réaliser, dans un premier temps, des mélanges binaires PET/PE et PET/PP compatibilisés par le PE-g-MA et l'EGMA et par le PP-g-MA et l'EGMA, respectivement, puis, dans un deuxième temps, des mélanges ternaires PET/PE/PP compatibilisés à l'aide des trois compatibilisants. Les différentes formulations utilisées pour ces mélanges à matrice PET sont répertoriées dans le tableau II.6.

Tableau II.6 – Formulation des mélanges PET/polyoléfinés

Formulation du mélange	Proportions de chaque constituant (% en poids)					
	PET	PE	PP	PEgMA	PPgMA	EGMA
PET/PE 80/20	80	20	0	0	0	0
PET/PE/PEgMA 80/17/3	80	17	0	3	0	0
PET/PE/PEgMA 80/13/7	80	13	0	7	0	0
PET/PE/EGMA 80/18/2	80	18	0	0	0	2
PET/PE/EGMA 80/13/7	80	13	0	0	0	7
PET/PP 80/20	80	0	20	0	0	0
PET/PP/PPgMA 80/17/3	80	0	17	0	3	0
PET/PP/PPgMA 80/13/7	80	0	13	0	7	0
PET/PP/EGMA 80/18/2	80	0	18	0	0	2
PET/PP/EGMA 80/13/7	80	0	13	0	0	7
PET/PE/PP 90/5/5	90	5	5	0	0	0
PET/PE/PP/PEgMA 90/5/5/6,5	90	5	5	6,5	0	0
PET/PE/PP/PEgMA/PPgMA 90/5/5/3,25/3,25	90	5	5	3,25	3,25	0
PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/6,5	90	5	5	0	0	6,5

Lorsque l'on ajoute 2% en poids de compatibilisant, cela ne signifie pas qu'il y a 2% en poids de fonctions réactives GMA dans le mélange puisque le copolymère bloc EGMA comporte uniquement 8% en poids de fonctions GMA. Il en est de même pour les copolymères greffés PEgMA et PPgMA. Le tableau II.7 donne les taux réels de fonctions réactives en fonction du taux de compatibilisant dans le mélange.

Tableau II.7 – taux de fonctions réactives présentes dans les mélanges compatibilisés (calculés à partir des données fournisseur)

compatibilisant	taux dans le mélange (% en poids)	taux de fonctions réactives (% en poids)
EGMA	2	0,16
	6,5	0,52
	7	0,56
PEgMA	3	0,006
	7	0,014
	3,25	0,0065
	6,5	0,013
PPgMA	3	0,045
	7	0,0105
	3,25	0,0048

II.3. TECHNIQUES DE MISE EN ŒUVRE ET DE CARACTERISATION

II.3.1. Mise en œuvre

Les mélanges binaires et ternaires ont été préparés et compatibilisés à l'aide d'une **extrudeuse mono-vis** Kaufman (diamètre 40 mm : $L/D = 22$). La filière est constituée de quatre joncs. L'extrudeuse est équipée, à son extrémité, d'un mélangeur de type Sulzer SMB-R. Il est parcouru en sens axial par le polymère fondu et les éléments mélangeurs homogénéisent la matière en sens radial. En sortie de filière, les quatre joncs sont refroidis par trempe dans l'eau, puis séchés et granulés.

A partir de granulés issus des mélanges de polymères préparés par extrusion, des éprouvettes de traction et de choc ont été moulées sur une **presse à injecter** électrique de marque Krauss-Maffei KM 80-160E. Les caractéristiques utilisés pour la mise en œuvre des mélanges PET recyclé/polyoléfine sont :

Diamètre de la vis : 28 mm	Température du moule : 60°C
Longueur de la vis : 700 mm ($L/D = 25$)	Vitesse d'injection : 75 mm/s
Vitesse de rotation de la vis : 90 tr/min	Pression de maintien : 500 bars
Températures : 230/250/260/270/270°C	Temps de maintien : 20 s
Force de fermeture du moule : 800 kN	Temps de refroidissement : 30 s

Des plaques de dimension 115x115x2 mm ont également été réalisées, à partir des mélanges, par **pressage à chaud**, sur une presse de marque Dolouets. Ces plaques ont été moulées à une température de 270°C par application d'une pression de 110 bars pendant 10 min. Des disques de 25 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur sont ensuite découpés dans ces plaques en vue de la caractérisation morphologique et rhéologique.

II.3.2. Caractérisation des propriétés mécaniques

Toutes les éprouvettes ont été stockées en salle climatisée à 23°C, et 50% HR pendant 72 heures minimum avant les essais mécaniques.

Les **essais de traction** ont été effectués suivant la norme ISO 527-2 sur une machine de traction Instron 1185 sur éprouvette haltère représentées en figure II.5. Les caractéristiques mesurées sont le module d'Young, les contraintes et allongements au seuil et à la rupture.

La mesure de l'élongation pour la détermination du module d'Young est réalisée à l'aide d'un extensomètre. La vitesse de traction utilisée pour mesurer le module est de 1 mm/min. Pour les essais jusqu'à la rupture sans extensomètre, de nouvelles éprouvettes sont utilisées et une vitesse de 10 mm/min est choisie.

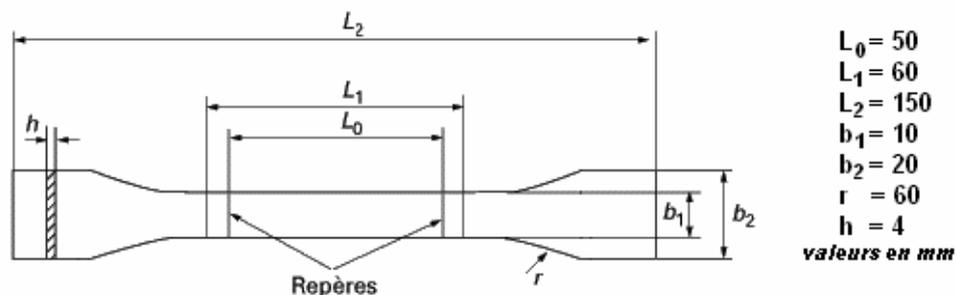


Figure II.5 – Epreuve de traction selon la norme NF EN ISO 527-2

La résistance au choc (résilience) des mélanges est évaluée par **choc Charpy** sur des éprouvettes entaillées (figure II.6) et non entaillées à 23°C (et à froid), suivant la norme ISO 179-1. Le pendule Zwick utilisé possède une énergie intrinsèque de 7,5 J. L'énergie mesurée à vide, correspondant aux frottements et autres pertes, est de 0,04J. Cette valeur est soustraite à chacune des mesures effectuées. Les essais sont réalisés sur des éprouvettes en position debout. Pour les essais de choc entaillé, des

entailles de type a (rayon en fond d'entaille = 0,25 mm) sont réalisées suivant la norme ISO 179-1 sur les éprouvettes. Dix éprouvettes par essais sont utilisées afin d'obtenir une moyenne ainsi qu'un écart type représentatifs.

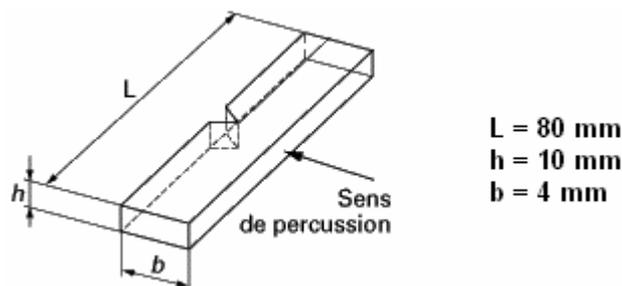


Figure II.6 – Epreuve de choc entaillé selon la norme ISO 179-1.

Les essais de *flexion trois points* en vue de l'étude des caractéristiques de ténacité à la rupture (K_{Ic} et J_{Ic}) des mélanges ont été réalisés sur des éprouvettes entaillées (suivant la norme ISO 179-1) de type SENB (Single Edge Notch Bend) (figure II.7) suivant la norme ISO 13586.

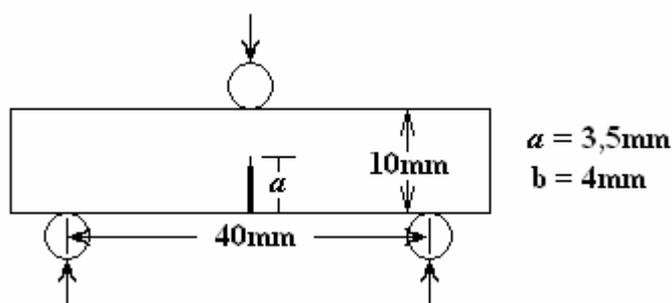


Figure II.7 – Dimensions des éprouvettes SENB selon la norme ISO 13586.

Ensuite, on réalise une fissure en fond d'entaille en appuyant légèrement sur une lame de rasoir neuve placée dans l'entaille. Les éprouvettes ont été sollicitées en flexion 3 points sur un dynamomètre de type Instron 1185 à la vitesse de 10 mm/min. Les courbes donnant l'évolution de la force en fonction du déplacement ont été enregistrées et les résultats ont été dépouillés selon l'annexe C, de manière à calculer les grandeurs caractéristiques K_{Ic} et J_{Ic} .

II.3.3. Caractérisation physico-chimique et rhéologique

Les composés purs (PET, PE, PP et compatibilisants) ont été testés par *analyse thermogravimétrique* (ATG) sur un équipement TGA Q-50 de TA Instruments, préalablement étalonné à l'indium, afin de vérifier leur stabilité à 270°C, température de mise en oeuvre.

L'*analyse enthalpique différentielle* (DSC) est effectuée sur un équipement DSC Q-100 de TA Instruments au Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire de l'Université de Lille 1 (LCOM). Cette technique permet de mesurer la différence d'énergie absorbée ou restituée par l'échantillon testé par rapport à une capsule vide de référence. Elle permet de mesurer les températures de fusion, de cristallisation et de transition vitreuse d'un matériau ou encore de suivre des cinétiques de cristallisation en isotherme (refroidissement à température constante) ou en anisotherme (refroidissement à vitesse constante). Avant la réalisation des essais, l'appareillage a été étalonné à l'indium. Les analyses, effectuées sur des échantillons de masse comprise entre 5 et 6 mg, sont réalisées sous balayage d'azote afin d'éviter toute réaction du matériau étudié avec l'atmosphère du four. Les échantillons ont tout d'abord subi une isotherme à 270°C pendant 3 minutes afin d'effacer l'histoire thermique des matériaux. Les essais de cristallisation anisotherme ont été effectués à des vitesses de refroidissement de 5, 10, 20 et 50°C/min. Chaque mesure est une moyenne prise sur quatre échantillons. Les cinétiques de cristallisation sont suivies d'une montée en température de 30°C à 270°C à 10°C/min afin de déterminer les températures de fusion des différents constituants après le

traitement thermique. Les températures de cristallisation T_c et de fusion T_f ont été prises au sommet des pics de cristallisation et de fusion, respectivement.

Les analyses Infrarouge sont réalisées par *analyse Infrarouge à Transformée de Fourier* (IRTF) sur un équipement Perkin Elmer 1720X au Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire de l'Université de Lille 1 (LCOM). Le domaine spectral de cet appareil s'étend de 400 à 7000 cm^{-1} , c'est-à-dire à la fois sur le moyen infrarouge et une partie du proche infrarouge. Toutes les fonctions étudiées ici absorbent dans le moyen infrarouge ; le domaine d'étude se limite donc entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les spectres sont réalisés sur des films d'épaisseur comprise entre 30 et 40 μm obtenus par pressage à chaud.

La masse molaire du PET a été déterminée par *viscosimétrie capillaire suivant la norme* NF EN ISO 1628-1. Le PET est dissout dans un mélange phénol/1,1,2,2-tétrachloroéthane (60/40) avant d'être introduit dans un viscosimètre de type Ubbelohde. La solution monte, par aspiration, dans un capillaire jaugé. Après avoir relâché la pression, on mesure le temps mis par la surface libre du liquide pour passer entre deux repères gravés, encore appelé temps d'éluion. Grâce à la relation de Mark Houwink (équation 85), on peut déduire la masse molaire moyenne en poids \overline{M}_w du PET à partir de la mesure de la viscosité intrinsèque $[\eta]$.

$$[\eta] = K \cdot \overline{M}_w^\alpha \quad [85]$$

avec $K = 7,44 \cdot 10^{-4}$ dl/g et $\alpha = 0,648$ à 25°C pour un mélange phénol/1,1,2,2-tétrachloroéthane (60/40) à température ambiante [BER84]. En pratique, on utilise l'équation 86 :

$$[\eta]_{C \rightarrow 0} = \frac{(\overline{t} - \overline{t}_0)}{C \cdot \overline{t}_0} \cdot 1000 \quad [86]$$

avec \overline{t}_0 le temps d'éluion du solvant, \overline{t} le temps d'éluion de la solution et C la concentration de la solution. Les temps d'éluion sont déterminés à partir de la moyenne de trois mesures. Le tracé de $1000 \cdot (\overline{t} - \overline{t}_0) / C \cdot \overline{t}_0$ en fonction de la concentration C donne une droite dont l'ordonnée à l'origine (à concentration nulle) correspond à la viscosité intrinsèque $[\eta]$.

La *teneur en eau* dans le PET est déterminée à partir de la méthode de Karl Fischer (normes NF T 20-052 et NF T 51-033). Cette technique consiste à doser l'eau contenue dans le polymère par de l'iode, le tout en présence de méthanol (solvant), d'anhydride sulfurique et de pyridine. Le polymère est porté à une température suffisamment élevée pour évaporer son eau (on se place au dessus de T_g , pour le PET la température choisie est de 150°C). L'eau qui s'échappe du polymère est amenée jusqu'au solvant présent dans le bécher par un courant d'azote sec. Il est nécessaire, au préalable, de déterminer le temps nécessaire à l'évaporation de l'eau contenue dans le polymère. Pour ce faire, on réalise des dosages d'eau à des temps d'évaporation variant de 300 à 5400 secondes, puis on trace l'évolution de la quantité d'eau en fonction du temps d'évaporation (figure II.8). Pour le PET, on choisit un temps d'évaporation de 3600 secondes.

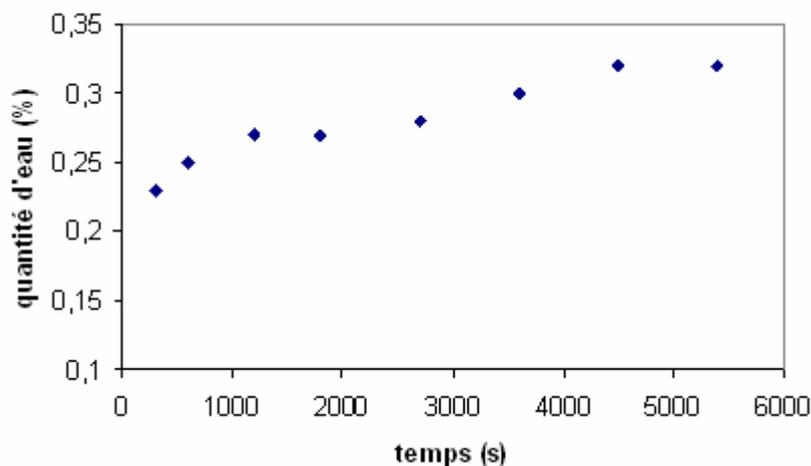


Figure II.8 – Détermination du temps nécessaire à l'évaporation de l'eau contenue dans le polymère.

Un *rhéomètre rotationnel à contrainte imposée* de type ARES a été utilisé, sous atmosphère inerte, pour effectuer les caractérisations rhéologiques au laboratoire de rhéologie des matériaux polymères de l'École Polytechnique de l'Université de Sao Paulo (Brésil). Cet équipement permet la réalisation de mesures à faible contrainte afin de rester dans le domaine de déformation réversible (domaine viscoélastique linéaire). Les grandeurs mesurées dans le cadre de cette étude sont le module élastique G' , caractérisant l'énergie accumulée sous forme élastique, le module G'' , caractérisant l'énergie dissipée sous forme de chaleur et la viscosité intrinsèque η^* . Les échantillons testés ont été obtenus par pressage à chaud. Un plateau parallèle est utilisé avec un entrefer de 0,7 mm et un plateau de 25 mm de diamètre. Des essais en balayage de fréquence ont été effectués à 270°C, sur une plage de fréquence de 100 à 0,1 rad/s et de 0,1 à 100 rad/s (5 points par décade). Des essais en balayage de temps ont également été réalisés à 300, 1000, 3000, et 10800 secondes à 270°C.

II.3.4. Observations microscopiques

La surface brute des éprouvettes injectées n'est pas adaptée à l'observation microscopique. En effet, on observe généralement des couches minces au microscope optique en transmission et des surfaces planes polies au microscope optique en réflexion. En microscopie électronique à balayage, on observe des éprouvettes fracturées.

Les coupes minces destinées à la microscopie en transmission sont obtenues au *microtome* de marque Leica RM 2165. Pour les observations au microscope optique en réflexion, les échantillons sont polis sur une *polisseuse* de marque Struers. Les matériaux à observer sont donc enrobés au préalable dans une résine acrylique thermodurcissable (Durofix-Struers) puis polis à l'aide de papiers abrasifs au grain de plus en plus fins. L'observation par microscopie électronique à balayage de la morphologie des mélanges de polymères est effectuée sur des *éprouvettes cryofracturées* dans l'azote liquide.

Les observations par *microscopie optique* réalisées sur les mélanges de polymères ont été obtenues à l'aide d'un équipement Jenapol (Karl-Zeiss Jena). Ce microscope peut être utilisé en réflexion ou en transmission et permet d'obtenir des images grossies de 10 à 200 fois selon l'objectif choisi. Sur ce microscope, il est possible d'adapter une *platine chauffante programmable* de type Mettler Toledo utile pour l'observation en transmission de couches minces soumises à des rampes de température (visualisation de cinétiques de cristallisation, par exemple). Un système de *polarisation* permet des observations plus contrastées et l'utilisation de lentilles λ et $\lambda/4$ couplées à ce système créent de fausses couleurs, rendant les images encore plus lisibles (figure II.9).

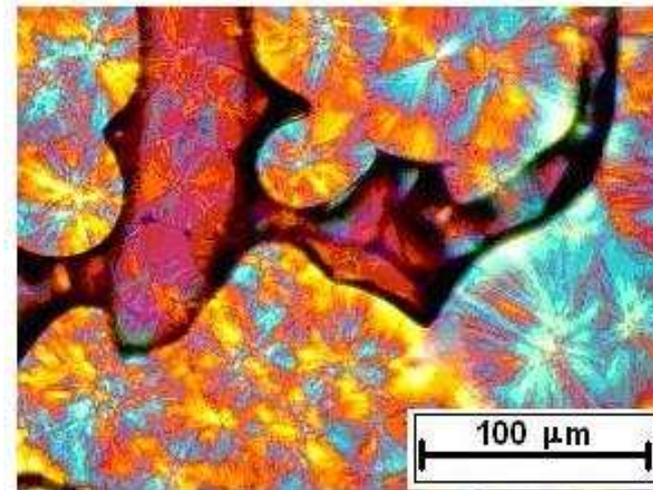


Figure II.9 – Polypropylène à température ambiante

Les mélanges de polymères sont également caractérisés par *Microscopie Electronique à Balayage*, sur un équipement Hitachi S4300SEN. Les échantillons n'étant pas conducteurs, ils ont été, au préalable, métallisés à l'or (sous vide, dans une atmosphère d'argon). Les observations se font sous vide, par balayage du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon. Les mesures de la taille des phases dispersées ont été réalisées par traitement d'images.

II.4. PROPRIETES DU PET DE L'ETUDE

II.4.1. Phénomènes affectant le PET durant sa mise en œuvre

Le PET est un matériau assez complexe notamment du fait de sa structure particulière (figure II.1). En effet, le PET présente des groupements ester, sensibles à l'hydrolyse et des séquences éthyléniques fortement sensibles à l'oxygène au delà de la température de fusion. Aussi, il peut se produire trois phénomènes au delà de la température de fusion pendant le process ou durant les mesures rhéologiques : hydrolyse/polycondensation, dégradation thermique et oxydation [COL06].

La réaction de *polycondensation* (figure II.2) est une polymérisation par étape dans laquelle la croissance des chaînes de polymères résulte de réactions de condensation entre molécules de tous degrés de polymérisation. Une réaction de condensation est une réaction chimique au cours de laquelle deux molécules ou groupements fonctionnels se combinent pour former une seule molécule. Généralement, cette réaction produit comme résidus de petites molécules telles que l'eau, l'acide acétique ou encore le méthanol.

Cette réaction d'estérification est réversible et conduit à l'*hydrolyse* de l'ester, c'est à dire à la scission des chaînes de polymères par l'eau. Le PET est très sensible à l'hydrolyse [AWA05] mais le processus d'hydrolyse du PET est encore une notion assez obscure [SAM00]. Plusieurs travaux de recherche ont montré que l'hydrolyse du PET se produit par la scission des chaînes au niveau des groupements ester, donnant lieu à l'augmentation des fonctions carboxyles et hydroxyles en bout de chaîne et à la création de petits fragments de chaînes [SAM00, PIR07, HOS07] (figure II.10).

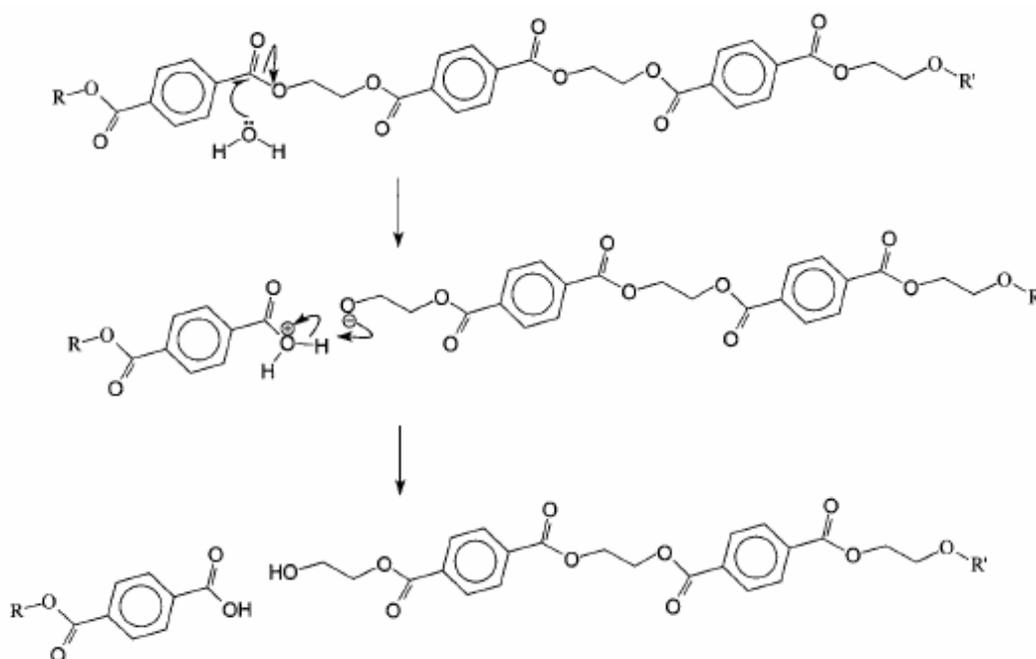


Figure II.10 – Processus d’hydrolyse du PET [SAM00]

La réaction d’hydrolyse (figure II.2) se produit préférentiellement lorsque la quantité d’eau présente dans le milieu réactionnel est supérieure à la concentration d’équilibre. Dans ce cas, l’équilibre de la réaction d’hydrolyse/estérification est déplacé vers la gauche (sens 2). En revanche, le processus de polycondensation prédomine si la quantité d’eau du milieu réactionnel est inférieure à la concentration d’équilibre. On déplace alors l’équilibre de la réaction d’hydrolyse/estérification vers la droite (sens 1) [COL06].

A température élevée, le PET est susceptible de subir des réactions de transestérification (figure II.11), conduisant à la modification de la distribution de masse molaire jusqu’à ce que la distribution d’équilibre soit atteinte.

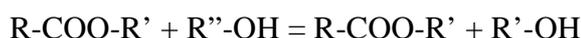


Figure II.11 – Réaction de transestérification

Toutefois, en absence d’oxygène, les chaînes de PET se dégradent essentiellement par des mécanismes non radicalaires impliquant un réarrangement des ester éthyléniques (figure II.12). Il s’agit de la réaction de *dégradation thermique* du PET.

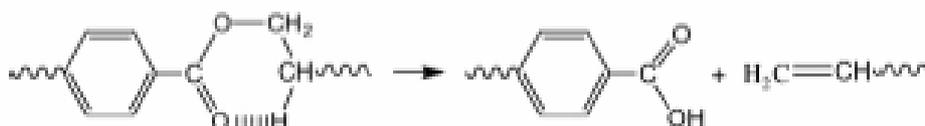


Figure II.12 - Dégradation du PET suivant un mécanisme non-radicalaire [COL06]

Ce phénomène est assez lent dans les conditions habituelles de mise en œuvre et prédomine uniquement lorsque les processus d’hydrolyse/estérification ont atteints leur équilibre.

Le *processus d’oxydation* du PET se produit préférentiellement sur les groupements méthyléniques. A forte concentration d’oxygène, cette réaction conduit à la scission des chaînes alors qu’à faible concentration d’oxygène ce processus favorise plutôt leur enchevêtrement.

II.4.2. Caractérisation du PET recyclé

Compte-tenu de l'importante influence de l'humidité et de la température sur la structure du PET, il est nécessaire d'étudier ce matériau seul afin de comprendre les mécanismes susceptibles de se produire non seulement au cours des essais rhéologiques mais aussi -et surtout- lors de la mise en œuvre. On étudie donc l'influence du taux d'humidité, et de la température sur le comportement rhéologique du PET. Les mesures rhéologiques du PET sont effectuées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (paragraphe II.3.3), sous atmosphère inerte. Des balayages en temps sont effectués sur des échantillons de PET à 270°C et 300°C pour chaque condition de séchage du PET (0, 1, 4 et 24 heures). Après ces manipulations, la masse molaire des échantillons a été mesurée par viscosimétrie capillaire (paragraphe II.3.3) avec pour objectif de faire le lien entre la viscosité et la masse molaire du PET.

Dans un premier temps, il est nécessaire d'évaluer le *taux d'humidité* contenu dans chaque échantillon de PET en fonction des conditions de séchage. L'intérêt ici est de pouvoir déterminer le temps de séchage du PET nécessaire à l'évaporation de l'eau. La détermination de la teneur en eau dans le PET est déterminée à partir de la méthode de Karl Fischer. On trace l'évolution du taux d'humidité contenu dans le PET en fonction du temps de séchage du polymère (figure II.13).

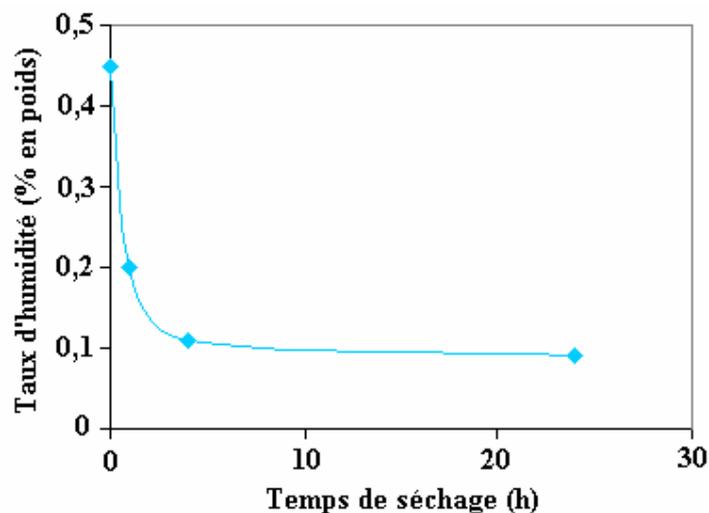


Figure II.13 – Evolution de la quantité d'eau contenue dans le PET en fonction du temps de séchage.

La quantité d'eau contenue dans le PET diminue puis atteint un plateau à partir de cinq heures de séchage sous vide à 120°C. Le temps de séchage minimum du PET, dans les conditions citées, est donc de cinq heures. Par conséquent, c'est ce temps de séchage qu'il convient d'adopter lors du processus de mise en œuvre ou au cours des essais rhéologiques.

La figure II.14 montre l'évolution du module élastique G' , du module visqueux G'' et de la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence et du temps pour des échantillons de PET contenant 0,45 et 0,09% en poids d'humidité. Les courbes représentant G' , G'' et η^* sont très irrégulières, particulièrement pour l'échantillon contenant 0,45% d'humidité. Le comportement rhéologique du PET séché (0,09% d'humidité) est aussi irrégulier, notamment aux basses fréquences. En outre, les courbes de G' et G'' ne se croisent pas, ce qui indique que le PET ne présente pas de transition entre solide et liquide.

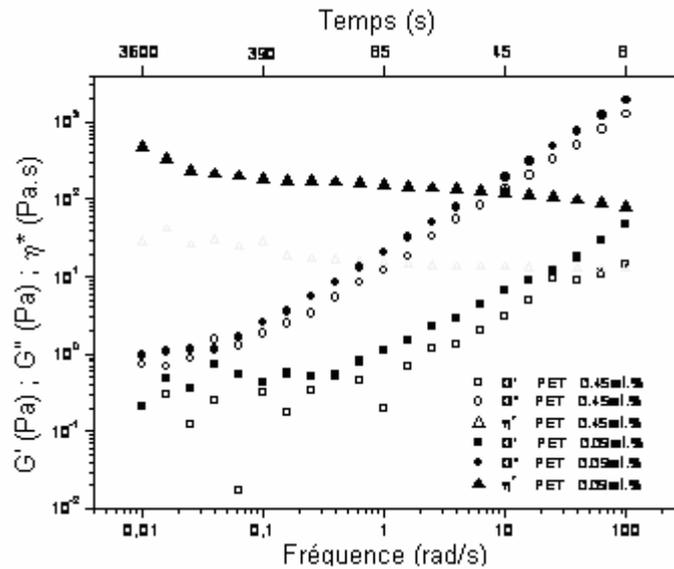


Figure II.14 – Evolution en fonction de la fréquence et du temps de la viscosité complexe η^* , du module élastique G' et du module visqueux G'' du PET contenant différents taux d'humidité à la température de 270°C (essais réalisés au laboratoire de rhéologie des matériaux polymères de l'Ecole Polytechnique de l'Université de Sao Paulo, par Dr. Adriana Catelli de Souza sous la direction du Prof. Nicole R Demarquette).

La figure II.15 présente l'évolution en fonction du temps de la viscosité complexe η^* du PET séché dans des conditions différentes et contenant donc des taux différents d'humidité pour des essais réalisés à 270°C. La viscosité complexe du PET est une fonction décroissante du taux d'humidité, indiquant que l'eau joue le rôle de plastifiant du PET. De plus, la viscosité complexe du PET diminue au début de l'essai (de 0 à 500s) et ce phénomène est plus prononcé pour les échantillons de PET contenant les taux d'humidité les plus élevés. Ceci est dû à la diminution de masse molaire du PET occasionnée par l'hydrolyse des chaînes, qui est d'autant plus importante que le taux d'humidité est élevé. Après un temps d'essai de 500 secondes, la viscosité complexe du PET augmente et atteint un équilibre à partir de 5000 secondes. Ceci est attribué à l'augmentation de la masse molaire du PET engendrée par la réaction de post-condensation.

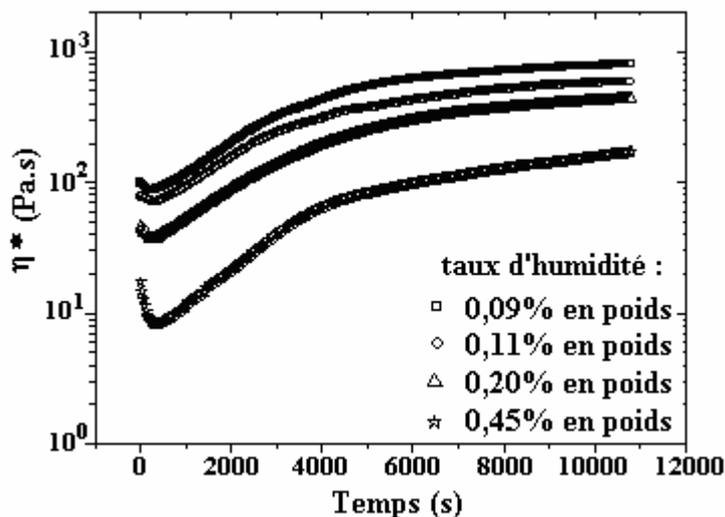


Figure II.15 – Evolution en fonction du temps de la viscosité complexe η^* d'échantillons de PET contenant des taux d'humidité différents (essais réalisés au laboratoire de rhéologie des matériaux polymères de l'Ecole Polytechnique de l'Université de Sao Paulo, par Dr. Adriana Catelli de Souza sous la direction du Prof. Nicole R Demarquette).

La figure II.16 présente l'évolution en fonction du temps de la masse molaire d'échantillons de PET contenant des taux différents d'humidité ayant été extraits du rhéomètre à différentes étapes des essais de balayage en temps conduits à 270°C.

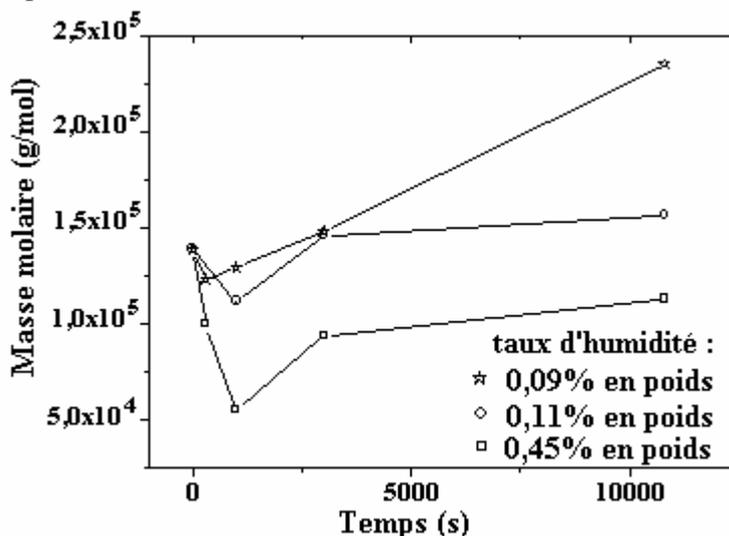


Figure II.16– Evolution de la masse molaire du PET en fonction du temps, pour différents taux d'humidité.

La masse molaire de tous les échantillons de PET diminue avec le temps jusqu'à 500 secondes, indiquant que la réaction d'hydrolyse a bien lieu au début des essais. L'hydrolyse est plus importante pour les échantillons ayant un taux d'humidité élevé, ce qui engendre une plus faible masse molaire pour ces échantillons. Après 500 secondes, la masse molaire de tous les échantillons de PET augmente, signifiant que la réaction de post-condensation se produit. La masse molaire du PET est plus élevée pour les échantillons contenant le moins d'humidité. Cela s'explique facilement par le fait que la réaction d'hydrolyse prédomine si le taux d'humidité de l'échantillon est supérieur à la concentration d'eau résiduelle mais, qu'en revanche, la réaction de post-condensation est prépondérante si le taux d'humidité de l'échantillon est inférieur à la concentration d'eau résiduelle [COL06]. Dans le cas des échantillons de PET contenant 0,09% en poids d'humidité, la teneur en eau initiale est plus basse que la concentration d'eau résiduelle et la réaction de post-condensation prédomine tout au long de l'essai. En revanche, pour l'échantillon de PET contenant 0,45% en poids d'humidité, la teneur en eau initiale est supérieure à la concentration d'eau résiduelle et la réaction d'hydrolyse se produit jusqu'à 500 secondes d'essai. Ensuite, le taux d'humidité de l'échantillon diminue (évaporation de l'eau) jusqu'à atteindre une valeur inférieure à la concentration d'eau résiduelle et la réaction de post-condensation devient prédominante.

En somme, la viscosité complexe η^* du PET augmente quand le taux d'humidité des échantillons de PET diminue, indiquant que l'eau régule les cinétiques de post-condensation : la valeur d'équilibre de la viscosité complexe est atteinte plus rapidement lorsque le taux d'humidité est faible (0,09% en poids). Plus le taux d'humidité est faible (0,09% en poids), plus la vitesse de la réaction d'hydrolyse est faible, engendrant une augmentation de la vitesse de réaction de post-condensation [COL06]. Un comportement identique a été constaté par Acierno et al. [ACI05] sur des essais réalisés avec le polyamide 11.

La capacité du PET à s'hydrolyser ou à poursuivre sa condensation en fonction du taux d'humidité qu'il contient et du temps de séjour en température, impose donc des conditions particulières pour la caractérisation de son comportement rhéologique (séchage à 120°C pendant un temps minimum de 5 heures afin de garantir un taux d'humidité inférieur à 0,10% en poids, essais effectués après un temps d'attente de 5000s environ).

Ces conditions, nécessaires à la stabilisation du comportement du PET, s'imposent également pour l'évaluation du comportement de ses mélanges. Or, elles sont inadaptées à la caractérisation du

comportement des polyoléfines. En effet, la figure II.17 montre l'évolution dans le temps de la viscosité intrinsèque du PET, du PP et d'un mélange PET/PP (90/10). Aux temps courts (temps inférieurs à 5000s), les polyoléfines sont stables mais le comportement du PET évolue à cause du phénomène de post-condensation. Aux temps longs (temps supérieurs à 5000s), le comportement du PET s'est stabilisé, mais les polyoléfines se sont dégradées. Des résultats similaires sont obtenus pour un mélange PET/PE. Ainsi, il n'est pas possible d'identifier des conditions d'essais communes aux différents matériaux (mélanges et polymères parents) permettant une évaluation de leur comportement rhéologique dans un état stable. En conséquence, la méthode envisagée pour la mesure de la tension interfaciale des mélanges avec et sans compatibilisant à partir d'essais rhéologiques n'est pas, dans le cas particulier des matériaux de l'étude, applicable en l'état. Il conviendrait alors, mais cela n'a pas été possible dans le temps imparti pour la présente étude, d'envisager d'autres méthodes de mesures (essais de relaxation, essais rhéologiques multiples afin de déterminer des conditions communes à tous les matériaux) moins sensibles et induisant moins de dégradation des polyoléfines.

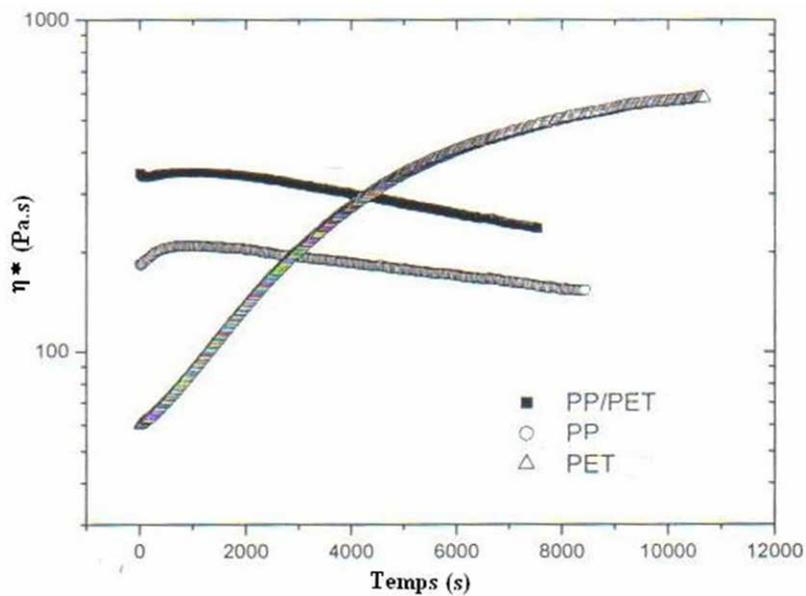


Figure II.17 – Evolution de la viscosité intrinsèque en fonction du temps du PP, du PET et du mélange PP/PET 90/10 (% en poids) (essais réalisés au laboratoire de rhéologie des matériaux polymères de l'Ecole Polytechnique de l'Université de Sao Paulo, par Dr. Adriana Catelli de Souza sous la direction du Prof. Nicole R Demarquette).

CHAPITRE III
MORPHOLOGIE ET
CONDITIONS INTERFACIALES
DES MELANGES PET/POLYOLEFINES



CHAPITRE III - MORPHOLOGIE ET CONDITIONS INTERFACIALES DES MELANGES PET/POLYOLEFINES

Les mélanges PET/polyoléfines sont immiscibles et incompatibles. Les facteurs influençant leurs propriétés sont la morphologie (taille, forme et dispersion des phases minoritaires) et les conditions interfaciales, notamment la qualité des liaisons entre les phases. Ces facteurs sont maîtrisables par compatibilisation des mélanges.

Dans le chapitre I, les solutions de compatibilisation des mélanges PET/polyoléfine ont été identifiées. La méthode la plus couramment utilisée est l'extrusion réactive qui consiste à provoquer, au cours du processus de mise en œuvre du mélange, une réaction chimique entre les polymères du mélange afin de créer des liaisons chimiques entre eux, garantant d'une bonne adhésion entre les phases. Pour obtenir ces liaisons, on a recours à un copolymère qui peut être soit synthétisé au cours de la mise en œuvre, soit un produit commercial introduit directement dans le mélange. Dans le cas des mélanges PET/polyoléfine, les agents de compatibilisation utilisés sont des copolymères bloc ou greffé à base de polyoléfine porteurs de fonction anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle.

Dans cette étude, on a choisi (chapitre II) trois copolymères commerciaux en faisant varier leur taux d'incorporation dans le mélange (de 2 à 7 % en poids) :

- deux copolymères greffés : un polyéthylène-g-anhydride maléique (PEgMA) et un polypropylène-g-anhydride maléique (PPgMA). Ces copolymères ont été utilisés pour compatibiliser les mélanges binaires PET/PE et PET/PP, respectivement, mais également pour compatibiliser le mélange ternaire PET/PE/PP,
- un copolymère bloc éthylène-méthacrylate de glycidyle (EGMA), utilisé pour compatibiliser les mélanges binaires et ternaires.

L'objectif de ce chapitre sera donc d'une part d'évaluer la morphologie de ces mélanges qualitativement (forme et dispersion des phases minoritaires) et quantitativement (taille des phases minoritaires) et d'autre part d'examiner la qualité de l'interface par microscopie. A partir de cette étude, il sera possible de discuter de l'efficacité des compatibilisants et de faire un choix quant au copolymère le mieux adapté pour compatibiliser les mélanges PET/polyoléfine.

