

x50376
1996
272

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 ET MACROMOLECULAIRE

Spécialité Polymères à l'état solide

par

Virginie CHIARILLI - SABIN

Ingénieur de l'Ecole des Mines de Douai

**Analyse de seuils d'endommagement
de mélanges de polymères incompatibles
dans un objectif de recyclage**

Soutenue le 26 novembre 1996

Jury:	Président:	M. J.M. LEFEBVRE
	Rapporteurs:	M. J. VERDU M. V. VERNEY
	Examineurs:	M. G. SCIBERRAS M. C. LINZ M. J. PABIOT

Laboratoire d'accueil:

Département Technologie des Polymères et Composites de l'Ecole des Mines de Douai

Directeur de thèse:

J. PABIOT, Professeur et Responsable du laboratoire d'accueil

SCD LILLE 1



D 030 297086 8

SOMMAIRE

Remerciements.....	7
Glossaire.....	9
INTRODUCTION	13
CHAPITRE 1: PRÉSENTATION DU PROBLÈME	15
1.1. LE RECYCLAGE DES MATIERES PLASTIQUES	16
1.1.1. <i>Généralités</i>	16
1.1.1.1. Contraintes.....	19
1.1.1.2. Les métiers du recyclage.....	21
1.1.2. <i>Le recyclage dans l'automobile</i>	22
1.1.2.1. Les politiques des constructeurs et des organismes publics.....	22
1.1.2.2. La proportion croissante des matières plastiques.....	23
1.1.2.3. Enjeux.....	24
1.2. LES « GROSSES PIÈCES » DE L'INDUSTRIE AUTOMOBILE	25
1.3. PROBLEMATIQUE	26
CHAPITRE 2: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MÉLANGES DE POLYMÈRES	27
2.1. NOTIONS DE THERMODYNAMIQUE SUR LES MELANGES DE POLYMERES	28
2.1.1. <i>Conditions générales de miscibilité</i>	28
2.1.1.1. Miscibilité et compatibilité.....	28
2.1.1.2. L'enthalpie libre.....	29
2.1.1.3. Le modèle de FLORY-HUGGINS.....	30
2.1.1.4. Paramètres caractéristiques utilisés.....	31
2.1.2. <i>Outils actuels de prévision de la morphologie d'un mélange</i>	36
2.1.2.1. Logiciel de calcul.....	36
2.1.2.2. Les outils thermodynamiques.....	36
2.2. LES TECHNIQUES DE MELANGE	42
2.2.1. <i>Mélange dans un solvant</i>	42
2.2.2. <i>Procédés chimiques</i>	42
2.2.3. <i>Prémélanges</i>	43
2.2.4. <i>Mélanges à l'état fondu</i>	44
2.2.4.1. Le malaxage.....	44



2.2.4.2. L'extrusion.....	45
2.2.4.3. Le mélangeur à recirculation.....	46
2.2.5. Comparaisons.....	47
2.3. VERIFICATION ET VISUALISATION DE LA MISCIBILITE	48
2.3.1. Critères qualitatifs nécessaires.....	48
2.3.1.1. La transparence des films.....	48
2.3.1.2. L'unicité de la température de transition vitreuse.....	48
2.3.1.3. Le point de fusion.....	50
2.3.2. La microscopie.....	53
2.3.2.1. Les différents types de microscopes.....	53
2.3.2.2. Observations microscopiques.....	56
2.4. LA COMPATIBILISATION.....	58
2.4.1. But recherché pour l'étude.....	58
2.4.2. Les techniques de compatibilisation.....	58
2.4.2.1. Les mélanges.....	58
2.4.2.2. Les compatibilisants non réactifs.....	59
2.4.2.3. Les compatibilisants réactifs.....	62
2.4.3. Vérification de la compatibilité.....	64
2.4.3.1. Essais mécaniques.....	64
2.4.3.2. Tests chimiques.....	65
2.5. PROPRIETES DES MELANGES DE POLYMERES	66
2.5.1. Propriétés mécaniques.....	66
2.5.2. Propriétés rhéologiques à l'état fondu.....	69
2.5.3. Morphologie.....	71
2.6. LE POLYPROPYLENE	73
2.6.1. Structure et morphologie.....	73
2.6.1.1. Structure chimique.....	73
2.6.1.2. Synthèse du polypropylène.....	76
2.6.1.3. Additifs, charges et renforts.....	77
2.6.1.4. Les copolymères du polypropylène.....	77
2.6.1.5. Applications du polypropylène.....	78
2.6.2. Propriétés.....	78
2.6.3. Les mélanges à base de polypropylène.....	79
2.6.3.1. Les mélanges à base de polyoléfines.....	79
2.6.3.2. Les compatibilisants dans les mélanges à base de polypropylène.....	81
2.6.3.3. Propriétés des mélanges à base de polypropylène.....	83
2.7. LE MELANGE POLYPROPYLENE/POLYAMIDE	86
2.7.1. Les matières.....	86
2.7.1.1. Le polypropylène isotactique.....	86
2.7.1.2. Les polyamides.....	86
2.7.2. Les mélanges à base de polypropylène et de polyamide.....	88
2.7.2.1. Propriétés des mélanges PP/PA.....	89