III.1. MORPHOLOGIE DES MELANGES PET/POLYOLEFINES AVEC OU SANS COMPATIBILISANTS

Comme on l'a vu au chapitre I, la compatibilisation des mélanges de polymères immiscibles vise principalement à empêcher la coalescence, diminuer la tension interfaciale et réduire la taille de la phase dispersée. Les mélanges PET/polyoléfines de l'étude (chapitre II, tableau II.6) seront observés par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de comparer la morphologie des mélanges non compatibilisés à celle des mélanges ayant subi une compatibilisation. A partir de ces clichés, la taille des nodules de la phase dispersée de polyoléfine sera mesurée. Parallèlement à ces observations, une analyse des spectres obtenus par infra Rouge à Transformée de Fourier sera effectuée afin de mettre en évidence les réactions chimiques ayant eu lieu.

III.1.1. Mélanges PET/PE 80/20 compatibilisés par le PEgMA et l'EGMA

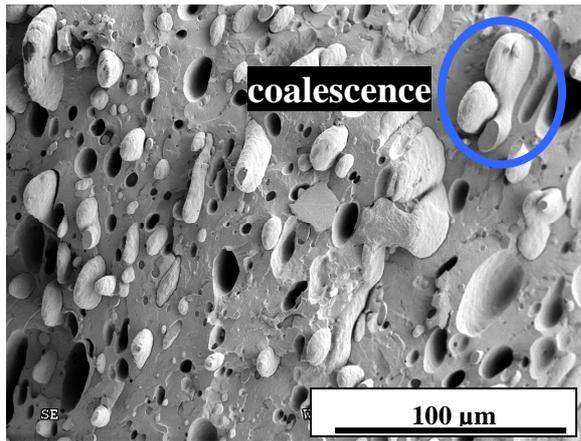
Les morphologies des mélanges PET/PE compatibilisés par l'EGMA et le PEgMA sont présentées en figure III.1. Pour le mélange non compatibilisé (figure III.1.a), la morphologie est grossière et hétérogène. Les nodules de PE sont de taille et de forme très irrégulière et des phénomènes de coalescence sont visibles. La présence de vides témoigne d'une forte décohésion entre les phases PET et PE et laisse augurer de mauvaises propriétés mécaniques finales.

Pour les mélanges compatibilisés, quel que soit le compatibilisant ajouté, on note un aspect de surface différent. Les nodules de PE présentent une surface moins lisse que ceux du mélange non compatibilisé, ce qui pourrait être attribué à la présence du compatibilisant localisé à la surface des nodules ou à l'interface PET/PE. En outre, l'ajout de compatibilisant diminue la taille des nodules de PE et supprime la coalescence.

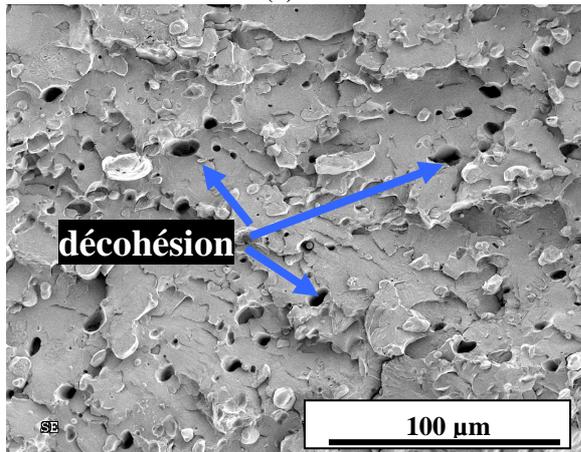
Dans le cas du PEgMA, l'ajout de 7% en poids (figure III.1.c) de compatibilisant tend à homogénéiser la structure mais le phénomène de décohésion subsiste. De plus, on constate qu'il est nécessaire d'ajouter un maximum de PEgMA pour obtenir une diminution remarquable de la taille de la phase minoritaire. En effet, on passe d'un diamètre moyen de 8,4 μm pour le mélange initial à 7,9 μm pour le mélange compatibilisé avec 3% en poids de PEgMA (avec en outre un écart-type très important) et à 2,5 μm pour le mélange en contenant 7% en poids (figure III.2).

En revanche, avec l'EGMA, 2% en poids suffisent à diminuer de plus de la moitié la taille des nodules de PE : on passe de 8,4 μm à 3 μm pour le mélange compatibilisé avec 2% en poids d'EGMA et à 1,9 μm pour le mélange compatibilisé avec 7% en poids d'EGMA (figure III.2). De plus, on constate d'une part que les nodules de PE semblent « inclus » dans la matrice PET (figure III.1.d), ce qui pourrait s'expliquer par les liaisons chimiques créées entre l'EGMA et le PET, formant ainsi des points d'ancrage entre les phases, et d'autre part, l'absence de vide ainsi que l'homogénéité de la structure, ce qui laisse supposer une certaine cohésion entre la matrice et la phase dispersée.

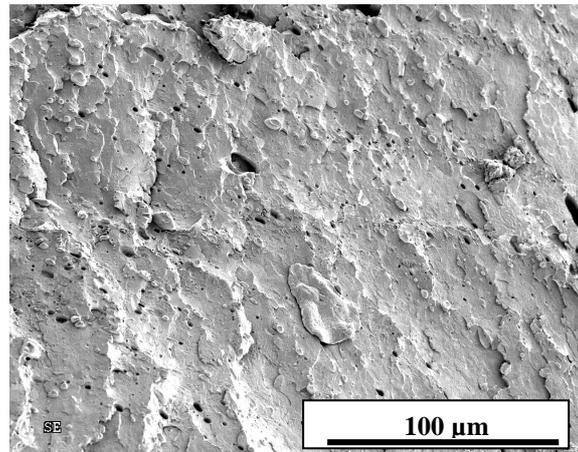
Pour le mélange PET/PE 80/20, le compatibilisant le plus efficace en terme de diminution de la taille de la phase dispersée semble donc être l'EGMA. Ce copolymère a la particularité de pouvoir réagir avec les deux fonctions réactives du PET (hydroxyle et carboxyle) contrairement au PEgMA, réagissant préférentiellement avec les fonctions hydroxyles. Il convient néanmoins de rappeler que l'EGMA possède 8% en poids de fonctions méthacrylate de glycidyle alors que le PEgMA ne contient, quant à lui, que 0,2% en poids. Par conséquent, l'efficacité remarquable de l'EGMA sur la compatibilisation des mélanges PET/PE est due davantage au plus grand nombre de fonctions réactives qu'à la réaction entre les fonctions GMA et le PET.



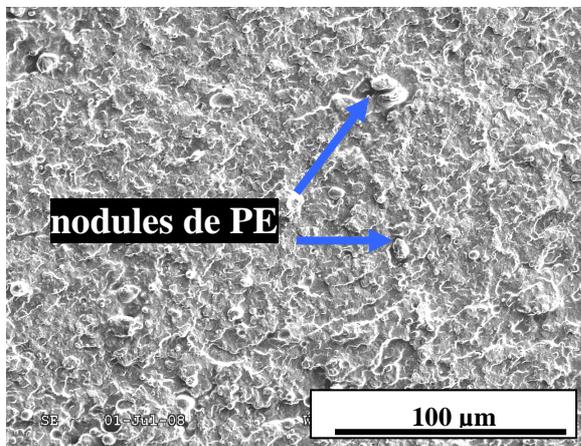
(a)



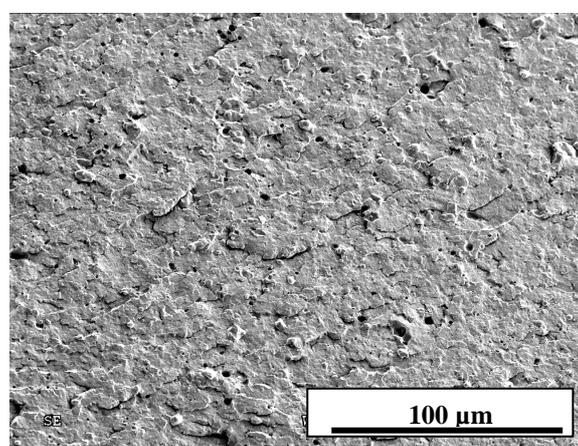
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure III.1 – Clichés microscopiques des mélanges PET/PE 80/20 (a), PET/PE/PEgMA 80/17/3 (b) et 80/13/7 (c), PET/PE/EGMA 80/18/2 (d) et 80/13/7 (e) après cryofracture.

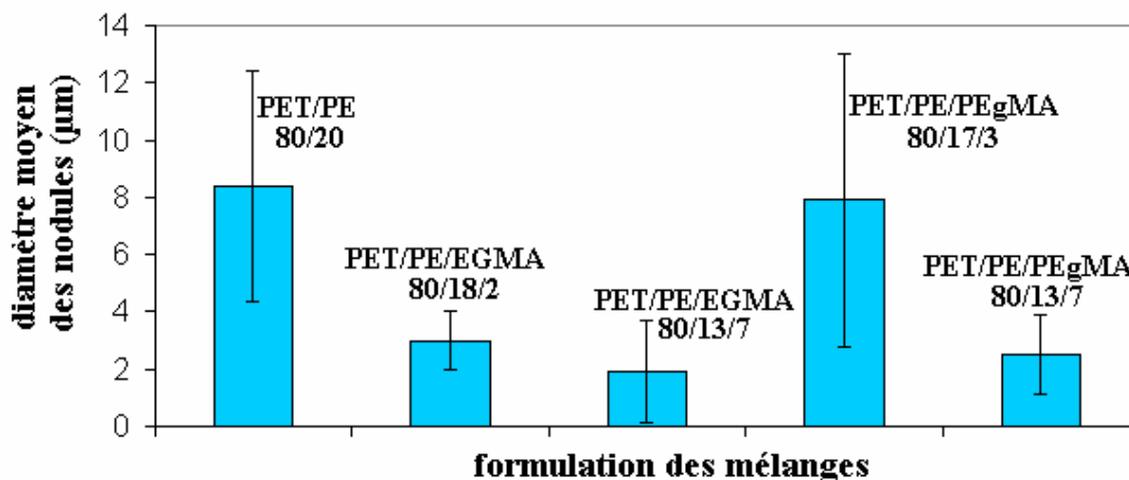


Figure III.2 – Taille des nodules de PE en fonction de la formulation du mélange PET/PE 80/20 compatibilisé.

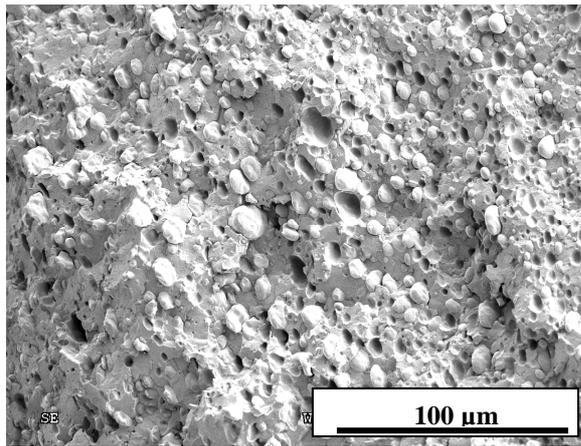
III.1.2. Mélanges PET/PP 80/20 compatibilisés par le PPgMA et l'EGMA

Le mélange PET/PP non compatibilisé (figure III.3.f) est assez différent du mélange PET/PE. En effet, les nodules de PP sont plus petits et le phénomène de coalescence moins présent. En revanche, comme pour le mélange PET/PE, une importante décohérence entre les phases en présence est visible.

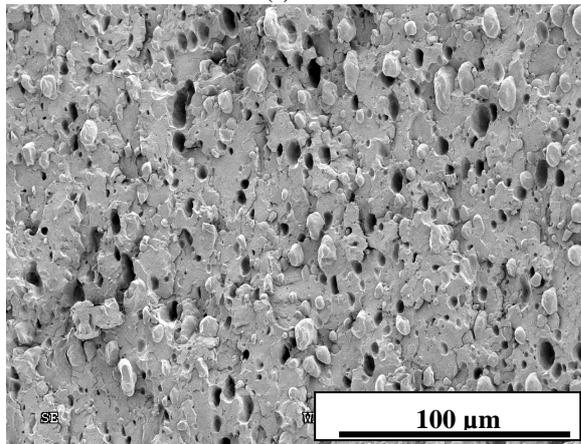
Le compatibilisant PPgMA (figures III.3.g et h) ne semble pas aussi efficace sur le PP que le PEgMA sur le PE. L'ajout de 3 % en poids de PPgMA modifie peu la structure du mélange. Bien que l'ajout de 7% en poids de PPgMA semble homogénéiser la morphologie, on constate encore des irrégularités de forme, taille et aspect des nodules de PP. L'analyse quantitative (figure III.4) montre d'ailleurs que le PPgMA ne diminue pas la taille des nodules de PP puisque le diamètre moyen des nodules reste proche de celui du mélange non compatibilisé.

L'EGMA est beaucoup plus efficace. En effet, l'ajout de 2% en poids (figure III.3.i) réduit de manière considérable la taille des nodules de PP : on passe de 4,3 pour le mélange initial à 2,5 µm. Cet effet est accentué avec 7% en poids de compatibilisant (figure III.3.j) : le diamètre des nodules atteint alors 1 µm. De plus, on tend vers une structure homogène même si la présence de vides montre que l'adhésion entre les phases est moins bonne qu'entre le PET et le PE dans les mêmes conditions.

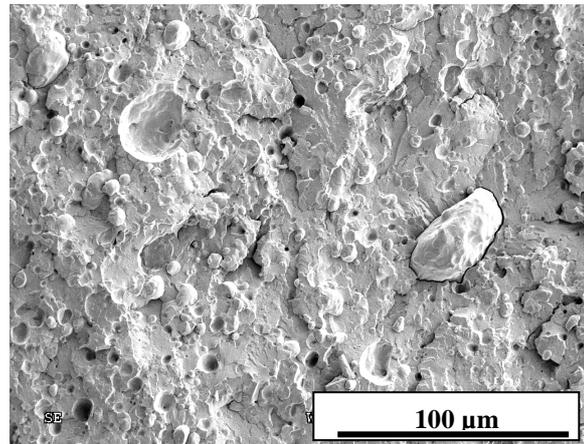
Pour le mélange PET/PP 80/20, le PPgMA n'est donc pas efficace puisqu'il n'y a aucune diminution de taille des nodules de PP. En revanche, l'EGMA semble satisfaisant pour la compatibilisation de ce mélange. Comme pour le mélange PET/PE, la teneur en fonctions réactives du PPgMA est très nettement inférieure (0,15% en poids) à celle de l'EGMA. Il n'est donc pas surprenant que le PPgMA a un effet limité sur la compatibilisation des mélanges PET/PP.



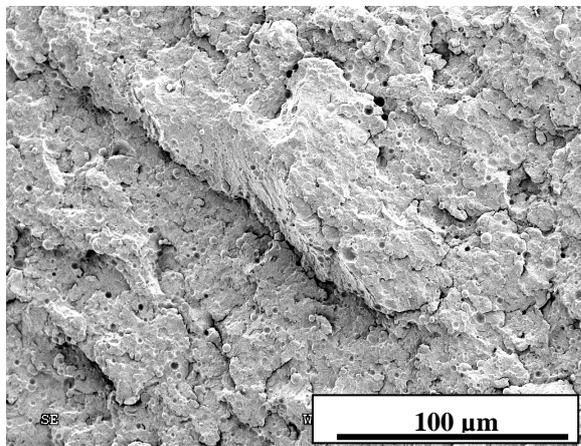
(f)



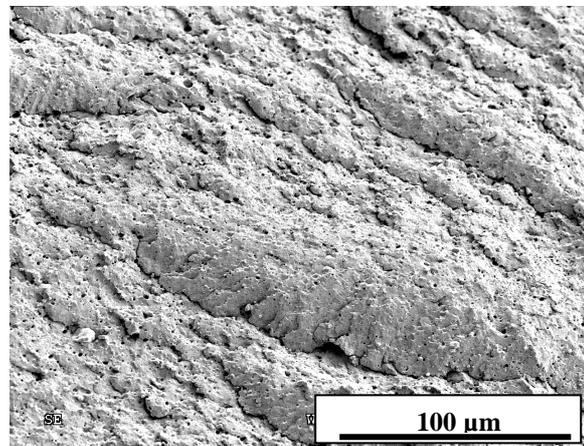
(g)



(h)



(i)



(j)

Figure III.3 – Clichés microscopiques des mélanges PET/PP 80/20 (f), PET/PP/PPgMA 80/17/3 (g) et 80/13/7 (h), PET/PP/EGMA 80/18/2 (i) et 80/13/7 (j).

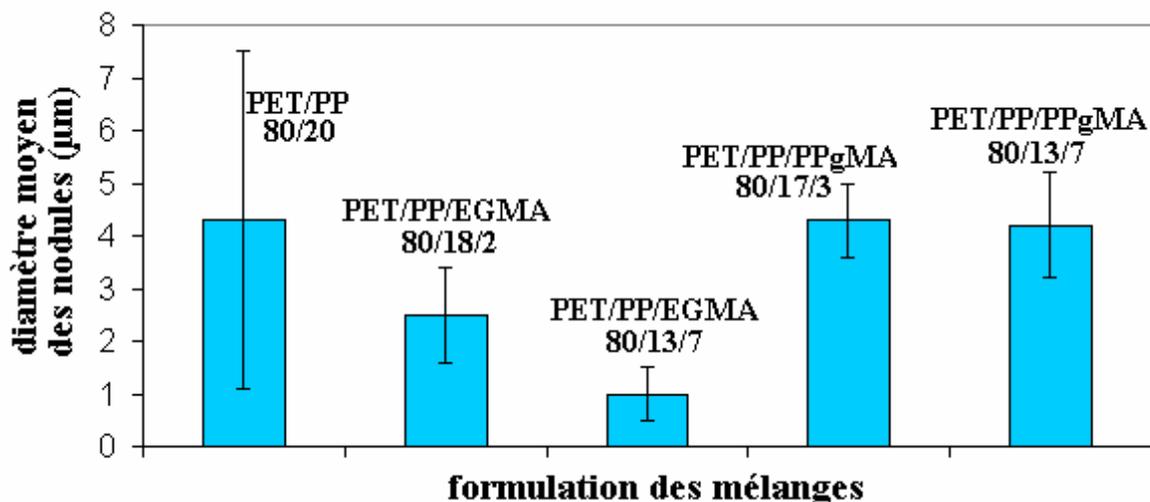


Figure III.4 – Taille des nodules de PP en fonction de la formulation du mélange PET/PP 80/20 compatibilisé.

III.1.3. Mélanges PET/PE/PP 90/5/5 compatibilisés par l'EGMA, le PEgMA et le PPgMA

Pour le mélange sans compatibilisant (figure III.5.k), la morphologie est hétérogène avec des nodules de forme et de taille différentes. Le PE et le PP ayant des structures très proches, il est impossible de distinguer les deux matériaux par simple observation.

Pour les mélanges compatibilisés, on ne constate pas d'amélioration avec l'utilisation des copolymères greffés PEgMA et PPgMA (figure III.5.l et m). La taille des nodules de polyoléfine reste quasiment identique à celle du mélange ternaire initial (figure III.6). En revanche, l'ajout de 6,5 % en poids d'EGMA diminue considérablement le diamètre moyen des nodules de polyoléfine (on passe de 3,8 µm pour le mélange non compatibilisé à 0,3 µm). Une structure très homogène est obtenue, dans laquelle des nodules de très petite taille laissent supposer une amélioration des propriétés du mélange. Ce copolymère bloc semble donc être le compatibilisant le plus efficace pour améliorer la morphologie du mélange ternaire PET/PE/PP, pour les mêmes raisons que celles évoquées pour les mélanges binaires (taux élevé de fonctions réactives).

En somme, ces observations microscopiques montrent que, dans l'ensemble, l'ajout de compatibilisant diminue la taille des nodules de la phase dispersée et supprime le phénomène de coalescence. Toutefois, bien que le copolymère greffé PEgMA soit assez efficace, à taux important (7% en poids) pour la compatibilisation du mélange PET/PE, son effet est beaucoup moins marqué pour la compatibilisation du mélange PET/PE/PP. Le PPgMA engendre, quant à lui, très peu de modification sur la morphologie des mélanges PET/PP et PET/PE/PP. Ceci est reflété en particulier par la présence de vides, signe d'une forte décohésion entre la matrice et la phase dispersée. En revanche, l'utilisation de l'EGMA est beaucoup plus convaincante. Ce compatibilisant, même à faible teneur (2% en poids) suffit à réduire considérablement la taille des nodules de la phase dispersée. Ce copolymère bloc semble donc être le compatibilisation le mieux adapté aux polymères de cette étude, en raison de la plus forte teneur en fonctions réactives que celle des copolymères greffés.

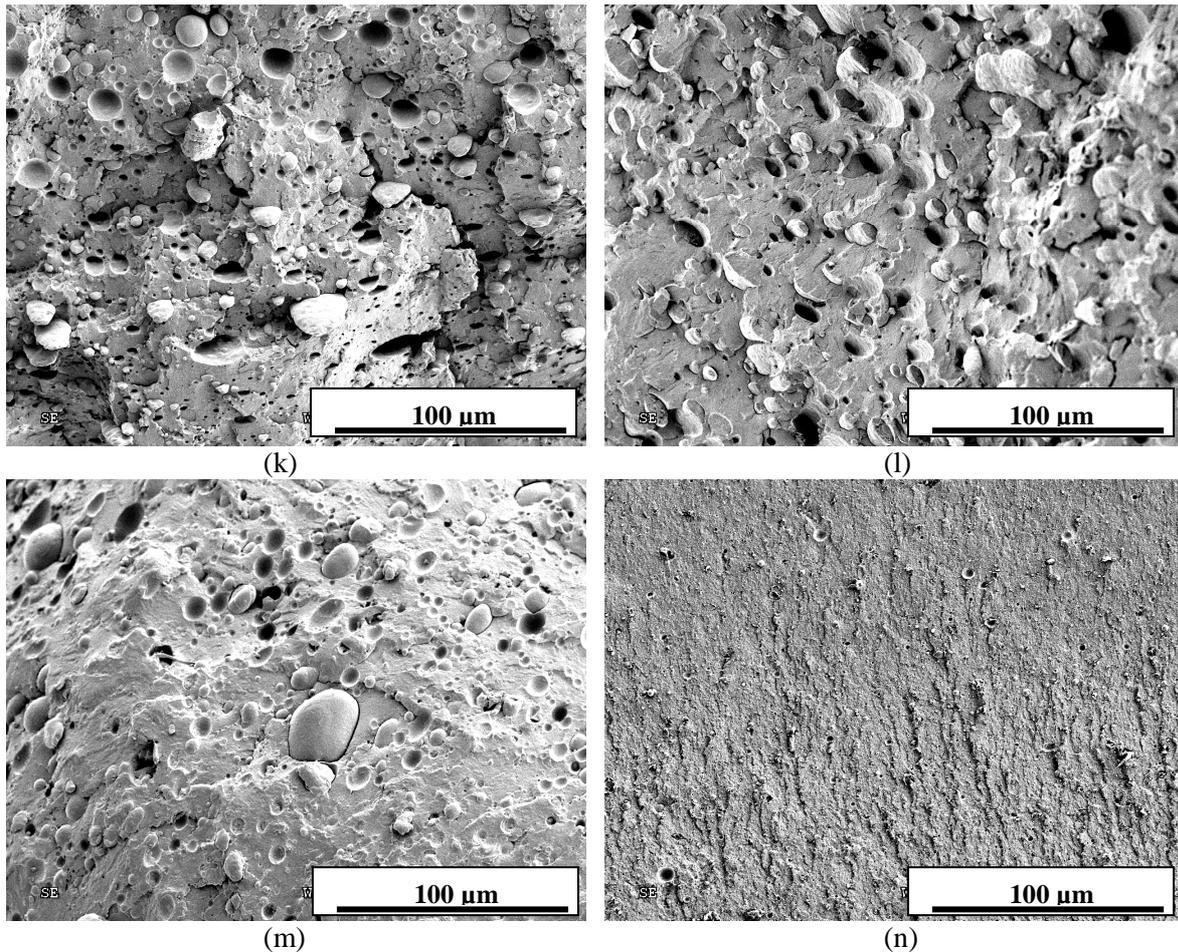


Figure III.5 – Clichés microscopiques des mélanges PET/PE/PP 90/5/5 (k), PET/PE/PP/PE_gMA 90/5/5/6,5 (l), PET/PE/PP/PE_gMA/PP_gMA 90/5/5/3,25/3,25 (m) et PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/6,5 (n)

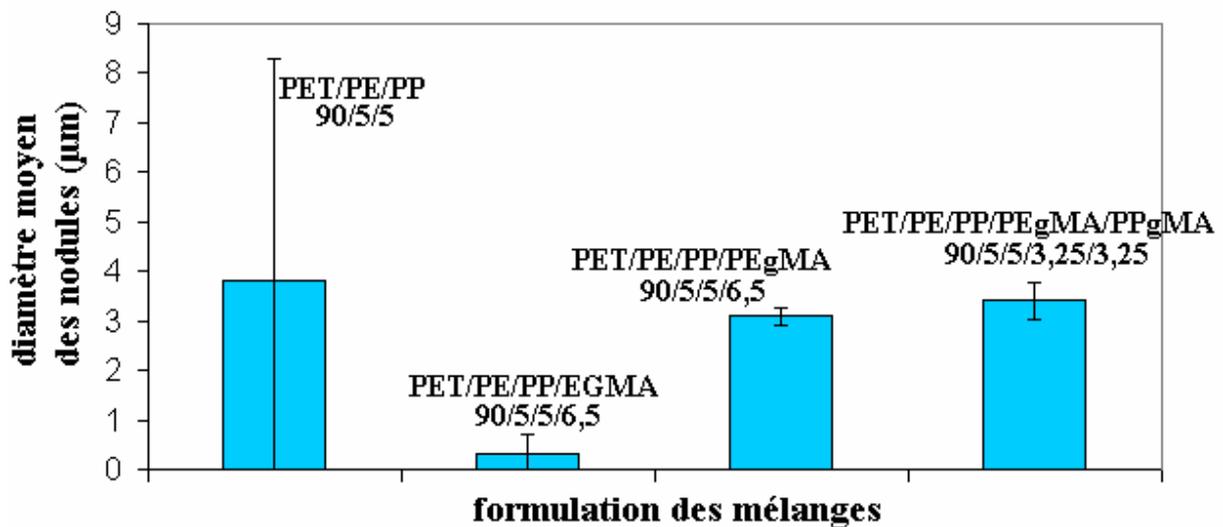


Figure III.6 – Taille des nodules de polyoléfines en fonction de la formulation du mélange PET/PE/PP 90/5/5 compatibilisé.

Bien que la diminution de la taille des nodules de la phase minoritaire soit un facteur important de l'amélioration de la morphologie, la qualité de l'interface nodule/matrice doit également être considérée.

III.2. INTERFACE PET/POLYOLEFINE DES MELANGES

L'examen de l'interface entre le PET et les polyoléfines permet d'apporter un complément d'information quant à l'effet de la compatibilisation sur les mélanges de polymères. En parallèle, l'analyse des spectres Infra Rouge des mélanges permettra de faire le lien entre interface et réaction de compatibilisation. Les réactions chimiques susceptibles de se produire ainsi que les attributions des bandes caractéristiques en infra-rouge des polymères parents, des compatibilisants et des produits de réaction sont présentées en annexe D.

III.2.1. Mélanges PET/PE 80/20 compatibilisés par le PEgMA et l'EGMA

Dans le cas des mélanges PET/PE compatibilisés, on se limitera à l'analyse des interfaces du mélange non compatibilisé, et des mélanges compatibilisés avec 7% en poids de PEgMA ou de EGMA. Les situations intermédiaires (à 3% en poids de compatibilisant) ne seront pas présentées ici puisque dans les deux cas l'ajout de compatibilisant conduit à une morphologie plus fine.

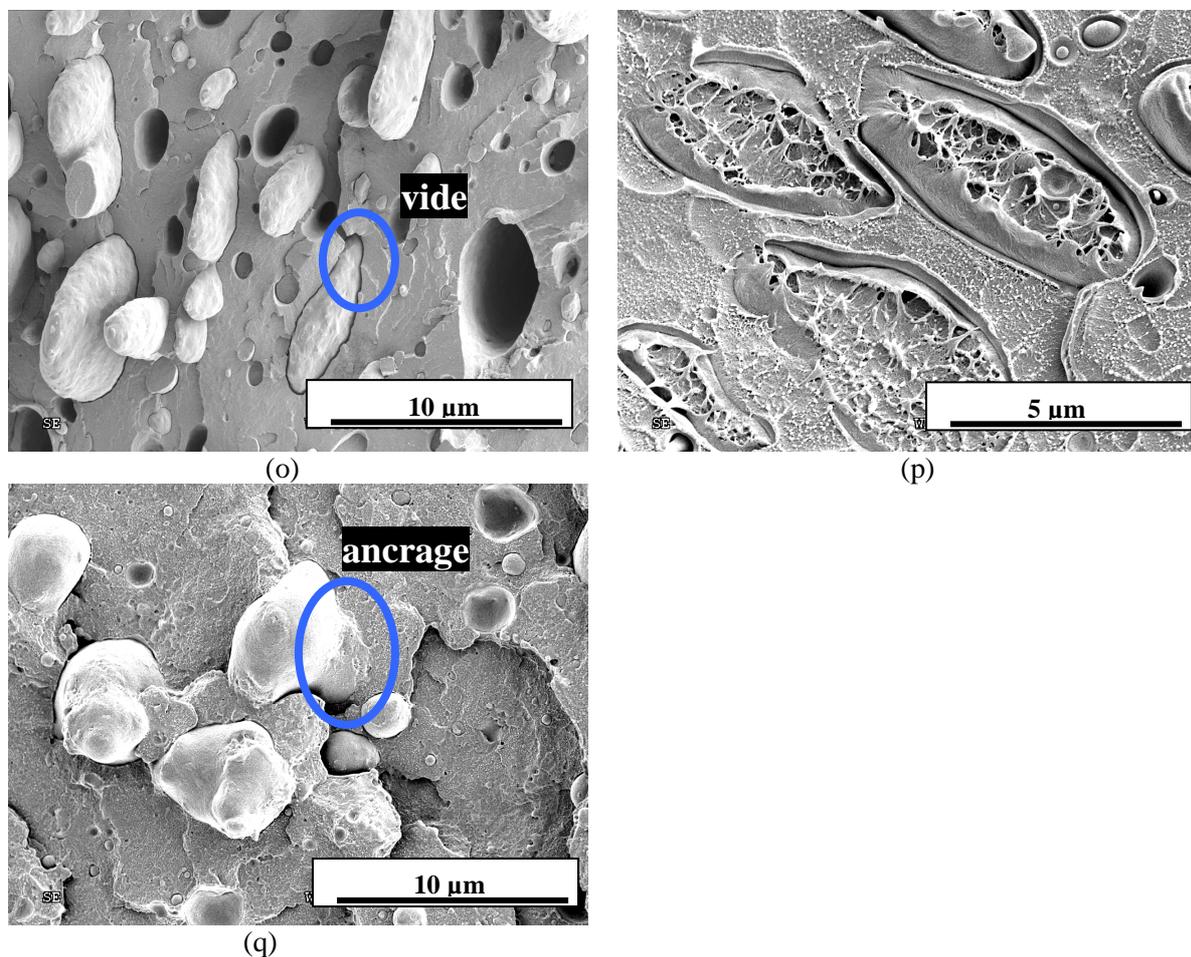


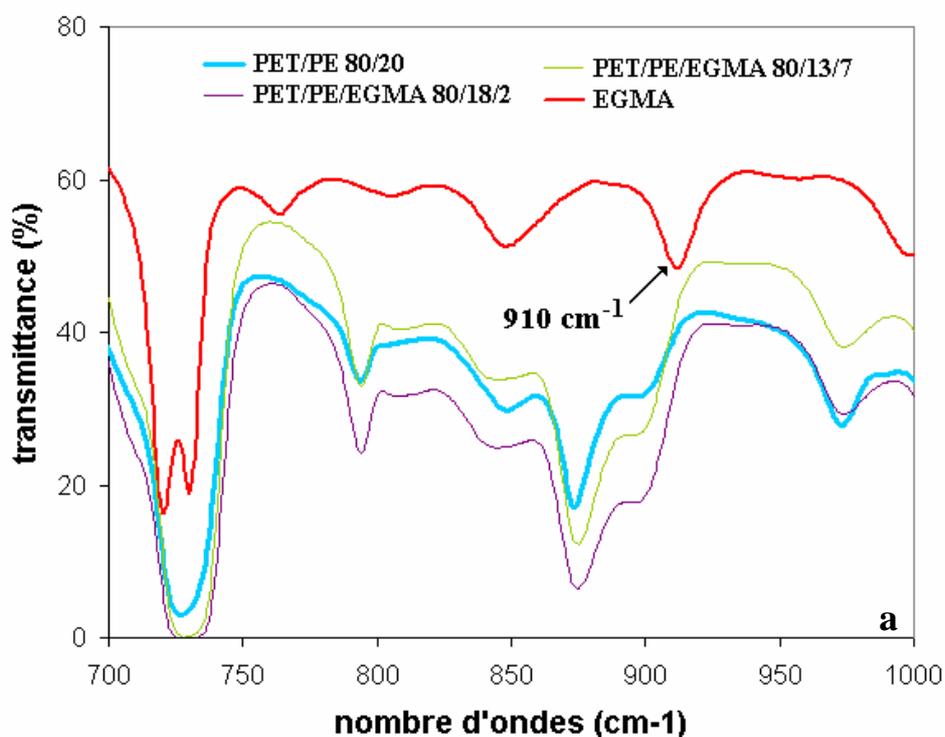
Figure III.7 - Clichés microscopiques des mélanges PET/PE 80/20 (o), PET/PE/PEgMA 80/13/7 (p) et PET/PE/EGMA 80/13/7 (q).

Pour le mélange non compatibilisé (figure III.7.o), les phénomènes de décohésion déjà observés à plus faible grossissement, sont confirmés avec une séparation nette (vide) entre la matrice et les nodules.

L'aspect de surface des nodules de PE du mélange compatibilisé avec 7% en poids de copolymère greffé PEgMA (figure III.7.p) est très différent de celui du mélange non compatibilisé et du mélange

compatibilisé avec le copolymère bloc. En effet, la surface des nodules de PE, dans le cas de la compatibilisation avec le PEGMA, présente des aspérités pouvant être attribuées à la présence du compatibilisant. L'analyse des spectres infra rouge (figure III.8.b) montre l'absence de pic à 1784 cm^{-1} , caractéristique de la fonction anhydride maléique (annexe D). Ceci signifie que toutes les fonctions anhydride maléique ont certes été consommées au cours de la réaction de compatibilisation avec les groupements hydroxyles et carboxyles du PET, mais que ces fonctions n'étaient pas en quantité suffisante (de 0,06 à 0,014 % en poids dans les mélanges PET/PE/PEGMA 80/17/3 et 80/13/7, respectivement, cf. chapitre II, tableau II.7).

Par ailleurs, le mélange compatibilisé avec 7% en poids d'EGMA (figure III.7.q) ne présente pas de décohésion et les nodules de la phase dispersée apparaissent ancrés dans la matrice. Ceci peut être attribué au fait que le compatibilisant se place à l'interface nodule/matrice. Les spectres infra rouge des mélanges PET/PE compatibilisés par l'EGMA (figure III.8.a) ne présentent pas de pic à 910 cm^{-1} , caractéristique de la fonction méthacrylate de glycidyle. Cela signifie donc que toutes les fonctions GMA ont été consommées. On peut supposer que, contrairement au PEGMA, le taux de fonctions réactives présentes dans le copolymère bloc E-GMA (de 0,16 à 0,52% en poids dans les mélanges PET/PE/EGMA 80/18/2 et 80/13/7, respectivement, cf. chapitre II, tableau II.7) a été suffisant pour permettre la création de liaisons entre le PET et le PE.



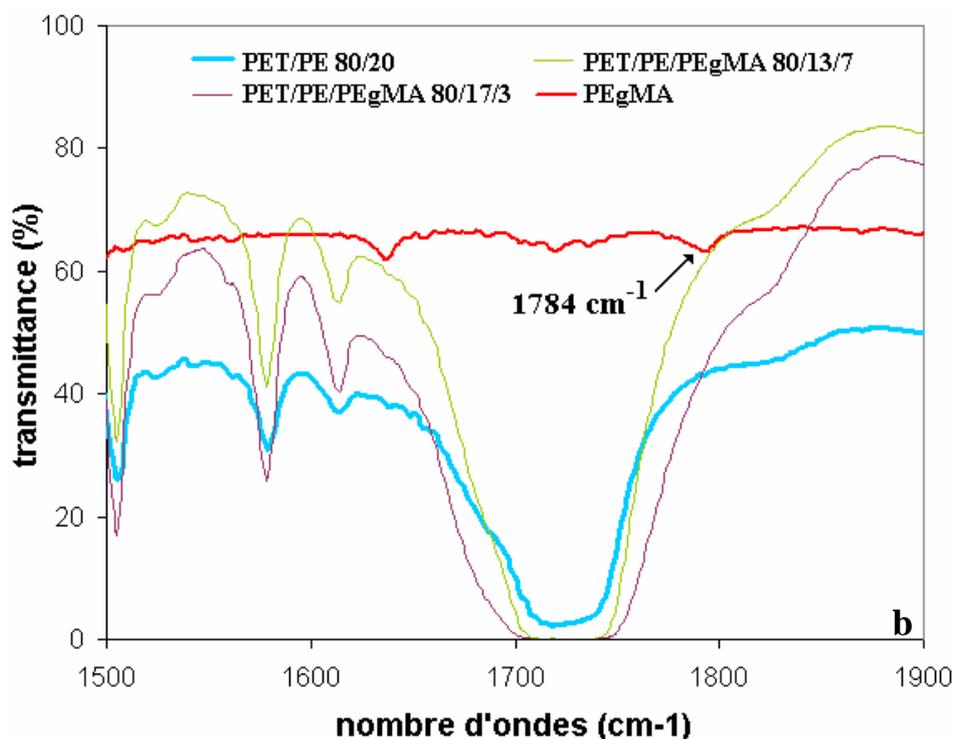


Figure III.8 – Spectre Infra-rouge des mélanges PET/PE 80/20 compatibilisés avec l'EGMA (a) ou le l'PEgMA (b).

III.2.2. Mélanges PET/PP 80/20 compatibilisés par le PPgMA et l'EGMA

La figure III.9 illustre les interfaces entre les phases PET et PP des mélanges PET/PP 80/20 non compatibilisé, PET/PP/PPgMA 80/13/7 et PET/PP/EGMA 80/18/2 et 80/13/7. D'après les clichés de la figure III.3, le PPgMA n'est pas efficace pour la compatibilisation de ce mélange. De ce fait, on s'est limité ici au mélange compatibilisé avec le taux le plus élevé de PPgMA.

Le mélange PET/PP 80/20 non compatibilisé présente, comme le mélange PET/PE 80/20, des vides entre la matrice PET et les nodules de PP, témoignant de la faible cohésion entre les phases.

L'interface entre les nodules de PP et la matrice PET pour le mélange compatibilisé par le PPgMA est assez similaire à celle du mélange non compatibilisé, avec la présence de vide à l'interface. Ceci suggère que le compatibilisant n'a pas réagi avec la fonction alcool du PET. On rappellera que le PPgMA est le copolymère qui possède le moins de fonctions réactives (0,15% en poids, cf. paragraphe II.1) des trois copolymères utilisés dans l'étude. Le taux de greffage est tellement faible que le pic à 1864 cm^{-1} , caractéristique de la fonction anhydride maléique, n'est pas visible sur le spectre infra rouge du PPgMA. De ce fait, il n'est pas surprenant de constater, sur les spectres des mélanges compatibilisés (figure III.10.d), l'absence de pic à 1864 cm^{-1} . Le taux de fonctions réactives de ce compatibilisant n'est donc pas suffisamment élevé pour satisfaire la compatibilisation du mélange PET/PP.