2.7.2.2. La compatibilisation du mélange PP/PA.....	92
2.7.2.3. Caractéristiques des mélanges PP/PA compatibilisés.....	95
2.8. CONCLUSION.....	99
CHAPITRE 3: PROGRAMME DE RECHERCHE.....	101
CHAPITRE 4: MOYENS EXPÉRIMENTAUX.....	103
4.1. MATERIAUX.....	104
4.1.1. <i>Polypropylène.....</i>	104
4.1.2. <i>Polyamide.....</i>	105
4.1.3. <i>Les compatibilisants.....</i>	107
4.2. MATERIELS DE MISE EN OEUVRE, D'ESSAIS ET D'OBSERVATIONS.....	109
4.2.1. <i>Mise en oeuvre.....</i>	109
4.2.1.1. <i>Extrudeuses.....</i>	109
4.2.1.2. <i>Compression.....</i>	112
4.2.1.3. <i>Injection.....</i>	114
4.2.2. <i>Observations microscopiques.....</i>	115
4.2.2.1. <i>Microscopie optique.....</i>	115
4.2.2.2. <i>Microscopie électronique à balayage.....</i>	116
4.2.3. <i>Préparation des matériaux.....</i>	116
4.2.3.1. <i>Granulés.....</i>	116
4.2.3.2. <i>Eprouvettes avant essais mécaniques.....</i>	116
4.2.3.3. <i>Préparation des observations.....</i>	117
4.2.4. <i>Essais mécaniques.....</i>	118
4.2.4.1. <i>Flexion.....</i>	118
4.2.4.2. <i>Traction.....</i>	119
4.2.4.3. <i>Choc Charpy.....</i>	120
4.2.4.4. <i>Choc Izod.....</i>	121
4.2.4.5. <i>Choc traction.....</i>	122
4.2.5. <i>Vieillessement.....</i>	123
4.3. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET RHEOLOGIQUES.....	124
4.3.1. <i>Analyses thermiques.....</i>	124
4.3.2. <i>Analyses viscosimétriques.....</i>	126
4.3.2.1. <i>Indice limite de viscosité.....</i>	126
4.3.2.2. <i>Indice de fluidité.....</i>	127
CHAPITRE 5: ETUDE EXPÉRIMENTALE DE MÉLANGES À BASE DE POLYPROPYLENE ET DE POLYAMIDE.....	129
5.1. CARACTERISATION DU POLYPROPYLENE.....	130
5.1.1. <i>Propriétés mécaniques.....</i>	130
5.1.2. <i>Morphologie.....</i>	133
5.2. INFLUENCE DE « CORPS ETRANGERS » DANS LE POLYPROPYLENE.....	136
5.2.1. <i>Choix de la méthode d'étude.....</i>	136

5.2.1.1. Comportements relatifs en flexion.....	136
5.2.1.2. Comportements relatifs en choc.....	137
5.2.1.3. Comportements relatifs en traction.....	138
5.2.2. <i>Quantité admissible de polyamide</i>	141
5.2.3. <i>Influence des compatibilisants sur le polypropylène</i>	144
5.3. COMPATIBILISATION DU POLYPROPYLENE ET DU POLYAMIDE	147
5.4. INFLUENCE DE LA MISE EN OEUVRE	151
5.4.1. <i>Influence sur les mélanges non compatibilisés</i>	151
5.4.2. <i>Influence sur les mélanges compatibilisés</i>	153
5.4.2.1. Compatibilisation de 6% de polyamide par le polypropylène greffé anhydride maléique.....	153
5.4.2.2. Compatibilisation de 6% de polyamide par différentes doses de différents compatibilisants.....	155
5.5. CONCLUSION	159
CHAPITRE 6: INTERPRÉTATIONS	161
6.1. EFFET DE LA MISE EN OEUVRE	162
6.1.1. <i>Mise en évidence</i>	162
6.1.2. <i>Analyses viscosimétriques</i>	165
6.2. MORPHOLOGIE DU MELANGE PP/PA: 94/6	167
6.3. EFFET DES COMPATIBILISANTS	173
6.3.1. <i>Stoechiométrie</i>	173
6.3.2. <i>Propriétés mécaniques</i>	175
6.3.3. <i>Analyses thermiques</i>	177
6.3.4. <i>Morphologie</i>	180
6.4. ADAPTATION A D'AUTRES IMPURETES	189
6.4.1. <i>Le mélange polypropylène / polyoxyméthylène</i>	189
6.4.2. <i>Le mélange PP/CaCO₃</i>	197
6.5. LA TRANSITION DUCTILE-FRAGILE	203
6.5.1. <i>Les transitions ductile-fragile du polypropylène</i>	203
6.5.1.1. <i>La température</i>	203
6.5.1.2. <i>Morphologie</i>	206
6.5.2. <i>Adaptation du critère de WU</i>	210
6.5.2.1. <i>Hypothèse de départ</i>	210
6.5.2.2. <i>Transposition</i>	215
6.5.3. <i>Les transitions du polypropylène</i>	217
6.6. CONCLUSION	220
CONCLUSION	221
<i>Bibliographie</i>	222
<i>Table des illustrations</i>	235

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur LEFEBVRE d'avoir accepté de présider ce jury.