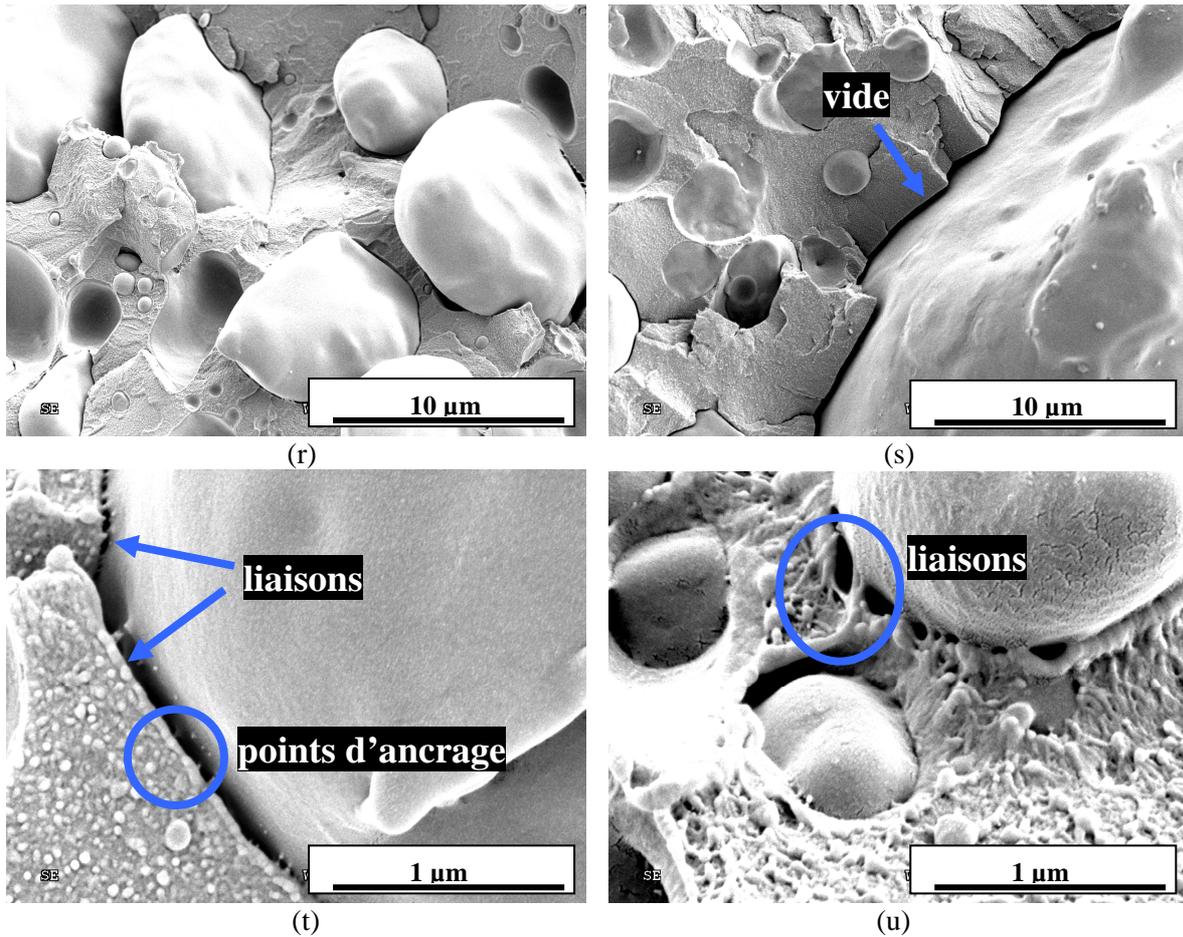
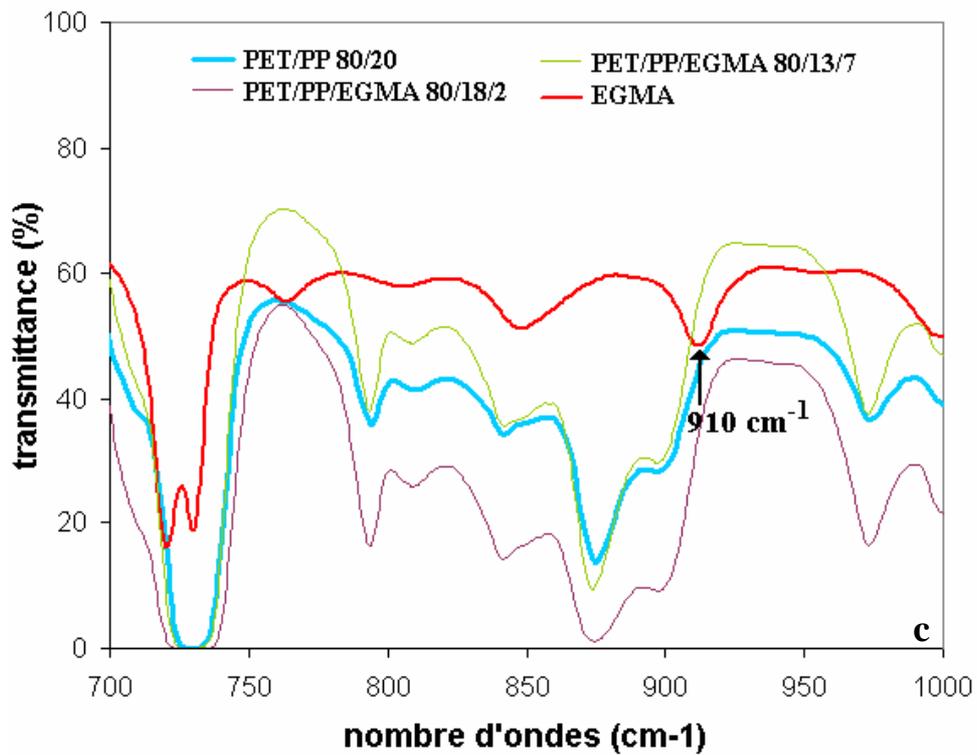


Figure III.9– Clichés microscopiques des mélanges PET/PP 80/20 (r), PET/PP/PPgMA 80/13/7 (s), PET/PP/EGMA 80/18/2 (t) et 80/13/7 (u).



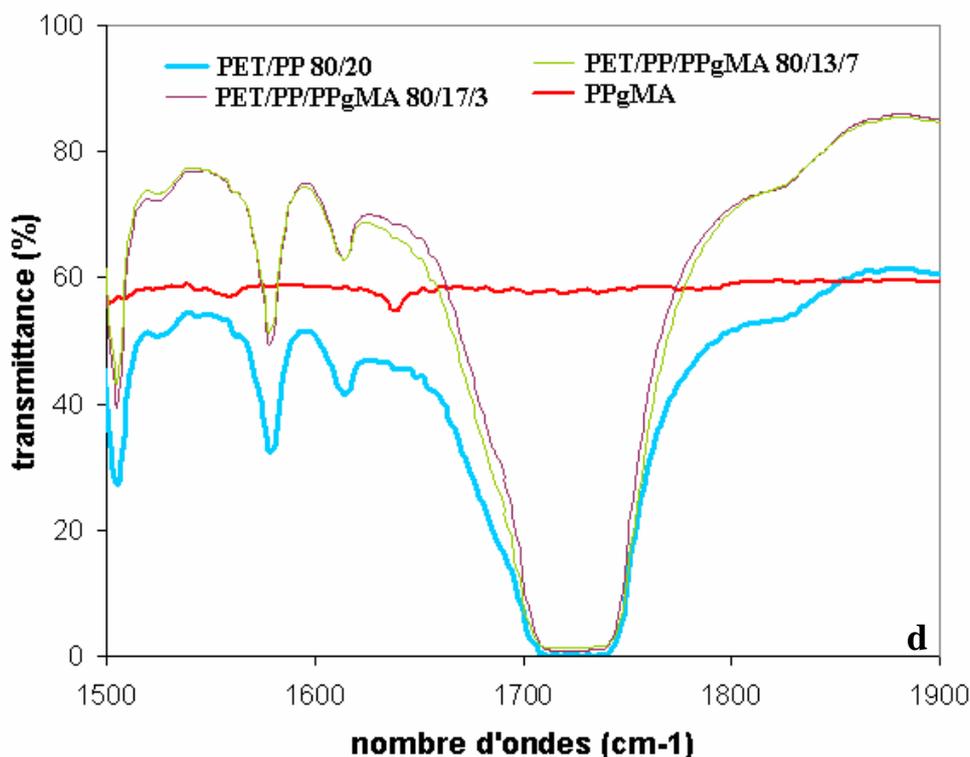


Figure III.10 – Spectres infra rouge des mélanges PET/PP 80/20 compatibilisés avec l’EGMA (c) ou le PPgMA (d).

En revanche, pour le mélange compatibilisé avec 2 % en poids d’EGMA, on constate la présence de quelques « liaisons » et de « points d’ancrage » entre la matrice et les nodules est notable. Le compatibilisant a réagi avec les fonctions terminales du PET, mais comme la teneur en EGMA étant faible, les liaisons créées sont peu nombreuses et leur résistance globale est faible. Le mélange compatibilisé avec 7% en poids d’EGMA met quant à lui en évidence la présence de nombreuses liaisons entre les nodules et la matrice qui semblent en outre beaucoup plus épaisses. L’analyse des spectres infra rouge (figure III.10.c) montre, comme avec le mélange PET/PE/EGMA, la disparition du pic à 910 cm^{-1} . Ceci signifie donc que l’EGMA a totalement réagi avec le PET et que des liaisons entre le PET et le PP, via l’EGMA, se sont formées.

Une fois encore, et pour les mêmes raisons que celles évoquées pour le mélange PET recyclé/PE 80/20, l’EGMA semble être le meilleur compatibilisant pour le mélange PET recyclé/PP 80/20.

III.2.3. Mélanges PET/PE/PP 90/5/5 compatibilisés par l’EGMA, le PEGMA et le PPgMA

La figure III.11 illustre les interfaces entre les phases PET, PE, PP et éventuellement compatibilisant des mélanges PET/PE/PP 90/5/5 compatibilisés ou non par le PEGMA, le PPgMA ou l’EGMA.

L’interface nodule/matrice du mélange non compatibilisé est assez proche de celle des mélanges binaires PET/PE et PET/PP, caractérisée par la présence de vide entre les nodules et la matrice.

Le mélange compatibilisé avec 6,5% en poids de PEGMA (figure III.11.w) présente une structure assez similaire à celle du mélange binaire PET/PE 80/20 compatibilisé avec 7% en poids du même compatibilisant. En effet, on retrouve les mêmes aspérités à la surface des nodules. En revanche, contrairement au mélange binaire, le mélange ternaire comporte des vides entre la matrice et les nodules. On peut supposer que, le PP ayant moins d’affinité avec le PEGMA que le PE, il est beaucoup plus difficile de former des liaisons entre le PP et le PET. De plus, l’étude de la compatibilisation du

mélange PET/PE (cf. paragraphe III.1.1) a révélé que le PEgMA n'était pas suffisamment efficace pour créer des liaisons entre le PET et le PE en raison du faible taux de greffage des fonctions anhydride maléique (0,2% en poids, cf. paragraphe II.1). L'analyse du spectre infra rouge du mélange PET/PE/PP/PEgMA 90/5/5/6,5 montre d'ailleurs que le pic caractéristique à 1784 cm^{-1} n'est plus présent sur le spectre du mélange compatibilisé, ce qui signifie qu'il y a bien eu réaction entre le PET et le compatibilisant, mais que la compatibilisation n'a pu se faire que partiellement puisque le taux de fonctions anhydride maléique était trop faible.

Le mélange compatibilisé avec les deux copolymères greffés (figure III.11.x) montre la présence de vides à l'interface, témoignant de l'absence de « liaisons » entre le PET et les polyoléfines. Ceci peut s'expliquer par le fait que, individuellement, le PEgMA et PPgMA ne sont pas efficaces pour la compatibilisation des mélanges PET/PE et PET/PP, en raison de la faible quantité de fonctions anhydride maléique greffées. L'association des deux copolymères greffés n'a donc pas permis d'atteindre une quantité de fonction réactive suffisante.

Pour le mélange compatibilisé avec 7% en poids d'EGMA (figure III.11.y), les nodules sont ancrés dans la matrice et les « liaisons », précédemment observées dans les mélanges binaires compatibilisé avec le même compatibilisant, sont également visibles. La disparition du pic à 910 cm^{-1} permet de confirmer que la réaction entre le PET et l'EGMA s'est produite.

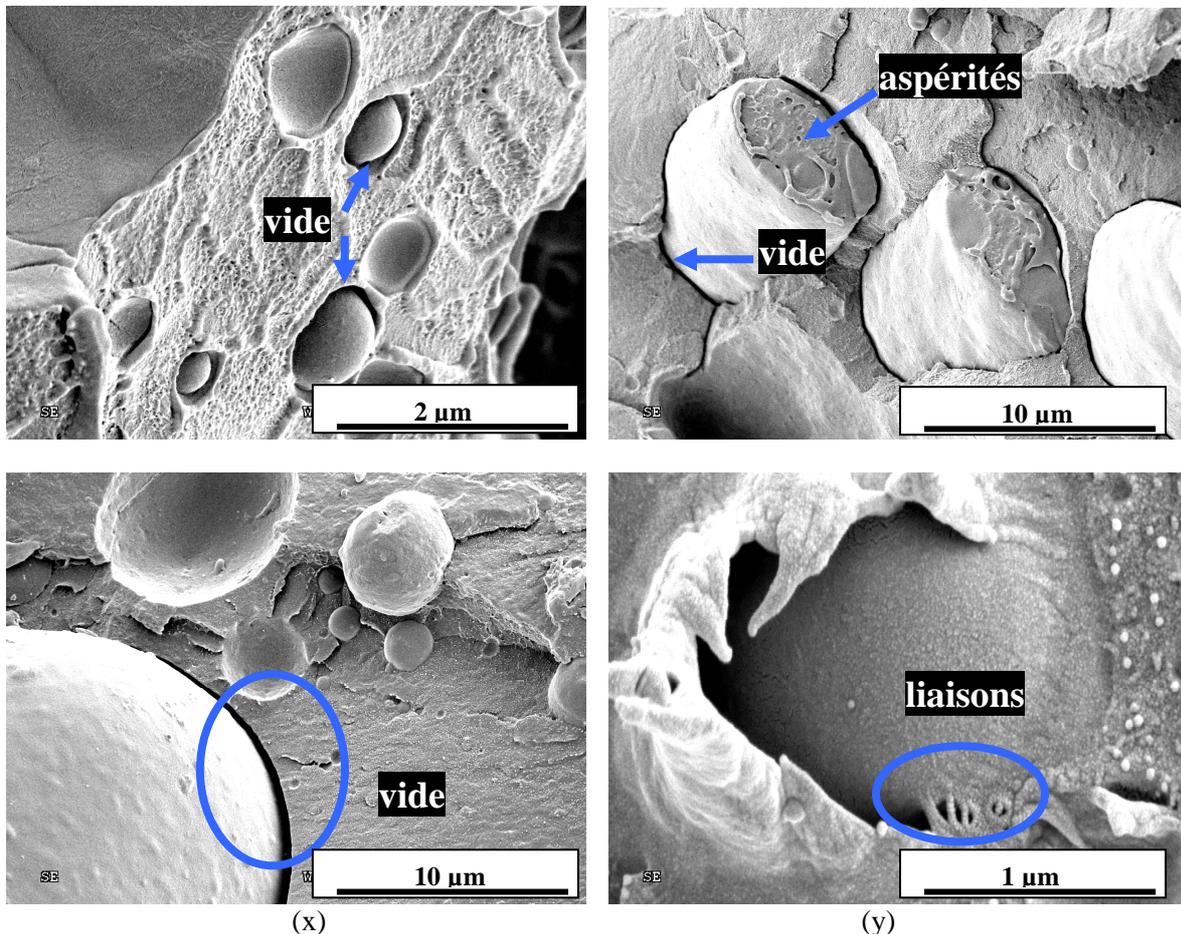
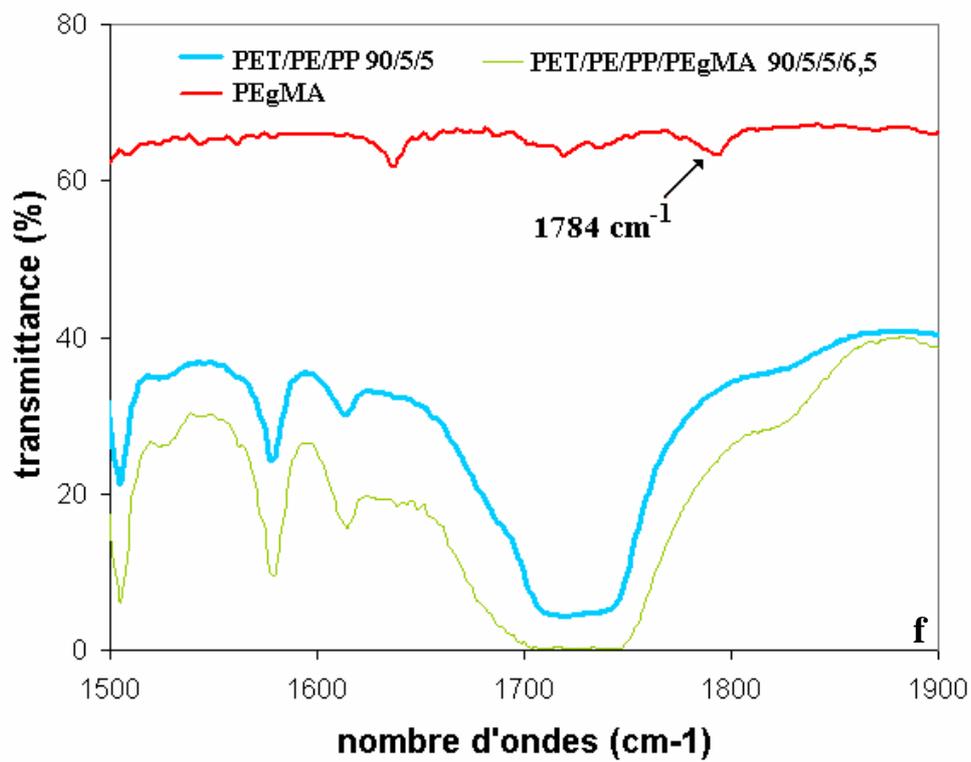
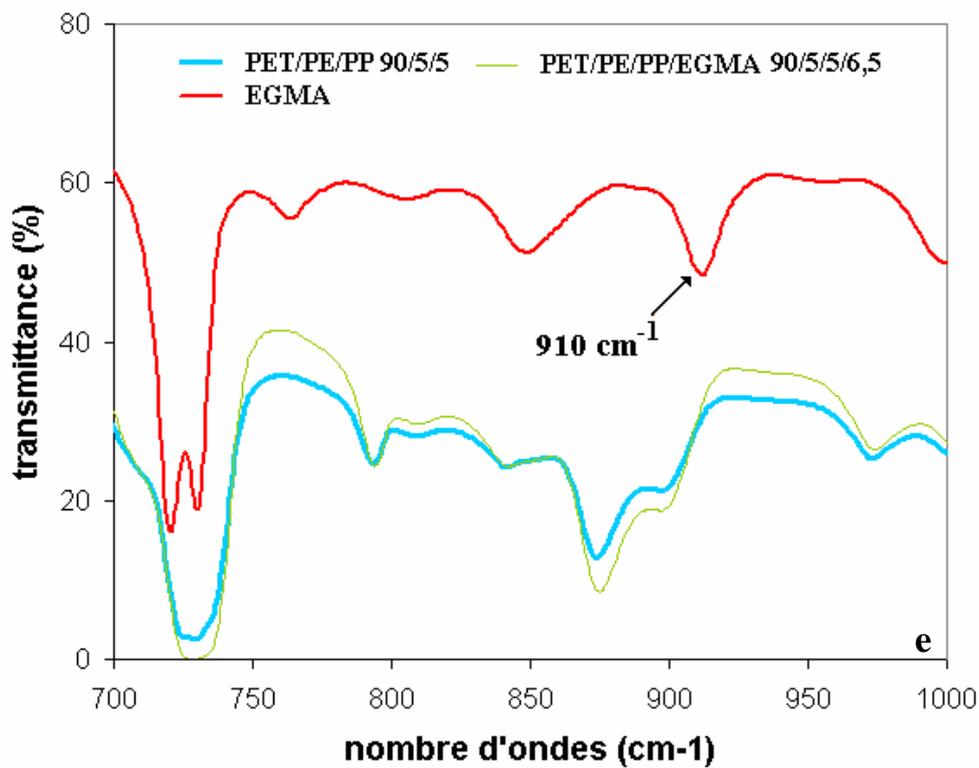


Figure III.11 – Clichés microscopiques des mélanges PET/PE/PP 90/5/5 (v), PET/PE/PP/PEgMA 90/5/5/6,5 (w), PET/PE/PP/PEgMA/PPgMA 90/5/5/3,25/3,25 (x) et PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/6,5 (y)



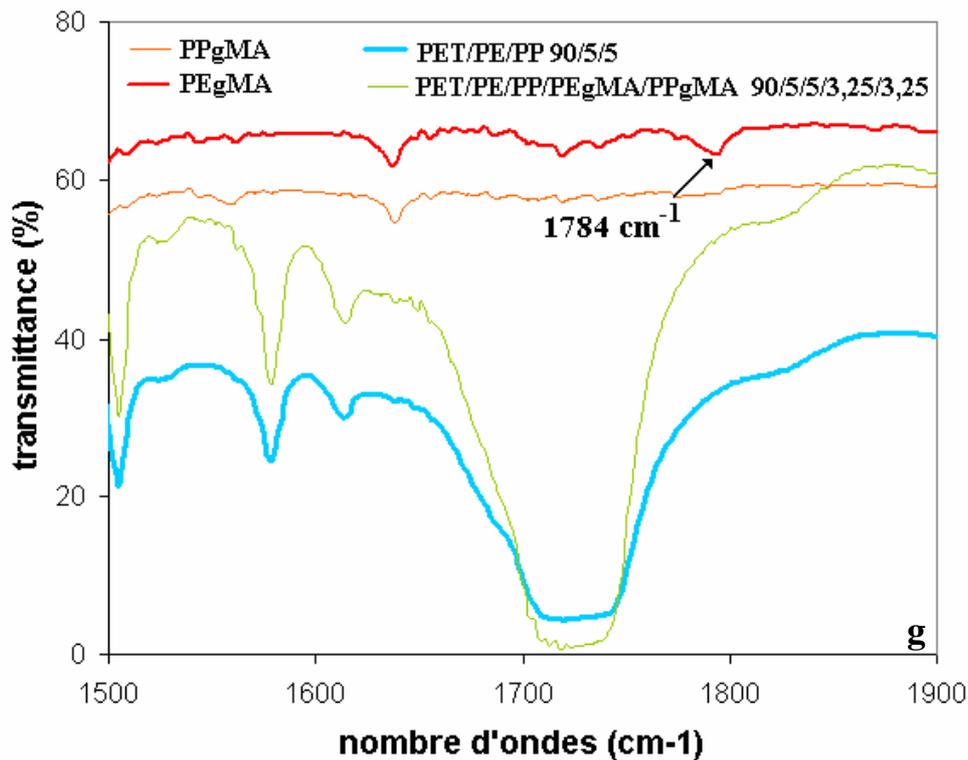


Figure III.12 – Spectres infra rouge des mélanges PET/PE/PP 90/5/5 compatibilisés avec l’EGMA (e) et/ou le PEgMA (f) et le PPgMA (g).

Pour le mélange ternaire, il semble donc que le compatibilisant le plus efficace soit, comme pour les mélanges binaires, le copolymère greffé EGMA.

III.3 CONCLUSION

En somme, cette étude microscopique a permis d’évaluer l’efficacité de trois compatibilisants (PEgMA, PPgMA et EGMA) des mélanges PET/polyoléfines en terme de diminution de la taille des phases dispersées et d’amélioration des conditions interfaciales.

Les copolymères greffés PEgMA et PPgMA ne sont pas efficaces pour compatibiliser les mélanges PET/polyoléfines en raison de la trop faible teneur en fonctions réactives. La diminution de la taille des phases dispersées n’est pas significative (tableau III.1) et l’adhésion interfaciale n’est pas améliorée. Les spectres infra rouge permettent néanmoins de confirmer que la réaction entre les groupements hydroxyles du PET et les fonctions anhydride maléique des copolymères greffés s’est produite, mais la trop faible teneur en fonctions réactives de ces derniers (0,2% en poids et 0,15% en poids pour le PEgMA et le PPgMA, respectivement) n’a pas suffi à compatibiliser totalement les mélanges.

En revanche, l’EGMA, plus riche en fonctions réactives, s’est avéré très efficace. Non seulement l’ajout de ce copolymère bloc a permis de diminuer considérablement la taille des phases dispersées de polyoléfines (tableau III.1), mais il a également amélioré l’adhésion interfaciale, par création de « pontages » entre les nodules et la matrice. La teneur en fonctions méthacrylate de glycidyle (8% en poids) était donc suffisamment élevée pour que la réaction de compatibilisation entre le PET et les polyoléfines se produise avec succès.

Le copolymère bloc EGMA sera, par conséquent, retenu pour compatibiliser les mélanges PET recyclé/polyoléfine dans la suite de l’étude.

Tableau III.1 – Tableau récapitulatif de la taille moyenne des nodules de la phase dispersée en fonction de la composition des mélanges PET/polyoléfine

mélange (% en poids)	diamètre moyen (µm)
PET/PE 80/20	8,4
PET/PE/EGMA 80/18/2	3
PET/PE/EGMA 80/13/7	1,9
PET/PE/PEgMA 80/17/3	7,9
PET/PE/PEgMA 80/13/7	2,5
PET/PP 80/20	4,3
PET/PP/EGMA 80/18/2	2,5
PET/PP/EGMA 80/13/7	1
PET/PP/PPgMA 80/17/3	4,3
PET/PP/PPgMA 80/13/7	4,2
PET/PE/PP 90/5/5	3,8
PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/6,5	0,3
PET/PE/PP/PEgMA 90/5/5/6,5	3,1
PET/PE/PP/PEgMA/PPgMA 90/5/5/3,25/3,25	3,4

CHAPITRE IV
COMPORTEMENT MECANIQUE DES
MELANGES PET/POLYOLEFINES



CHAPITRE IV – COMPORTEMENT MECANIQUE DES MELANGES PET/POLYOLEFINES

Dans le chapitre III, l'analyse des caractéristiques morphologiques (forme, taille et dispersion des phases dispersées) des mélanges PET/polyoléfine ont conduit à choisir le copolymère bloc éthylène-méthacrylate de glycidyle comme compatibilisant de ces mélanges. C'est pourquoi les chapitres suivants (IV et V) porteront uniquement sur l'étude des mélanges PET/polyoléfine compatibilisés par l'EGMA.

L'amélioration de la morphologie des mélanges grâce à l'ajout du compatibilisant EGMA a été clairement mise en évidence. Or, la morphologie des mélanges de polymères a une influence directe sur les performances mécaniques, notamment à la rupture et au choc (par exemple, existence d'une relation entre distance interparticulaire, définie comme étant la distance entre les surfaces de deux nodules voisins de la phase dispersée, et résistance au choc, cf. chapitre I).

Dans ce chapitre, on étudiera par conséquent les lois de comportement en traction, les propriétés au choc ainsi que l'amorçage et la propagation de fissure (ténacité) des mélanges compatibilisés avec l'EGMA. Les résultats obtenus seront discutés à partir des caractéristiques morphologiques, en cherchant à évaluer l'influence de la taille des phases dispersées et des conditions interfaciales sur l'amélioration des propriétés mécaniques.

IV.1. CARACTERISTIQUES MECANQUES DES MELANGES PET/POLYOLEFINES COMPATIBILISES PAR L'EGMA

IV.1.1. Caractéristiques en traction

Dans un premier temps, les caractéristiques mécaniques des mélanges non compatibilisés seront déterminées afin de constituer la référence. Dans un deuxième temps, l'étude de l'effet de la compatibilisation sur les propriétés mécaniques des mélanges PET/polyoléfines compatibilisés sera détaillée.

IV.1.1.1. Mélanges PET/polyoléfines non compatibilisés

Les propriétés mécaniques des mélanges PET/polyoléfines non compatibilisés sont récapitulées dans le tableau IV.1 et les lois de comportement en traction correspondantes sont présentées en figure IV.1. Les colonnes « contrainte max » et « allongement à la contrainte max » correspondent aux valeurs de contraintes maximales et d'allongements à la contrainte maximale des mélanges. Ces valeurs sont attribuées aux contrainte et allongement au seuil d'écoulement dans le cas des mélanges ductiles et aux contrainte et allongement à la rupture dans le cas des mélanges fragiles.

Tableau IV.1 – Propriétés mécaniques en traction des mélanges PET/polyoléfines non compatibilisés (les cellules grisées signifient qu'il n'existe pas de seuil d'écoulement pour ces matériaux)

Polymère parent ou mélange (% en poids)	Module d'Young (MPa)	Contrainte seuil (MPa)	Elongation au seuil (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Elongation à rupture (%)	Contrainte max (MPa)	Allongement à contrainte max (%)
PET	2726±162	66,8±1,6	6,3±0,4	31,4±0,8	48,7±0,6	66,8	6,3
PE	105±23			12,9±0,5	90,6±0,9	12,9	90,6
PP	1287±105	30,8±0,7	15,1±0,5	19,7±0,6	330,2±0,7	30,8	15,1
PET/PE 80/20	1802±127			27,0±1,3	2,1±0,2	27,0	2,1
PET/PP 80/20	2104±111			23,7±1,1	2,1±0,1	23,7	2,1
PET/PE/PP 90/5/5	2215±118	43,3±3,4	3,9±0,7	42,9±2,3	4,9±0,7	43,3	3,9

Comme l'on pouvait s'y attendre, le module d'Young des mélanges est intermédiaire à celui des polymères parents et on constate logiquement que sa valeur est à chaque fois plus proche de celle du PET, composé majoritaire, que de celle des polyoléfines. Cette tendance est d'autant plus marquée que le taux de PET dans le mélange est élevé.

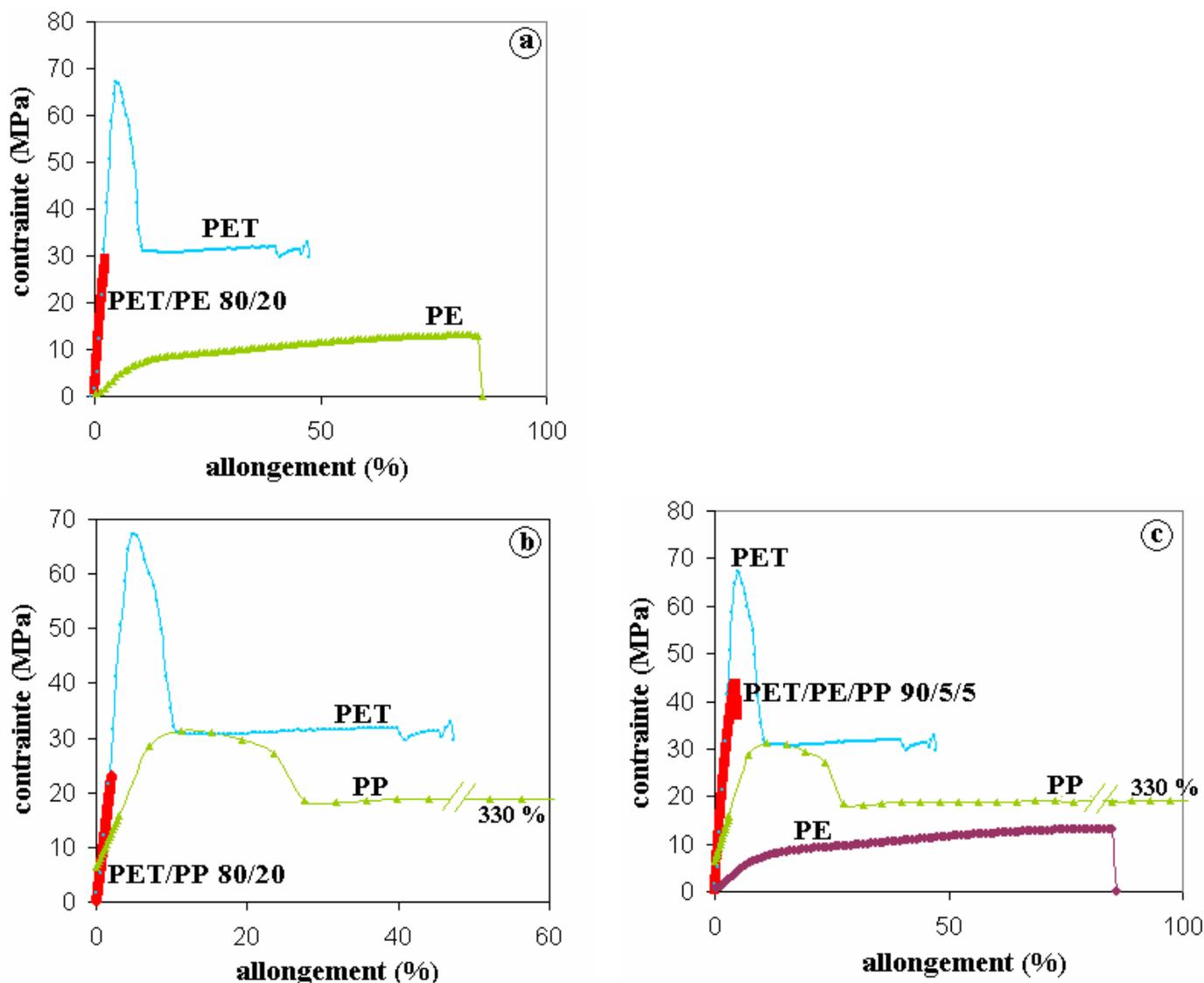


Figure IV.1 – Lois de comportement en traction des polymères initiaux et des mélanges PET/polyoléfine (a, PET/PE ; b, PET/PP ; c, PET/PE/PP) non compatibilisés.

Les **mélanges binaires non compatibilisés (PET/PE et PET/PP)** ont un comportement fragile avec une contrainte maximale intermédiaire à celle des polymères parents mais avec un allongement maximal nettement inférieur à celui de ces derniers. Ceci peut s'expliquer par l'incompatibilité des polymères engendrant une mauvaise adhésion entre les phases et donc une fragilité du matériau.

Le **mélange ternaire non compatibilisé** présente quant à lui un comportement ductile avec seuil d'écoulement. Ceci est dû, d'une part, à la plus grande teneur en PET (90% en poids contre 80% en poids pour les mélanges binaires) qui fait tendre le mélange vers une loi de comportement similaire à celle du PET. D'autre part, la plus faible proportion en polyoléfines dans ce mélange conduit à une taille de nodules de polyoléfines plus faible (3,8 μm , cf chapitre III, tableau III.1), ce qui limite la fragilité du matériau.

IV.1.1.2. Mélanges PET/polyoléfines compatibilisés par l'EGMA

La figure IV.2 présente les lois de comportement en traction des mélanges PET/polyoléfine non compatibilisés et compatibilisés et les propriétés mécaniques de ces mélanges sont données par le tableau IV.2.

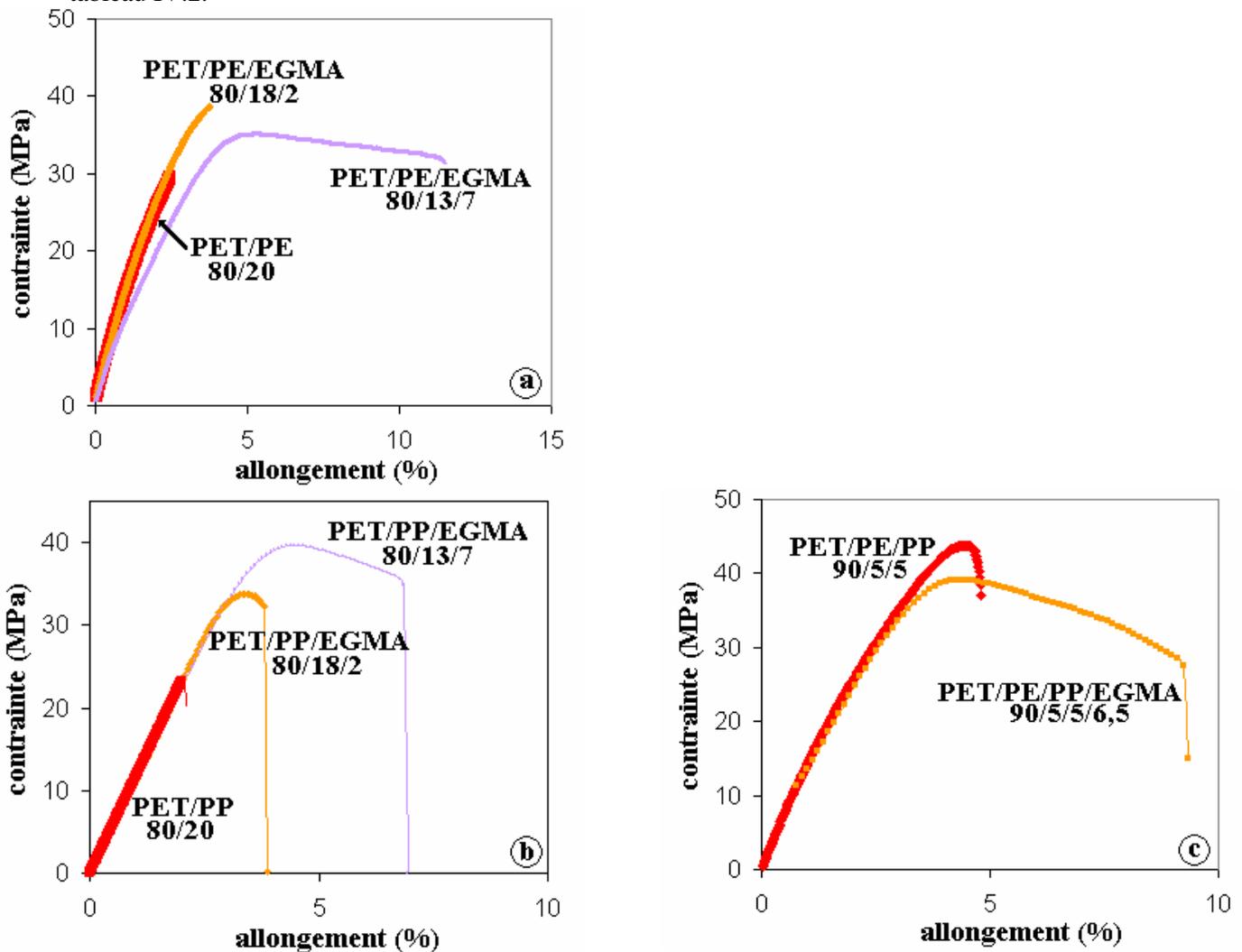


Figure IV.2 - Courbes de traction des mélanges PET/polyoléfine (a, PET/PE ; b, PET/PP ; c, PET/PE/PP) non compatibilisés et compatibilisés.

Tableau IV.2 – Propriétés mécaniques des mélanges PET/polyoléfines compatibilisés par l'EGMA
 (les cellules grisées signifient qu'il n'existe pas de seuil d'écoulement pour ces matériaux)

Polymère parent ou mélange (% en poids)	Module d'Young (Mpa)	Contrainte seuil (Mpa)	Elongation au seuil (%)	Contrainte à rupture (Mpa)	Elongation à rupture (%)	Contrainte max (MPa)	Allongement à contrainte max (%)
PET	2726±162	66,8±1,6	6,3±0,4	31,4±0,8	48,7±0,6	66,8	6,3
PE	105±23			12,9±0,5	86,0±0,9	12,9	90,6
PP	1287±105	30,8±0,7	15,1±0,5	19,7±0,6	330,2±0,7	30,8	15,1
PET/PE 80/20	1802±127			27,0±1,3	2,1±0,2	27,0	2,1
PET/PE/EGMA 80/18/2	1830±135			38,8±1,6	3,8±0,3	38,8	3,8
PET/PE/EGMA 80/13/7	1518±136	35,0±1,1	5,1±0,6	31,4±1,5	10,4±0,6	35,0	5,1
PET/PP 80/20	2104±111			23,7±1,1	2,1±0,1	23,7	2,1
PET/PP/EGMA 80/18/2	2057±134	33,2±0,8	3,4±0,4	31,8±1,4	3,9±0,2	33,2	3,4
PET/PP/EGMA 80/13/7	1908±139	38,9±2,3	4,5±0,7	34,3±1,9	7,0±0,5	38,9	4,5
PET/PE/PP 90/5/5	2215±118	43,3±3,4	3,9±0,7	42,9±2,3	4,9±0,7	43,3	3,9
PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/6,5	1694±104	38,3±3,6	4,3±0,3	26,9±1,2	9,5±0,4	38,3	4,3

L'ajout de 2% en poids d'EGMA dans le **mélange PET/PE** non compatibilisé ne modifie pas les mécanismes de rupture puisque le comportement du mélange reste fragile, avec néanmoins une contrainte et un allongement maximaux améliorés par rapport au mélange non compatibilisé. Le mélange PET/PE compatibilisé avec 7% en poids d'EGMA a, quant à lui, un comportement ductile, avec la présence d'une contrainte au seuil d'écoulement. L'allongement maximal de ce dernier est du même ordre de grandeur que celui du mélange compatibilisé avec 2% en poids d'EGMA. Cela signifie que la compatibilisation avec 2% en poids d'EGMA a permis de diminuer la taille des nodules et d'améliorer la qualité de l'interface PET/PE, mais pas suffisamment pour atteindre le mécanisme de striction. En revanche, la diminution de taille des nodules de PE ainsi que l'amélioration de l'interface par création de « pontages » (cf. paragraphe III.2) obtenues par l'ajout de 7% en poids d'EGMA dans le mélange PET/PE a conduit à une résistance interfaciale supérieure à la résistance au seuil du mélange. Cela se traduit par une nette augmentation de l'allongement à la rupture de ce mélange.

L'ajout de 2% en poids d'EGMA dans le **mélange PET/PP** conduit à un comportement ductile du mélange avec la présence d'un seuil d'écoulement. Le mélange PET/PP compatibilisé avec 7% en poids d'EGMA est également ductile avec une amélioration des contrainte et allongement maximaux par rapport au mélange compatibilisé avec 2% en poids d'EGMA. Le module d'Young de ces trois mélanges est du même ordre de grandeur pour les trois mélanges (environ 2000 MPa), ce qui signifie que l'on se trouve sur la même loi de comportement dans les trois cas. Le mélange non compatibilisé est fragile, puisque la mauvaise interface entre le PET et le PP conduit à la rupture prématurée du matériau avant que celui-ci puisse atteindre le seuil d'écoulement. L'ajout de 2% en poids d'EGMA diminue la taille des nodules de PP et améliore la qualité de l'interface PET/PP, ce qui permet de tendre vers un mécanisme de striction, avec rupture juste après le seuil d'écoulement. En revanche, la compatibilisation du mélange PET/PP par ajout de 7% en poids d'EGMA diminue la taille des nodules et améliore l'interface suffisamment, de manière à augmenter les propriétés au seuil et à la rupture du mélange. Dans le cas du mélange PET/PP/EGMA 80/13/7, on tend vers un comportement mécanique proche de celui du PET, bien que les propriétés au seuil et à la rupture soient inférieures à ce dernier en raison de la présence des inclusions dans la matrice PET.

L'ajout de 6,5% en poids d'EGMA conduit à un comportement ductile du **mélange PET/PE/PP** avec, certes, une contrainte maximale du même ordre de grandeur que celle du mélange non compatibilisé, mais un allongement à la rupture fortement amélioré. Ceci s'explique de deux manières : la part d'éthylène, plus importante dans ce mélange que dans le mélange non compatibilisé en raison de l'ajout d'EGMA, augmente la part ductile dans le mélange et facilite donc la striction ; l'ajout de 6,5% en poids d'EGMA dans le mélange ternaire a diminué fortement la taille des nodules de polyoléfine et a augmenté la résistance de l'interface, ce qui a permis de passer le seuil d'écoulement et d'augmenter

l'allongement à la rupture. Il faut également noter que le PE et l'EGMA ont des modules d'Young très proche (105 et 104 MPa pour le PE et l'EGMA, respectivement). Ainsi, la forte proportion de ces deux matériaux dans le mélange ternaire compatibilisé justifie l'importante diminution du module d'Young (passage de 2215 à 1694 MPa).

La figure IV.3 permet de comparer les courbes de traction des mélanges compatibilisés avec celles des polymères parents. Elle montre que les contraintes maximales des mélanges compatibilisés sont intermédiaires à celles des polymères initiaux. Le cas des mélanges binaires et ternaire compatibilisés avec 7 et 6,5% en poids d'EGMA respectivement est particulièrement intéressant. En effet, les lois de comportement de ces mélanges se rapprochent de celle du PET avec des propriétés au seuil et à la rupture moindres, certes, mais cela n'est pas aberrant puisque tout matériau multiphasé se trouve fragilisé par la présence d'inclusions. L'ajout d'un taux important d'EGMA permet donc d'atteindre le seuil d'écoulement, et d'obtenir une rupture du matériau suffisamment loin de la zone de dimensionnement de la pièce.

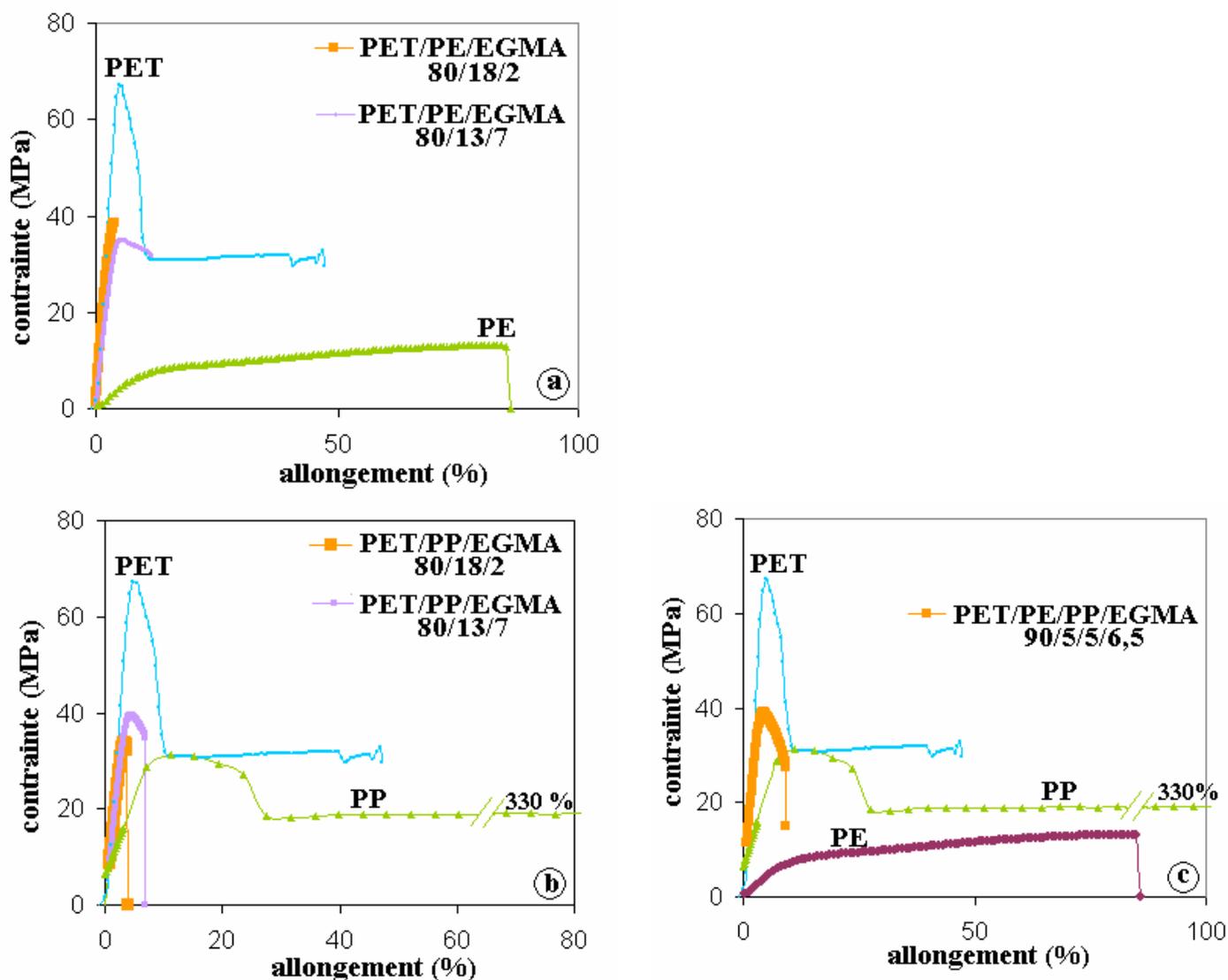


Figure IV.3 - Courbes de traction des mélanges PET/polyoléfine (a, PET/PE ; b, PET/PP ; c, PET/PE/PP) compatibilisés et des polymères initiaux.

L'étude du comportement mécanique en traction des mélanges PET/polyoléfine compatibilisés par l'EGMA a montré que l'ajout de compatibilisant permet de modifier le comportement mécanique des mélanges initiaux, particulièrement à taux élevé d'EGMA (7% en poids). En effet, on passe d'un

comportement fragile à un comportement ductile. Ceci est dû à l'amélioration des propriétés interfaciale et aussi à la diminution de la taille de la phase dispersée. Le tableau IV.3 met en relation le diamètre des nodules de polyoléfines et les propriétés au seuil d'écoulement et à la rupture des mélanges binaires et ternaires. Il apparaît clairement qu'il existe un diamètre de nodule critique en dessous duquel le matériau présente un comportement ductile. Pour les mélanges binaires, le diamètre critique se situe vers 3 µm. En revanche, le mélange ternaire non compatibilisé a un comportement ductile alors que la taille des nodules est de 3,8 µm. Or, le caractère ductile de ce mélange peut également provenir du taux un peu plus élevé de PET, et compte-tenu de l'écart-type assez conséquent sur la valeur du diamètre, on peut retenir un diamètre critique de 3 µm pour l'ensemble des mélanges.

Tableau IV.3 – Propriétés à la rupture des mélanges PET/polyoléfines compatibilisés ou non en fonction du diamètre moyen de la phase dispersée.

mélange	diamètre moyen (µm)	contrainte seuil (MPa)	contrainte à rupture (MPa)	Elongation à rupture (%)
PET/PE 80/20	8,4		27,0	2,1
PET/PE/EGMA 80/18/2	3,0		38,8	3,8
PET/PE/EGMA 80/13/7	1,9	35,0	31,4	10,4
PET/PP 80/20	4,3		23,7	2,1
PET/PP/EGMA 80/18/2	2,5	33,2	31,8	3,9
PET/PP/EGMA 80/13/7	1,0	38,9	34,3	7,0
PET/PE/PP 90/5/5	3,8	43,3	42,9	4,9
PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/6,5	0,3	38,3	26,9	9,5

IV.1.2. Résistance au choc

La figure IV.4 présente les courbes force-déplacement obtenues en choc Charpy instrumenté. Toutes les courbes ne sont pas représentées ici par souci de clarté. Néanmoins, les courbes de tous les mélanges compatibilisés ou non ont la même allure que celles des courbes présentées en figure IV.4, caractérisant le comportement au choc entaillé et non entaillé des mélanges PET/PP. Ces courbes serviront de base pour l'explication du comportement à l'impact des mélanges de l'étude.

On notera tout d'abord que les courbes des essais de choc entaillé présentent un pic d'inertie plus important que la courbe de choc enregistrée. Ceci confirme la forte sensibilité à l'entaille des mélanges à matrice PET. En effet, le PET étant très sensible à l'entaille, tout mélange à matrice PET, quelle que soit la nature de l'inclusion et de l'interface, y sera sensible également.

Dans le cas du choc non entaillé, les courbes enregistrées sont caractéristiques d'un comportement fragile très net pour les mélanges non compatibilisés (rupture nette) et d'une transition entre comportement fragile puis ductile pour les mélanges compatibilisés (plateau avant rupture).

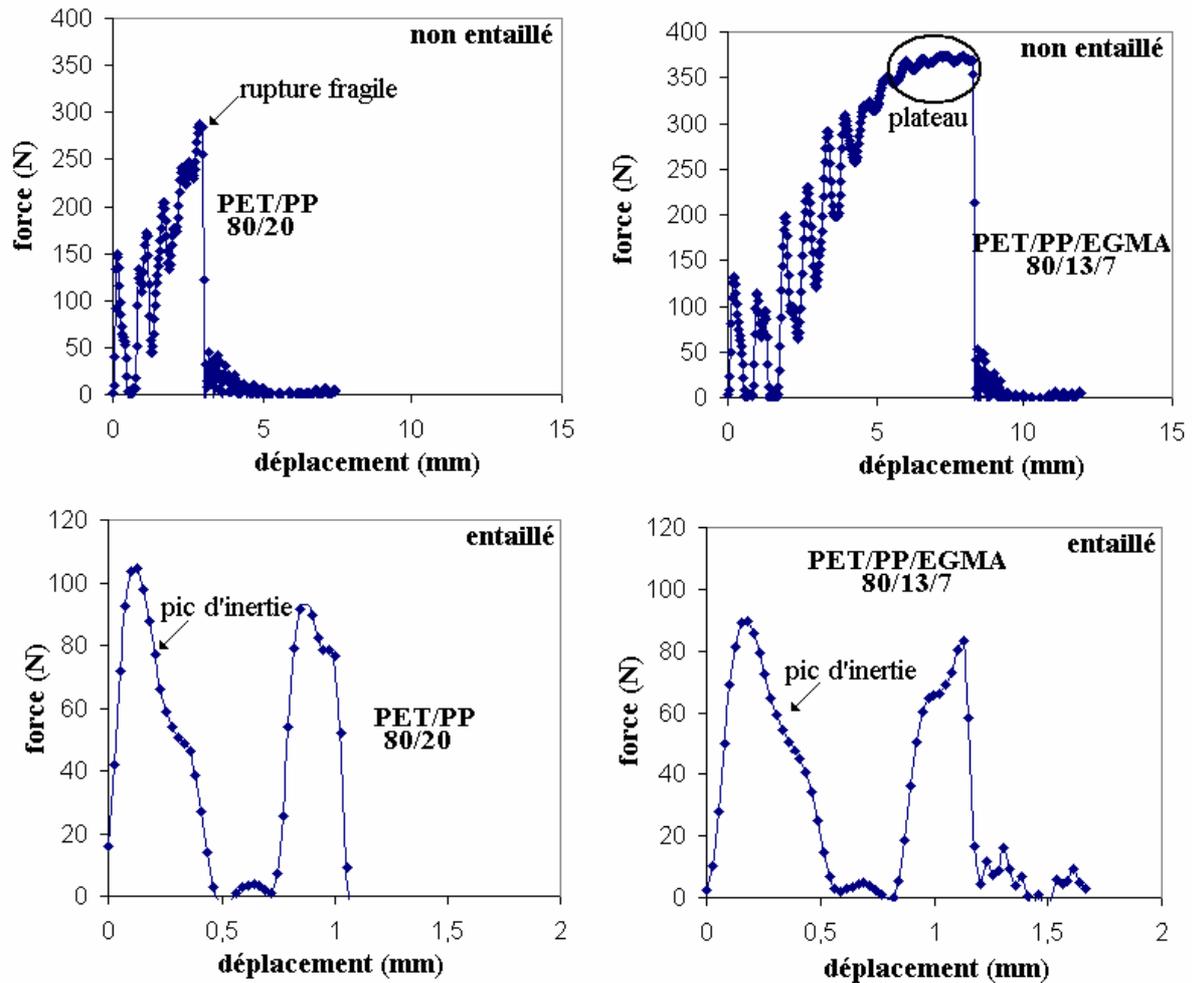


Figure IV.4 – Exemple de courbes de choc Charpy instrumenté caractéristique des mélanges non compatibles et compatibles obtenues sur des éprouvettes entaillées et non entaillées.

La résistance au choc du PET ainsi que des mélanges a été évaluée par choc Charpy, entaillé et non entaillé, à température ambiante (tableau IV.4 et figures IV.5 et IV.6).

Tableau IV.4 – Résilience du PET seul et des mélanges PET/polyoléfines compatibles ou non obtenues par choc Charpy entaillé et non entaillé à température ambiante.

Mélange (% en poids)	Résilience (kJ/m ²)	
	non entaillé	entaillé
PET	109,6	4,1
PE	ne casse pas	ne casse pas
PP	101,7	2,8
PET/PE 80/20	8,5	1,5
PET/PE/EGMA 80/18/2	14,5	2,0
PET/PE/EGMA 80/13/7	92,2	3,7
PET/PP 80/20	10,5	2,2
PET/PP/EGMA 80/18/2	15,8	3,2
PET/PP/EGMA 80/13/7	83,4	4,4
PET/PE/PP 90/5/5	49,5	4,3
PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/6,5	91,4	5,6

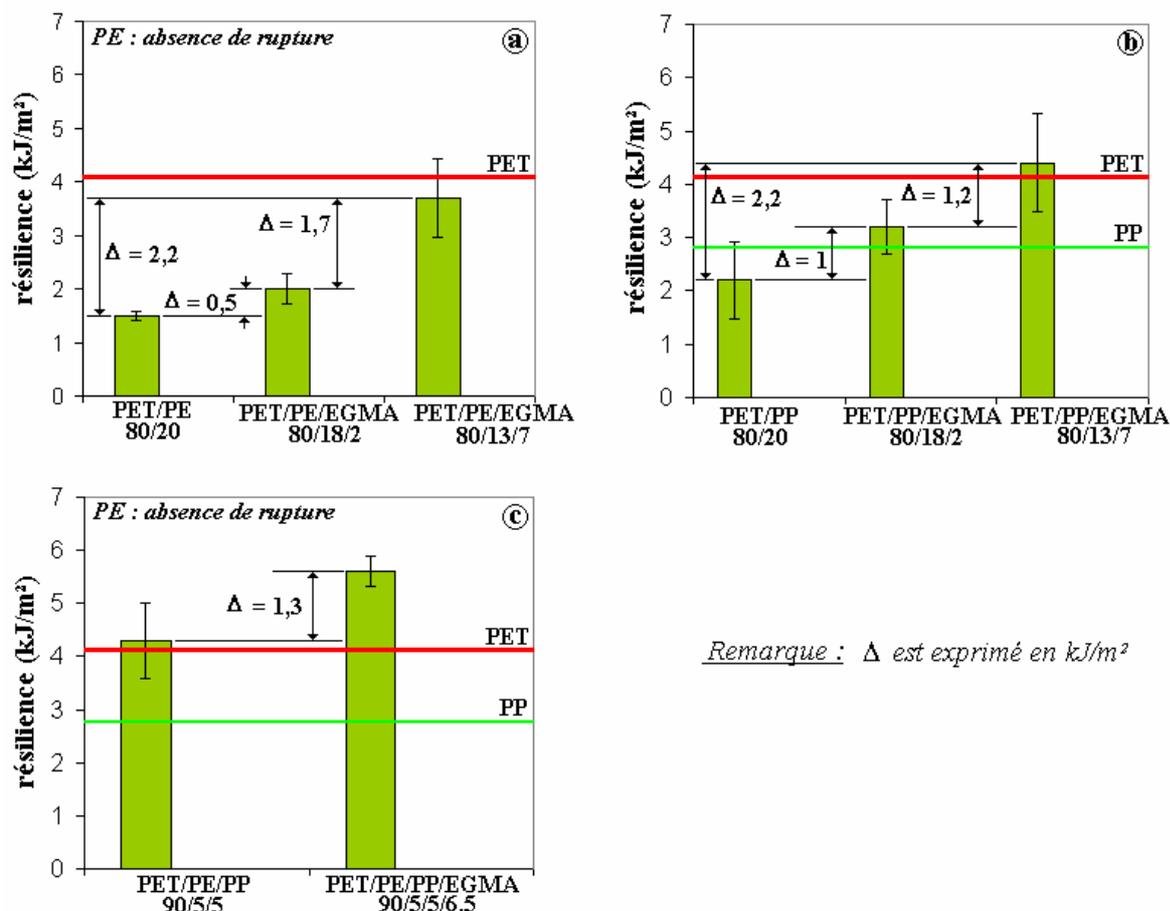


Figure IV.5 – Résilience des mélanges PET/polyoléfines (a, PET/PE ; b, PET/PP ; c, PET/PE/PP) compatibilisés ou non déterminée par choc Charpy entaillé.

Pour les **éprouvettes entaillées** (figure IV.5) des mélanges binaires non compatibilisés, la résilience est fortement diminuée par rapport à celle des polymères parents. Comme déjà vu précédemment, cela n'est pas surprenant puisque la sensibilité à l'entaille de la matrice PET combinée à la présence d'inclusions de polyoléfine ne font qu'accentuer la faible résistance au choc de ces mélanges. En revanche, l'ajout de compatibilisant EGMA, par diminution de la taille des phases dispersées, améliore les propriétés à l'impact de ces mélanges jusqu'à atteindre la valeur de résilience du PET. Les éprouvettes entaillées des mélanges ternaires présentent un comportement au choc différent. En effet, le mélange ternaire non compatibilisé possède la même résilience que le PET mais la résilience du mélange ternaire compatibilisé est supérieure de 1,5 kJ/m² à la résilience du PET. Ce mélange a un taux de PET plus élevé que les mélanges binaires et la taille des nodules de polyoléfines est fortement réduite par la compatibilisation (0,3µm). Les nodules sont donc suffisamment petits et nombreux pour bloquer la propagation des fissures dans le matériau, ce qui conduit à une meilleure résilience du mélange.

Pour les **éprouvettes non entaillées** (figure IV.6), on trouve des phénomènes similaires à ceux observés en traction. En effet, les propriétés au choc non entaillé sont certes médiocres pour les mélanges non compatibilisés, mais elles sont fortement améliorées par ajout d'EGMA, notamment à taux élevé (7% en poids) puisqu'elles se rapprochent de celles du PET. De plus, la notion de diamètre critique de 3µm se vérifie également puisqu'en dessous de 3µm, la résilience des mélanges augmente fortement (cf. tableau IV.5, passage de 14,5 à 92,2 kJ/m² entre les mélanges PET/PE/EGMA 80/18/2 et 80/13/7). Le mélange ternaire non compatibilisé fait une fois encore exception, mais ceci se justifie par le fait que la teneur en PET est plus élevée que celles des mélanges binaires, donc les propriétés à l'impact s'approchent davantage de celles du PET.

Par ailleurs, la résilience des mélanges contenant du PP (PET/PP et PET/PE/PP) est globalement toujours supérieure à celle des mélanges PET/PE. A priori, l'EGMA est miscible avec le LDPE et les séquences éthyléniques ont plus d'affinités avec le PE qu'avec le PP. Cela signifie donc que l'interface PE/PET est plus résistante que l'interface PP/PET. Or, c'est à l'interface que se concentrent les contraintes et que se dissipe l'énergie (par décohésion interfaciale) en cas de choc. Par conséquent, une interface trop résistante joue moins le rôle de dissipateur d'énergie qu'une interface qui le serait moins. Cependant, cette hypothèse pourrait paraître contradictoire puisque la compatibilisation conduit à l'amélioration des propriétés à l'impact des mélanges malgré l'amélioration des conditions interfaciales. En fait, il se peut qu'il y ait compétition entre la diminution de la taille des phases dispersées et l'amélioration des propriétés à l'interface, mais que l'effet de taille soit prédominant.

En résumé, la compatibilisation permet d'améliorer légèrement les propriétés à l'impact et de réduire la sensibilité à l'entaille du PET en choc Charpy entaillé. En choc Charpy non entaillé, la compatibilisation permet de compenser presque totalement l'effet négatif des inclusions sur la résistance au choc, notamment lorsque le diamètre des nodules de la phase dispersée est inférieur à $3\mu\text{m}$.

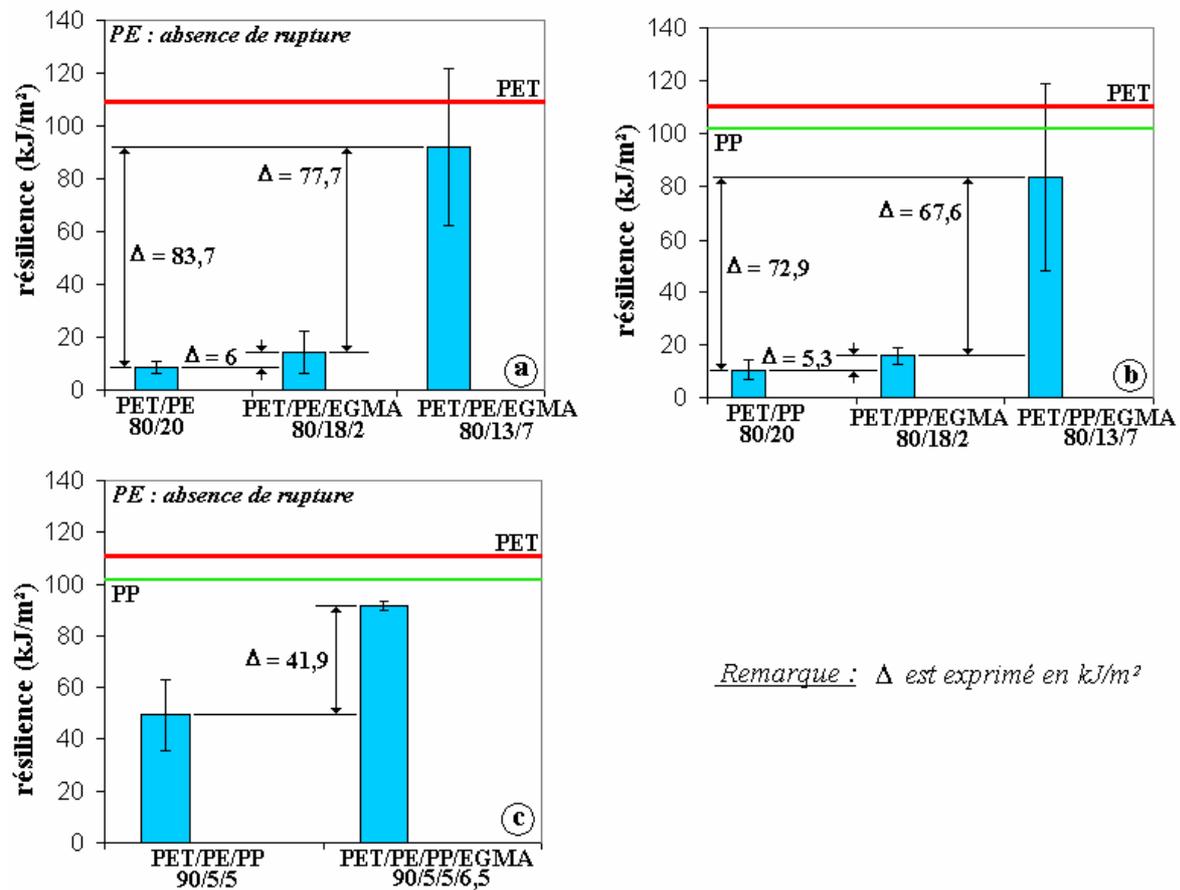


Figure IV.6 – Résilience des mélanges PET/polyoléfines (a, PET/PE ; b, PET/PP ; c, PET/PE/PP) compatibilisés ou non déterminée par choc Charpy non entaillé.

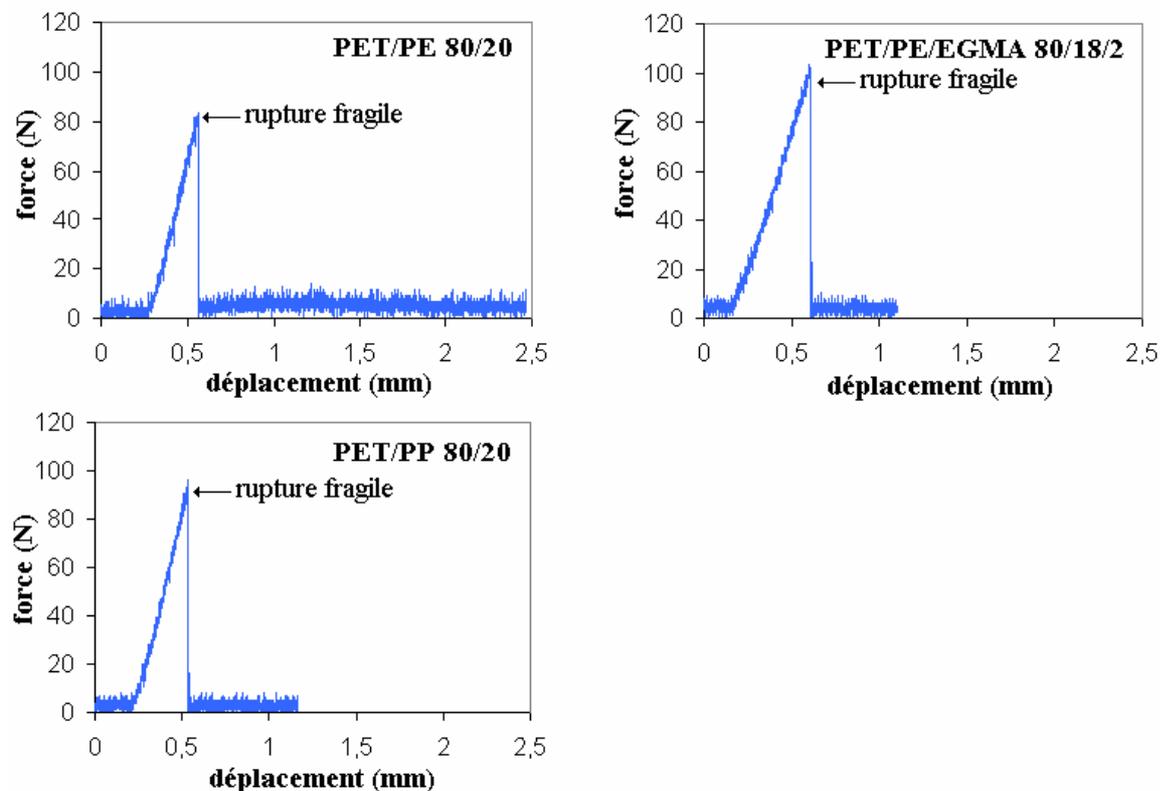
Tableau IV.5 - Résilience des mélanges PET/polyoléfines en choc Charpy entaillé et non entaillé à température ambiante en fonction du diamètre moyen de la phase dispersée.

mélange	diamètre moyen (μm)	résilience (kJ/m^2)	
		non entaillé	entaillé
PET/PE 80/20	8,4	8,5	1,5
PET/PE/EGMA 80/18/2	3,0	14,5	2,0
PET/PE/EGMA 80/13/7	1,9	92,2	3,7
PET/PP 80/20	4,3	10,5	2,2
PET/PP/EGMA 80/18/2	2,5	15,8	3,2
PET/PP/EGMA 80/13/7	1,0	83,4	4,4
PET/PE/PP 90/5/5	3,8	49,5	4,3
PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/6,5	0,3	91,4	5,6

L'étude des propriétés à la rupture en traction et de la résistance au choc des mélanges PET/polyoléfine a montré une modification du comportement mécanique (passage d'un comportement fragile à un comportement ductile) et une amélioration des propriétés à l'impact des mélanges après compatibilisation par l'EGMA. Ceci est à la fois lié à la diminution de la taille de la phase dispersée mais également à l'amélioration des conditions interfaciales entre le PET et les polyoléfines.

IV.2. CARACTERISTIQUES D'AMORÇAGE ET DE PROPAGATION DE FISSURE (TENACITE) DES MELANGES PET/POLYOLEFINES COMPATIBILISES OU NON PAR L'EGMA

Les figures IV.7 et IV.8 présentent les courbes force-déplacement des mélanges PET/polyoléfine, compatibilisés ou non par l'EGMA, résultant des essais de flexion trois points sur éprouvettes de type SENB.


Figure IV.7– Courbes force-déplacement des mélanges PET/polyoléfine compatibilisés ou non par l'EGMA ayant un comportement fragile.

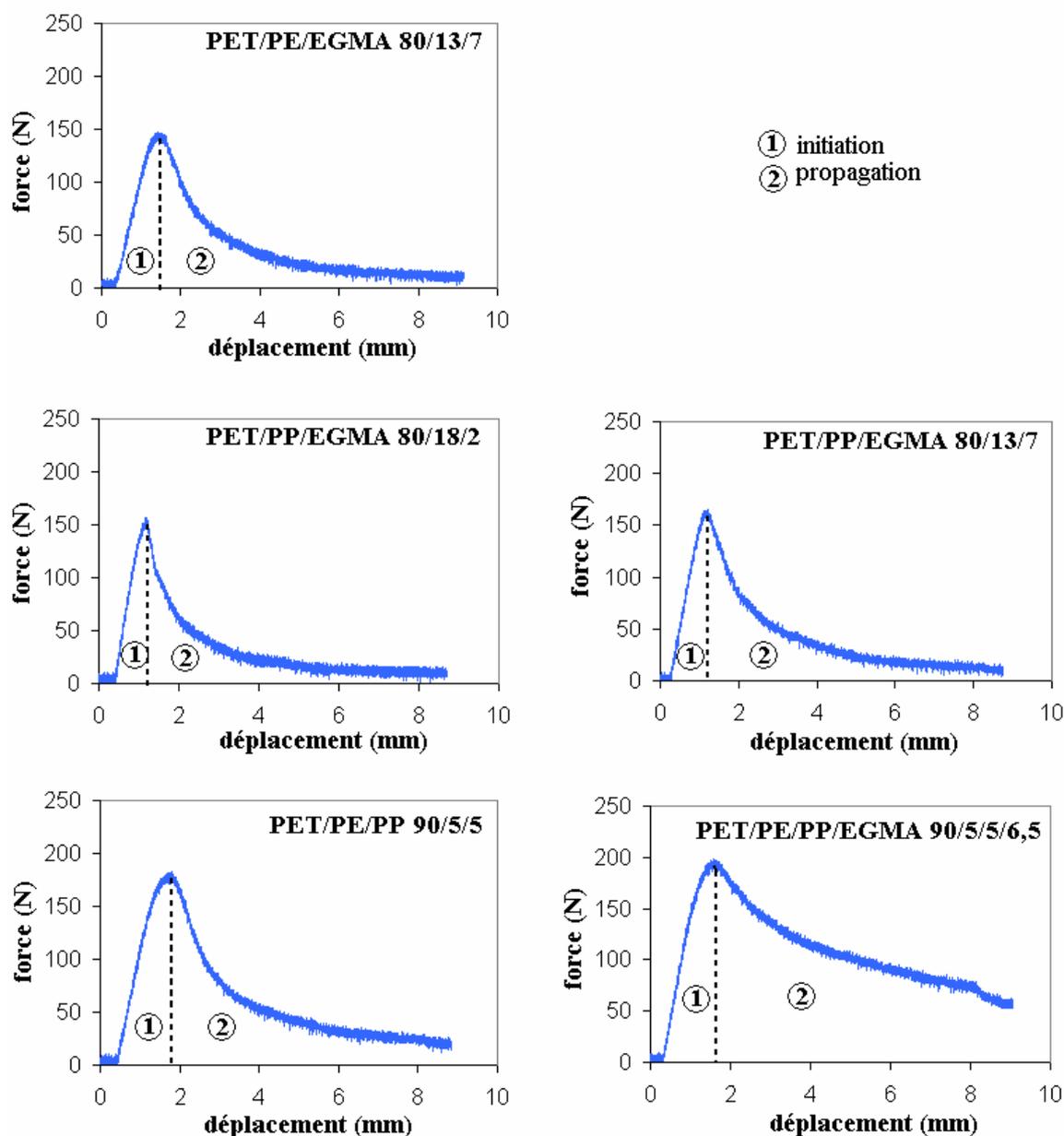


Figure IV.8 – Courbes force-déplacement des mélanges PET/polyoléfine compatibilisés ou non par l'EGMA ayant un comportement ductile.

Les mélanges présentent deux types de comportement distincts : fragile et ductile. Pour les mélanges fragiles, les courbes force-déplacement se caractérisent par une augmentation de la force suivie d'une chute brutale, correspondant à la rupture immédiate de l'échantillon. En revanche, pour les mélanges ductiles, la force augmente dans un premier temps (zone 1), passe par un maximum puis décroît progressivement (zone 2). Il n'y a pas de rupture instantanée de l'éprouvette, mais amorçage (zone 1) puis propagation (zone 2) de fissure jusqu'à défaillance ultime.

Les tendances sont identiques à celles observées en traction et au choc. En effet, on retrouve un comportement fragile pour les mélanges binaires non compatibilisés, justifié par la présence d'inclusions dans la matrice PET, et un comportement ductile pour le mélange ternaire non compatibilisé en raison de la forte teneur en PET dans ce mélange.

Le **mélange binaire PET/PE** compatibilisé par 2% en poids d'EGMA est fragile mais présente une force à la rupture supérieure à celle du mélange non compatibilisé. La diminution de la taille des

nodules de PE et l'amélioration des propriétés à l'interfaces n'étaient pas suffisantes pour permettre la plasticité du matériau. En revanche, l'ajout de 7% en poids conduit à un comportement ductile du mélange PET/PE, engendré par des propriétés morphologiques et interfaciales meilleures.

Les **mélanges binaires PET/PP** compatibilisés par l'EGMA sont ductiles avec une force à la rupture plus élevée pour le mélange compatibilisé avec 7% en poids d'EGMA. Ceci s'explique par le fait que ce mélange présente une plus petite taille de nodules de PP ainsi qu'une meilleure adhésion interfaciale que le mélange compatibilisé avec seulement 2% en poids de copolymère bloc.

Le **mélange ternaire PET/PE/PP** compatibilisé présente également un comportement ductile pour les mêmes raisons que celles citées précédemment.

Les faciès de rupture des éprouvettes de chaque mélange ont été observés au microscope électronique à balayage. Deux exemples sont représentés en figure IV.9, caractéristique d'un comportement fragile (figure IV.9.a et b, mélange PET/PP 80/20) et d'un comportement ductile (figure IV.9.c et d, mélange PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/6,5).

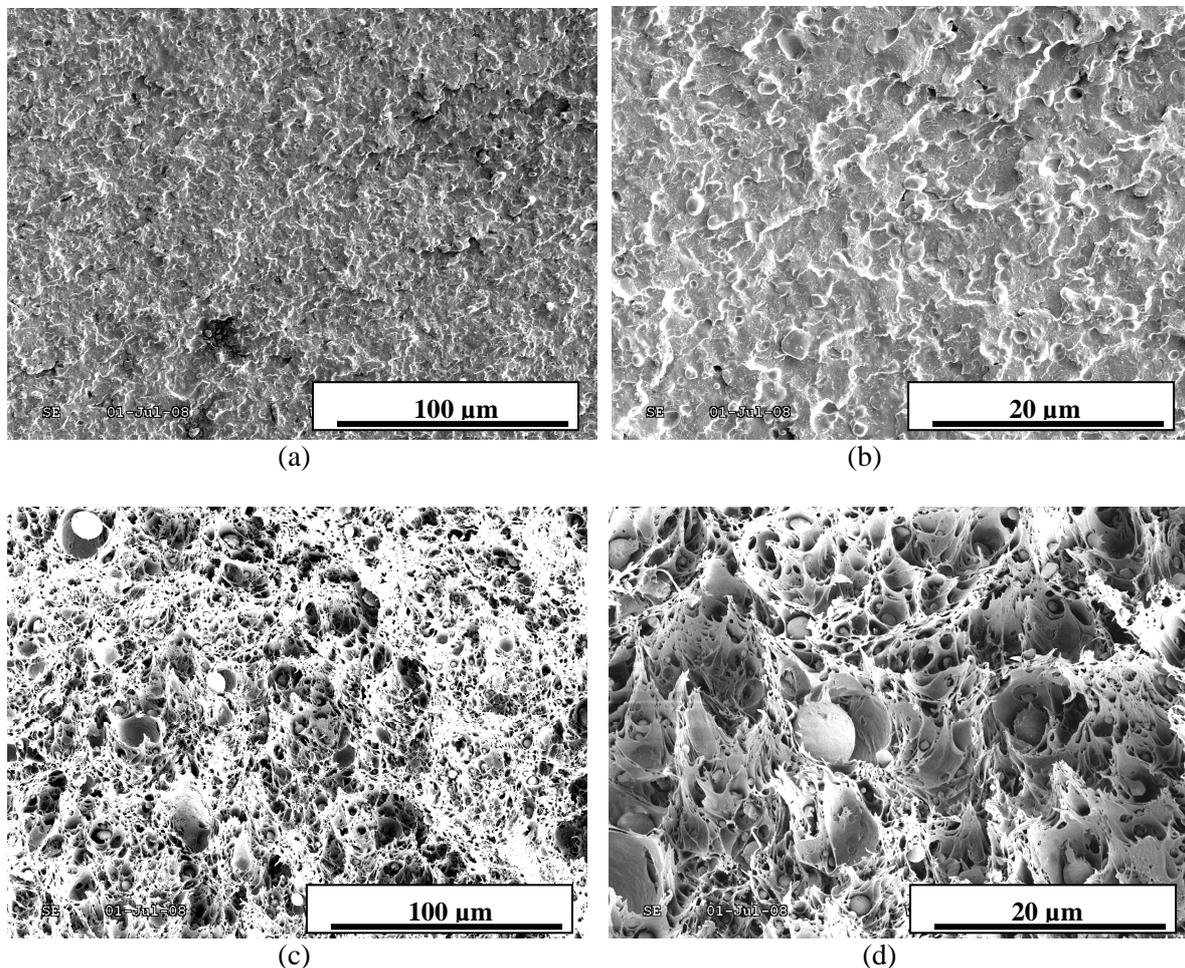


Figure IV.9 - Faciès de rupture des mélanges PET/PP 80/20 (a et b) et PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/6,5 (c et d) à différents grossissements.

Les morphologies sont très différentes dans les deux cas. En effet, le matériau fragile (figure IV.9.a et b) présente une surface lisse, ce qui témoigne de l'absence de déformation plastique de la matrice et de la phase dispersée. L'étude morphologique de ces mélanges (cf. chapitre III) a d'ailleurs mis en évidence pour les mélanges binaires non compatibilisés (PET/PP et PET/PE 80/20) une morphologie grossière et de mauvaises conditions à l'interface, favorisant ainsi le phénomène de « pull out ». En revanche, le matériau ductile présente une surface en « languettes étirées », témoignant de la présence

de déformation plastique de l'interface nodule/matrice et de la matrice. La propagation de la fissure se trouve donc contrariée par la structure, ce qui explique que le matériau se rompt moins facilement et présente un comportement ductile. Pour les mélanges compatibilisés, l'étude morphologique (cf. chapitre III) a montré une amélioration des conditions interfaciales, notamment en mettant en évidence la présence de liaisons ou pontages entre la phase PET et la phase polyoléfine. L'adhésion interfaciale étant meilleure, le mélange présente un bon transfert de charge et les propriétés mécaniques en traction ou flexion sont améliorées.

A partir des essais de flexion trois points, la ténacité des mélanges PET/polyoléfine compatibilisés ou non par l'EGMA est déterminée par application des concepts de la mécanique de la rupture (LEFM ou PYFM selon les cas, cf. annexe B).

Dans un premier temps, il est nécessaire de vérifier que l'extension de la zone plastique est faible comparée aux dimensions de l'éprouvette et que cette dernière est en état de déformation plane ($b_c < b = 4\text{mm}$). Pour cela, on utilise l'équation C.3 de l'annexe C et on calcule, pour chaque mélange, la valeur de b_c . Le calcul de b_c nécessite de connaître la contrainte au seuil d'écoulement. Toutefois, pour les mélanges ne possédant pas de seuil d'écoulement (cf. paragraphe IV.1), la contrainte prise dans ce cas est la contrainte à la rupture.

Remarque : la grandeur b est inversement proportionnelle à la contrainte au seuil d'écoulement. Or, dans le cas des matériaux sans seuil d'écoulement, on prend la contrainte à la rupture. La contrainte à la rupture étant inférieure à la contrainte au seuil d'écoulement, il est possible que la valeur de b_c pour ces matériaux soit légèrement supérieure à b . Toutefois, on pourra quand même considérer que la valeur de b_c est acceptable et que l'éprouvette est en état de déformation plane.

D'après le tableau IV.6, on constate que $b_c < b$ pour les mélanges PET/PE 80/20, PET/PE/EGMA 80/18/2 mais que b_c est légèrement supérieur à b pour le mélange PET/PP 80/20 ($b_c = 4,7\text{ mm}$). Toutefois, ce mélange ne présentait pas de seuil d'écoulement donc la contrainte prise pour le calcul de b_c est la contrainte à la rupture. D'après la remarque, la valeur de b_c pour ce matériau est donc acceptable. Pour ces trois mélanges, on peut dire que l'extension de la zone plastique est faible comparé aux dimensions de l'éprouvette et que celle-ci est en état de déformation plane. En revanche, on constate, pour les cinq autres mélanges, que $b_c \gg b$, ce qui signifie que l'éprouvette n'est pas en état de déformation plane et que l'extension de la zone plastique n'est pas négligeable. De ce fait, le concept de la LEFM ne peut pas être appliqué à ces matériaux. Ceci est assez logique dans la mesure où ces cinq matériaux ne présentent pas un comportement linéairement élastique mais plutôt un comportement ductile. Pour ces matériaux, il sera donc nécessaire d'utiliser le concept de la PYFM.

Tableau IV.6 – Caractéristiques en LEFM des mélanges PET/polyoléfines compatibilisés ou non par l'EGMA.

mélange	force max (N)	K (MPa.m-1/2)	contrainte seuil (MPa)	bc (mm)
PET/PE 80/20	82,4	0,97	27	3,2
PET/PE/EGMA 80/18/2	100,6	1,18	38,8	2,3
PET/PE/EGMA 80/13/7	138,1	2,39	35	11,7
PET/PP 80/20	87,3	1,03	23,7	4,7
PET/PP/EGMA 80/18/2	149,7	2,59	33,2	15,3
PET/PP/EGMA 80/13/7	167,9	2,91	38,9	14,0
PET/PE/PP 90/5/5	166,7	2,89	43,3	11,1
PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/6,5	186,4	3,23	38,3	17,8

Les valeurs de K ont été calculées pour tous les mélanges (cf. annexe C) et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.6. Seules les valeurs de K des trois mélanges (PET/PE 80/20, PET/PE/EGMA 80/18/2 et PET/PP 80/20) répondant aux conditions de la LEFM peuvent être

considérées comme égales au *facteur d'intensité de contrainte critique* K_{Ic} (cf tableau IV.6). Pour les autres mélanges, il est nécessaire d'appliquer la PYFM.

Pour les mélanges pouvant être étudiés à l'aide des concepts de la LEFM, il est possible de déterminer la valeur du *critère énergétique* G_{Ic} . Cette valeur, caractéristique intrinsèque du matériau, est calculée à partir de l'équation B.5 vue en annexe B. Les valeurs de G_{Ic} pour les mélanges fragiles sont données dans le tableau IV.7 :

Tableau IV.7 – Valeurs de K_{Ic} et G_{Ic} des mélanges fragiles PET/PE 80/20, PET/PE/EGMA 80/18/2 et PET/PP 80/20 obtenues selon le concept de la LEFM.

mélange	K_{Ic} (MPa.m-1/2)	G_{Ic} (kJ/m ²)
PET/PE 80/20	0,97	0,57
PET/PE/EGMA 80/18/2	1,18	1,04
PET/PP 80/20	1,03	0,67

Les concept de la LEFM on permis de déterminer les caractéristiques intrinsèques (K_{Ic} , critère de contrainte et G_{Ic} , critère énergétique) des mélanges PET/polyoléfine ayant un comportement linéairement élastique. A partir de ces données, on peut remarquer que l'ajout de 2% en poids d'EGMA au mélange PET/PE permet d'améliorer les caractéristiques à la rupture. D'autre part, les concepts de la LEFM ne sont pas applicables aux mélanges ductiles c'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser les concepts de la PYFM.

La méthode employée pour déterminer l'*énergie de rupture* J_{Ic} des mélanges ductiles est celle de Leclercq [LEC75] décrite en annexe B. Les différentes étapes de la méthode sont présentées en annexe E. Les valeurs de J_{Ic} , énergie de rupture et caractéristique intrinsèque du matériau, ainsi que les énergies d'initiation et de propagation de fissure sont données par le tableau IV.8. Dans ce tableau, on reporte également les valeurs de J_{Ic} des mélanges fragiles PET/PE 80/20, PET/PE/EGMA 80/18/2 et PET/PP 80/20. En fait, pour ces mélanges, la valeur de J_{Ic} peut être considérée comme égale à la valeur de G_{Ic} [BEG72, BEG74].