Je suis particulièrement reconnaissante envers Monsieur VERDU à double titre: d'abord parce qu'il a bien voulu juger et critiquer ce travail, mais aussi pour les conseils et les remarques qu'il a formulés lors des entretiens qu'il m'a accordés.

Je remercie de la même façon Monsieur VERNEY, qui non seulement est également rapporteur, mais qui s'est aussi intéressé de manière active à cette étude. Je remercie par la même occasion l'Agence de l'Environnement et De la Maîtrise de l'Energie, dont Monsieur VERNEY fait partie, puisqu'elle est à l'origine d'une partie du financement qui en a permis la réalisation.

Que soient également remerciés les autres membres du jury: Monsieur SCIBERRAS, de la Direction du Recyclage de RENAULT, et Monsieur LINZ, enseignant chercheur au Laboratoire de Technologie des Polymères et Composites de l'Ecole des Mines de Douai, à qui je dois beaucoup, notamment pour ses nombreux conseils, tant sur le plan théorique que pratique.

Je sais gré à Monsieur PABIOT de faire partie du jury, mais surtout de m'avoir tout d'abord accueillie à l'Ecole des Mines de Douai, dans le Laboratoire de Technologie des Polymères et Composites qu'il dirige, de m'avoir ensuite guidée dans les méandres d'un sujet tout à la fois connu sur certains points et obscur sur d'autres, et de m'avoir surtout encouragée jusqu'au bout, particulièrement à des moments où, noyée dans les résultats expérimentaux, je percevais de moins en moins clairement la problématique et la finalité du travail entrepris.

Les trois années que j'ai passées au département Technologie des Polymères et Composites se sont déroulées de la meilleure façon qui soit, car l'ensemble du personnel s'est toujours montré extrêmement disponible et sympathique. Qu'ils sachent tous à quel point leur aide, qu'elle ait été matérielle ou morale, a été précieuse.

Je remercie enfin toutes les personnes qui d'une manière ou d'une autre ont contribué à la réalisation de cette étude.