Tableau IV.8 – Tableau récapitulatif des énergies de rupture J_{Ic} et des énergies d'initiation et de propagation de fissure des mélanges PET/polyoléfines (les cellules grisées signifient qu'il n'existe pas de propagation de fissure dans le matériau)

Mélanges (% en poids)	J_{Ic} (kJ/m ²)	Energie (J)	
		initiation	propagation
PET/PE 80/20	0,57	0,011	
PET/PE/EGMA 80/18/2	1,05	0,022	
PET/PE/EGMA 80/13/7	5,80	0,09	0,27
PET/PP 80/20	0,67	0,015	
PET/PP/EGMA 80/18/2	4,11	0,06	0,22
PET/PP/EGMA 80/13/7	5,90	0,09	0,27
PET/PE/PP 90/5/5	4,42	0,15	0,36
PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/6,5	5,74	0,16	0,79

Ces résultats rejoignent, une fois encore, ceux observés en traction et au choc. Les caractéristiques à la rupture des mélanges initiaux sont améliorées par l'ajout d'EGMA et plus le taux d'EGMA est élevé, plus l'énergie de rupture augmente. Ceci est attribué d'une part à l'amélioration des conditions interfaciales et d'autre part, à la diminution de la taille des phases dispersées.

De plus, il est intéressant de souligner l'augmentation de l'énergie de propagation de fissure, notamment pour le mélange ternaire compatibilisé avec 6,5% en poids d'EGMA (énergie de propagation doublée par rapport à celle du mélange non compatibilisé). Le grand nombre et la petite taille des nodules de polyoléfines dans ce mélange contrarient la propagation des fissures dans le matériau.

On se propose dans le paragraphe suivant de modéliser l'effet de la taille de la phase dispersée sur la ténacité des mélanges à l'aide du modèle de Wu.

IV.3. RELATION MORPHOLOGIE-PROPRIETES DES MELANGES COMPATIBILISES PET/POLYOLEFINES

A l'origine, le modèle de Wu [WU85] permet de relier la résistance à l'impact de polymères semi-cristallins renforcés à l'épaisseur moyenne de ligament ou distance interparticulaire ID , définie par la distance moyenne entre les surfaces de deux particules voisines. En précisant les conditions d'impact, un système renforcé présente un comportement ductile quand ID est inférieur à une valeur critique ID_c alors qu'il devient fragile pour de plus grandes valeurs de ID . La distance interparticulaire ID se calcule grâce à l'équation 49 du chapitre I. Dans le cadre de cette étude, le modèle de Wu sera utilisé non pas pour relier la résistance à l'impact mais l'énergie de rupture J_{Ic} des mélanges à la distance interparticulaire ID . En effet, cette grandeur a pour avantage d'être une véritable caractéristique intrinsèque des matériaux.

Avant d'introduire la notion de distance interparticulaire, il est intéressant de mettre en relation l'énergie de rupture et le diamètre moyen (figure IV.10). Le diamètre moyen critique se situe bien aux alentours de $3 \mu\text{m}$ pour les mélanges binaires. En effet, en dessous de cette valeur, l'énergie de rupture du mélange PET/PE compatibilisé avec 7% en poids d'EGMA et des mélanges PET/PP compatibilisés avec 2 et 7% en poids augmente fortement et ces mélanges présentent un comportement ductile.

En revanche, on ne peut pas définir de diamètre critique pour le mélange ternaire puisque le mélange ternaire non compatibilisé est ductile. Or, la teneur en PET de ce mélange est plus élevée (90% en poids) donc la ténacité de ce mélange se rapproche de celle du PET seul. De plus, le diamètre moyen des nodules de polyoléfine ($3,8 \mu\text{m}$) est relativement proche du diamètre moyen critique des mélanges binaires, ce qui prédispose le mélange ternaire à tendre vers un comportement ductile.

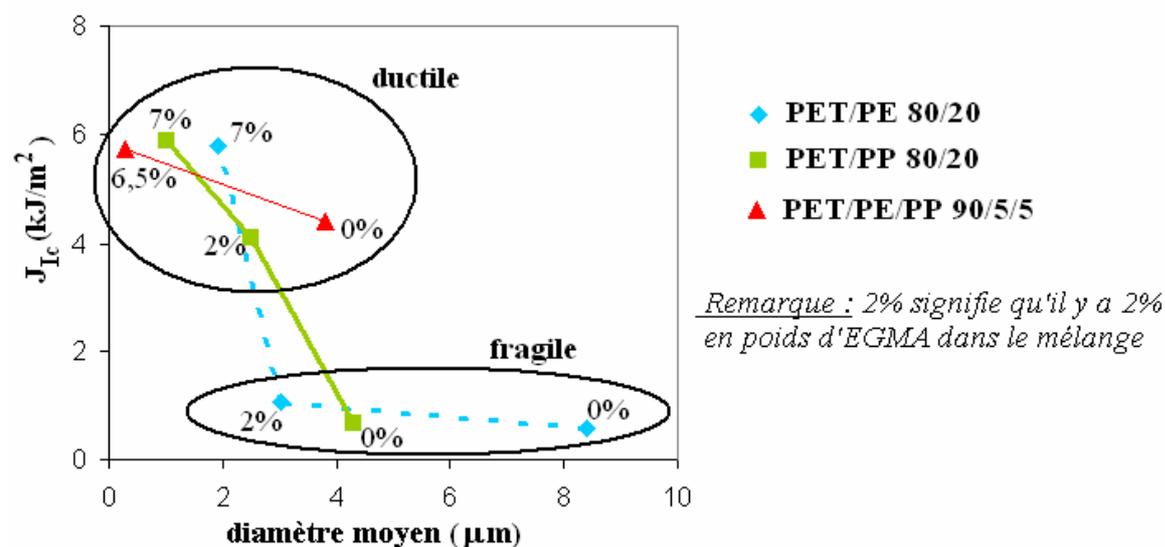


Figure IV.10 – Corrélation entre le diamètre moyen des nodules de la phase dispersée et l'énergie de rupture des 3 familles de mélanges PET/PE, PET/PP et PET/PE/PP compatibilisés ou non par l'EGMA.

La figure IV.11 montre l'évolution de l'énergie de rupture J_{Ic} , en fonction de la distance interparticulaire pour chaque mélange. Pour le mélange PET/PE, la fenêtre de valeurs de distance interparticulaire critique ID_c est très étroite puisqu'elle se situe entre $0,81$ et $0,85 \mu\text{m}$. Pour le mélange PET/PP 80/20, elle est un peu plus large : entre $0,69$ et $1 \mu\text{m}$. En résumé, on peut dire que la transition

fragile ductile pour les mélanges binaires est atteinte lorsque la distance interparticulaire atteint environ 0,8 μm . Au dessus de cette valeur, le matériau présente un comportement fragile alors qu'en dessous, il est plutôt ductile. En effet, plus les nodules sont proches les uns des autres, plus le transfert de charge sera facilité. Cela signifie donc que l'ajout de compatibilisant permet de diminuer la distance interparticulaire et donc la taille de la phase dispersée et que cette diminution permet d'augmenter les caractéristiques à la rupture des matériaux. De ce fait, il est possible d'ajuster les taux de compatibilisant en fonction des propriétés souhaitées.

En revanche, le mélange ternaire PET/PE/PP est toujours ductile même lorsqu'il n'est pas compatibilisé. La distance interparticulaire du mélange ternaire non compatibilisé est identique à celle du mélange PET/PE non compatibilisé et pourtant le mélange binaire est fragile alors que le ternaire est ductile. Cependant, il faut noter que la taille des nodules de phase dispersée est nettement plus petite dans le cas du mélange ternaire (3,8 μm pour le mélange PET/PE/PP et 8 μm pour le mélange PET/PE). Cela signifie donc qu'à distance interparticulaire égale, un matériau avec des inclusions de petite taille est plus favorable à la ductilité qu'un matériau avec de plus grandes inclusions. En effet, la surface de contact est plus importante dans le cas des petites inclusions, ce qui favorise le transfert de charge. Aussi, dans la conception des pièces, il sera nécessaire de privilégier les matériaux ayant des inclusions de faible taille (diamètre inférieur ou égal à 3 μm) pour avoir des propriétés mécaniques optimales.

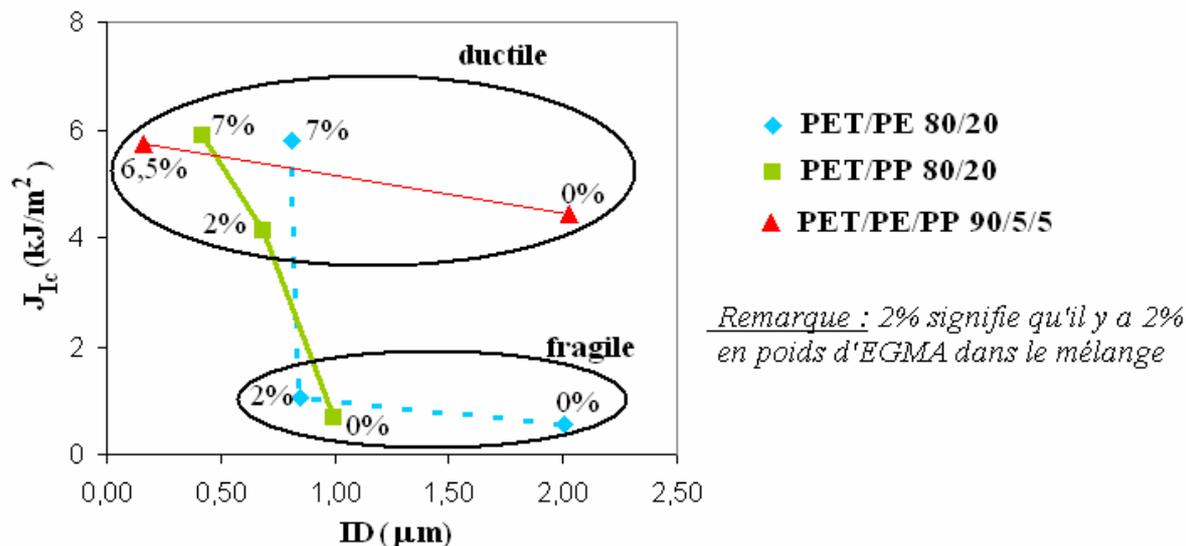


Figure IV.11 – Corrélation entre la distance interparticulaire ID et l'énergie de rupture des 3 familles de mélanges PET/PE, PET/PP et PET/PE/PP compatibles ou non par l'EGMA.

IV.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre, les propriétés en traction, au choc et d'amorçage et de propagation de fissure des mélanges PET recyclé/polyoléfine compatibles ou non par l'EGMA ont été évaluées. Quel que soit le mode de sollicitation, les mélanges binaires non compatibles ont des propriétés mécaniques médiocres (comportement fragile en traction et en flexion, et faible résilience) en raison de la présence d'inclusions dans la matrice PET et de la mauvaise qualité d'interface entre le PET et les polyoléfines. En revanche, le mélange ternaire non compatibilisé est toujours ductile. La teneur en PET de ce mélange étant supérieure de 10% en poids à celle des mélanges binaires, le comportement mécanique du mélange se rapproche d'avantage de celui du PET et la plus petite taille des nodules de polyoléfines limite l'influence néfaste de ces derniers.

La compatibilisation des mélanges binaires et ternaires engendre systématiquement une amélioration du comportement mécanique, particulièrement lorsque les mélanges sont compatibles avec le taux

maximum d'EGMA (7% en poids pour les mélanges binaires et 6,5% en poids pour les ternaires). Cette amélioration se traduit par :

- le passage d'un comportement fragile des mélanges binaires (PET/PE 80/20, PET/PE/EGMA 80/18/2 et PET/PP 80/20) à un comportement ductile (PET/PE/EGMA 80/13/7, PET/PP/EGMA 80/18/2 et 80/13/7) avec présence d'un seuil d'écoulement (plasticité),
- L'augmentation des contraintes maximales et d'allongements à la contrainte maximale,
- L'augmentation de la ténacité,
- L'augmentation de la résilience avec, pour conséquences, la réduction de la sensibilité à l'entaille du PET (choc entaillé) et la compensation presque totale de l'effet négatif des inclusions sur la résistance au choc sur éprouvettes non entaillées

La diminution de la taille des phases dispersées, l'amélioration des conditions interfaciales et la proportion de phase dispersée dans le mélange sont des facteurs pouvant justifier l'amélioration des propriétés mécaniques des mélanges. L'effet de la taille des inclusions a été clairement mis en évidence en définissant un diamètre moyen critique de 3 μm et une distance interparticulaire critique ID_c de 0,8 μm , en dessous duquel le matériau devient ductile. Ceci n'est pas totalement vrai pour les mélanges ternaires, toujours ductiles avec un diamètre moyen de nodules légèrement supérieur à 3 μm , et une ID de 2 μm pour le mélange non compatibilisé. Pour ces mélanges, il faut prendre en compte la proportion de PET plus élevée que dans les mélanges binaires, qui leur confère un caractère ductile. Par ailleurs, la compatibilisation a permis la création de liaisons entre les phases PET et polyoléfine, augmentant ainsi la résistance de l'interface, ce qui facilite le transfert de charge.

Quelle que soit la nature de la sollicitation, la compatibilisation des mélanges PET/polyoléfine permet donc de favoriser le mécanisme de déformation plastique. Bien que caractéristiques à la rupture des mélanges soient, en raison de la présence des inclusions de polyoléfines, inférieures à celles du PET, elles sont suffisamment éloignées (allongement, notamment) des conditions de dimensionnement des pièces.

La modification du comportement mécanique des mélanges PET/polyoléfines dépend donc non seulement de la morphologie mais aussi des conditions interfaciales. Cependant, dans le cas des polymères semi-cristallins, elle peut être également être influencée par des variations significatives de cristallinité des polymères. Il est par conséquent nécessaire d'évaluer l'éventuelle contribution de la cristallisation dans l'amélioration du comportement mécanique des mélanges. Cette étude fait l'objet du chapitre V.

CHAPITRE V
CRISTALLISATION DU PET DANS LES
MELANGES PET/POLYOLEFINES



CHAPITRE V - CRISTALLISATION DU PET DANS LES MELANGES PET/POLYOLEFINES

Le chapitre IV a montré que les propriétés mécaniques des mélanges de polymères étaient fortement influencées par la morphologie et par les conditions interfaciales. Cependant, pour les mélanges de polymères semi-cristallins, les propriétés finales peuvent également dépendre de la microstructure cristalline, dépendant elle-même de la vitesse de cristallisation des polymères. En particulier, le PET est assez difficile à mettre en œuvre par le procédé d'injection car il cristallise très lentement comparé à d'autres polymères. La vitesse de cristallisation du PET peut être améliorée en ajoutant un agent nucléant, sachant que le polypropylène, ajouté en faible quantité, peut jouer ce rôle (cf. chapitre I).

Pour contrôler la vitesse de cristallisation, il est utile d'étudier et de modéliser les cinétiques de cristallisation (modèles cinétiques classiques d'Avrami, Evans, Ozawa, Ziabicki).

Les mélanges PET/polyoléfines de l'étude sont néanmoins délicats à étudier dans la mesure où ils présentent un certain nombre de particularités. En effet, il s'agit de mélanges de polymères immiscibles et semi-cristallins. Or, très peu de travaux ont été consacrés aux cinétiques de cristallisation de tels mélanges portant généralement sur les cinétiques de cristallisation isothermes des mélanges de polymères miscibles ou partiellement miscibles dont l'un des constituants est amorphe et l'autre semi-cristallin (cf. chapitre I). D'autre part, le PET de l'étude est issu du recyclage. Aussi, les charges et additifs qu'il contient éventuellement pourraient perturber les résultats. De plus, les mélanges étudiés sont à matrice PET alors que les rares études portant sur la cristallisation des mélanges polyoléfine/polyester concernent généralement les mélanges à matrice polyoléfine (cf. chapitre I). Ce point soulève d'ailleurs une difficulté supplémentaire. En effet, les polyoléfines ont une température de cristallisation inférieure à celle du PET. Dans le cas des mélanges à matrice polyoléfine, le PET cristallise en premier et se trouve à l'état solide lorsque la polyoléfine commence à cristalliser. Le PET peut donc jouer le rôle d'agent nucléant de la polyoléfine. En revanche, dans le cas contraire (mélange à matrice PET), le PET cristallise sur une phase liquide de polyoléfine. Dans ce cas, la polyoléfine peut-elle jouer le rôle d'agent nucléant du PET ?

Dans ce chapitre, on étudiera donc les cinétiques de cristallisation des mélanges PET/polyoléfine dans des conditions anisothermes, puis on les modélisera afin de décrire les mécanismes de la cristallisation. Enfin, des observations microscopiques sous lumière polarisée auront pour finalité de visualiser le phénomène de cristallisation de ces mélanges.

V.1. CINETIQUES DE CRISTALLISATION ANISOTHERMES

L'effet des polyoléfines (PE et PP) et du compatibilisant (EGMA) sur la cristallisation du PET a été étudié par DSC en anisotherme, pour des vitesses de refroidissement allant de 5 à 65°C/min. Ces conditions ont été retenues afin de se rapprocher le plus possible des conditions réelles de mise en œuvre (refroidissement rapide).

Les exothermes de cristallisation du PET pur et des mélanges avec ou sans compatibilisant donnent accès à un certain nombre de données utiles à la description des cinétiques de cristallisation anisothermes du PET, telles que la température de cristallisation T_c , le temps de demi-cristallisation $t_{0,5}$, la température de fusion T_m ainsi que le taux de cristallinité χ du PET (cf annexe F).

La figure V.1 présente ainsi l'évolution de la température de cristallisation du PET en fonction de la composition des mélanges. Il apparaît clairement que, quel que soit le mélange, la T_c diminue quand la vitesse de refroidissement augmente. En effet, quand la vitesse de refroidissement augmente, la germination est favorisée et donc la température de cristallisation diminue.

Pour les trois mélanges (PET/PE, PET/PP et PET/PE/PP), l'ajout de PE et/ou de PP augmente la température de cristallisation T_c du PET (figure V.1). Cette tendance est d'autant plus marquée que la vitesse de refroidissement λ augmente. En revanche, l'ajout de compatibilisant n'a pas le même effet selon le mélange. La température de cristallisation T_c du PET atteint un maximum quand le mélange est compatibilisé avec 2 et 6,5% en poids d'EGMA dans les mélanges PET/PE et PET/PE/PP respectivement. En revanche, on ne note pas de nette augmentation de la T_c pour les mélanges PET/PP compatibilisés, quel que soit le taux d'EGMA dans le mélange.

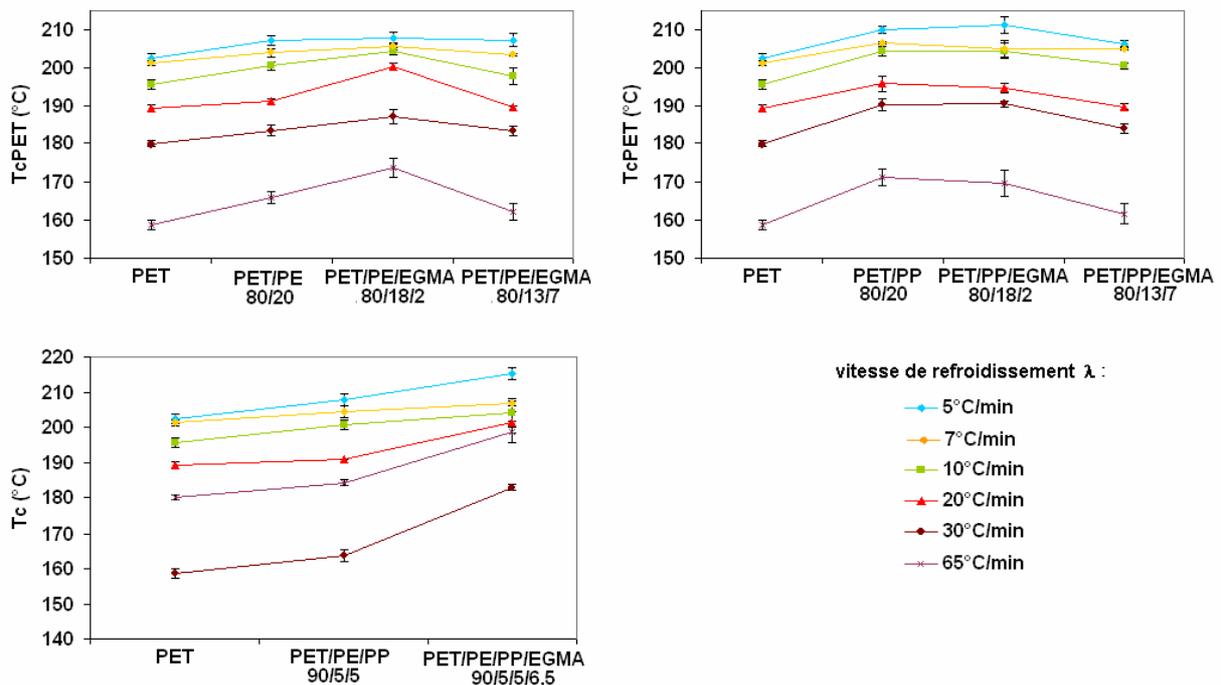


Figure V.1 – Evolution de la température de cristallisation T_c du PET en fonction de la composition des mélanges pour différentes vitesses de refroidissement.

La figure V.2 illustre l'évolution du temps de demi-cristallisation $t_{1/2}$ du PET seul ou en mélange. Le temps de demi-cristallisation est le temps au bout duquel le matériau atteint 50% de sa cristallisation. Plus le $t_{1/2}$ est court, plus la vitesse de cristallisation est élevée. Dans les mélanges PET/PE et PET/PP, l'ajout de la polyoléfine diminue le temps de demi-cristallisation du PET. L'ajout de compatibilisant pour ces deux mélanges n'accentue pas cet effet. En revanche, pour le mélange PET/PE/PP, le temps de demi-cristallisation du PET diminue en présence de PE et de PP et la tendance est encore plus marquée lorsque le mélange est compatibilisé avec 6,5% en poids d'EGMA. Cela signifie donc que la vitesse de cristallisation du PET augmente quand on ajoute du PE et/ou du PP. Pour le mélange ternaire, cet effet est encore plus prononcé lorsque le mélange est compatibilisé avec 2 et 6,5% en poids d'EGMA dans le mélange PET/PE et PET/PE/PP, respectivement.

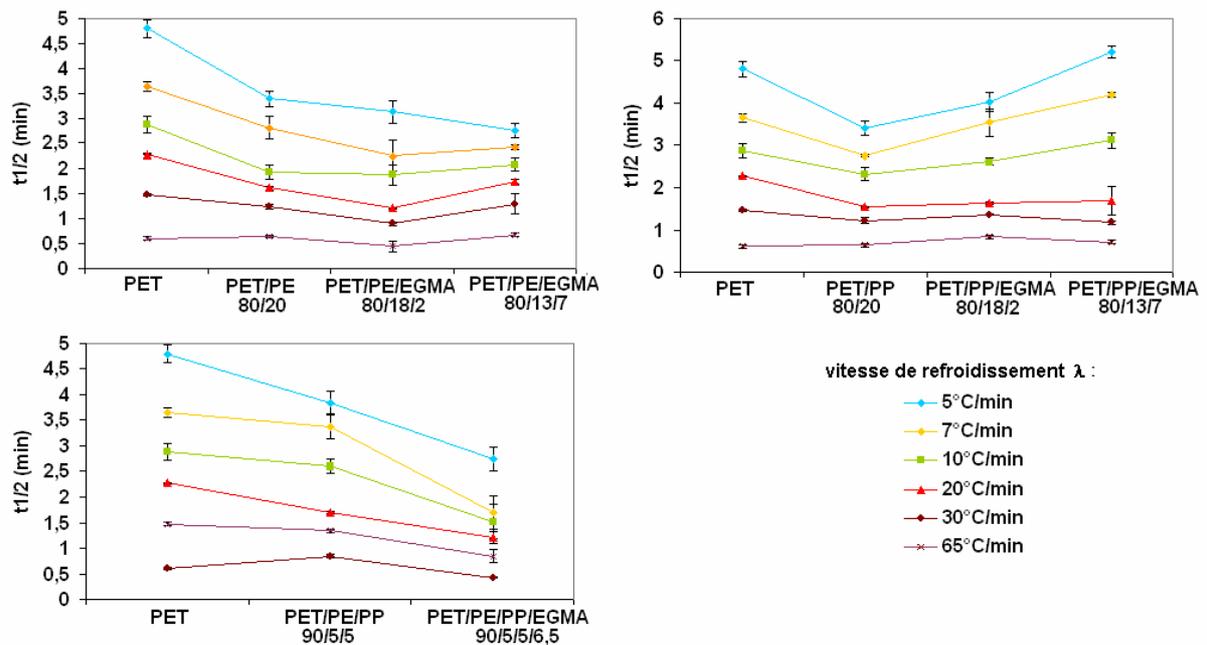


Figure V.2 – Evolution du temps de demi-cristallisation $t_{1/2}$ du PET en fonction de la composition des mélanges pour différentes vitesses de refroidissement.

Ces résultats montrent que les polyoléfines modifient les paramètres de cristallisation du PET (augmentation de la température de cristallisation et de la vitesse de cristallisation du PET). Ces conditions sont nécessaires pour prouver l'effet nucléant des polyoléfines sur le PET mais ne sont néanmoins pas suffisantes. C'est pourquoi on a étudié également les thermogrammes de fusion des mélanges.

V.2. COMPORTEMENT EN FUSION ET TAUX DE CRISTALLINITE

La température de fusion T_m ainsi que le taux de cristallinité χ du PET seul et du PET dans les mélanges PET/polyoléfines, compatibilisés ou non, obtenus à partir des thermogrammes de fusion, sont reportés en annexe F.

On constate que la température de fusion du PET en mélange est toujours supérieure à celle du PET seul. L'équation de Gibbs-Thomson (cf. équation 84, chapitre I) permet de relier la température de fusion à l'épaisseur des lamelles cristallines. Par conséquent, l'augmentation de la température de fusion du PET en présence de polyoléfines signifie l'augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines. Ceci peut également se justifier par la forte interaction interfaciale entre la phase dispersée de polyoléfine et la matrice de PET, notamment lorsque le mélange est compatibilisé avec l'EGMA [SAU02].

Le taux de cristallinité χ_{PET} augmente en présence de PE ou de PP dans le cas des mélanges binaires et atteint un maximum pour les mélanges PET/PE et PET/PP compatibilisés avec 2% en poids d'EGMA. En revanche, la valeur de χ_{PET} ne varie pas de manière significative dans les mélanges ternaires PET/PE/PP compatibilisés ou non. L'augmentation du taux de cristallinité du PET en présence de PE et/ou de PP et de compatibilisant est un argument supplémentaire pour prouver que les polyoléfines, avec ou sans compatibilisant, jouent le rôle d'agents nucléants du PET [TAO07].

L'effet de l'agent nucléant est caractérisé par une augmentation de la température de cristallisation, de la cristallinité ainsi que de la vitesse de cristallisation du matériau d'origine [XU03]. Ces phénomènes ayant été constatés sur l'ensemble des mélanges non compatibilisés, on peut donc dire que les polyoléfines sont des agents de nucléation efficaces du PET. De plus, en présence de compatibilisant,

l'effet des polyoléfines peut être soit accentué (dans le cas des mélanges PET/PE et PET/PE/PP), soit diminué (dans le cas du mélange PET/PP). La quantité de compatibilisant ajouté semble également avoir une incidence sur l'effet nucléant. Dans le cas du mélange PET/PE, la présence de 2% en poids d'EGMA améliore l'effet du PE seul ; en revanche, l'ajout de 7% en poids inhibe le phénomène.

V.3. MODELISATION DES CINETIQUES DE CRISTALLISATION ANISOTHERME

V.3.1. Modèle d'Ozawa

La figure V.3 présente les courbes obtenues à l'aide du modèle d'Ozawa appliqué aux mélanges PET/polyoléfine. Elles présentent des ruptures de pente, ce qui a rendu impossible la détermination de m et de $\kappa(T)$.

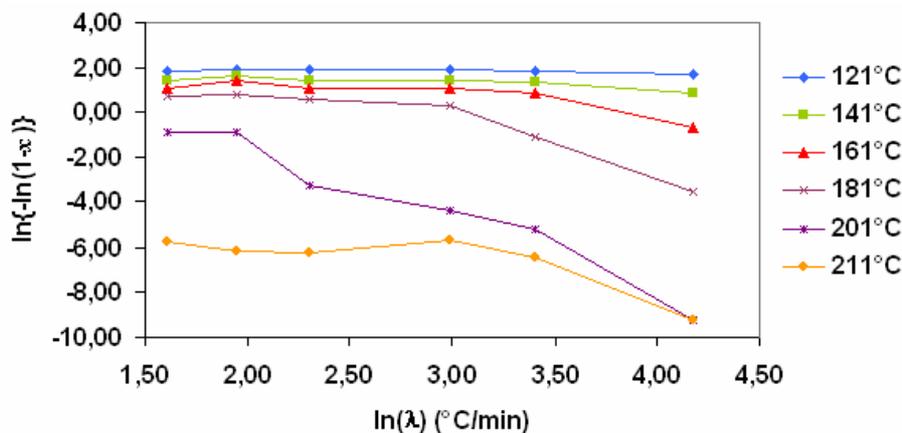


Figure V.3 – Courbes obtenues par l'application du modèle d'Ozawa sur le PET.

En général, on justifie la non linéarité des courbes d'Ozawa par le fait que ce modèle ne prend pas en compte la cristallisation secondaire. Toutefois d'autres raisons peuvent également intervenir. Comme on l'a vu au paragraphe I.6.3.3, le modèle d'Ozawa s'applique bien au PET. Or, le PET utilisé dans le cadre de l'étude est issu du recyclage de bouteilles et contient donc des additifs et des charges, ce qui peut en partie expliquer la non validité du modèle sur le PET. En outre, les essais ont été réalisés pour des vitesses de refroidissement variant de 5 à 65°C/min. Or, certains auteurs [SAJ01] prétendent que pour des vitesses de refroidissement élevées, la vitesse de cristallisation du modèle d'Ozawa ne correspond pas à la vitesse de cristallisation réelle, qui dépend non seulement de la température mais également du temps. Ceci peut également justifier la déviation du modèle d'Ozawa dans ce travail.

V.3.2. Modèle de Mo

Le modèle de Mo a été appliqué au PET pur ainsi qu'à chaque mélange afin de décrire les cinétiques de cristallisation anisothermes du PET (figure V. 4).

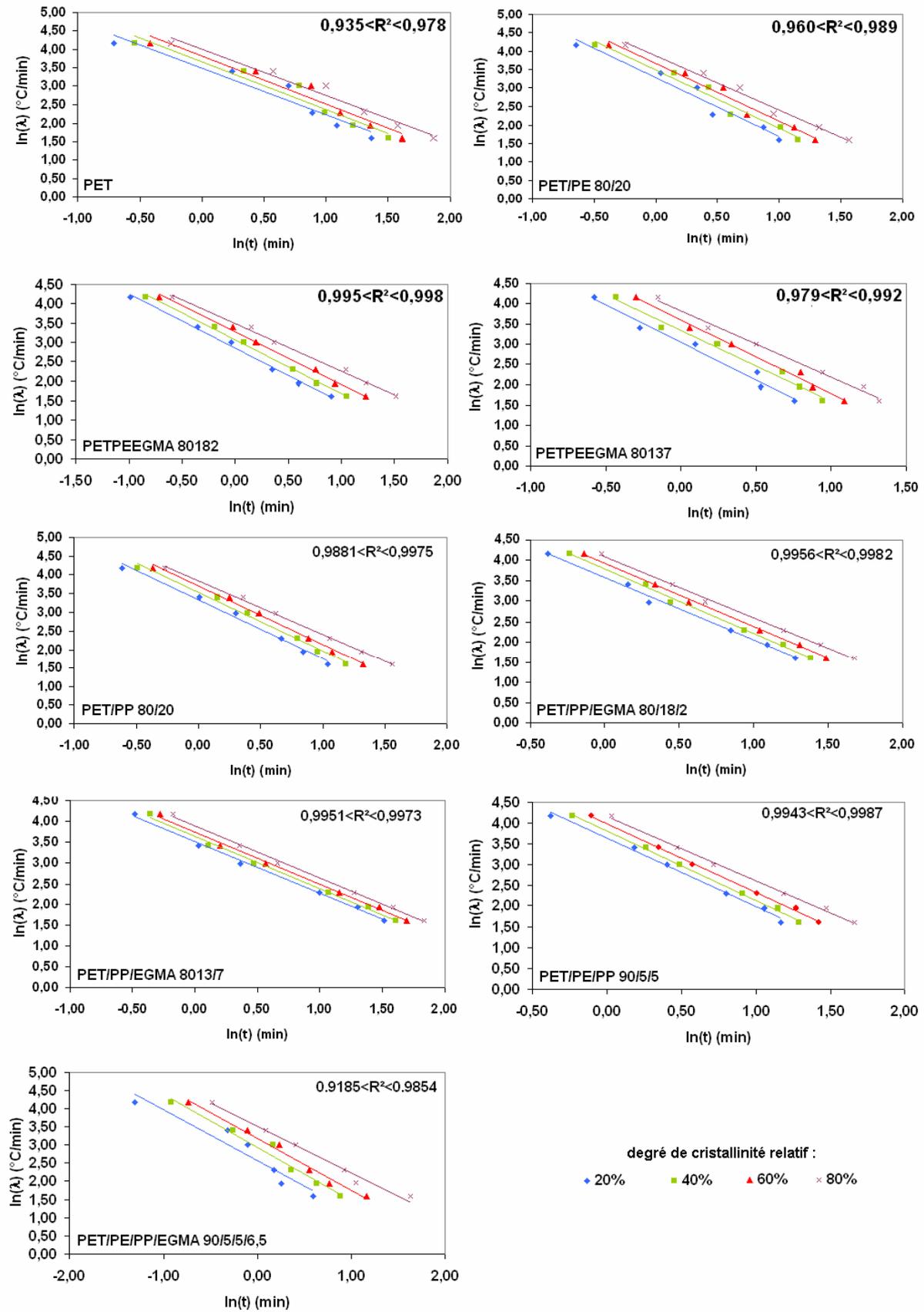


Figure V.4 – Courbes $\ln \lambda$ en fonction de $\ln t$ pour le PET pur, et les mélanges PET/PE 80/20, PET/PE/EGMA 80/182 et PET/PE/EGMA 80/13/7. (R^2 =coefficient de corrélation)

Les courbes $\ln \lambda = f(\ln t)$ obtenues pour différents degrés de cristallinité relatifs sont des droites parallèles, ce qui permet de déterminer les valeurs des paramètres α et $F(T)$. Toutefois, si les coefficients de corrélations R^2 sont acceptables pour les mélanges binaires compatibilisés ainsi que pour le mélange ternaire non compatibilisé, ils le sont moins pour le PET seul et pour le mélange PET/PE /PP/EGMA 90/5/5/6,5. Il faut noter également que les coefficients de corrélation sont meilleurs dans le cas des mélanges contenant du PP. Le modèle de Mo résulte de la combinaison des théories d’Avrami et d’Ozawa, dont la dernière est particulièrement bien adaptée au polypropylène mais beaucoup moins satisfaisante avec le polyéthylène, ce qui peut expliquer le fait que le modèle s’applique mieux dans le cas des mélanges contenant du PP.

La figure V.5 illustre les courbes obtenues par application du modèle de Mo sur le PET seul. On peut distinguer deux comportements : l’un aux basses vitesses de refroidissement (5, 7 et 10°C/min) et l’autre aux grandes vitesses de refroidissement (20, 30 et 65°C/min), ce qui conduit à la détermination de deux jeux de paramètres α et $F(T)$ (tableau V.1). Le PET de l’étude étant issu du recyclage, on peut supposer, comme pour l’application du modèle d’Ozawa, que les charges et additifs perturbent les résultats obtenus, conduisant ainsi à la non linéarité des droites.

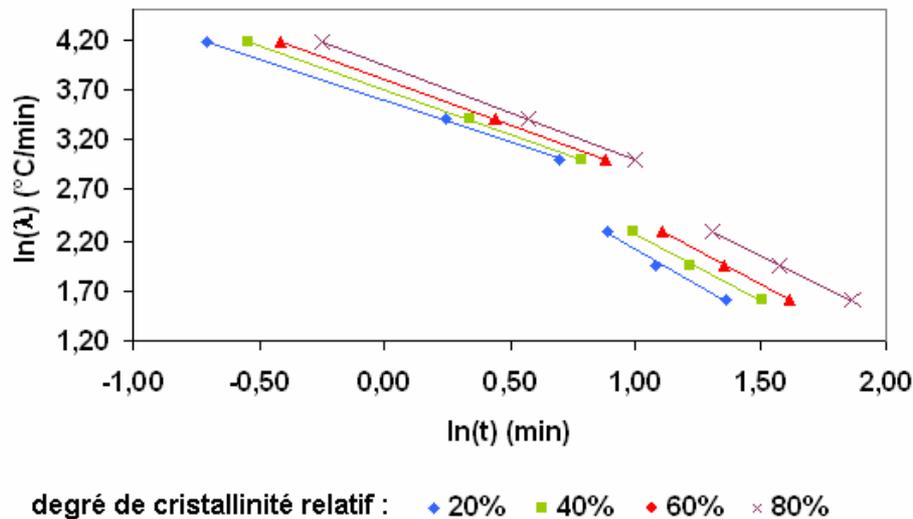


Figure V.5 – Courbes $\ln \lambda$ en fonction de $\ln t$ pour le PET pur aux vitesses de refroidissement de 5,7, 10, 20, 30 et 65°C/min.

Table V.1 – Paramètres de cinétiques de cristallisation anisotherme du PET pur à différents degrés de cristallinité relatifs obtenus par application du modèle de Mo aux basses et grandes vitesses de refroidissement.

composé	χ_{rel} (%)	α	F(T)	α	F(T)
		$\lambda=5, 7, 10^\circ\text{C/min}$		$\lambda=20, 30, 65^\circ\text{C/min}$	
PET	20	1,43	34,46	0,83	35,87
	40	1,33	36,59	0,88	40,04
	60	1,37	45,60	0,90	44,25
	80	1,23	49,90	0,94	50,90

En outre, bien que les courbes du mélange PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/6,5 ne puissent pas être assimilées à des droites parallèles, on ne peut pas distinguer deux comportements bien distincts comme pour le PET seul. La composition de ce mélange étant assez complexe (mélange quaternaire), on peut supposer que le modèle de Mo n’est pas adapté à ce type de mélange.

Le tableau V.2 synthétise les valeurs des paramètres α et $F(T)$ obtenus pour les mélanges sur toute la gamme de vitesse de refroidissement.

Table V.2 – Paramètres de cinétiques de cristallisation anisothermes du PET pur et des mélanges PET/PE, PET/PP et PET/PE/PP, compatibilisés ou non, à différents degrés de cristallinité relatifs obtenus par application du modèle de Mo et énergie d'activation ΔE obtenue par la méthode de Kissinger.

PET et mélanges (% en poids)	χ (%)	α	F(T)	ΔE (kJ.mol ⁻¹)
PET	–	–	-	-103,5
PET/PE/EGMA 80/20/0	20	1,55	24,77	-115,3
	40	1,57	30,87	
	60	1,54	36,96	
	80	1,54	51,93	
PET/PE/EGMA 80/18/2	20	1,36	17,11	-131,0
	40	1,35	21,11	
	60	1,30	25,79	
	80	1,19	31,81	
PET/PE/EGMA 80/13/7	20	1,75	26,04	-107,3
	40	1,75	34,12	
	60	1,78	42,09	
	80	1,73	54,05	
PET/PP/EGMA 80/20/0	20	1,53	27,11	-124,6
	40	1,51	32,13	
	60	1,51	38,09	
	80	1,40	44,70	
PET/PP/EGMA 80/18/2	20	1,42	30,26	-119,5
	40	1,47	36,96	
	60	1,46	42,94	
	80	1,40	50,90	
PET/PP/EGMA 80/13/7	20	1,26	34,12	-103,4
	40	1,29	39,25	
	60	1,29	43,81	
	80	1,26	49,89	
PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/0	20	1,64	35,87	-108,2
	40	1,67	44,25	
	60	1,67	53,51	
	80	1,57	65,36	
PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/6,5	20	1,28	13,19	-127,1
	40	1,41	18,17	
	60	1,38	24,04	
	80	1,22	33,78	

Dans chaque cas, la valeur de α fluctue très peu et que la valeur de F(T) augmente avec le degré de cristallinité relatif. Pour un même degré de cristallinité relatif, F(T) est inférieur à la valeur obtenue pour le PET seul dans le cas des mélanges PET/PE et PET/PP non compatibilisés. F(T) atteint un minimum pour les mélanges PET/PE et PET/PE/PP compatibilisés avec 2 et 6,5% en poids d'EGMA, respectivement. En revanche, F(T) augmente pour les mélanges PET/PP compatibilisés ainsi que pour le mélange PET/PE/PP non compatibilisé.

Ceci conduit à dire que l'ajout de polyoléfine permet d'augmenter la vitesse de cristallisation du PET et que ce phénomène est d'autant plus marqué que le mélange PET/PE ou PET/PE/PP est compatibilisé avec 2 et 6,5% en poids respectivement. Pour les mélanges PET/PE et PET/PP, le modèle de Mo est en accord avec les résultats déduits directement de l'interprétation des thermogrammes. En revanche, pour le mélange ternaire, l'analyse des thermogrammes a conduit à dire

que le mélange PE/PP favorisait la cristallisation du PET et que ce phénomène était amélioré en présence de 6,5% en poids d'EGMA dans le mélange. Le modèle de Mo montre toutefois un effet négatif du mélange PE/PP sans EGMA sur la cristallisation du PET.

V.3.3. Modèle de Ziabicki

Le tableau V.3 résume les valeurs obtenues pour dx_{\max}/dt , $D\lambda$, $G\lambda$ et G du PET seul et des mélanges. Ces valeurs ont été obtenues à partir des courbes (figure V.6) donnant l'évolution de dx_{λ}/dt en fonction de la température.

Table V.3 – Paramètres de Ziabicki pour le PET seul ainsi que pour les mélanges, à différentes vitesses de refroidissement.