GLOSSAIRE

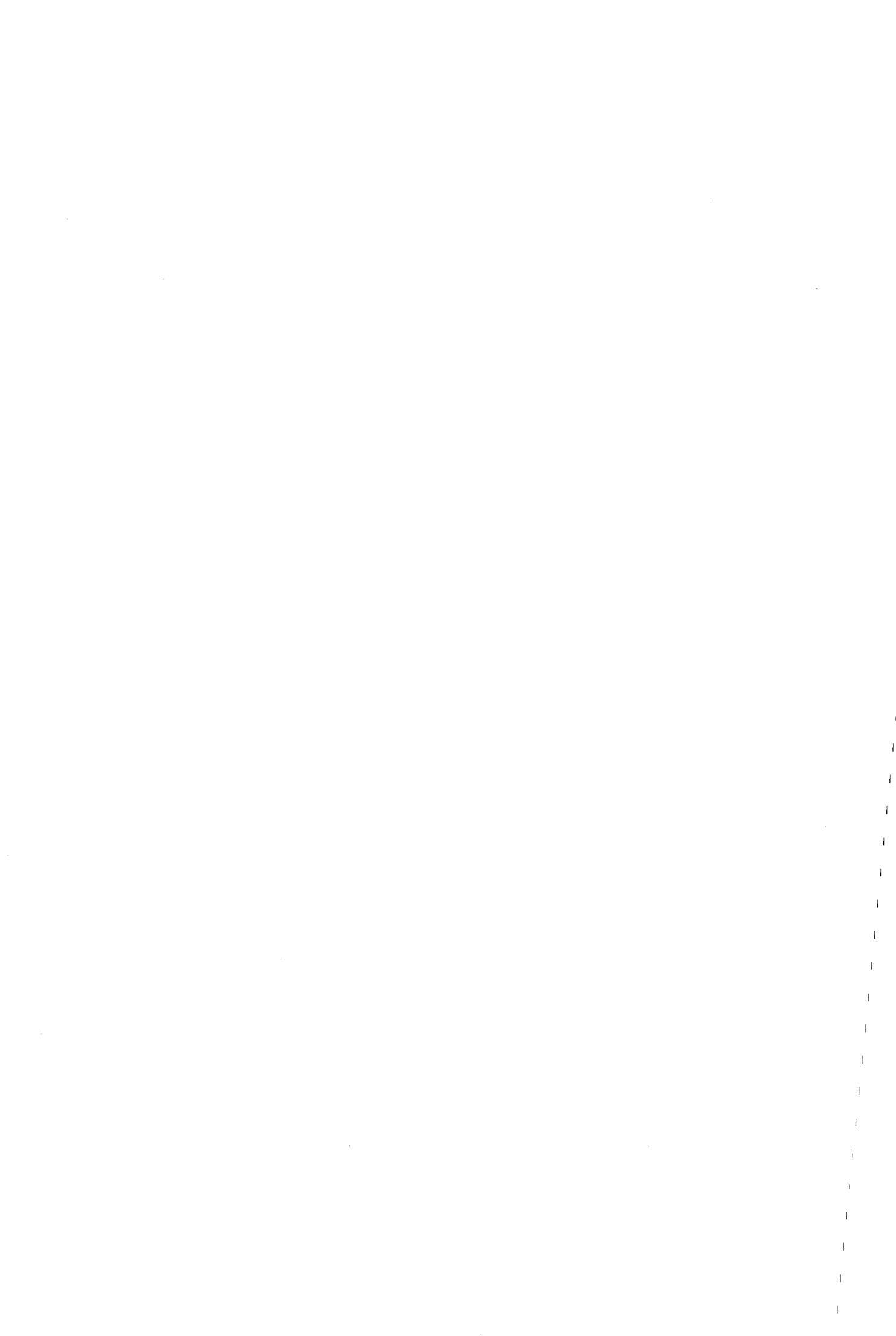
Symboles

B_i	énergie corrigée
B_r	énergie mesurée lors d'un choc
C_i	caractéristiques d'un corps i (polymère pur ou mélange)
d	pouvoir séparateur
D	diamètre
E	module d'Young
E_{coh}	énergie cohésive
e_{coh}	densité d'énergie cohésive
E_d	contribution des forces de dispersion de l'énergie cohésive
E_h	contribution des liaisons hydrogène de l'énergie cohésive
E_n	énergie interne par unité monomère
E_p	contribution des forces polaires de l'énergie cohésive
\underline{G}	module complexe
G'	partie réelle du module complexe
G''	partie imaginaire du module complexe
k	constante de Boltzmann
L	distance interparticule
M_i	masse molaire moléculaire du polymère i
n	indice de réfraction
\mathcal{N}	nombre d'Avogadro
n_i	nombre de molécules de polymère i
N_i	degré de polymérisation du polymère i
P_s	parachor
R, r	rayons
S, s	surfaces
T	température absolue (K)
t	température (°C)
T_f	température de fusion
T_g	température de transition vitreuse
T_{gI}	température de transition vitreuse du polymère I
U	énergie maximale disponible du mouton pendule
U_v	énergie à vide
$V_{(i)}$	volume molaire (du composant i)
W	nombre de complexions possibles dans un mélange de plusieurs entités à positionner dans un réseau
$w_{(i)}$	fraction massique (du composant i)
W_{adh}	travail d'adhérence
x_i	fraction molaire du composant i
Y	énergie mesurée lors d'un choc traction à vide

α	demi-angle au sommet d'un faisceau incident
α_i	polarisation du monomère i
χ	paramètre d'interaction de Flory
χ_{ij}	paramètre d'interaction de Flory entre deux polymères i et j dans un mélange contenant au moins 3 polymères, dont i et j
$\Delta\tilde{S}$	entropie de mélange
$\delta_{(i)}$	paramètre de solubilité (du polymère i)
δ_d	paramètre de solubilité correspondant à la contribution des forces de dispersion de l'énergie cohésive
ΔE_n	variation d'énergie interne par unité monomère
ΔG	enthalpie libre
δ_h	paramètre de solubilité correspondant à la contribution des liaisons hydrogène de l'énergie cohésive
ΔH	enthalpie, ou chaleur de mélange
$\Delta\mu_i$	variation du potentiel chimique de l'espèce I dans la phase i d'un mélange
Δn	indice de réfraction
δ_p	paramètre de solubilité correspondant à la contribution des forces polaires de l'énergie cohésive
ΔS	entropie
ΔX	variation du paramètre X
ε	déformation ou allongement
ε_{ij}	énergie d'interaction entre deux monomères i et j; par extension, énergie d'interaction entre deux homopolymères constitués des monomères i et j (i et j peuvent être égaux)
ε_r	déformation (allongement) à la rupture
ε_s	déformation (allongement) au seuil
Φ_i	fraction volumique du polymère i dans un mélange contenant i et un ou plusieurs autre(s) polymère(s)
γ^d	contribution des forces de dispersion de la tension de surface ou interfaciale
γ^h	contribution des liaisons hydrogène de la tension de surface ou interfaciale
γ_i	tension de surface du composant i
γ_{ij}	tension interfaciale entre deux composants i et j
λ	longueur d'onde
θ	angle de contact
ρ_i	masse volumique du polymère i
σ	contrainte
σ_r	contrainte à la rupture
σ_s	contrainte au seuil
$\tan\delta$	amortissement

Abréviations

AA	acide acrylique
ABS	acrylonitrile butadiène styrène
Bu	groupe butylène
E-EA-GMA	éthylène éthylacrylate glycidylméthacrylate
E/P	copolymère d'éthylène et de propylène
EBAgFA	éthylène butylène acrylate greffé acide fumarique
EPDM	éthylène propylène diène monomère
EPM	éthylène propylène monomère
EPR	ethylene propylene rubber (élastomère)
EVA	éthylène vinyle acétate
HDPE	high density polyethylene (polyéthylène haute densité)
iPP	polypropylène isotactique
LLDPE	linear low density polyethylene (polyéthylène basse densité linéaire)
MA	anhydride maléique
PA	polyamide
PB	polybutadiène
PC	polycarbonate
PCL	polycaprolactone
PE	polyéthylène
PEbd	polyéthylène basse densité
PEbdl	polyéthylène basse densité linéaire
PEhd	polyéthylène haute densité
PET (PETP)	polyéthylène téréphtalate
PMCHM	polyméthylméthacrylate-co-cyclohexylméthacrylate
PMMA	polyméthacrylate de méthyle ou polymethylmethacrylate
POM	polyoxyméthylène
PP	polypropylène
PPE	polyéther de phénylène
PPO	polyoxyde de phénylène
PS	polystyrène
PSE	polystyrène expansé
PTFE	polytetrafluoroéthylène
PU (PUR)	polyuréthane
PVC	polychlorure de vinyle ou polyvinylchlorure
PVDF	polyfluorure de vinylidène
PVME	polyvinylméthyléther
SAN	styrène acrylonitrile
SEBS	styrène-éthylène-butylène-styrène
SEBSgMA	styrène-éthylène-butylène-styrène greffé anhydride maléique
SEBSgMA	styrène éthylène butylène styrène greffé anhydride maléique
SMA	copolymère alterné de styrène et d'anhydride maléique
THF	tetrahydrofurane
XbY	copolymère bloc de X et de Y
XcY	copolymère de X et de Y
XgY	copolymère greffé: greffons de Y sur les chaînes X



INTRODUCTION

Le 15 juillet 1975 a été promulguée la première loi visant à réglementer l'élimination des déchets. Depuis, des décrets n'ont cessé de préciser les objectifs en matière de recyclage, particulièrement en ce qui concerne les déchets plastiques, dont la mise en décharge, l'incinération ou la valorisation sont parfois gênantes pour l'environnement.

Les filières de récupération des déchets plastiques dans les ordures ménagères sont de mieux en mieux organisées: des campagnes de collecte, de nettoyage et de tri permettent d'identifier et de séparer les matières en présence. En fonction de la nature, de la quantité et de la pureté des gisements alors obtenus, on incinère, on recycle ou on régénère. Les difficultés résident dans le fait que, souvent, les gisements ne sont pas homogènes et la transformation simultanée de matières de natures différentes donne des résultats médiocres. Le problème du mélange de deux ou plusieurs matières incompatibles se pose alors, et de nombreuses études ont eu pour objet l'optimisation des propriétés de mélanges de polymères.

Dans le domaine de l'automobile, le recyclage s'organise également. Les véhicules en fin de vie sont démontés sur des sites spécialisés, et les pièces plastiques font l'objet d'un tri soigné. Les préoccupations sont sensiblement les mêmes: la diversité des matières utilisées dans la conception automobile fait que l'on obtient un ensemble de pièces de taille et de nature diverses. Cependant, ce gisement a ceci de particulier qu'il contient en majorité des polyoléfines: le polypropylène prend en effet une place de plus en plus importante dans la conception des véhicules; il remplace peu à peu l'ABS, qui se recycle moins bien. Les pièces importantes en polypropylène, telles que les pare-chocs, planches de bord..., sont facilement démontables, mais il reste sur les « carcasses » de petites pièces (boutons, agrafes...) clipsées ou fixées de sorte que leur séparation est difficile. Le problème du recyclage de mélanges de polymères incompatibles se pose à nouveau, mais sous une forme un peu différente. On aura ici affaire à un alliage dans lequel le polypropylène est nettement majoritaire, mais qui contient aussi de petites quantités de polyamide, polyoxyméthylène, polycarbonate, polyéthylène..., autant de matériaux plus spécifiques entrant dans la composition de ces petites pièces plus techniques.

Dès la conception des pièces plastiques entrant dans la composition d'un véhicule, on doit se demander si l'association de deux matières très différentes dans leur structure est compatible avec l'idée de recyclage. Il nous faut donc savoir si le fait de recycler en même temps ces deux matières sera préjudiciable au matériau majoritaire, en étudiant l'influence de la présence d'impuretés sur le comportement du polypropylène que l'on veut recycler.

Les études effectuées sur de tels mélanges, que l'on qualifiera de déséquilibrés, sont très rares; c'est ce à quoi l'on va s'attacher dans les pages qui suivent.

Après avoir identifié le contexte industriel et les enjeux du recyclage des pièces plastiques issues de véhicules hors d'usage, une étude bibliographique sera entreprise pour répertorier les méthodes de caractérisation des mélanges de polymères incompatibles. Nous pourrions alors établir un plan de travail adapté à cet aspect du recyclage, peu abordé dans la littérature, où les mélanges contiennent une matière de base polluée par une impureté polymère. Ces matières seront respectivement, dans un premier temps, le polypropylène et le polyamide. Nous choisirons les modes de mise en oeuvre, d'analyse et de caractérisation qui permettront le mieux de révéler les problèmes engendrés par la présence d'une faible quantité de polyamide dans le polypropylène. Des compatibilisants seront utilisés pour tenter de pallier les pertes constatées.

Une fois que le mélange polypropylène/polyamide aura été étudié largement, on tentera d'adapter les méthodes utilisées à d'autres couples de matériaux, toujours à base de polypropylène. Cela permettra alors d'identifier les phénomènes qui sont propres au polyamide, et de voir si la nature chimique de l'impureté introduite dans le polypropylène est une variable de poids.

Les interprétations des résultats obtenus pourront alors servir de base à l'étude d'autres couples similaires, pour compléter un éventuel guide de choix de matériaux destinés à la conception de pièces multipolymères recyclables.