PET					PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/0				PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/6,5			
λ (°C/min)	dx_{\max}/dt (min ⁻¹)	$D\lambda$ (°C)	$G\lambda$	G	dx_{\max}/dt (min ⁻¹)	$D\lambda$ (°C)	$G\lambda$	G	dx_{\max}/dt (min ⁻¹)	$D\lambda$ (°C)	$G\lambda$	G
5	0,38	9,85	3,93	0,79	0,45	9,27	4,44	0,89	0,34	10,43	3,77	0,75
7	0,50	10,43	5,55	0,79	0,67	8,23	5,86	0,83	0,79	8,87	7,45	1,06
10	0,69	11,59	8,45	0,84	0,83	9,85	8,70	0,87	0,80	9,27	7,79	0,78
20	1,05	13,91	15,54	0,78	1,45	10,72	16,54	0,83	1,85	8,69	17,11	0,86
30	1,50	15,65	24,89	0,83	1,90	12,17	24,60	0,82	2,10	11,7	26,14	0,87
65	2,50	23,19	61,69	0,95	2,53	23,76	63,96	0,98	2,70	21,5	61,77	0,95
Moyenne				0,83				0,87				0,88
Ecartype				0,06				0,06				0,11

PET/PE/EGMA 80/20/0					PET/PE/EGMA 80/18/2				PET/PE/EGMA 80/13/7			
λ (°C/min)	dx_{\max}/dt (min ⁻¹)	$D\lambda$ (°C)	$G\lambda$	G	dx_{\max}/dt (min ⁻¹)	$D\lambda$ (°C)	$G\lambda$	G	dx_{\max}/dt (min ⁻¹)	$D\lambda$ (°C)	$G\lambda$	G
5	0,43	8,11	3,71	0,74	0,45	8,11	3,88	0,78	0,42	6,95	3,10	0,62
7	0,65	8,69	6,01	0,86	0,52	10,32	5,70	0,81	0,53	7,64	4,30	0,61
10	0,82	9,85	8,59	0,86	0,70	11,01	8,20	0,82	0,75	9,27	7,40	0,73
20	1,46	11,59	18,00	0,90	1,65	10,43	18,31	0,92	1,40	11,59	17,26	0,86
30	1,72	13,91	25,46	0,85	2,22	14,31	33,80	1,12	1,80	11,01	21,08	0,70
65	2,47	23,76	62,44	0,96	3,60	15,07	57,72	0,89	2,30	26,42	64,65	0,99
Moyenne				0,86				0,89				0,76
Ecartype				0,07				0,12				0,14

PET/PP/EGMA 80/20/0					PET/PP/EGMA 80/18/2				PET/PP/EGMA 80/13/7			
λ (°C/min)	dx_{\max}/dt (min ⁻¹)	$D\lambda$ (°C)	$G\lambda$	G	dx_{\max}/dt (min ⁻¹)	$D\lambda$ (°C)	$G\lambda$	G	dx_{\max}/dt (min ⁻¹)	$D\lambda$ (°C)	$G\lambda$	G
5	0,49	8,11	4,23	0,85	0,54	7,82	4,49	0,90	0,50	8,11	4,31	0,86
7	0,65	8,78	6,07	0,86	0,63	8,76	5,87	0,83	0,70	8,21	6,11	0,87
10	0,89	8,69	8,23	0,82	0,80	9,85	8,38	0,84	0,95	8,98	9,08	0,91
20	1,61	9,85	16,87	0,84	1,60	10,72	18,25	0,91	1,42	11,59	17,51	0,88
30	1,90	13,33	26,95	0,90	1,91	13,91	28,27	0,94	2,05	12,17	26,55	0,88
65	2,88	19,71	60,40	0,93	2,58	19,71	54,11	0,83	3,25	15,07	52,11	0,80
Moyenne				0,87				0,88				0,87
Ecartype				0,03				0,04				0,03

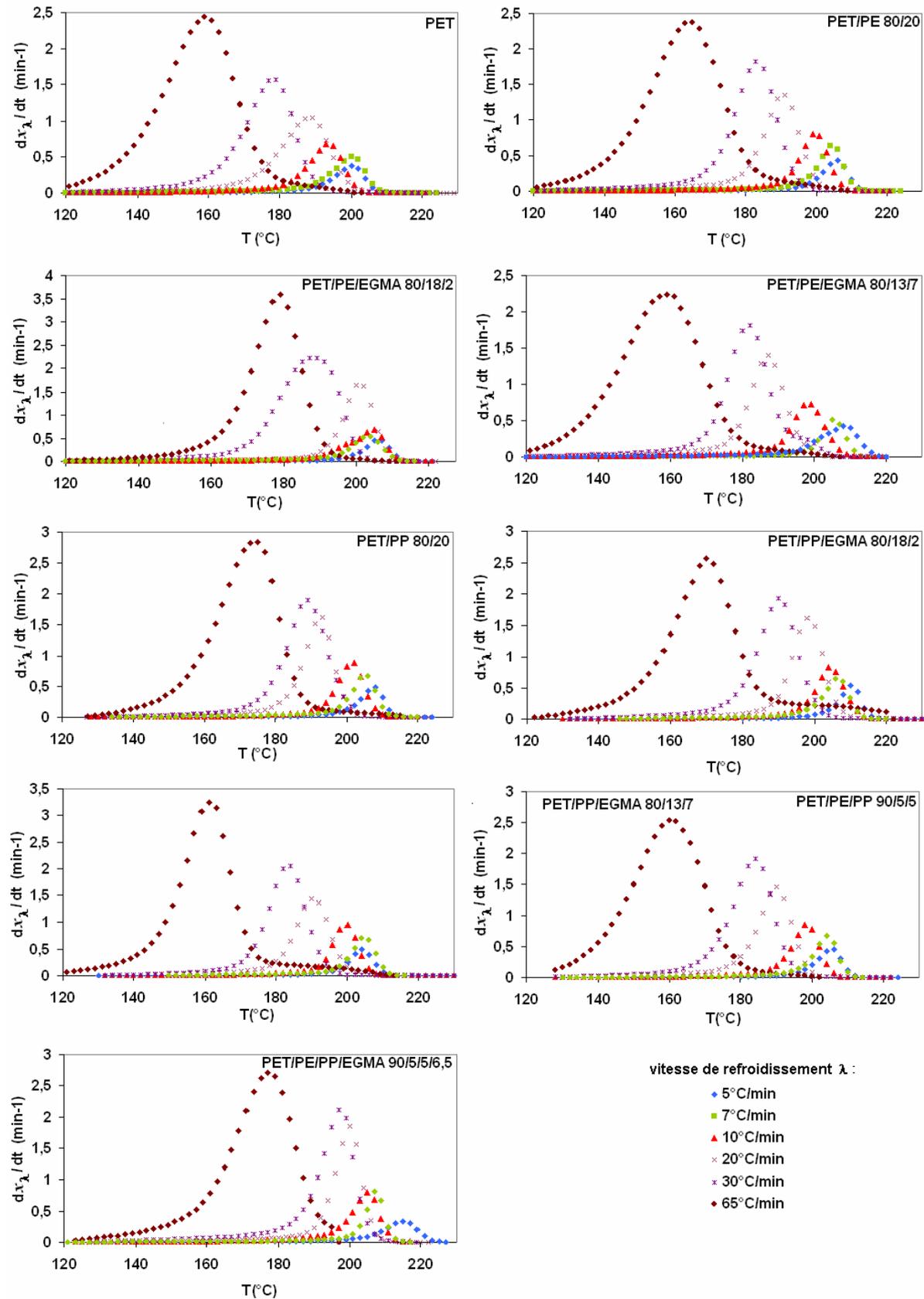


Figure V.6 – Fonction gaussienne de Ziabicki représentée pour le PET seul et pour les mélanges PET/polyoléfines compatibilisés ou non par l'EGMA.

On peut remarquer que la largeur à mi-hauteur, D_λ , ainsi que la dérivée maximale du degré de cristallinité relatif $dx_{\max,\lambda}/dt$ augmentent avec la vitesse de refroidissement. Le paramètre G_λ étant basé sur ces deux valeurs (éq. 77, cf. paragraphe I.6.3.2), il est donc logique que G_λ soit une fonction croissante de la vitesse de refroidissement.

Après normalisation de G_λ par rapport aux vitesses de refroidissement correspondantes, il est possible d'obtenir la valeur de la « cristallisabilité » G pour le PET seul et les mélanges. La signification pratique de G est la capacité qu'a un polymère semi-cristallin à cristalliser lorsqu'il est refroidi depuis sa température de fusion jusqu'à l'état vitreux à une vitesse de refroidissement unitaire. Aussi, plus G est grand, plus le polymère cristallisera facilement. D'après le tableau V.5, la valeur moyenne de G pour le PET seul est de 0,83 alors que la valeur moyenne de G pour les mélanges est toujours supérieure à 0,86 excepté pour le mélange PET/PE/EGMA 80/13/7. Le mélange pour lequel le PET cristallise le plus facilement est le mélange PET/PE/EGMA 80/18/2 avec $G=0,89$. Pour les autres mélanges, les valeurs de G étant très proches les unes des autres, il est assez difficile de réaliser un classement en fonction de la capacité à cristalliser. On peut néanmoins conclure que l'ajout de polyoléfinés améliore la cristallisation du PET. La compatibilisation du mélange PET/PE 80/20 avec 2% en poids d'EGMA favorise encore plus la cristallisation du PET. En revanche, pour ce même mélange, un excès d'EGMA (7% en poids) a un effet négatif sur la cristallisation du PET. Pour les autres mélanges, l'ajout de compatibilisant influe peu sur la capacité à la cristallisation du PET.

V.4. DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION PAR LA METHODE DE KISSINGER

La méthode de Kissinger a été utilisée ici dans le but d'estimer l'énergie d'activation ΔE de la cristallisation anisotherme du PET seul et des mélanges. Le tableau V.3 donne les valeurs de ΔE obtenues pour chaque mélange et la figure V.7 constitue la représentation graphique de l'énergie d'activation.

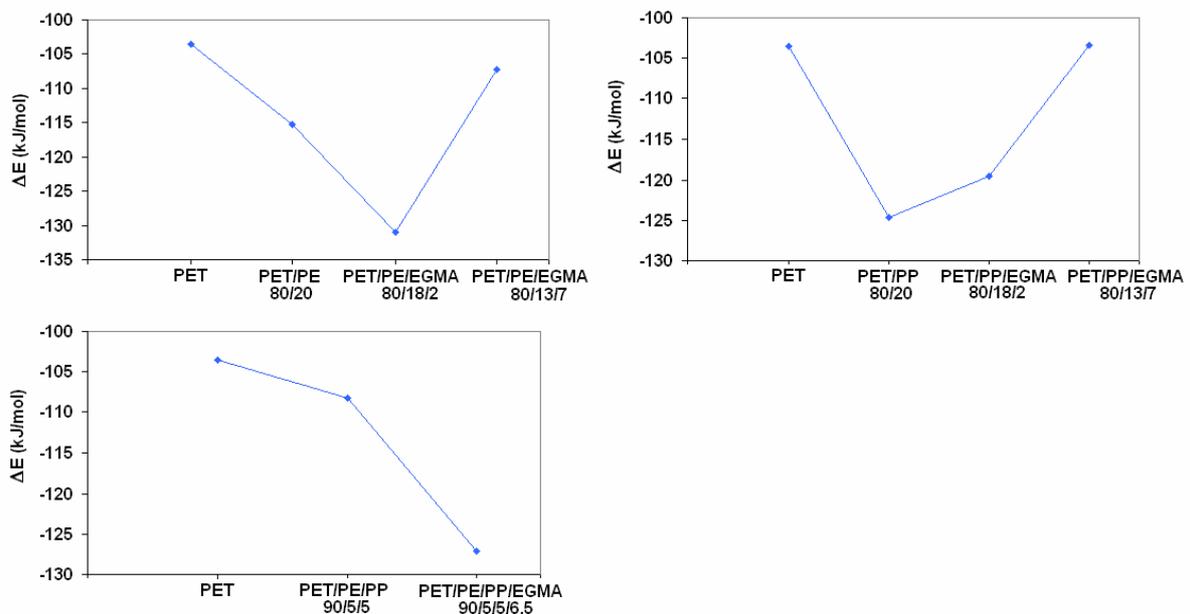


Figure V.7 – Energie d'activation ΔE en fonction de la composition des mélanges.

Dans l'ensemble, l'ajout de polyoléfinés diminue l'énergie d'activation du PET. De plus, pour les mélanges PET/PE et PET/PE/PP contenant respectivement 2 et 6,5% en poids d'EGMA l'énergie d'activation diminue fortement. L'ajout de polyoléfinés ainsi que l'ajout d'une quantité appropriée de compatibilisant engendrent un processus de nucléation hétérogène et donc une accélération de la vitesse

de cristallisation de la matrice PET ce qui se traduit par un ΔE plus faible que celui du PET seul. En revanche, l'ajout de compatibilisant au mélange PET/PP ne permet pas d'améliorer le ΔE . En présence d'une trop grande quantité de compatibilisant (7% en poids), la mobilité des chaînes est réduite ce qui explique que l'énergie d'activation soit plus grande dans ce cas.

V.5. OBSERVATION DE LA CRISTALLISATION DU PET SEUL ET DES MELANGES PAR MICROSCOPIE

Les clichés obtenus par microscopie optique sous lumière polarisée, présentés sur en figures V.8 et 9 ont été réalisés dans le but de mettre en évidence l'influence des polyoléfines sur la cristallisation du PET. Afin de faciliter les observations et, par conséquent, leur interprétation, les clichés ont été effectués non pas sur les mélanges PET/polyoléfines 80/20 (% en poids) mais sur des mélanges dans les proportions PET/polyoléfines 50/50 (% en poids).

La figure V.8 montre la cristallisation du PET depuis l'état fondu (270°C) jusqu'à la température ambiante. On remarque que les germes (tâches jaunâtres en figure V.8.b) apparaissent vers 195°C, température correspondant au début de la cristallisation du PET. Puis ces germes grossissent jusqu'à ce que la température ambiante soit atteinte.

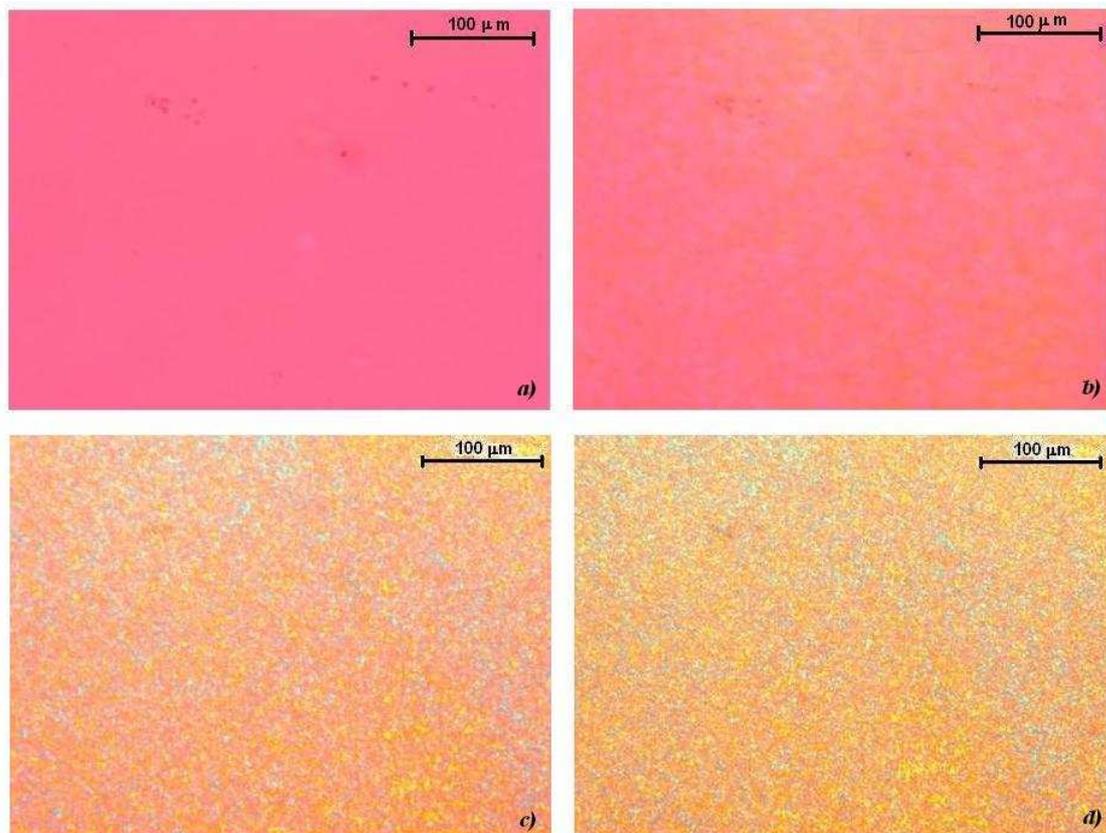


Figure V.8 – Observation de la cristallisation du PET seul par microscopie optique sous lumière polarisée (filtre λ). a) T=270°C ; b) T=195°C ; c) T=180°C ; d) T= ambiante.

La figure V.9 présente les différentes étapes de la cristallisation d'un mélange PET/PE 50/50 au cours d'un refroidissement depuis l'état fondu (270°C) jusqu'à la température ambiante. L'aspect du mélange à l'état fondu est totalement différent de celui du PET seul (figure V.9.a), avec la présence de gouttelettes, correspondant à la phase PE. La cristallisation du PET s'effectue aussi différemment en présence de 50% en poids de PE : les germes de PET apparaissent préférentiellement à la surface des

gouttelettes de polyéthylène (figure V.9.b), c'est-à-dire à l'interface phase dispersée/matrice alors que le PET seul cristallise sur toute la surface. Par conséquent, le polyéthylène favorise le phénomène de nucléation hétérogène du PET puisqu'il agit comme une impureté. En réalité, l'étude des cinétiques de cristallisation du PET a été effectuée sur des mélanges PET/polyoléfines 80/20. On peut donc supposer que la taille des gouttelettes de la phase dispersée (polyoléfines) diminue dans ce cas et, par conséquent, la surface de contact entre le PET et la polyoléfine augmente. Les gouttelettes de petite taille permettent alors de favoriser d'avantage la nucléation hétérogène du PET dans le cas des mélanges dans le ratio 80/20 (% en poids).

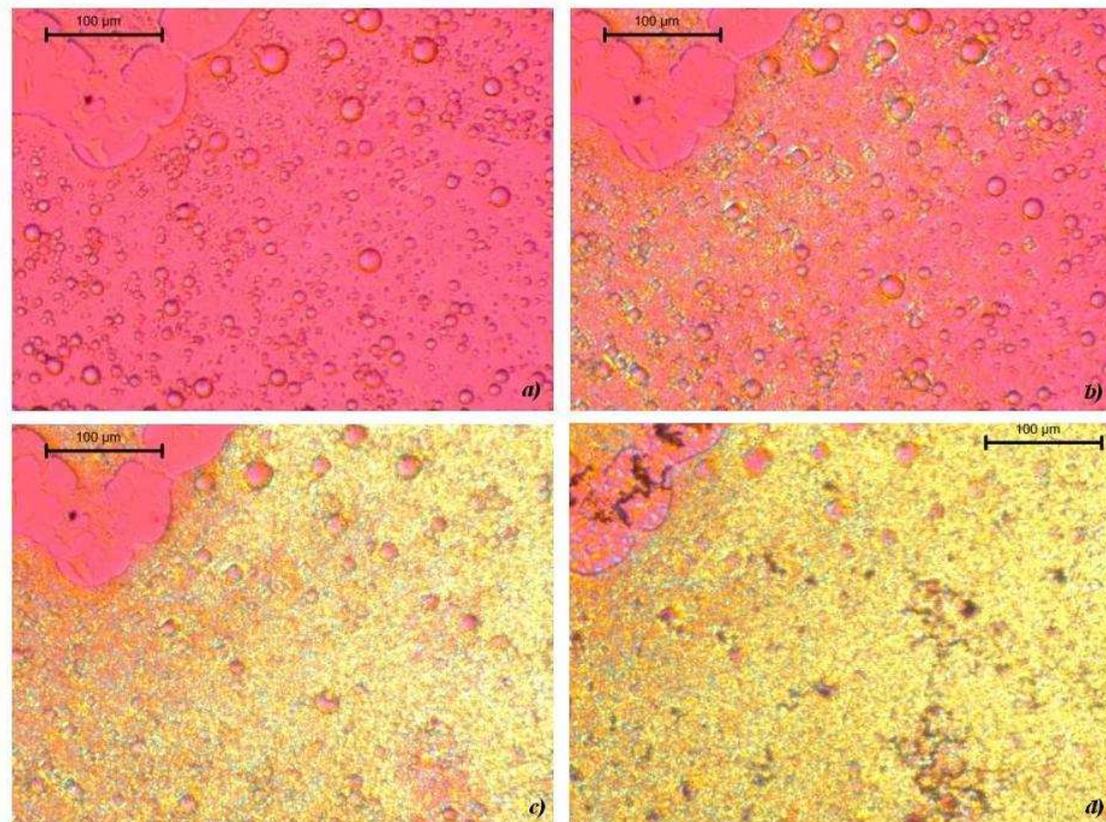


Figure V.9 – Observation de la cristallisation du mélange PET/PE 50/50 (% en poids) par microscopie optique sous lumière polarisée (filtre λ). a) $T=270^{\circ}\text{C}$; b) $T=225^{\circ}\text{C}$; c) $T=200^{\circ}\text{C}$; d) $T=$ ambiante.

Par ailleurs, la température de cristallisation du PET est supérieure à celle des polyoléfines. Cela signifie que le PET cristallise, au cours du refroidissement, sur une phase liquide de polyoléfine. La figure V.9 illustre ce phénomène et montre que le fait que le PE soit encore à l'état fondu ne perturbe en aucun cas son effet nucléant. Ceci peut s'expliquer par la viscosité élevée des polyoléfines à la température de cristallisation du PET.

V.6. CONCLUSION

Les cinétiques de cristallisation anisotherme du PET dans les mélanges PET/polyoléfines compatibilisés ou non ont été étudiées par DSC afin de mettre en évidence l'éventuelle influence des polyoléfines et du compatibilisant EGMA sur la vitesse de cristallisation du PET.

L'analyse des thermogrammes de fusion et de cristallisation des mélanges non compatibilisés PET/PE 80/20, PET/PP 80/20 et PET/PE/PP 90/5/5 (% en poids) a mis en évidence une augmentation des températures de fusion et de cristallisation, de la vitesse de cristallisation ainsi que du degré de cristallinité absolu du PET, traduisant ainsi un effet nucléant des polyoléfines sur le PET. En revanche,

l'effet nucléant des polyoléfinés en présence de compatibilisant est beaucoup plus nuancé. Si l'ajout d'EGMA accentue l'effet nucléant du PE dans les mélanges PET/PE et PET/PE/PP (maximum avec 2% en poids d'EGMA pour le mélange binaire PET/PE), il a un effet d'inhibition dans le cas du PP dans le mélange binaire PET/PP. Cet effet est d'autant plus marqué que la quantité d'EGMA augmente.

La modélisation des cinétiques de cristallisation du PET permettant de décrire l'évolution du processus de transformation cristalline a été effectuée à l'aide des modèles cinétiques d'Ozawa, de Mo et de Ziabicki. Le modèle d'Ozawa n'a pas été satisfaisant sur les matériaux de l'étude. La non validité du modèle peut être liée à l'origine du PET (issu de bouteilles de post-consommation) ou à la large gamme de vitesses de refroidissement (de 5 à 65°C/min). Par ailleurs, le modèle de Mo a mis en évidence deux comportements différents du PET aux faibles (5, 7 et 10°C/min) et hautes (20, 30 et 65°C/min) vitesses de refroidissement, pouvant être attribués à l'origine recyclée de celui-ci. En outre, les modèles de Mo et de Ziabicki ont permis de décrire de manière assez satisfaisante la cristallisation anisotherme du PET dans les mélanges PET/polyoléfinés compatibilisés ou non. Ces modèles sont en accord avec les résultats issus des thermogrammes de fusion et de cristallisation et confirment bien que les polyoléfinés permettent d'accélérer le processus de cristallisation du PET, excepté pour le mélange ternaire PET/PE/PP non compatibilisé pour lequel le modèle de Mo montre l'effet contraire.

L'énergie d'activation ΔE du PET dans les mélanges a été calculée à partir de la méthode de Kissinger. Une importante diminution de cette énergie est notée lorsque le PET est en mélange, compatibilisé ou non, avec les polyoléfinés. Ceci s'explique par le fait que l'ajout de polyoléfinés ainsi que l'ajout d'une quantité appropriée de compatibilisant engendrent un processus de nucléation hétérogène, et donc une accélération de la vitesse de cristallisation de la matrice PET, ce qui se traduit par un ΔE plus faible que celui du PET seul. Ces résultats rejoignent les analyses directes des thermogrammes de fusion et de cristallisation.

Enfin, les observations microscopiques sous lumière polarisée de la cristallisation du PET seul et en mélange ont permis de confirmer l'effet nucléant des polyoléfinés sur le PET. En effet, la cristallisation du PET s'effectue préférentiellement à la surface des nodules de polyoléfine, favorisant ainsi le phénomène de nucléation hétérogène.

Il apparaît donc clairement que les polyoléfinés et des proportions appropriées de compatibilisant permettent d'améliorer les cinétiques de cristallisation du PET en jouant le rôle d'agent nucléant de celui-ci. Cependant, si la vitesse de cristallisation du PET dans les mélanges est augmentée, ceci ne permet pas d'atteindre un taux de cristallinité suffisamment élevé pour prétendre affecter significativement les propriétés mécaniques des mélanges. Les modifications du comportement mécanique des mélanges décrites précédemment peuvent être attribuées exclusivement à l'amélioration de la morphologie et des propriétés interfaciales.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif industriel de la présente étude consistait à mettre au point des solutions de recyclage économiquement viables pour les déchets de matières plastiques issus du secteur de l'embouteillage (bouteilles, flacons...). Les produits manufacturés étant constitués en majeure partie de PET (corps de la bouteille) et de polyoléfinés (PE et PP pour les bouchons et les étiquettes thermorétractables), des mélanges fortement déséquilibrés de PET (80 à 90% en poids) et de polyoléfinés (10 à 20% en poids) ont été considérés. Ces constituants des mélanges étant incompatibles et immiscibles entre eux, le challenge scientifique, mais aussi la difficulté majeure de ce travail, étaient de trouver une voie de compatibilisation efficace, à moindre coût, afin d'obtenir des matériaux aux propriétés intéressantes.

L'analyse de la littérature scientifique et technique (**chapitre I**) a permis le choix de la méthode de compatibilisation et des moyens à mettre en œuvre (**chapitre II**) pour quantifier son efficacité et en identifier la ou les origines.

Dans le premier volet de cette étude (**chapitre III**), des mélanges binaires (PET/PE et PET/PP) et ternaires (PET/PE/PP), élaborés à partir de PET issu de la filière de recyclage (paillettes issues du broyage de bouteilles) et de polyoléfinés, ont été compatibilisés à l'aide de trois compatibilisants : deux copolymères greffés (PEgMA, 0,2% en poids de fonctions MA et PPgMA, 0,15% en poids de fonctions MA) et un copolymère bloc (EGMA, 8% en poids de fonctions GMA). L'efficacité de ces agents de compatibilisation a été évaluée à partir d'une caractérisation morphologique.

Quelle que soit la nature du compatibilisant, son effet sur la morphologie et sur les propriétés interfaciales a été confirmé par microscopie électronique à balayage (mise en évidence d'une diminution de la taille des nodules de polyoléfine et de la création de « liaisons » entre les phases) et par spectrométrie infra-rouge (confirmation de la réaction de compatibilisation). Néanmoins, les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus avec le copolymère bloc commercial EGMA. Son efficacité peut être attribuée, certes, à ses caractéristiques propres (réaction simultanée avec les groupements hydroxyles et carboxyles du PET), mais également au taux de fonctions réactives GMA plus important de ce compatibilisant. Ce copolymère bloc EGMA, ayant donné les résultats les plus satisfaisants en terme d'amélioration de la morphologie et de propriétés interfaciales des mélanges PE/polyoléfinés, a donc été retenu pour la suite de l'étude.

Le deuxième volet de l'étude (**chapitre IV**) a consisté à étudier les lois de comportement en traction, les propriétés au choc ainsi que l'amorçage et la propagation de fissure (ténacité) des mélanges compatibilisés, puis à établir une relation entre leurs performances mécaniques et leur morphologie (modèle de Wu). L'effet du compatibilisant a des conséquences favorables sur les propriétés mécaniques des mélanges. L'étude des relations entre la morphologie et les propriétés mécaniques a permis de définir un diamètre moyen et une distance interparticulaire critiques, caractérisant la transition fragile-ductile des mélanges binaires PET/polyoléfinés. Le compatibilisant EGMA a également permis l'amélioration des performances mécaniques du mélange ternaire, sans modification de son comportement mécanique puisque le mélange non compatibilisé était ductile.

Le troisième volet de l'étude (**chapitre V**) a visé à analyser l'éventuelle contribution de la modification de la cristallinité du PET, induite par la présence de polyoléfinés et de compatibilisant, sur l'amélioration des propriétés mécaniques. Les différents modèles utilisés (modèles de Mo et de Ziabicki, détermination de l'énergie de Kissinger) ont tous montré un effet nucléant, joué par les polyoléfinés, mais qui ne suffit pas à générer une augmentation significative du taux de cristallinité du PET. Les différences de propriétés mécaniques précédemment observées ont par conséquent été

attribuées aux variations morphologiques et interfaciales induites par le compatibilisant commercial EGMA.

Cette étude a montré qu'il était envisageable de simplifier et de limiter le coût du processus de recyclage des bouteilles plastiques à base de PET. En effet, moyennant une compatibilisation appropriée, l'utilisation sans tri préalable des mélanges PET (corps)/polyoléfinés (bouchons et étiquettes thermorétractables) à forte teneur en PET conduit à des matériaux aux propriétés mécaniques satisfaisantes, qui pourront être utilisés pour la fabrication d'accessoires de manutention.

En **perspective de ce travail**, il conviendra d'aborder les points suivants :

D'un point de vue scientifique, il sera nécessaire d'élucider l'effet du compatibilisant sur la cristallisation du PET.

D'un point de vue technologique, d'autres voies de compatibilisation (utilisation des ultrasons ou de la méthode S³P) pourront être envisagées en substitution ou en complément des techniques existantes. On pourra également jouer sur le procédé, notamment la thermique, des outillages pour favoriser la cristallisation du PET afin d'apporter un gain de propriétés mécaniques supplémentaire.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [ACI05] S. Acierno, P. Van Puyvelde, Effect of short chain branching upon the crystallization of model polyamides-11, *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97, 666.
- [ARA99] E.Y. Arashiro, N.R. Demarquette, Use of the pendant drop method to measure interfacial tension between molten polymers, *Materials Research*, 1999, 2, 23.
- [AST99] H. Asthana, K. Jayaraman, Rheology of reactively compatibilized polymer blends with varying extent of interfacial reaction, *Macromolecules*, 1999, 32, 3412.
- [AVR39] M. Avrami, Kinetics of phase change I : general theory, *Journal of Chemical Physics*, 1939, 7, 1103.
- [AVR40] M. Avrami, Kinetics of phase change II : transformation-time relations for random distribution of nuclei, *Journal of Chemical Physics*, 1940, 8, 212.
- [AVR41] M. Avrami, Kinetics of phase change III : granulation phase change and microstructure, *Journal of Chemical Physics*, 1941, 9, 177.
- [AWA05] F. Awaja, D. Pavel, Recycling of PET, *European Polymer Journal*, 2005, 41, 1453.
- [BAM07] www.bam.de, consulté en décembre 2007
- [BAR84] J. W. Barlow, D.R. Paul, Mechanical compatibilisation of immiscible blends, *Polymer Engineering and Science*, 1984, 24, 525.
- [BEG71] J.A. Begley, J.D. Landes, The effect of specimen geometry in J_{Ic} , Fracture toughness, American Society of Testing and Materials, Special Technical Publication, 1971, 514, 24.
- [BEG72] J.A. Begley, J.D. Landes, The J-integral as a fracture criterion, American Society of Testing and Materials, Special Technical Publication, 1972, 514, 1.
- [BEG74] J.A. Begley, J.D. Landes, Fracture Analysis, American Society for Testing and Materials, Special Technical Publication, 1974, 560, 170.
- [BEN91] A. Benatmane, Etude du vieillissement physique du PET amorphe et semi-cristallin, thèse de doctorat, INSA Lyon, 1992, 191p.
- [BER84] S. Berkowitz, Viscosity-molecular weight relationship for poly(ethylene terephthalate), *Journal of Polymer Science*, 1984, 29, 4353.
- [BIL87] N. Billon, Modélisation des cinétiques globales de cristallisation des polymères ; application aux procédés de mise en forme, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1987, 192p.

- [BIZ07] M.T.M. Bizarria, A.L.F. de M. Giralidi, C.M. de Carvalho, J.I. Velasco, M.A. d'Avila, L.H.I. Mei, Morphology and thermomechanical properties of recycled PET-organoclay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104, 1839.
- [BOR88] R.J.M. Borggreve, R.J. Gaymans, A.R. Luttmer, Influence of structure on the impact behaviour of nylon rubber blends, *Die Makromolekulare Chemie-Macromolecular symposia*, 1988, 16, 195.
- [BOU99] M. Bousmina, Rheology of polymer blends : linear model for viscoelastic emulsions, *Rheologica Acta*, 1999, 28, 73.
- [BRO66] W.F. Brown, J.G. Srawley, Plane Strain Crack Toughness Testing of High Strength Metallic Materials, American Society for Testing and Materials, Special Technical Publication, Philadelphia, 1966, 410.
- [CAM95] I. Campoy, J.M. Arribas, M.A.M. Zaporta, C. Marco, M.A. Gomez, J.G. Fatou, Crystallization kinetics of polypropylene-polyamide compatibilized blends, *European Polymer Journal*, 1995, 31, 475.
- [CAR89] C.I. Carriere, A. Cohen, C.B. Arends, Estimation of interfacial tension using shape evolution of short fibres, *Journal of Rheology*, 1989, 33, 681.
- [CAR99] C. Carrot, Viscoélasticité linéaire des polymères fondus, *Techniques de l'Ingénieur*, AM3620, 1999.
- [CHA05] P. Charoenphol, P. Supaphol, Nonisothermal melt-crystallization kinetics of syndiotactic polypropylene compounded with various nucleating agents, *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 95, 245.
- [CHE90] X. Chen, S. McCarthy, The effect of polypropylene nucleants on the rates of crystallization of poly(ethylene terephthalate), ANTEC' 90 Proceedings, Dallas, USA, 7th-11th May 1990, 1008.
- [CHE99] Y. Chen, M. Xu, Y.Y. Li, J.S. He, Effect of nucleating agent and nucleation promoter on the crystallization of polyethylene terephthalate, *Acta Polimerica Sinica*, 1999, 20, 7.
- [CHE05] Y. Chen, H. Li, Phase morphology evolution and compatibility improvement of PP/EPDM by ultrasound irradiation, *Polymer*, 2005, 46, 7707.
- [CHI96] V. Chiarilli-Sabin, Analyse de seuils d'endommagement de mélanges de polymères incompatibles dans un objectif de recyclage, Thèse de Doctorat, Université de Lille 1/ Ecole des Mines de Douai, 1996, 243 p.
- [CHO75] S.J. Choi, W.R. Schowalter, Rheological properties of non-dilute suspensions of deformable particules, *Physics of fluids*, 1975, 18, 420.
- [CIG96] P. Cigana, B. Favis, R. Jérôme, Diblock copolymers as emulsifying agents in polymer blends, Influence of molecular weight, architecture and chemical composition, *Journal of Polymer Science*, 1996, 34, 1691.
- [COL01] A. Colbeaux, Compatibilisation de mélanges polypropylène/polyéthylène par extrusion réactive, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2001, 338 p.
- [COL05] M.B. Coltelli, I. Della Maggiore, S. Savi, M. Aglietto, F. Ciardelli, Modified styrene-butadiene-styrene bloc copolymer as compatibiliser precursor in

- polyethylene/poly(ethylene terephthalate) blends, *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 90, 211.
- [COL06] X. Colin, J. Verdu, Polymer degradation during processing, *Compte-Rendu de Chimie*, 2006, 9, 1380.
- [COR05] L. Corté, F. Beaume, L. Leibler, Crystalline organization and toughening : example of polyamide-12, *Polymer*, 2005, 46, 2748.
- [DAG94] S.S. Dagly, K.M. Kamdar, Effect of component addition protocol on the reactive compatibilization of HDPE/PET blends, *Polymer Engineering and science*, 1994, 34, 1709.
- [DED98] K. Dedecker, G. Groeninckx, Reactive compatibilisation of A/(B/C) polymer blends, *Polymer*, 1998, 39, 4985.
- [DEM03a] N.R. Demarquette, A.M.C. De Souza, G. Palmer, P.H.P. Macaubas, Comparison between five experimental methods to evaluate interfacial tension between molten polymers, *Polymer Engineering and Science*, 2003, 43, 670.
- [DEM03b] N.R. Demarquette, Evaluation of experimental techniques for determining interfacial tension between molten polymers, *International Materials Reviews*, 2003, 48, 247.
- [DIR94] Directive 94/62/CE du Parlement Européen et du Conseil de l'Union Européenne relative aux emballages et aux déchets d'emballages, 20 décembre 1994, 11p.
- [DIR04] Directive 2004/12/CE du Parlement Européen et du Conseil de l'Union Européenne, modifiant la directive 94/62/CE relative aux emballages et aux déchets d'emballages, 11 février 2004, 6p.
- [DUM91] P. Dumazet, Cristallisation et comportement rhéologique d'un composite PET/fibres de verre, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 1991, 230p.
- [ECO08] www.ecoemballages.fr/, consulté en février 2008
- [EDE83] M. Eder, A. Wlochowicz, Kinetics of non-isothermal crystallization of polyethylene and polypropylene, *Polymer*, 1983, 24, 1593.
- [ENG90] J.L. Engerand, Mécanique de la rupture, *Techniques de l'Ingénieur*, B 5060, 1990.
- [ERS99] A. Ershad Langroudi, Etude de la déformation viscoélastique et plastique du PET amorphe et semi-cristallin autour de la transition vitreuse, Thèse de doctorat, INSA Lyon, 1999, 202p.
- [EVA45] U.R. Evans, The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals, *Transactions of the Faraday Society*, 1945, 41, 365.
- [FEN03] W. Feng, A.I. Isayev, In-situ compatibilization of PP/EPDM blends during ultrasound aided extrusion, ANTEC' 2003 Proceedings, Nashville, USA, 4th-8th May 2003, 1513.
- [FEN04] W. Feng, A. I. Isayev, In-situ ultrasonic compatibilization of dynamically vulcanized PP/EPDM blends, ANTEC' 2004 Proceedings, Chicago, USA, 16th-20th May 2004, 2092.

- [FON94] M. Fontanille, Y. Gnanou, Structure moléculaire et morphologie des polymères, Techniques de l'Ingénieur, A 3 042, 1994.
- [FOR00] I. Fortelny, A. Zivny, Theoretical description of steady droplet size in polymer blends containing a compatibilizer, *Polymer*, 2000, 41, 6865.
- [FRA93] D. François, A. Pineau, A. Zaoui, Comportement mécanique des matériaux, viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rupture, mécanique du contact, Hermès, Paris, 1993.
- [FUN05] K.L. Fung, R.K.Y. Li, A study on the fracture characteristics of rubber toughened poly(ethylene terephthalate) blends, *Polymer Testing*, 2005, 24, 863.
- [FUR99] N. Furgiuele, A.H. Lebovitz, K. Khait, J.M. Torkelson, Novel strategy for polymer blends compatibilization : Solid-State Shear Pulverization, *Macromolecules*, 2000, 33, 225.
- [GAL76] F. Gallez, R. Legras, J.P. Mercier, Some new aspects of the crystallization of bisphenol-a-polycarbonate, *Polymer Engineering and Science*, 1976, 16, 276.
- [GAO03] Q. Gao, J. Scheinbeim, Crystallization studies of polymer blends of nylon-11/poly(vinylidene fluoride), *Polymer Journal*, 2003, 35, 345.
- [GAO04] J.G. Gao, M.S. Yu, Z.T. Li, Nonisothermal crystallization kinetics and melting behavior of bimodal medium density polyethylene/low density polyethylene blends, *European Polymer Journal*, 2004, 44, 1533.
- [GIL95] J.W. Gilmer , R.P. Neu , Y.J. Liu , A.K.Y. Jen, The use of sodium salts as nucleation agents for polyethylene terephthalate with minimal molecular weight reduction, *Polymer Engineering and Science*, 1995, 35, 1407.
- [GRA92] H. Gramespacher, J. Meissner, Interfacial tension between polymer melts measured by shear oscillations of their blends, *Journal of Rheology*, 1992, 36, 1127.
- [GRI21] A.A. Griffith, The phenomena of rupture and flow in solids, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 1921, 221, 163.
- [GRI24] A.A. Griffith, Theory of rupture, *International Congress of Applied Mechanics Proceedings*, Delft, Netherlands, 1924, 55.
- [GUO01] Q. Guo, G. Groeninckx, Crystallization kinetics of poly(ϵ -caprolactone) in miscible thermosetting polymer blends of epoxy resin and poly(ϵ -caprolactone), *Polymer*, 2001, 42, 8647.
- [HON93] J. Honerkamp, J. Weese, A nonlinear regularization method for the calculation of relaxation spectra, *Rheologica Acta*, 1993, 32, 65.
- [HOS07] S.S. Hosseini, S. Taheri, A. Zadhoush ,A. Mehrabani-Zeinabad, Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103, 2304.
- [HU98] G.H. Hu, Réactivité interfaciale et morphologie de mélanges réactifs, *Séminaires Scientifiques, Lettre de Sciences Chimiques n°66*, 1998.