CHAPITRE 1

PRESENTATION DU PROBLEME

De l'ensemble des matériaux qui nous entourent, les matières plastiques sont les plus récentes, et sur certains points les plus méconnues.

Certes, on maîtrise de mieux en mieux leur production et leur fabrication, ce qui provoque depuis plusieurs années dans ce domaine d'activité une croissance non négligeable dont on prévoit qu'elle se poursuivra: les procédés de mise en oeuvre sont de plus en plus perfectionnés, les matières de mieux en mieux exploitées.

Cette industrie qui ne cesse de s'étendre est bien entendu confrontée au problème de l'élimination de ses déchets, qui peuvent être de deux types: des déchets de production, issus des sites mêmes de fabrication, et des déchets « post-consommation », qui représentent la plus grande part en volume, et qui sont issus des gisements de produits en fin de vie. Précisons tout de suite que l'objectif de ce recyclage est assez loin des préoccupations d'économie d'énergie et de pétrole, puisque la production des matières plastiques n'utilise que 4% de la ressource pétrolifère [1]; c'est bien un enjeu purement écologique, visant bien à éliminer de manière propre des déchets qui à long terme risqueraient de faire tache dans notre environnement.

Quelle que soit la source, la question est la même: comment se débarrasser de ces déchets? La réponse est loin d'être évidente, et de nombreuses entreprises, privées ou publiques [2], les collectivités territoriales, les régions... y travaillent activement.

1.1. LE RECYCLAGE DES MATIERES PLASTIQUES

1.1.1. Généralités

Avant de parler de leur recyclage, nous allons donner quelques chiffres pour situer l'enjeu que représentent les matières plastiques.

L'Amérique du Nord et l'Europe de l'Ouest sont des producteurs et des consommateurs de poids, comme le montre la figure 1.1.

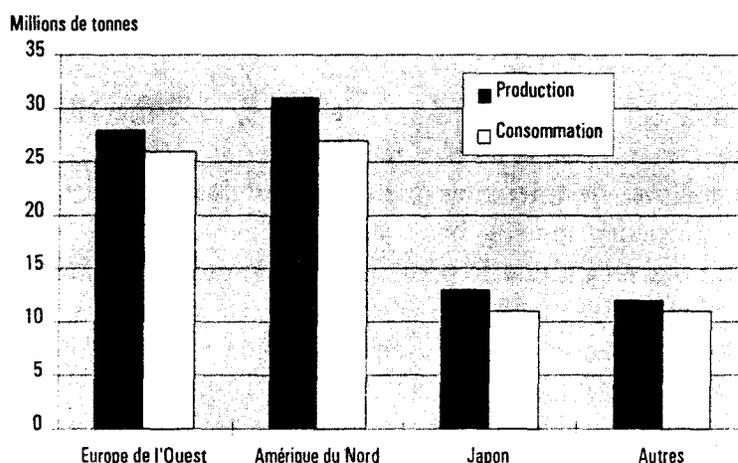


Figure 1.1: production et consommation des plastiques en 1991 [3]

Quant à la France, la production s'y est élevée à 4,4 millions de tonnes environ en 1991, et elle se compose principalement des matières reprises sur la figure 1.2.

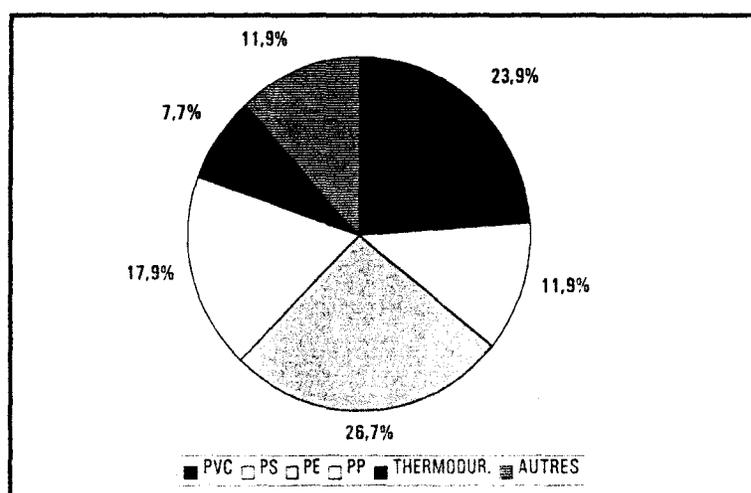


Figure 1.2: production française en 1991 [3]

Parallèlement, les Français « produisent » 2,3 millions de tonnes de déchets plastiques par an, dont 230 000 tonnes seulement sont récupérées (10% du gisement) essentiellement dans les ordures ménagères, mais aussi dans les véhicules automobiles hors d'usage.

Les matières récupérées sont bien connues; les proportions de chacune d'elles sont détaillées sur la figure 1.3.

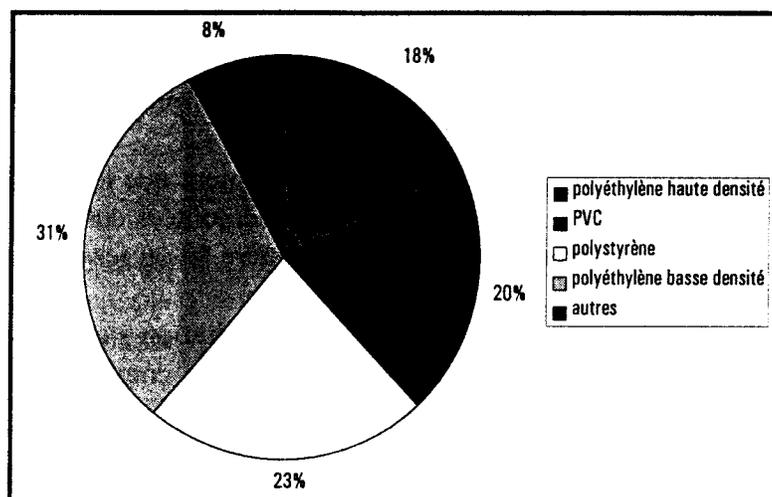


Figure 1.3: principales matières plastiques récupérées

Les activités génératrices de déchets plastiques sont très diverses et couvrent de nombreux domaines. Si les sources principales sont faciles à identifier, il reste beaucoup de secteurs difficiles à classer desquels sont issus des déchets très variés, tout aussi difficiles à identifier. Le tableau 1.1 classe les matières par secteur de production et montre l'évolution entre flux de production et quantité recyclable; on remarquera avec intérêt la case « divers » qui, contrairement à l'habitude, représente à elle seule un flux plus important que chacune des autres catégories référencées. C'est significatif de la difficulté de systématiser le recyclage de pièces ou de matières isolées d'un important contexte industriel [4].

	Flux de production	Durée de vie	Matériaux principaux	Gisement potentiel	Collectable, recyclable
Emballages ménagers	820	<1 an	PVC, PE PET	320	100
Emballages industriels et commerciaux	480	<1 an	plus de 50% de PE	480	200
Automobile	350	7 à 10 ans	PP, ABS, PA, PVC	150	20
Electrique Electronique	480	15 ans		200	100
BTP	760	>20 ans	plus de 60% de PVC	70	à l'étude
Plastiques agricoles	210	1 à 3 ans	PE	130	60
Divers	1000 ¹				

Tableau 1.1: identification des principaux gisements au niveau national (valeurs en kt)

¹ articles de bureau, lunetterie, meubles, produits hospitaliers, naval, aéronautique, transport terrestre, produits de grande consommation, jeux, loisirs (source: Fédération de la Plasturgie)

En ce qui concerne les ordures ménagères et les emballages industriels, des associations se chargent de récupérer les déchets et de les valoriser. C'est le cas d'Eco-Emballage, et de sa filiale « plastiques » Valorplast [4], d'Eco-Fut, spécialisé dans les fûts et les corps creux de toutes contenances, d'Eco-PSE, voué au polystyrène expansé...

Quant aux thermodurs, aux polymères chargés ou réticulés, les actions ne sont pas aussi développées pour le moment, mais c'est également un problème, d'un ordre un peu différent, auquel il faudra s'attacher [5, 6].

Dans le domaine de l'automobile, on conçoit aisément que les modes de collecte et de récupération sont bien différents. Les épaves sont démontées sur des sites spécialisés, dans lesquels on sépare les composants par type de matière, et on recycle les déchets. Nous y reviendrons plus loin.

Il existe cependant bien d'autres voies de récupération parfois plus marginales, notamment dans le cadre de régions, de départements, de communes où les voies de récupération sont adaptées aux gisements locaux.

Le terme de recyclage est devenu un terme très général, qui englobe finalement de nombreuses notions. A l'origine, recycler signifie réutiliser un produit ou une matière, en lui faisant subir ou non des transformations, pour lui donner une « seconde vie ». A l'heure actuelle, par recyclage, on entend aussi parfois destruction. Nous allons voir quelles sont les principales acceptions du mot « recyclage », dans le domaine particulier des matières plastiques.

Quand on pense à l'industrie de la transformation des matières plastiques, et que l'on connaît un peu son fonctionnement, le sens que l'on donne au recyclage a priori est celui de la remise en oeuvre, souvent d'abord par extrusion [7], de la matière broyée, que ce soit sur le site même de transformation (on a alors affaire à des déchets de production, relativement propres et non souillés) ou après une collecte (on récupère des pièces plastiques issues d'ordures ménagères ou du démontage d'ensembles composites, et elles sont souvent polluées) [8, 9]. C'est le sens auquel on pense en premier, celui qui signifie qu'on refait une nouvelle matière ou un nouvel objet avec un ancien qu'on a transformé.

Ensuite, quand on entre plus dans le détail de la fabrication des matières plastiques et de la synthèse des polymères, on pense au recyclage chimique. C'est une opération qui consiste à dépolymériser les chaînes macromoléculaires pour récupérer des monomères [1, 10, 11, 12] ou des chaînes hydrocarbonées courtes [8, 13] que l'on pourra polymériser à nouveau, synthétisant ainsi une nouvelle matière pratiquement vierge. Comme son nom l'indique, c'est, contrairement à tous les autres types de recyclage, une succession de réactions chimiques, qui est parfois plus difficile à mettre au point, et pas encore tout à fait maîtrisée pour tous les types de polymères.