- [INC98] L. Incarnato, O. Motta, D. Acierno, Thermal behavior of the PET/Rodrun 3000 system, *Polymer*, 1998, 39, 5085.
- [IRW57] G.R. Irwin, Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate, *Journal of Applied Mechanics*, 1957, 24, 361.
- [ISA02] A.I. Isayev, C.K. Hong, Novel ultrasonic process for in-situ copolymer formation and compatibilization of immiscible polymers, ANTEC' 2002 Proceedings, San Francisco, USA, 5th-9th May 2002, 1334.
- [JIA07] X.L. Jiang, S.J. Luo, K. Sun, X.D. Chen, Effect of nucleating agents on crystallization kinetics of PET, *Express Polymer Letters*, 2007, 1, 245.
- [JEZ78] A. Jeziorny, Parameters characterizing kinetics of nonisothermal crystallization of polyethylene terephthalate determined by DSC, *Polymer*, 1978, 19, 1142.
- [JOS04] M. Joshi, B.S. Butola, Studies on nonisothermal crystallization of HDPE/POSS nanocomposites, *Polymer*, 2004, 45, 4953.
- [KAL95] N.K. Kalfoglou, D.S. Skafidas, Comparison of compatibiliser effectiveness for PETP/HDPE blends, *Polymer*, 1995, 36, 4453.
- [KAL05] T. K. Kallel, Etude de mélanges PE/PS, Thèse de doctorat, INSA Lyon, 2005, 165p.
- [KE07] Y-C. Ke, T-B. Wu, Y-F. Xia, The nucleation, crystallization and dispersion behavior of PET-monomodisperse SiO₂ composites, *Polymer*, 2007, 48, 3324.
- [KER56] G.H. Kerner, *Proceedings of the Physical Society*, 1956, 69, 808.
- [KHA99] K. Khait, Mechanochemistry effects in recycled polypropylene and its blends during Solid-State Shear Pulverization (S³P), ANTEC 1999 Proceedings, New York City, USA, 2nd-6th May 1999, 3246.
- [KIM03] H. Kim, J. G. Ryu, H. Yang, J. W. Lee, Compatibilization of PC-SAN blends by ultrasound-assisted melt mixing, ANTEC 2003 Proceedings, Nashville, USA, 4th-8th May 2003, 2333.
- [KIS56] H.E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Journal of Research of the National Bureau*, 1956, 57, 217.
- [KON98] C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnoulle, R. Jerome, Strategies for compatibilization of polymer blends, *Program Polymer Science*, 1998, 23, 707.
- [KRA99] P. Krawczak, Essais mécaniques des plastiques : caractéristiques à long terme et ténacité, *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3511, 1999.
- [KRU05] P. Krutphun, P. Supaphol, Thermal and crystallization characteristics of poly(trimethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) blends, *European Polymer Journal*, 2005, 41, 1561.
- [KUN80] T. Kunori, P.H. Geil, Morphology-Property relationships in polycarbonate based blends. II. Tensile and impact strength, *Journal of Polymer Science*, 1980, 18, 135.
- [LAM94] M. Lambla, Reactive extrusion: a new tool for the diversification of polymeric materials, *Macromolecules*, 1994, 83, 37.

- [LEC75] G. Leclercq, B. Marandet, G. Sanz, Evaluation de la ténacité des matériaux au moyen de l'intégrale J, Rapport IRSID, RFP 120, 1975, 287.
- [LEE97] M. Lee, T. Lodge, C. Macosko, Can random copolymers serve as effective polymeric compatibilisers?, Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics, 1997, 35, 2835.
- [LEP97] J.C. Lepers, B.D. Favis, R.J. Tabar, The relative role of coalescence and interfacial tension in controlling dispersed phase size reduction during the compatibilization of polyethylene terephthalate/polypropylene blends, Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics, 1997, 35, 2271.
- [LI03] J. Li, C. Zhou, W. Gang, Study on nonisothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposite, Polymer Testing, 2003, 22, 217.
- [LI04] S-N. Li, Z-M. Li, M-B. Yang, Z-Q. Hu, X-B. Xu, R. Huang, Carbon nanotubes induced nonisothermal crystallization of ethylene-vinyl acetate copolymer, Materials Letters, 2004, 58, 3967.
- [LIM07] S. H. Lim, A. Dasari, Z.Z. Yu, Y.W. Mai, S. Liu, M.S. Yong, Fracture toughness of nylon 6/organoclay/elastomer nanocomposites, Composites Science and Technology, 2007, 67, 2914.
- [LIU92] N.C. Liu, W.E. Baker, Reactive polymers for blend compatibilization, Advances in Polymer Technology, 1992, 11, 249.
- [LIU93] N.C. Liu, H.Q. Xie, W.E. Baker, Comparison of the effectiveness of different basic functional groups for the reactive compatibilization of polymer blends, Polymer, 1993, 34, 4680.
- [LIU97] T. Liu, Z. Mo, S. Wang, H. Zhang, Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone), Polymer Engineering and Science, 1997, 37, 568.
- [LON95] Y. Long, R.A. Shanks, Z.H. Stachurski, Kinetics of polymer crystallization, Program Polymer Science, 1995, 20, 651.
- [LOY02] W. Loyens, G. Groeninckx, Ultimate mechanical properties of rubber toughened semicrystalline PET at room temperature, Polymer, 2002, 43, 5679.
- [MAC96] C. Macosko, P. Guégan, A. Khandpur, Compatibilizers for melt blending: premade block copolymers, Macromolecules, 1996, 29, 5590.
- [MAC01] P.H.P. Macaubas, N.R. Demarquette, Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers, Polymer, 2001, 42, 2543.
- [MAJ00] B. Majumbar, D. Paul, Reactive compatibilisation in polymer blends, Vol.1 : Formulation, D.R. Paul and C.B. Bucknall, New York, 2000.
- [MAN94] F.P. La Mantia, M. Vinci, F. Pilati, Recycling of carbonated beverage bottles, Polymer recycling, 1994, 1, 33.

- [MEF06] Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie, L'industrie française de l'emballage, 2006, 24p.
- [MEN83] J. Menczel, J. Varga, Influence of nucleating agents on crystallization of polypropylene. I. Talc as a nucleating agent, *Journal of Thermal Analysis*, 1983, 28, 161.
- [MEN06] A. Menyhard, J. Varga, The effect of compatibilizers on the crystallization, melting and polymorphic composition of β -nucleated isotactic polypropylene and polyamide 6, *European Polymer Journal*, 2006, 42, 3257.
- [MIN02] L. Minkova, Hr. Yordanov, S. Fillipi, Characterization of blends of LDPE and PA6 with functionalized polyethylenes, *Polymer*, 2002, 43, 6195.
- [MIN03] L. Minkova, Hr. Yordanov, S. Filippi, N. Grizzuti, Interfacial tension of compatibilized blends of LDPE and PA6 : the breaking thread method, *Polymer*, 2003, 44, 7925.
- [MOA99] G. Moad, The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion, *Progress in Polymer Science*, 1999, 24, 81.
- [MON86] B. Monasse, J-M. Haudin, Thermal dependence of nucleation and growth rate in polypropylene by non-isothermal calorimetry, *Colloid & Polymer Science*, 1986, 264, 117.
- [MON87] B. Monasse, Etude des cinétiques de cristallisation de polyoléfines-Influence sur les structures et les morphologies, Thèse de doctorat, Université de Lyon 1, 1987, 222p.
- [OH03] J. S. Oh, A. I. Isayev, M.A. Rogunova, Continuous ultrasonic process for in-situ compatibilization of polypropylene/natural rubber blends, *Polymer*, 2003, 44, 2337.
- [OUD94] C. Oudet, *Polymères-Structures et Propriétés-Introduction*, Masson Editions, Paris, 1994.
- [OZA71] T. Ozawa, Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer*, 1971, 12, 150.
- [PAL80] L.H. Palys, P.J. Phillips, Microkinetics of crystallization in polyethylene terephthalate, *Journal of Polymer Science Polymer*, 1980, 18, 829.
- [PAL90] J.F. Palierne, Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension, *Rheologica Acta*, 1990, 29, 204.
- [PAL03] G. Palmer, N.R. Demarquette, New procedure to increase the accuracy of interfacial tension measurements obtained by breaking thread method, *Polymer*, 2003, 44, 3045.
- [PAL05] G. Palmer, N.R. Demarquette, Evaluation of imbedded fiber retraction phenomenological models for determining interfacial tension between molten polymers, *Polymer*, 2005, 46, 8169.
- [PAN00] Y.X. Pang, D.M. Jia, H.J. Hu, D.J. Hourston, M. Song, Effects of a compatibilizing agent on the morphology, interface and mechanical behaviour of polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends, *Polymer*, 2000, 41, 357.
- [PAU79] D.R. Paul, J.W. Barlow, Crystallization from miscible polymer blends, *Polymer Science and Technology*, 1979, 40, 239.

- [PAZ00] F. Pazzagli, M. Pracella, Reactive compatibilization of polyolefin/PET blends by melt grafting with glycidyl methacrylate, *Macromolecular Symposia*, 2000, 149, 225.
- [PIE99] Y. Pietrasanta, J.J. Robin, N. Torres, B. Boutevin, Reactive compatibilization of HDPE/PET blends by glycidyl methacrylate functionalized polyolefins, *Macromolecules*, 1999, 1, 142.
- [PIG00] J. Piglowski, I. Gancarz, M. Wlazlak, H.W. Kammer, Crystallization in modified blends of polyamide and polypropylene, *Polymer*, 2000, 41, 6813.
- [PIR07] E. Pirzadeh, A. Zadhoush, M. Haghghat, Hydrolytic and thermal degradation of PET fibers and PET granule : the effects of crystallization, temperature and humidity, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106, 1544.
- [POL89] *Polymer Handbook*, Third Edition, J. Brandrup, E.H. Immergut, USA, 1989, 595p.
- [PRI95] G. J. Price, P. J. West, Ultrasonic production of block copolymers as in-situ compatibilizers for polymer mixtures, *Polymer*, 1996, 37, 3975.
- [PUK89] B. Pukanszky, F. Tudos, A. Kallo, G. Bodor, Effect of multiple morphology on the properties of PP/EPDM blends, *Polymer*, 1989, 30, 1407.
- [QIU06] Z. Qiu, W. Yang, Crystallization kinetics and morphology of poly(butylenes succinate/poly(vinyl phenol) blend, *Polymer*, 2006, 47, 6429.
- [REI92] V.E. Reinsch, L. Rebenfeld, The influence of fibers on the crystallization of poly(ethylene terephthalate) as related to processing of composites, *Polymer Composites*, 1992, 13, 353.
- [RIC68a] J.R. Rice, *Fracture*, Tome II, Chapitre 3, Mathematical analysis in the mechanics of fracture, Academic Press, 1968.
- [RIC68b] J.R. Rice, A path independent integral and approximate analysis of strain concentration by notches and cracks, *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 35, 1968, 379.
- [RIE75] G. Riess, Y. Jolivet, Copolymers polyblends and composites, *Advanced Chemistry*, 1975, 142, 243.
- [RIE97] R.E. Riemann, J.H. Cantow, C. Freidrich, Interpretation of a new interface governed relaxation process in compatibilised blends, *Macromolecules*, 1997, 30, 5476.
- [ROO76] D.P. Rooke, D.J. Cartwright, *Compendium of stress intensity factors*, HMSO, Hillingdon Press, London, 1976.
- [RUN05a] M. Run, S. Wu, D. Zhang, G. Wu, Melting behaviours and isothermal crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate)/mesoporous molecular sieve composite, *Polymer*, 2005, 46, 5308.
- [RUN05b] M. Run, J. Gao, Z. Li, Nonisothermal crystallization and melting behavior of mPE/LLDPE/LDPE ternary blends, *Thermochemica Acta*, 2005, 429, 171.
- [RUN07] M. Run, A. Song, Y. Wang, C. Yao, Melting, crystallization behaviours, and nonisothermal crystallization kinetics of PET/PTT/PBT ternary blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104, 3459.

- [RYU04] J. G. Ryu, S. H. Kong, H. Kim, J. W. Lee, Power ultrasonic irradiation on the mechanical properties of polymer blends, ANTEC' 2004 Proceedings, Chicago, USA, 16th-20th May 2004, 2709.
- [SAJ01] P. Sajkiewicz, L. Carpaneto, A. Wasiak, Application of the Ozawa model to non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, 2001, 42, 5365.
- [SAM00] C. Sammon, J. Yarwood, N. Everall, An FT-IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films, *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 67, 149.
- [SAU02] C. Saujanya, Y. Imai, H. Tateyama, Structure and thermal properties of compatibilized PET/expandable fluorine mica nanocomposites, *Polymer Bulletin*, 2002, 49, 69.
- [SHI01] D. Shi, J. Yang, Z. Yao, Y. Wang, H. Huang, W. Jing, J. Yin, G. Costa, Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion : mechanism of melt grafting, *Polymer*, 2001, 42, 5549.
- [SIN00] R. P. Singh, Polymer blends and alloys : an overview, *Popular Plastics and Packaging*, 2000, 64.
- [SIV06] P. Sivaraman, L. Chandrasekhar, V.S. Mishra, B.C. Chakraborty, T.O. Varghese, Fracture toughness of thermoplastic co-poly(ether ester) elastomer-acrylonitrile butadiene styrene terpolymer blends, *Polymer Testing*, 2006, 25, 562.
- [SOU02a] A.M.C. Souza et N.R. Demarquette, Influence of coalescence and interfacial tension on the morphology of PP/HDPE compatibilized blends, *Polymer*, 2002, 43, 3959.
- [SOU02b] A.M.C. Souza, N.R. Demarquette, Influence of composition on the linear viscoelastic behavior and morphology of PP/HDPE blends, *Polymer*, 2002, 43, 1313.
- [SUN96] Y-J. Sun, G-H. Hu, M. Lambla, H.K. Kotlar, In-situ compatibilization of polypropylene and poly(butadiène terephthalate) polymer blends by one-step reactive extrusion, *Polymer*, 1996, 37, 4119.
- [SUP03] P. Supaphol, N. Dangseeeyun, P. Srimoanon, M. Nithitanakul, Nonisothermal melt-crystallization kinetics for three linear aromatic polyesters, *Thermochimica Acta*, 2003, 406, 207.
- [TAI99] C.M. Tai, R.K.Y. Li, C.N. Ng, Impact behaviour of polypropylene/polyethylene blends, *Polymer Testing*, 2000, 19, 143.
- [TAN94] J.P. Tancrez, Contribution à l'étude de la fragilité de composites polypropylène-fibres de verre courtes moulés par injection, Thèse de Doctorat, Lille1/Ecole des Mines de Douai, 1994, 384p.
- [TAO05] Y. Tao, A.H. Lebovitz, J.M. Torkelson, Compatibilizing effects of block copolymer mixed with immiscible polymer blends by Solid-State Shear pulverization : stabilising the dispersed phase to static coarsening, *Polymer*, 2005, 46, 4753.
- [TAO07] Y. Tao, K. Mai, Non-isothermal crystallization and melting behavior of compatibilized polypropylene/recycled poly(ethylene terephthalate) blends, *European Polymer Journal*, 2007, 43, 3538.

- [TAY32] G.I. Taylor, The viscosity of a fluid containing small drops of another fluids, Proceedings of the Royal Society of London, 1934, A146, 501.
- [TAY34] G.I. Taylor, The formation of emulsion in definable field of flow, Proceedings of the Royal Society of London, 1932, A138, 41.
- [TJA94] M. Tjahjadi, J.M. Ottino, H.A. Stone, Estimating interfacial tension via relaxation of drop shapes and filament breakup, AIChE Journal, 1994, 40, 385.
- [TOM35] S. Tomotika, Proceedings of the Royal Society of London, 1935, A150, 322.
- [TOM36] S. Tomotika, Proceedings of the Royal Society of London, 1936, A153, 302.
- [TOR99] N.Torres, Etude de la valorisation du PET seul ou en mélange avec du PEHD par recyclage mécanique, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 1999, 256 p.
- [UTR02] L.A. Utracki, Compatibilization of polymer blends, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2002, 80, 1008.
- [VAI96] T. Vainio, G.H. Hu, M. Lambla, J.V. Seppala, Functionalised polypropylene prepared by melt free radical grafting of low volatile oxazoline and its potential in compatibilisation of PP/PBT blends, Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61, 843.
- [WAN77] T.T. Wang, T. Nishi, Spherulitic crystallization in compatible blends of polyvinylidene fluoride and polymethyl methacrylate, Macromolecules, 1977, 10, 421.
- [WEL63] A.A. Wells, Application of fracture mechanics at and beyond general yielding, British Welding Journal, 1963, 10, 563.
- [WIL87] J.G. Williams, Fracture mechanics of polymers, Ellis Horwood Ltd. Publ., 1987, 302p.
- [WIL90] J.G. Williams, M.J. Cawood, European group on fracture : K_c and G_c methods for polymers, Polymer Testing, 1990, 9, 15.
- [WU85] S. Wu, Phase structure and adhesion in polymer blends : a criterion for rubber toughening, Polymer, 1985, 26,1855.
- [WUN80] B. Wunderlich, Crystal melting, Macromolecular physics, vol. 3, Academic Press, New York, 1980.
- [XAN91] M. Xanthos, S. Dagli, Compatibilization of polymer blends by reactive processing, Polymer Engineering and Science, 1991, 31, 929.
- [XAN92] M. Xanthos, Reactive Extrusion : principles and practice, Polymer Processing Institute, 1992, 204 p.
- [XAN97] M. Xanthos, B.C. Baltzis, P.P. Hsu, Effect of carbonate salts on crystallization kinetics and properties of recycled PETP, Journal of Applied Polymer Science, 1997, 64, 1423.
- [XIO07] H. Xiong, Y. Gao, H.M. Li, Non-isothermal crystallization kinetics of syndiotactic polystyrene-polystyrene functionalized SWNTs nanocomposites, Express Polymer Letters, 2007, 1, 416.

- [XU03] T. Xu, H. Lei, C.S. Xie, The effect of nucleating agent on the crystalline morphology of polypropylene (PP), *Materials and Design*, 2003, 24, 227.
- [XUE04] M-L. Xue, J. Sheng, Y-L. Yu, H.H. Chuah, Nonisothermal crystallization kinetics and spherulite morphology of poly(trimethylene terephthalate), *European Polymer Journal*, 2004, 40, 811.
- [YAN95] L. Yang, T. Smith, D. Bigio, Melt blending of Linear Low Density Polyethylene and Polystyrene in an Haake Internal Mixer. I. Compatibilization and morphology development, *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 58, 117.
- [YEE07] M. Yee, P.S. Calvao, N.R. Demarquette, Rheological behaviour of poly(methyl methacrylate/polystyrene (PMMA/PS) blends with the addition of PMMA-ran-PS, *Rheologica Acta*, 2007, 5, 653.
- [YUA06] Q. Yuan, S. Awate, R.D.K. Misra, Nonisothermal crystallization behavior of polypropylene-clay nanocomposites, *European Polymer Journal*, 2006, 42, 1994.
- [ZEB03] S.M. Zebarjad, A. Lazzeri, R.Bagheri, S.M. Seyed Reihani, M. Frounchi, Fracture mechanism under dynamic loading of elastomer-modified polypropylene, *Materials Letters*, 2003, 57, 2733.
- [ZIA67] A. Ziabicki, Kinetics of polymer crystallization and molecular orientation in the course of melting spinning, *Applied Polymer Symposia*, 1967, 6, 1.
- [ZIA76] A. Ziabicki, In *Fundamentals of Fiber Spinning*, J. Wiley & Sons, New York, 1976.
- [ZIA98] A. Ziabicki, P. Sajkiewicz, Crystallization of polymers in variable external conditions. III : Experimental determination of kinetic characteristics, *Colloid Polymer Science*, 1998, 276, 680.

ANNEXES



ANNEXE A – ANALYSE COMPAREE DES METHODES DE MESURE DE TENSION INTERFACIALE

	méthode	avantages	inconviénients	paramètres nécessaires
méthodes statiques	goutte pendante	très bonne précision utilisable pour tous types de fluides petite quantité de produit requise (10 mg pour la goutte et 3g pour le reste) utilisable sur les LCP	polymère constituant la matrice (le moins dense) nécessairement transparent viscosité des polymères nécessairement $< 5.10^{0,5}$ Pa.s différence d'indice de réfraction des matériaux nécessairement $> 0,1$ matériaux pouvant se dégrader thermiquement	densité des polymères à l'état fondu
	Triangle de Neumann	simplicité des analyses et des manipulations nécessite une petite quantité de produit (10 mg pour la goutte et 3g pour le reste) utilisable pour tous types de fluides	problème de précision de coupe de l'échantillon au milieu et à la base de la goutte matériaux pouvant se dégrader thermiquement	tension interfaciale des couples de polymères impliqués
méthodes dynamiques	fil cassant	temps des manipulations court petite quantité de produit requise ($< 20\text{mg}$) appareillages simples d'utilisation	utilisable uniquement pour les fluides newtoniens viscosité des polymères nécessairement inférieure à une fonction du rapport de viscosité polymère constituant la matrice (le plus visqueux) nécessairement transparent différence des Tf et Tg entre les polymères nécessairement $> 10^\circ\text{C}$ différence d'indice de réfraction des matériaux nécessairement $> 0,1$ non utilisable pour les LCP	viscosité à taux de cisaillement nul pour tous les polymères
	rétraction de la fibre incluse	temps des manipulations court nécessite une petite quantité de produit ($< 20\text{mg}$) appareillages simples d'utilisation	utilisable uniquement pour les fluides newtoniens dépend des polymères polymère constituant la matrice (le plus visqueux) nécessairement transparent différence des Tf et des Tg entre les polymères nécessairement $> 10^\circ\text{C}$ différence d'indice de réfraction des matériaux nécessairement $> 0,1$ non utilisable pour les LCP	viscosité à taux de cisaillement nul pour tous les polymères
méthode rhéologique	Rhéologie	utilisable pour des fluides viscoélastiques utilisable pour des polymères ayant une faible différence d'indice de réfraction utilisable pour des polymères ayant une faible différence de Tf et de Tg utilisable sur des polymères opaques utilisable pour des polymères ayant des viscosités élevées	difficile de visualiser le plateau nécessaire à la détermination de la tension interfaciale difficile de déterminer le spectre de relaxation résultats expérimentaux fonction de la concentration du mélange version simple de la méthode non utilisable pour les polymères compatibilisés	taille des phases du mélange et viscosité à cisaillement nul pour tous les polymères

ANNEXE B – CONCEPTS DE LA MECANIQUE DE LA RUPTURE

Tout matériau subit des endommagements occasionnés par divers modes de sollicitations mécaniques, chimiques ou encore thermiques qui peuvent conduire à sa ruine. Ceci se manifeste par l'apparition de discontinuités (microcavités, microfissures) dans le volume ou en surface. Avec le temps, ces discontinuités se développent et donnent naissance à des fissures macroscopiques. Ces fissures sont suffisamment grandes pour que le volume qui les entoure satisfasse aux hypothèses de continuité de la mécanique des milieux continus. On entre alors dans le domaine de la mécanique de la rupture [FRA93]. La mécanique de la rupture est apparue en 1920 avec les travaux de Griffith sur les verres minéraux [GRI21, GRI24]. Elle consiste en l'étude des propriétés d'amorçage et de propagation de fissure(s) initiées par des défauts (microfissures, interface...) préexistants. Il s'agit donc de déterminer les champs de contraintes et de déformations correspondants avec pour finalité de comprendre et donc de pouvoir éviter les ruptures en utilisant des critères de conception adaptés.

Une fissure peut être sollicitée suivant trois modes (figure B.1):

Mode I (mode par ouverture) : les surfaces de la fissure se déplacent dans des directions opposées et perpendiculairement au front de fissure

Mode II (mode par glissement dans le plan) : les surfaces de la fissure se déplacent dans le même plan et dans une direction perpendiculaire au front de fissure

Mode III (mode par glissement anti-plan) : les surfaces de la fissure se déplacent dans le même plan et dans une direction parallèle au plan de fissure.

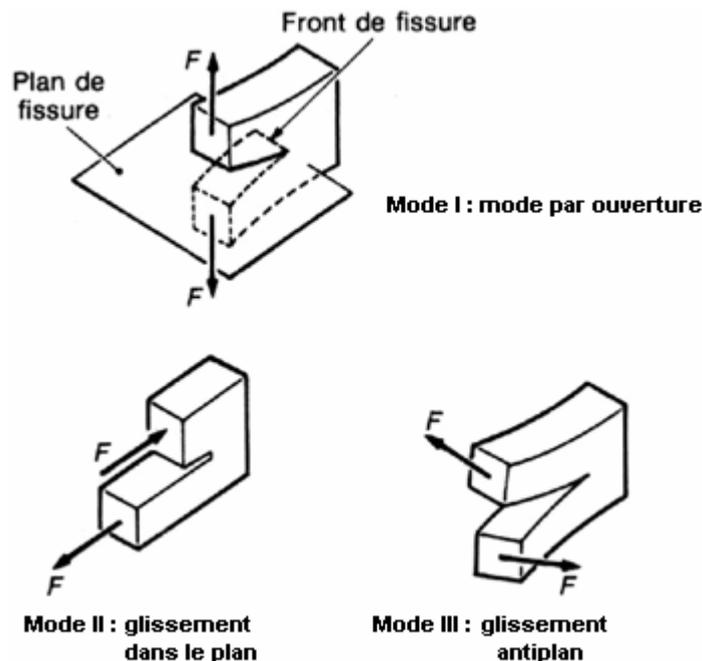


Figure B.1 - modes d'ouverture de fissure [ENG90].

La première voie de la mécanique de la rupture qui a été explorée est celle de la LEFM (Linear Elastic Fracture Mechanic) qui ne peut être appliquée qu'aux matériaux ayant un comportement linéairement élastique et fragile. Toutefois, depuis 1960, les travaux de Wells [WEL63] sur le concept d'ouverture en fond de fissure et ceux de Rice [RIC68a, RIC68b] sur l'intégrale de contour J, ont contribué au développement de la PYFM (Post Yield Fracture Mechanic) qui essaye de prendre en compte le cas des matériaux ductiles pour lesquels la LEFM n'est pas applicable.

B.1. MECANIQUE ELASTIQUE LINEAIRE DE LA RUPTURE (LEFM)

En LEFM, il est possible d'utiliser deux critères de rupture : un critère de contrainte ou critère mécanique, permettant de déterminer le facteur d'intensité de contrainte critique K_{Ic} et un critère énergétique conduisant à la détermination du taux critique de restitution d'énergie G_{Ic} .

Remarque : les indices I et c correspondent au mode I de sollicitation de fissure et au terme « critique », respectivement.

Critère énergétique, G_{Ic}

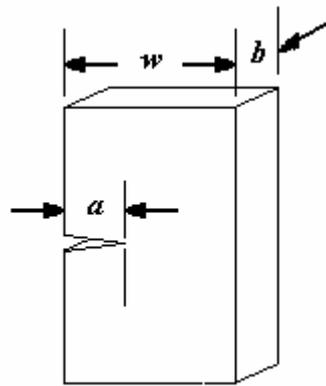


Figure B.2 – Solide avec fissure.

On considère un solide (figure B.2) contenant une fissure plane d'aire A_0 sollicitée en mode I. L'extension de la fissure d'une valeur infinitésimale dA conduit le milieu extérieur à fournir un travail dW_{ext} au solide déformé et l'énergie emmagasinée dans celui-ci à varier de dE_{el} . Un bilan énergétique permet donc de déterminer la quantité G_I (éq. B.1) :

$$G_I = \left(\frac{dW_{ext}}{dA} - \frac{dE_{el}}{dA} \right) \quad [B.1]$$

G_I est le taux de restitution d'énergie du système (éprouvette+dispositif de chargement) en mode I et constitue la « force motrice » par unité de longueur de fissure. G_I est exprimé en J/m^2 . D'après la LEFM, l'amorçage de la fissure se produit lorsque G_I atteint une valeur critique G_{Ic} qui est une caractéristique intrinsèque du matériau. Lors d'un essai, il est possible de calculer la valeur de G_{Ic} à partir de l'énergie élastique emmagasinée à l'amorçage E_{el-c} et de la loi liant la compliance C de l'éprouvette à l'aire A de la fissure (éq. B.2).

$$G_{Ic} = E_{el-c} \left(\frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial A} \right) \quad [B.2]$$

Or, $A = b.a$, donc

$$G_{Ic} = \frac{E_{el-c}}{C} \frac{\partial C}{b \partial a} = \frac{E_{el-c}}{wC} \frac{\partial C}{\partial \left(\frac{a}{w}\right)} \frac{1}{b} = \frac{E_{el-c}}{bw} \frac{1}{\frac{C}{\frac{\partial C}{\partial \left(\frac{a}{w}\right)}}} \quad [\text{B.3}]$$

$$\text{avec } \frac{C}{\frac{\partial C}{\partial \left(\frac{a}{w}\right)}} = \Phi \left(\frac{a}{w} \right) \quad [\text{B.4}]$$

Donc finalement, G_{Ic} s'écrit :

$$G_{Ic} = \frac{E_{el-c}}{bw \Phi \left(\frac{a}{w} \right)} \quad [\text{B.5}]$$

Avec $\Phi(a/w)$, le facteur de calibration d'énergie. Les valeurs de Φ sont accessibles dans la littérature [WIL87, KRA99, BRO66, ROO76] ainsi que dans les normes ASTM 5045 et ISO 13586.

Critère de contrainte, K_{Ic}

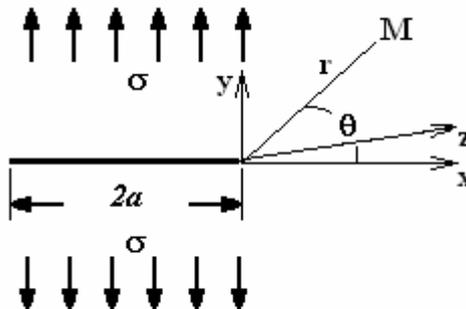


Figure B.3 – Plaque infinie fissurée soumise à une contrainte de traction σ orthogonale à la fissure.

Irwin [IRW57] a calculé les contraintes existant au voisinage des extrémités d'une fissure de longueur $2a$ dans une plaque infinie soumise à une contrainte de traction σ orthogonale à cette fissure (figure B.3). En coordonnées cylindriques (r, θ) , la solution s'écrit :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \begin{bmatrix} 1 - \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{3\theta}{2}\right) \\ 1 + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{3\theta}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{3\theta}{2}\right) \end{bmatrix} \quad [\text{B.6}]$$

$$\sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \text{ en déformation plane et } \sigma_{zz} = 0 \text{ en contrainte plane}$$

$$\sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0$$

avec ν , le coefficient de Poisson. K_I dépend des géométries de la fissure et du solide ainsi que du champ de force s'exerçant sur ce dernier.

Pour un solide linéairement élastique et fragile, la LEFM postule que la rupture se produit lorsque K_I atteint une valeur critique K_{Ic} qui est, tout comme G_{Ic} , une caractéristique intrinsèque du matériau. Il est possible de déterminer, en pratique, la valeur de K_{Ic} à partir de la charge à l'amorçage F_c , de la largeur w et de l'épaisseur b de l'éprouvette et de la longueur de fissure a :

$$K_{Ic} = \frac{F_c}{b\sqrt{w}} f\left(\frac{a}{w}\right) \quad [\text{B.7}]$$

Avec $f(a/w)$ le facteur d'étalonnage lié à la géométrie. Les valeurs de ce dernier sont accessibles dans la littérature [WIL87, KRA99, BRO66, ROO76] ainsi que dans les normes ASTM 5045 et ISO 13586.

Il existe un lien entre les deux critères de rupture G_{Ic} et K_{Ic} :

$$\text{En état de contrainte plane : } G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E} \quad [\text{B.8}]$$

$$\text{En état de déformation plane : } G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E} (1 - \nu^2) \quad [\text{B.9}]$$

Avec E et ν le module d'Young et le coefficient de Poisson, respectivement.

Le concept de la LEFM n'est pas applicable dans tous les cas de figures. En effet, il ne permet pas de traiter le cas des matériaux non linéairement élastiques et/ou ductiles. Il est donc nécessaire d'avoir recours à un autre concept, celui de la mécanique élasto-plastique de la rupture (PYFM).

B.2. MECANIQUE ELASTO-PLASTIQUE DE LA RUPTURE (PYFM)

La PYFM nécessite d'introduire le concept de *courbe de Résistance à la fissuration ou courbe R*. Il a été établi par Irwin [IRW57] dans le but de caractériser la résistance à la fissuration lente de matériaux présentant une certaine ductilité en tête de fissure. Une courbe R est une courbe de variation de la ténacité avec l'avancée de fissure (δa). En général, une fissure peut s'initier puis progresser lorsqu'un paramètre (K , G ou J) représentant l'action du milieu extérieur en tête de fissure devient égal à la résistance à la fissuration (K_R , G_R ou J_R) du matériau.

Dans le cas d'un matériau fragile (LEFM), la structure du matériau et sa résistance à la fissuration n'évoluent pas au cours de la propagation en raison de l'absence de déformation plastique en tête de fissure. En revanche, dans le cas d'un matériau ductile (PYFM), l'augmentation progressive de la

déformation plastique en tête de fissure au cours de l'initiation et de la propagation provoque une augmentation puis une stabilisation de sa résistance à la fissuration. La ténacité du matériau ne peut plus être représentée par un paramètre critique unique (K_c ou G_c) mais plutôt par une courbe R (K_R , G_R ou $J_R=f(\delta a)$) (figure B.4).

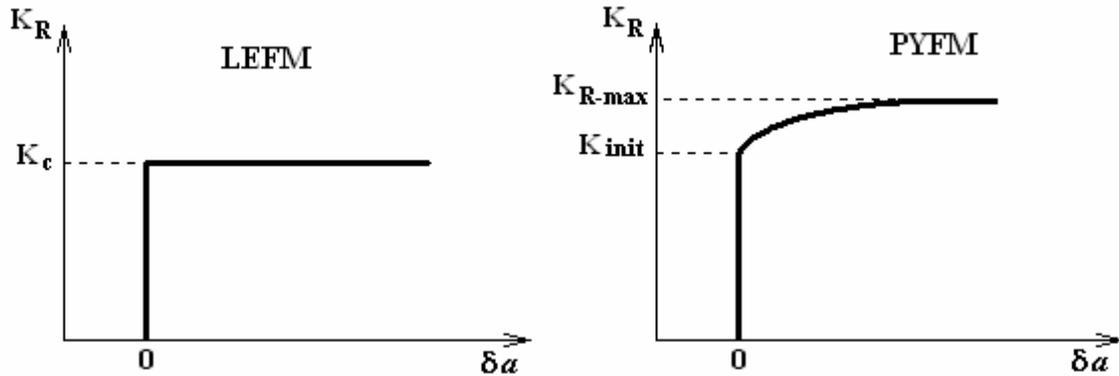


Figure B.4 – Courbes R en LEFM et PYFM.

Rice [RIC68b] a démontré que, dans le cas d'une fissure située dans le plan xz et dont le front est parallèle à l'axe z (figure B.5), l'intégrale J (éq. B.10) est indépendante du contour Γ et nulle lorsque ce contour est fermé (il n'y a pas de fissure). On peut considérer que J représente la composante du flux d'énergie traversant Γ , due à la singularité liée à la présence de la fissure.

$$J = \int_{\Gamma} \left(W dy - T_i \frac{\partial u_i}{\partial x} ds \right) \quad [B.10]$$

avec W , la densité d'énergie de déformation,
 T_i le vecteur de traction orienté vers l'extérieur,
 u_i , le vecteur de déplacement de l'arc ds ,
 s , l'abscisse curviligne sur le contour Γ ,
 x , y et z les coordonnées cartésiennes.

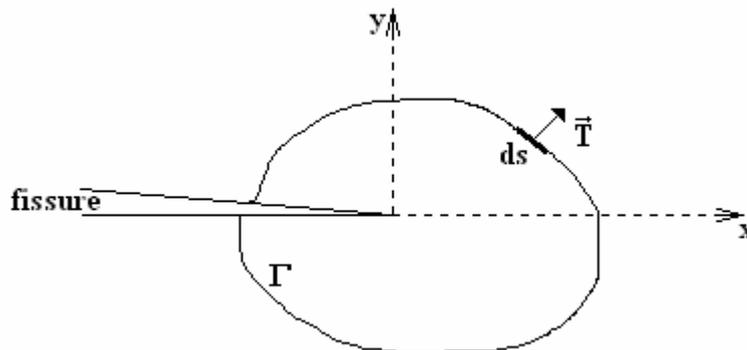


Figure B.5 – Illustration du concept d'intégrale J.

Notons que $W = \int \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}$, avec σ_{ij} et ε_{ij} les composantes de contrainte et de déformation, respectivement.

J se calcule à partir de l'énergie U nécessaire pour propager la fissure (énergie fournie par le milieu extérieur) (éq. B.11).

$$J = -\frac{1}{b} \frac{dU}{da} \quad [\text{B.11}]$$

avec b, l'épaisseur de l'éprouvette et a la longueur de fissure. A partir de cette équation (éq. B.11), Begley et Landes [BEG71, BEG72, BEG74] ont montré que J est identique à G dans le cas d'un matériau linéairement élastique et fragile et que J peut être un critère de rupture pour les matériaux élasto-plastiques. La fissure s'initie lorsque J atteint une valeur critique J_c qui est une caractéristique intrinsèque du matériau. Bien que les méthodes de calcul de J_c soient très controversées, la norme ASTM E813-81 qui considère le cas des métaux semble être applicable aux polymères. Cette norme suppose que la courbe $J=f(\delta a)$ est une droite et que J_c correspond à l'intersection de cette droite avec la droite d'érousement (figure B.6.a) ayant pour équation :

$$J = 2\sigma_y \delta a \quad [\text{B.12}]$$

avec σ_y la contrainte au seuil d'écoulement en traction du matériau. D'autre part, la norme ASTM E 813-87 stipule que la courbe $J=f(\delta a)$ suit une loi de puissance de la forme $J = A.\delta a^n$ et que J_c correspond à la valeur de J prise à l'intersection de cette courbe avec la droite d'équation (figure B.6.b) :

$$J = 2.\sigma_y.(\delta a - 0,2\text{mm}) \quad [\text{B.13}]$$

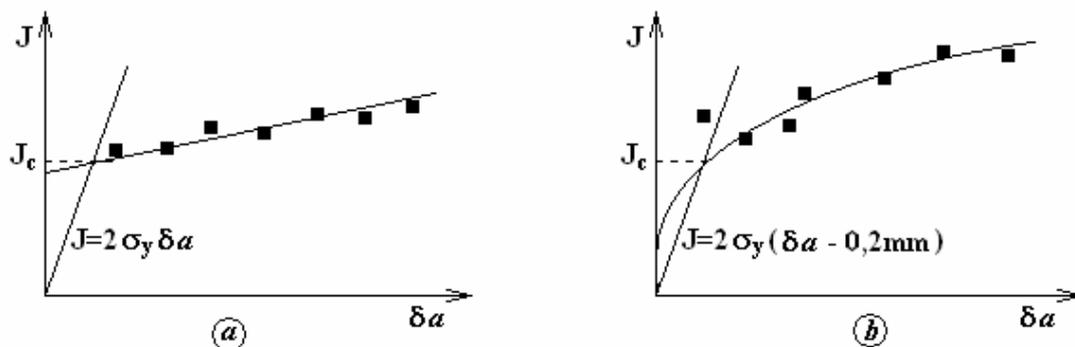


Figure B.6 – Méthode de détermination de J_c selon la norme ASTM E 813-81 (a) et ASTM E 813-87 (b).

En pratique, la procédure d'obtention des courbes J-R est identique à celle utilisée en LEFM. Pour construire les courbes J-R, il est nécessaire de réaliser les essais sur de multiples échantillons (7 au minimum) jusqu'à différents niveaux de flèche ou d'ouverture de fissure. Ces essais seront suivis d'une mesure optique des faciès de rupture afin de déterminer les avancées de fissure réelles. Chaque éprouvette testée conduit à la détermination d'un couple de valeurs ($J, \Delta a$) c'est à dire à un point de la courbe J-R. Ensuite, on calcule l'intégrale J à partir de l'équation B.13.

Une autre méthode de détermination de la ténacité à l'aide de l'intégrale J a été utilisée par Leclercq et al. [LEC75] sur des aciers. Cette méthode, dite méthode de compliance, a été employée pour la première fois par Begley et Landes. Elle nécessite l'utilisation d'une douzaine d'éprouvettes possédant chacune des fissures de longueurs différentes. La sollicitation en flexion trois points de ces éprouvettes permet d'obtenir une famille de courbes force-déplacement (figure B.7.a). L'énergie U qui correspond à un déplacement du point de l'application de la force est proportionnelle à l'aire sous la courbe force-déplacement. Il s'agit donc de mesurer cette aire pour différentes valeurs de déplacement. Connaissant cette aire, il est possible de tracer, pour chaque déplacement, le graphe donnant la variation de

l'énergie élastique par unité d'épaisseur (U/b) en fonction de la longueur de fissure (figure B.7.b). On obtient ainsi un faisceau de courbes. Si, compte-tenu de la dispersion des points expérimentaux, un lissage linéaire paraît suffisant, la valeur de J cherchée est égale à la pente de chaque courbe. En revanche, si les courbes U/b en fonction de la longueur de fissure ne peuvent pas être assimilées à des droites, il est alors nécessaire d'utiliser un autre type de lissage (bilinéaire ou parabolique). On obtient alors un faisceau de courbes « J-déplacement » (figure B.7.c). Connaissant la valeur du déplacement critique (valeur du déplacement pour laquelle se produit une déchirure dans la zone de concentration de la déformation plastique à la pointe de la fissure), il est alors possible, en reportant sur la courbe J-déplacement, de déterminer le J_{Ic} .

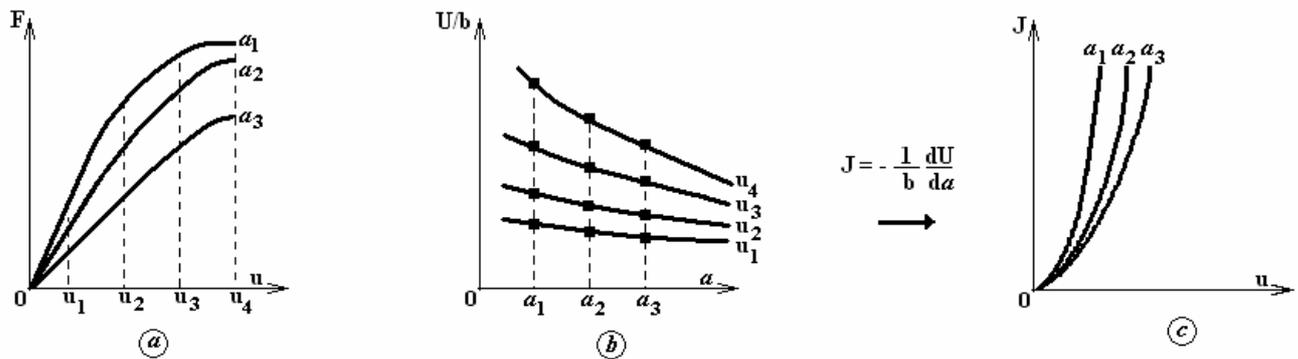


Figure B.7 – Différentes étapes de la méthode de compléance : a) courbe force-déplacement, b) courbe donnant l'énergie U par unité d'épaisseur en fonction de la longueur de fissure et c) courbe J-déplacement.

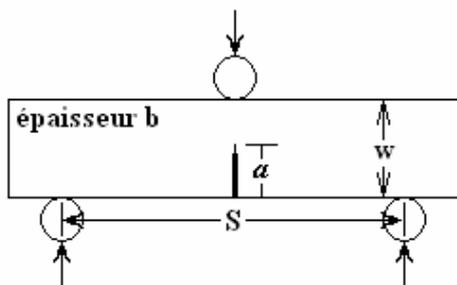
ANNEXE C- DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA TENACITE

La résistance à la fissuration ou ténacité peut être déterminée à partir d'essais de flexion ou de traction sur éprouvette entaillée. A l'origine, les méthodes étaient basées sur les normes ASTM, notamment la norme ASTM E399-81, spécifiques aux métaux présentant une ductilité limitée (concept de la LEFM). A partir de cette norme, Williams a défini un protocole permettant de déterminer le K_{Ic} et le G_{Ic} des polymères ayant un comportement linéairement élastique et fragile [WIL90]. Depuis, la méthode a été normalisée et fait l'objet de standards de caractérisation internationaux dédiés aux polymères (ISO 13586 :2000).

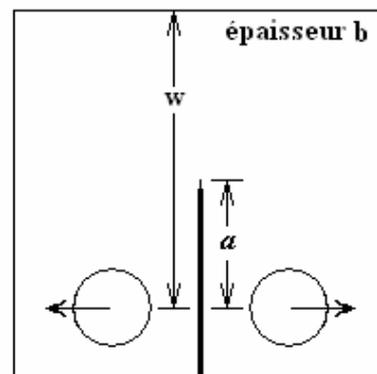
C.1. FLEXION ET TRACTION SUR EPROUVETTES ENTAILLEES

Il est possible de travailler soit en flexion 3 points en utilisant des éprouvettes de type SENB, soit en traction en utilisant des éprouvettes de type CT (figure C.1).

Flexion 3 points (Single Edge Notch Bend : SENB)



Traction Compacte (CT)



$$\text{Avec } 0,45 < a/w < 0,55 ; 4w < S ; b = \frac{1}{2} w$$

Figure C.1 – Géométrie des éprouvettes de mécanique de la rupture.

La vitesse de sollicitation préconisée est de 10 mm/min et il est déconseillé de travailler à des vitesses supérieures à 1m/s afin de limiter les effets dynamiques et les risques d'échauffement. Pour cette étude, les éprouvettes utilisées sont de type SENB.

C.2. DETERMINATION DE LA FORCE D'INITIATION DE FISSURE

Il est possible de déterminer la force d'initiation de fissure ainsi que l'énergie élastique à l'amorçage à partir des courbes force(F) -déplacement(u) obtenues suite aux essais de flexion ou de traction réalisés. Plusieurs situations peuvent se présenter (figure C.2) :

- la courbe $F=f(u)$ est parfaitement linéaire (cas a). Le point d'initiation de la fissure est le point A, correspondant à la force F_{max} . Dans ce cas, $F_{init} = F_{max}$ et $E_{el-c} = Aire_{OAH}$.
- la courbe $F=f(u)$ n'est pas parfaitement linéaire (cas b et c). Le point d'initiation est soit le point B, correspondant à la force F_{max} lorsque la courbe $F=f(u)$ ne coupe pas la droite de pente $Co+5\%$ (cas b) et dans ce cas, $F_{init} = F_{max}$ et $E_{el-c} = Aire_{OBJ}$; soit le point C, correspondant à la force

$F_{C_0+5\%}$ lorsque la courbe $F=f(u)$ coupe la droite de pente $C_0+5\%$ (cas c). Dans ce cas, $F_{init} = F_{C_0+5\%}$ et $E_{el-c} = Aire_{OACK}$. Pour que le concept de K_c soit significatif, il faut respecter la limite imposée par la norme (éq. C.1) :

$$\frac{F_{max}}{F_{C_0+5\%}} \leq 1,1 \quad [C.1]$$

Remarque : C_0 est la compliance à l'origine.

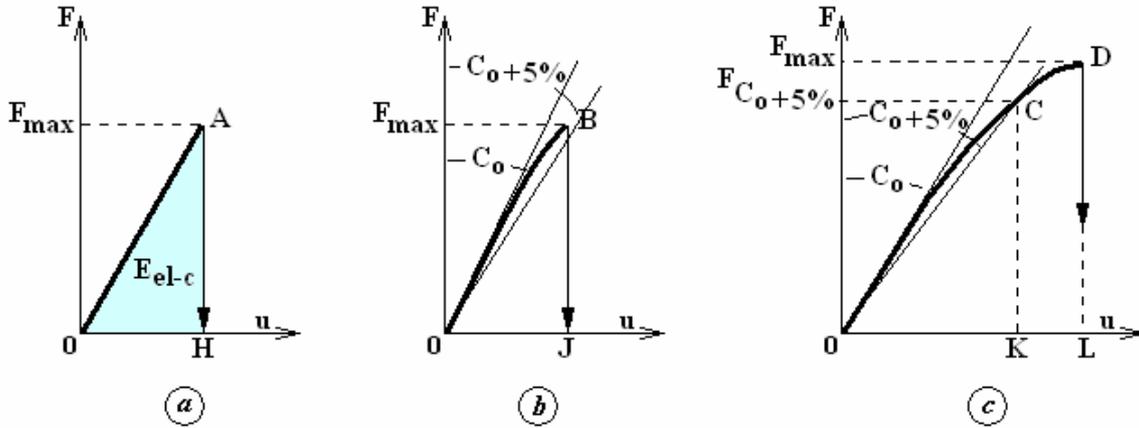


Figure C.2 – Cas particuliers de courbes force-déplacement.

C.3. DETERMINATION DU FACTEUR D'INTENSITE DE CONTRAINTE CRITIQUE K_{IC}

La détermination F_{init} permet d'accéder à la valeur de K (éq. C.2).

$$K = \frac{F_{init}}{B\sqrt{w}} f\left(\frac{a}{w}\right) \quad [C.2]$$

Avec $f(a/w)$ le facteur d'étalonnage lié à la géométrie. Les valeurs de ce dernier sont accessibles dans la littérature [WIL87, TAN94, BRO66, ROO76] ainsi que dans les normes ASTM 5045 et ISO 13586.

Ensuite, il est nécessaire de vérifier que l'extension de la zone plastique est faible comparé aux dimensions de l'éprouvette et que cette dernière est en état de déformation plane. Pour cela, on trouve dans la norme que :

$$b, a, w - a > 2,5 \cdot \left(\frac{K}{\sigma_y}\right)^2 \quad [C.3]$$

Avec σ_y , la contrainte au seuil d'écoulement, a la longueur de fissure, b et w les épaisseur et largeur de l'éprouvette, respectivement.

Si cette condition est respectée, alors on peut dire que K est égal à K_{IC} , facteur d'intensité de contrainte critique en état de déformation plane.

C.4. DETERMINATION DU TAUX DE RESTITUTION D'ENERGIE G_{IC}

Le taux de restitution d'énergie se calcule à partir de l'équation [B.5] vue en annexe B.

ANNEXE D – ATTRIBUTIONS DES BANDES CARACTERISTIQUES EN INFRA-ROUGE DES POLYMERES PARENTS, DES COMPATIBILISANTS ET DES PRODUITS DE REACTION

Les attributions des bandes caractéristiques en infra-rouge des polymères parents, des compatibilisants et des produits de réaction sont présentées dans cette annexe.

D.1. POLYMERES PARENTS

La structure chimique du *poly(éthylène téréphtalate)* est la suivante :

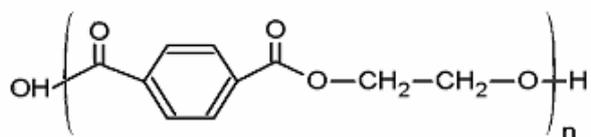


Figure D.1. - Structure chimique du poly(éthylène téréphtalate).

Le tableau D.1 récapitule les fonctions en présence dans le PET ainsi que les bandes caractéristiques qui lui sont attribuées en InfraRouge.

Tableau D.1- Bandes caractéristiques InfraRouge des fonctions chimiques du PET.

PET		
bande d'absorption (cm ⁻¹)	attribution	fonction
1050	vOH	alcool primaire
1350-1260	valence C-O	
3650-3590	OH libre dans alcool	
1730-1715	Ar-COO-R	ester
1700-1680	Acide aromatique	acide carboxylique
3560-3500	OH libre	
2700-2500	valence OH	
3050	Cycle aromatique	cycle aromatique
860-800	2H libres adjacents	
2926-2853	vCH	CH ₂
1465	δCH	

La structure chimique du *poly(éthylène)* est la suivante :

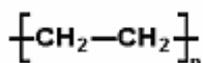


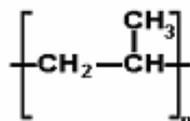
Figure D.2- Structure chimique du poly(éthylène)

Le tableau D.2 récapitule les fonctions en présence dans le PE ainsi que les bandes caractéristiques qui leur sont attribuées en InfraRouge.

Tableau D.2- Bandes caractéristiques InfraRouge des fonctions chimiques du PE.

PE		
bande d'absorption (cm ⁻¹)	attribution	fonction
2926-2853	vCH	CH ₂
1465	δCH	

La structure chimique du *poly(propylène)* est la suivante :

**Figure D.3.** - Structure chimique du poly(propylène)

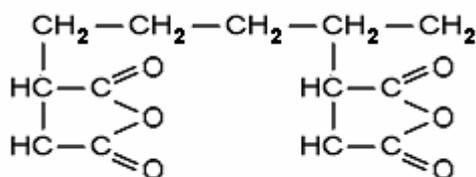
Le tableau D.3 récapitule les fonctions en présence dans le PP ainsi que les bandes caractéristiques qui leur sont attribuées en InfraRouge.

Tableau D.3 - Bandes caractéristiques InfraRouge des fonctions chimiques du PP.

PP		
bande d'absorption (cm ⁻¹)	attribution	fonction
2926-2853	vCH	CH ₂
1465	δCH	
2962-2872	vCH	CH ₃
1450 +/- 20	asymétrique	C-CH ₃
1380-1370	symétrique	

D.2. COMPATIBILISANTS

La structure du *Poly(éthylène) greffé anhydride maléique (PEgMA)* est la suivante :

**Figure D.4** - Structure chimique du PEgMA

Le tableau D.4 récapitule les fonctions en présence dans le PEgMA ainsi que les bandes caractéristiques qui leur sont attribuées en InfraRouge.

Tableau D.4 - Bandes caractéristiques InfraRouge des fonctions chimiques du PEgMA.

PEgMA		
bande d'absorption (cm-1)	attribution	fonction
2926-2853	vCH	CH ₂
1465	δCH	
1870-1820	vC=O	anhydride cycle à 5
1800-1750		
1300-1200		

Pour le PEGMA, le pic caractéristique de la fonction anhydride se situe vers 1784 cm^{-1} .

La structure *du poly(propylène) greffé anhydride maléique (PPgMA)* est la suivante :

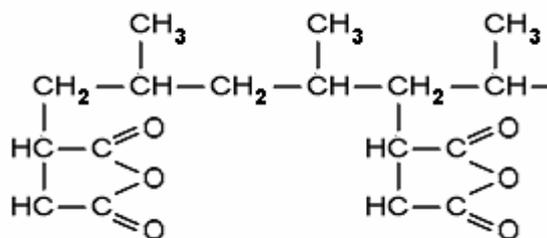


Figure D.5- Structure chimique du PPgMA

Le tableau D.5 récapitule les fonctions en présence dans le PPgMA ainsi que les bandes caractéristiques qui leur sont attribuées en InfraRouge.

Tableau D.5 - Bandes caractéristiques InfraRouge des fonctions chimiques du PPgMA.

PPgMA		
bande d'absorption	attribution	fonction
2926-2853	νCH	CH ₂
1465	δCH	
1870-1820	$\nu\text{C=O}$	anhydride cycle à 5
1800-1750		
1300-1200		
2962-2872	νCH	CH ₃
1450 +/- 20	asymétrique	C-CH ₃
1380-1370	symétrique	

Pour le PPgMA, le pic caractéristique de la fonction anhydride se situe vers 1864 cm^{-1} .

La structure de l'*éthylène bloc méthacrylate de glycidyle (E-GMA)* est la suivante :

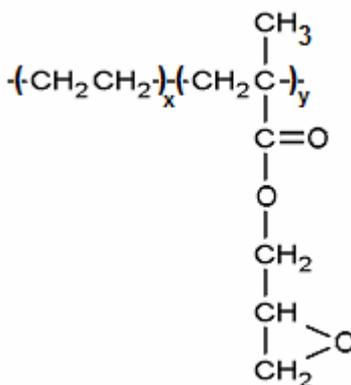


Figure D.6 - Structure chimique du E-GMA

Le tableau D.6 récapitule les fonctions en présence dans le E-GMA ainsi que les bandes caractéristiques qui leur sont attribuées en InfraRouge.

Tableau D.6- Bandes caractéristiques InfraRouge des fonctions chimiques du E-GMA.

E-GMA		
bande d'absorption (cm ⁻¹)	attribution	fonction
2926-2853	vCH	CH ₂
1465	δCH	
2962-2872	vCH	CH ₃
1750-1735	R-COO-R	ester saturé
1250, 900 et 800	époxy	époxy
2962-2872	vCH	CH ₃
1450 +/- 20	asymétrique	C-CH ₃
1380-1370	symétrique	

Pour l'EGMA, le pic caractéristique de la fonction époxy se situe vers 910 cm⁻¹.

D.3 REACTIONS ENTRE LE PET ET LES COMPATIBILISANTS

Avec les *copolymères greffés (PEgMA et PPgMA)*, la réaction de compatibilisation se produit entre la fonction hydroxyle du PET et la fonction anhydride du compatibilisant. Si la réaction a lieu, on obtient le composé suivant (dans le cas d'une réaction avec le PEgMA) :

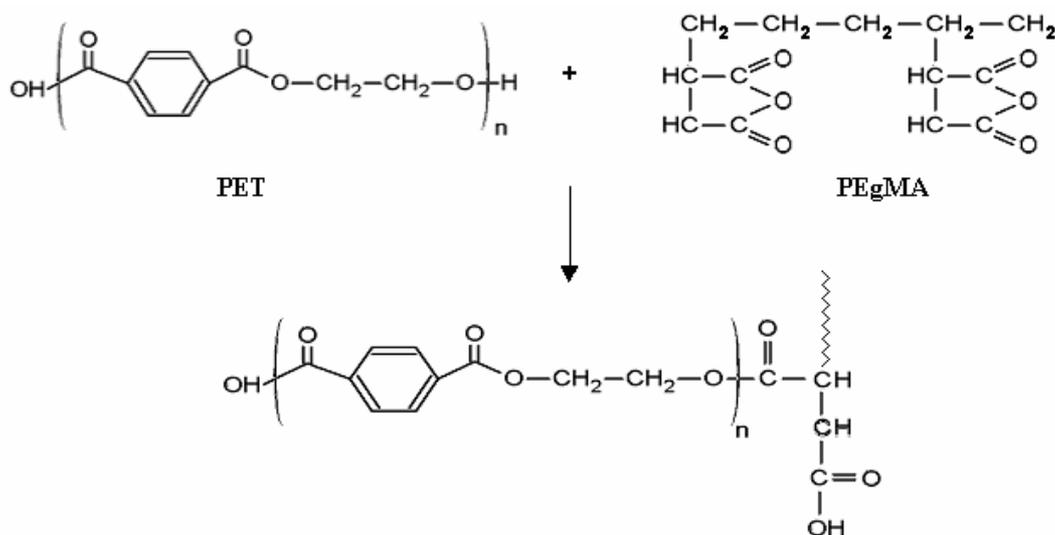


Figure D.7 - Réaction entre l'anhydride maléique du PEgMA et la fonction hydroxyle du PET.

Au cours de la réaction entre le PET et l'anhydride maléique, certaines fonctions chimiques disparaissent d'autres sont conservées et d'autres sont créées :

- disparition de la fonction anhydride maléique du PEgMA ou du PPgMA par ouverture du cycle,
- disparition de la fonction alcool du PET,
- conservation de la fonction ester du PET,
- conservation de la fonction acide carboxylique du PET,
- conservation du cycle aromatique du PET,
- création d'une fonction ester,
- création d'une fonction acide carboxylique.

Le tableau D.7 récapitule les fonctions en présence dans le composé créé ainsi que les bandes caractéristiques qui leur sont attribuées en InfraRouge.

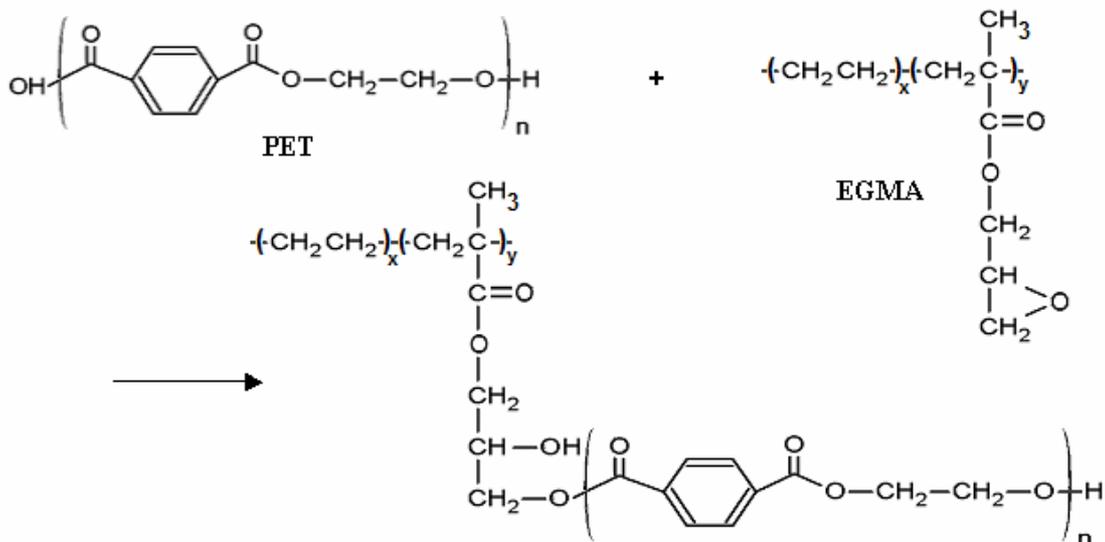
Tableau D.7 - Bandes caractéristiques InfraRouge du produit de réaction entre le PET et le PEgMA.

Produit de réaction		
bande d'absorption (cm ⁻¹)	attribution	fonction
1730-1715	Ar-COO-R	ester
1750-1735	R-COO-R	ester saturé
2926-2853	vCH	CH ₂
1465	δCH	
3050	cycle aromatique	cycle aromatique
860-800	2H libres adjacents	
1700-1680	acide aromatique	acide carboxylique
3560-3500	OH libre	
2700-2500	valence OH	
1725-1700	vC=O	acide aliphatique saturé

Cependant, les fonctions créées (ester et acide carboxylique) sont déjà présentes dans le PET. La création de ces fonctions, caractérisée en infra rouge par l'apparition de nouveaux pics ne pourra pas être mise en évidence. En revanche, si la réaction a eu lieu, la fonction anhydride a réagi avec l'alcool du PET, ce qui signifie qu'elle ne devrait pas être visible sur le spectre du produit de réaction. On devrait donc observer sur ce spectre l'absence de pic entre 1750 et 1800 cm⁻¹.

Avec le *copolymère bloc E-GMA*, la réaction de compatibilisation peut se produire entre la fonction epoxy du compatibilisant et: a) la fonction hydroxyle du PET ; b) la fonction carboxyle du PET ; c) à la fois la fonction hydroxyle et la fonction carboxyle du PET.

- a) Si la réaction entre l'acide carboxylique du PET et l'E-GMA a lieu, on obtient le composé suivant :

**Figure D.8.** - Réaction entre l'époxy de l'E-GMA et la fonction carboxyle du PET.

Lors de la réaction entre la fonction carboxyle du PET et l'EGMA, certaines fonctions chimiques disparaissent d'autres sont conservées et d'autres sont créées :

- disparition de la fonction acide carboxylique du PET,
- disparition de la fonction époxy du EGMA,
- conservation de la fonction ester du EGMA,

- conservation du cycle aromatique du PET,
- conservation de la fonction ester du PET,
- conservation de la fonction alcool du PET,
- création d'une fonction ester,
- création d'une fonction alcool.

Le tableau D.8 récapitule les fonctions en présence dans le composé créé ainsi que les bandes caractéristiques qui leur sont attribuées en InfraRouge.

Tableau D.8 - Bandes caractéristiques InfraRouge du produit de réaction entre le PET (carboxyle) et l'E-GMA .

Produit de réaction		
bande d'absorption	attribution	fonction
1730-1715	Ar-COO-R	ester
1750-1735	R-COO-R	ester saturé
3040-3010	ν CH	CH=CH
2926-2853	ν CH	CH ₂
1465	δ CH	
3050	cycle aromatique	cycle aromatique
860-800	2H libres adjacents	
1050	ν OH	alcool primaire
1350-1260	valence C-O	
3650-3590	OH libre dans alcool	
1100	ν OH	alcool secondaire
1350-1260	valence C-O	
2962-2872	ν CH	CH ₃

b) Si la réaction entre l'alcool du PET et l'E-GMA a lieu, on obtient le composé suivant :

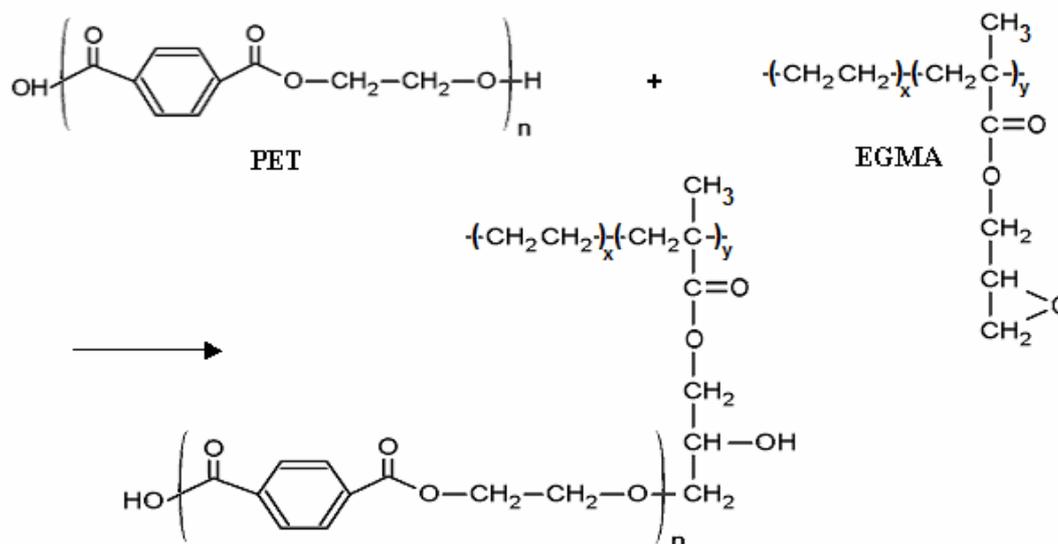


Figure D.9 - Réaction entre l'époxy de l'E-GMA et la fonction hydroxyle du PET.

Lors de la réaction entre la fonction hydroxyle du PET et l'EGMA, certaines fonctions chimiques disparaissent d'autres sont conservées et d'autres sont créées :

- disparition de la fonction alcool du PET,
- disparition de la fonction époxy du EGMA,
- conservation de la fonction ester du EGMA,

- conservation de la fonction ester du PET,
- conservation du cycle aromatique du PET,
- conservation de la fonction acide carboxylique du PET,
- création d'une fonction éther,
- création d'une fonction alcool secondaire.

Le tableau D.9 récapitule les fonctions en présence dans le composé créé ainsi que les bandes caractéristiques qui leur sont attribuées en InfraRouge.

Tableau D.9 - Bandes caractéristiques InfraRouge du produit de réaction entre le PET (hydroxyle) et l'E-GMA .

Produit de réaction		
bande d'absorption	attribution	fonction
1730-1715	Ar-COO-R	ester
1750-1735	R-COO-R	ester saturé
3040-3010	ν CH	CH=CH
2926-2853	ν CH	CH ₂
1465	δ CH	
3050	cycle aromatique	cycle aromatique
860-800	2H libres adjacents	
1100	ν OH	alcool secondaire
1350-1260	valence C-O	
1700-1680	acide aromatique	acide carboxylique
3560-3500	OH libre	
2700-2500	valence OH	
1150-1070	C-O-C	éther
2962-2872	ν CH	CH ₃

- c) Si la réaction entre les deux fonctions du PET et l'E-GMA a lieu, on obtient le composé suivant :

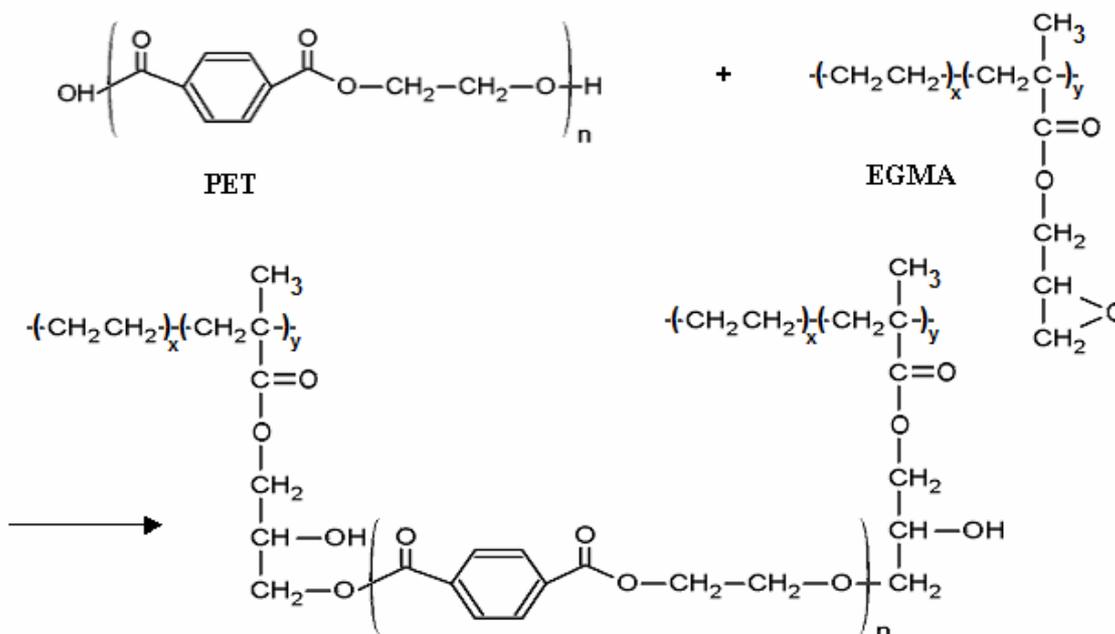


Figure D.10 - Réaction entre l'époxy de l'E-GMA et les fonctions hydroxyle et carboxyle du PET.

Lors de la réaction entre les deux fonctions réactives du PET et l'EGMA, certaines fonctions chimiques disparaissent d'autres sont conservées et d'autres sont créées :

- disparition de la fonction acide carboxylique du PET,
- disparition de la fonction alcool du PET,
- disparition de la fonction époxy du EGMA,
- conservation de la fonction ester du EGMA,
- conservation de la fonction ester du PET,
- conservation du cycle aromatique du PET,
- création d'une fonction ester,
- création d'une fonction éther,
- création de deux fonctions alcool secondaire.

Le tableau D.10 récapitule les fonctions en présence dans le composé créé ainsi que les bandes caractéristiques qui leur sont attribuées en InfraRouge.

Tableau D.10 - Bandes caractéristiques InfraRouge du produit de réaction entre le PET (carboxyle et hydroxyle) et l'E-GMA .

Produit de réaction		
Bande d'absorption	attribution	fonction
1730-1715	Ar-COO-R	ester
1750-1735	R-COO-R	ester saturé
3040-3010	ν CH	CH=CH
2926-2853	ν CH	CH ₂
1465	δ CH	
3050	cycle aromatique	cycle aromatique
860-800	2H libres adjacents	
1100	ν OH	alcool secondaire
1350-1260	valence C-O	
1150-1070	C-O-C	éther
2962-2872	ν CH	CH ₃

Cependant, tout comme pour les réactions produites avec les copolymères greffés, les fonctions créées (ester et alcool) sont déjà présentes dans le PET. La création de ces fonctions, caractérisée en infra rouge par l'apparition de nouveaux pics ne pourra pas être mise en évidence. En revanche, si la réaction a eu lieu, la fonction époxy a réagi avec l'alcool du PET, ce qui signifie qu'elle ne devrait pas être visible sur le spectre du produit de réaction. On devrait donc observer sur ce spectre l'absence de pic vers 910 cm^{-1} .

ANNEXE E – DETERMINATION DE L'ENERGIE DE RUPTURE J_{Ic} DES MELANGES PET/POLYOLEFINE A L'AIDE DES CONCEPTS DE LA MECANIQUE ELASTOPLASTIQUE DE LA RUPTURE (PYFM) : METHODE DE LECLERCQ.

On se propose de détailler les différentes étapes de la méthode de Leclercq [LEC75] pour la détermination de l'énergie de rupture des mélanges PET/polyoléfines ayant un comportement ductile (PET/PE/EGMA 80/13/7, PET/PP/EGMA 80/18/2, PET/PP/EGMA 80/13/7, PET/PE/PP 90/5/5 et PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/6,5). Par souci de clarté, on ne présentera qu'un exemple (le mélange PET/PP/EGMA 80/18/2) tout en sachant que la procédure est identique pour tous les mélanges.

La première étape de la méthode consiste à tester en flexion 3 points plusieurs éprouvettes de longueur de fissure différente. On préconise d'utiliser environ 12 éprouvettes. Cependant, compte-tenu de la géométrie des éprouvettes de l'étude (SENB), il n'a été possible d'utiliser que 7 éprouvettes. Les courbes obtenues pour le mélange PET/PP/EGMA 80/18/2 sont présentées en figure E.1 :

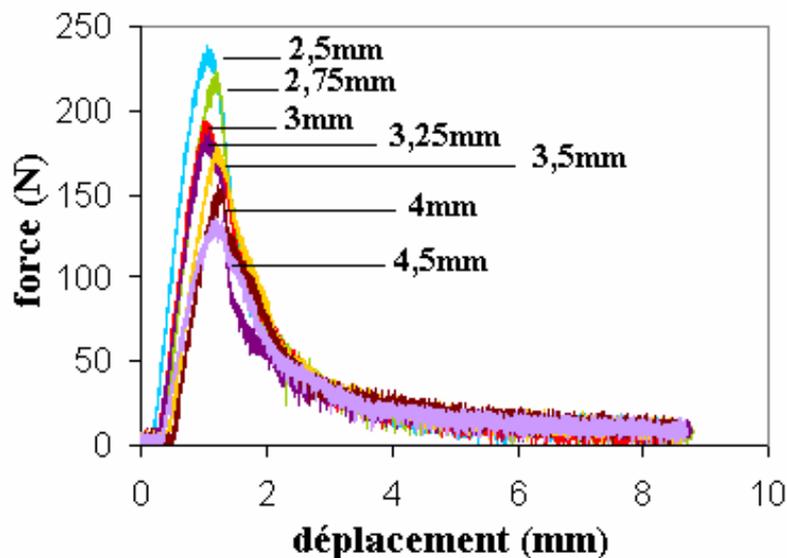


Figure E.1 – Courbes force-déplacement obtenues en flexion 3 points sur des éprouvettes du mélange PET/PP/EGMA 80/18/2 comprenant différentes longueur de fissure.

A partir de ces courbes, on détermine U , aire sous la courbe pour chaque déplacement et pour chaque longueur de fissure puis on trace les courbes U/b en fonction de la longueur de fissure pour un déplacement donné (figure E.2).

Remarque : J_{Ic} est l'énergie de rupture, c'est à dire l'énergie critique à partir de laquelle la fissure s'initie. On s'intéresse donc ici uniquement à la partie « initiation » de la courbe.

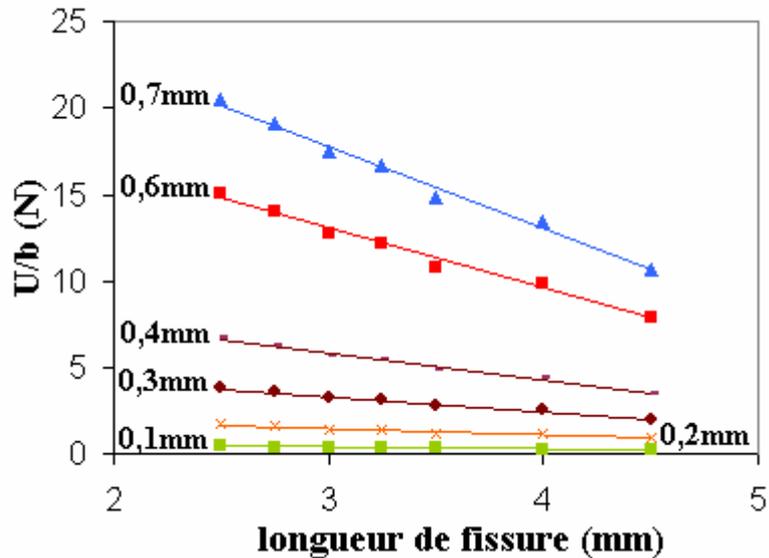


Figure E.2 - Courbe donnant l'énergie U par unité d'épaisseur b en fonction de la longueur de fissure pour un mélange PET/PP/EGMA 80/18/2.

Afin de ne pas trop charger le graphe, seuls quelques déplacements ont été représentés. En réalité, l'échelle des déplacements s'étend de 0,05 mm à 0,85mm.

On constate que les courbes sont des droites, ce qui signifie qu'une simple régression linéaire suffit pour déterminer les valeurs de J . J correspond à la pente de chaque droite.

A partir des valeurs de J , on trace la courbe J en fonction du déplacement (figure E.3). Connaissant la valeur du déplacement critique (valeur du déplacement pour laquelle se produit une déchirure dans la zone de concentration de la déformation plastique à la pointe de la fissure), il est alors possible, en reportant sur la courbe J -déplacement, de déterminer le J_{Ic} .

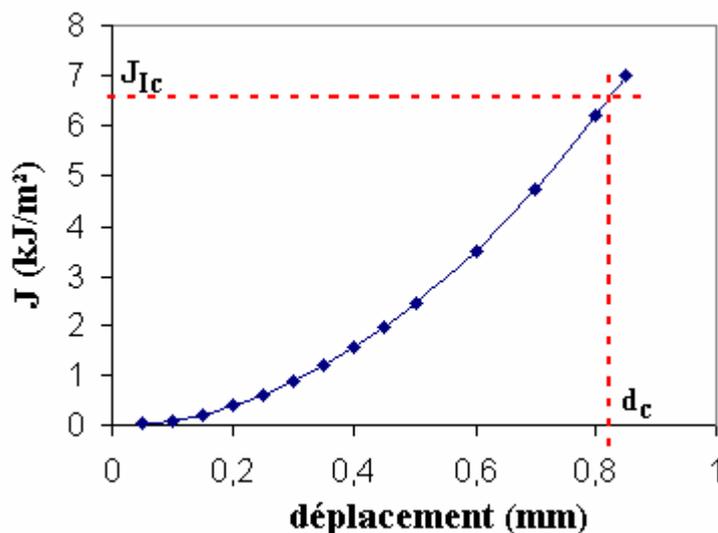


Figure E.3 – Courbe J en fonction du déplacement pour le mélange PET/PP/EGMA 80/18/2.

ANNEXE F – CARACTERISTIQUES THERMIQUES DU PET PUR, ET DU PET DANS LES MELANGES

Blend	λ (°C/min)	T _c (°C)	t _{1/2} (min)	T _m (°C)/Ecartype	χ (%) /Ecartype
PET	5	202,4	4,80	242,1 +/-0,82	28,0 +/-1,88
	7	201,2	3,64	241,7 +/-0,50	27,6 +/-0,83
	10	195,5	2,87	240,9 +/-0,90	26,6 +/-0,90
	20	189,2	2,28	248,0 +/-0,22	25,6 +/-1,55
	30	179,9	1,48	247,0 +/-0,25	25,0 +/-1,17
	65	158,7	0,61	247,3 +/-0,61	24,8 +/-1,58
PET/PE/EGMA 80/20/0	5	207,1	3,39	243,9 +/-0,66	29,9 +/-1,31
	7	203,9	2,81	243,2 +/-0,87	29,6 +/-2,21
	10	200,4	1,94	242,0 +/-0,78	29,6 +/-0,43
	20	191,0	1,62	249,1 +/-0,25	26,8 +/-1,26
	30	183,4	1,24	248,4 +/-0,48	26,0 +/-0,22
	65	166,0	0,65	248,8 +/-0,43	26,2 +/-0,67
PET/PE/EGMA 80/18/2	5	207,7	3,13	244,1 +/-0,75	30,8 +/-2,36
	7	205,6	2,26	243,6 +/-0,74	30,2 +/-2,42
	10	204,3	1,88	249,4 +/-0,47	30,5 +/-1,12
	20	200,3	1,21	250,5 +/-0,71	29,5 +/-1,98
	30	187,0	0,90	248,5 +/-0,58	27,2 +/-1,34
	65	174,0	0,45	249,2 +/-0,92	27,1 +/-1,26
PET/PE/EGMA 80/13/7	5	207,2	2,75	244,0 +/-1,34	29,3 +/-1,44
	7	203,4	2,41	243,3 +/-2,40	27,0 +/-0,32
	10	197,8	2,08	245,1 +/-0,58	26,8 +/-1,73
	20	189,6	1,75	249,1 +/-0,37	26,2 +/-0,67
	30	183,3	1,30	248,8 +/-0,50	25,6 +/-1,36
	65	162,3	0,68	248,7 +/-0,43	25,4 +/-1,23
PET/PP/EGMA 80/20/0	5	210,1	3,40	245,0 +/-0,58	31,7 +/-1,41
	7	206,6	2,75	244,0 +/-0,24	29,5 +/-1,02
	10	204,3	2,32	243,5 +/-0,62	29,1 +/-1,12
	20	195,7	1,55	249,9 +/-0,15	28,8 +/-0,26
	30	189,5	1,22	249,5 +/-0,58	28,3 +/-0,52
	65	171,4	0,64	249,1 +/-0,30	28,5 +/-1,28
PET/PP/EGMA 80/18/2	5	211,1	4,02	245,6 +/-0,33	33,3 +/-1,98
	7	205,0	3,53	243,2 +/-0,75	28,8 +/-2,15
	10	204,4	2,61	245,5 +/-2,64	29,9 +/-1,94
	20	194,7	1,64	249,6 +/-0,15	28,6 +/-0,85
	30	190,3	1,37	249,9 +/-0,25	28,3 +/-0,99
	65	169,8	0,84	249,6 +/-0,51	27,8 +/-1,09
PET/PP/EGMA 80/13/7	5	206,3	5,21	243,9 +/-0,71	29,6 +/-0,65
	7	205,3	4,19	243,9 +/-0,6	29,8 +/-0,55
	10	200,4	3,10	249,1 +/-0,59	27,3 +/-1,17
	20	189,7	1,70	248,6 +/-0,52	26,9 +/-0,45
	30	183,8	1,18	248,8 +/-0,29	26,8 +/-1,11
	65	161,7	0,72	248,0 +/-0,34	26,8 +/-1,53
PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/0	5	207,9	3,84	244,7 +/-0,84	29,8 +/-0,69
	7	204,3	3,36	243,5 +/-0,84	29,6 +/-1,66
	10	200,7	2,60	243,0 +/-0,41	28,2 +/-1,69
	20	190,7	1,71	249,0 +/-0,19	28,1 +/-0,52
	30	184,1	1,35	249,0 +/-0,41	27,6 +/-0,45
	65	163,8	0,85	248,9 +/-0,43	27,3 +/-1,33
PET/PE/PP/EGMA 90/5/5/6,5	5	215,1	2,73	247,4 +/-1,12	30,9 +/-1,99
	7	206,8	1,71	244,0 +/-2,05	30,5 +/-1,87
	10	204,0	1,52	247,3 +/-1,16	27,7 +/-1,63
	20	201,3	1,21	250,2 +/-1,31	27,4 +/-1,89
	30	198,5	0,85	249,5 +/-0,87	27,1 +/-2,01
	65	175,2	0,43	249,3 +/-0,52	27,0 +/-1,33

Résumé

Mise en œuvre et propriétés des mélanges PET/polyoléfines en vue du recyclage d’emballages

Le polyéthylène téréphtalate (PET) et les polyoléfines (PE, PP...) sont largement utilisés dans le secteur de l’emballage (bouteilles notamment) et génèrent un flux de déchets important. Recycler ces thermoplastiques en évitant de coûteuses opérations de tri présente par conséquent un intérêt économique, mais aussi un challenge scientifique du fait de leur caractère immiscible et semi-cristallin. L’objectif de l’étude était d’élaborer des mélanges binaires (PET/PE, PET/PP) et ternaires (PET/PE/PP) fortement déséquilibrés (PET en phase majoritaire à 80-90% en poids), compatibilisés de manière à conserver des performances mécaniques satisfaisantes en traction, choc et ténacité. La compatibilisation des mélanges PET recyclé/polyoléfines par ajout d’EGMA (copolymère bloc éthylène-méthacrylate de glycidyle) engendre une diminution de la taille des nodules de la phase polyoléfine dispersée dans la matrice PET, ainsi qu’une amélioration des conditions interfaciales. Le comportement mécanique (traction, choc et ténacité) des mélanges tend vers celui du PET d’origine, dès lors que le diamètre moyen des inclusions de polyoléfine(s) reste inférieur à une valeur critique (3 μm). L’étude et la modélisation des cinétiques de cristallisation anisothermes des mélanges a montré également que l’EGMA et les polyoléfines jouent le rôle d’agent nucléant du PET et accélèrent ainsi la cristallisation (sans toutefois influencer le taux de cristallinité de manière significative). L’effet de la modification du processus de cristallisation sur les propriétés mécaniques des mélanges reste toutefois marginal au regard de celui des modifications morphologiques et interfaciales.

Abstract

Processing and properties of PET/polyolefins blends for packaging recycling

Polyethylene terephthalate (PET) and polyolefins (PE, PP ...) are widely used for packaging applications (e.g., bottles) and generate a significant amount of waste. Recycling such thermoplastic materials avoiding costly sorting operations presents an economic and a scientific challenge because they are immiscible and semi-crystalline polymers. The aim of the study is to process binary (PET/PE, PET/PP) and ternary (PET/PE/PP) blends, strongly unbalanced (0-90% by weight of PET), and compatibilized to maintain satisfactory mechanical performances in traction, impact and toughness. The recycled PET/polyolefins blends compatibilization by adding EGMA (ethylene copolymer-glycidyl methacrylate) leads to a decrease of polyolefins droplets size dispersed in the PET matrix, as well as an improvement of interfacial conditions. The mechanical behavior (traction, impact and toughness) of blends tends to the ones of PET, when the average diameter of polyolefin inclusions is below a critical value of 3 μm . The study and modelisation of nonisothermal crystallization kinetics of blends showed that EGMA and polyolefins play the role of a nucleating agent for the PET and accelerate the crystallization (without influencing significantly the cristallinity rate). The mechanical properties of blends are more affected by cristallization process modification than by morphological and interfacial changes.

Mots clés

Mélanges immiscibles – compatibilisation – recyclage – morphologie – propriétés mécaniques – cinétiques de cristallisation – mécanique de la rupture – polymères semi-cristallins