Mais le recyclage englobe aussi d'autres notions, moins évidentes au premier abord. L'incinération des déchets, sujet de nombreuses polémiques, entre aussi dans le contexte global du recyclage [14]. Dans la mesure où les produits de combustion sont propres ou rendus inoffensifs par des filtres, l'incinération est une solution parfois facile pour se débarrasser de nos déchets. Au niveau économique, elle est parfois plus rentable que la mise au point d'un procédé complexe de dépolymérisation ou de remise en oeuvre.

Parallèlement, on parle aussi de plus en plus de valorisation énergétique; c'est un mode de valorisation intelligent, puisque par rapport à l'incinération, on récupère l'énergie dégagée lors de la combustion pour la réutiliser [1]. Les matières plastiques ont en effet

une capacité calorifique tout à fait intéressante, comparée à celle du fuel ou du charbon, comme de montre la figure 1.4.

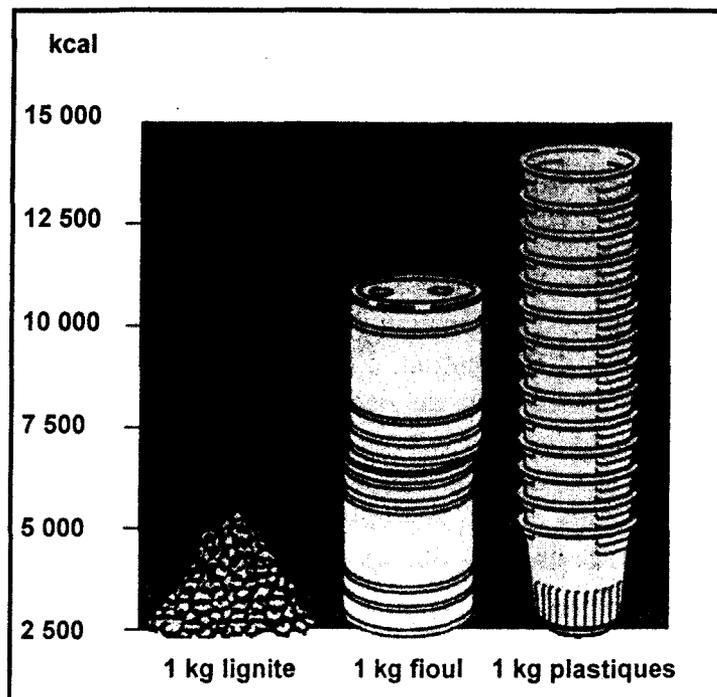


Figure 1.4: capacités calorifiques de quelques hydrocarbures

C'est une caractéristique qu'il faut exploiter lorsqu'on incinère des déchets. Certaines collectivités l'ont déjà compris, puisqu'il existe des villes qui se chauffent grâce à l'énergie dégagée par la combustion de leurs propres déchets, et des entreprises qui brûlent leurs déchets d'emballages pour produire de l'énergie et l'utiliser pour leur consommation courante.

En général, on oppose recyclage-matière et valorisation énergétique, puisqu'ils utilisent des procédés totalement différents (dans un cas, on réutilise la matière, dans l'autre on la détruit). L'avenir est peut-être à un compromis entre ces deux solutions: un recyclage matière pour les matières propres ou difficiles à brûler, et une valorisation énergétique pour les déchets mélangés et non toxiques.

1.1.1.1. Contraintes

La lutte contre la pollution

Le sens commun entend souvent par pollution « détérioration de la qualité de l'eau ou de l'air ». Mais l'accumulation des déchets dans les décharges en fait également partie, et c'est là que l'on retrouve la plupart des matières plastiques en fin de vie. Nous sommes tous conscients qu'il faille limiter les mises en décharge. Cependant, comme nous l'avons vu plus haut, seuls 10% des déchets plastiques récupérés sont traités d'une façon ou d'une autre. Ceci signifie que les 90% restants sont mis en décharge.

Le problème n'est pas seulement un problème d'encombrement ou de détérioration de l'esthétique du paysage. Certaines matières pourraient mal vieillir et précisément polluer les sols.

Le recyclage est donc bien une nécessité, et la mise en décharge n'est en aucun cas une autre solution possible; à terme, il faudra favoriser le recyclage par rapport à la mise en décharge.

Les pressions politiques et la législation mise en place

Sous la pression de nombreuses instances politiques, et en particulier des partis écologistes, les organismes publics ont fait du recyclage une de leurs priorités. C'est ainsi que progressivement, la notion de recyclage est entrée dans les textes de loi, d'abord d'une manière très générale au niveau européen, puis de plus en plus dans la politique des états, des régions, des communes...

Dans le cas particulier de la France, c'est la loi du 15 juillet 1975 qui a marqué le début de la réglementation sur l'élimination des déchets [15]. Elle prévoit, en cas de non-utilisation des voies légales d'élimination, d'en faire payer les frais au responsable. Dès 1976, les installations d'élimination de déchets sont strictement contrôlées selon les normes des installations classées pour la protection de l'environnement. En 1988, la loi de 1975 est modifiée pour répondre aux exigences de la directive européenne de 1984 à propos du transit des déchets et de l'optimisation des installations publiques et privées d'élimination des déchets. Enfin, en 1992, un plan régional pour l'élimination des déchets est mis en place par une loi visant à:

- prévenir ou réduire la production et la nocivité des déchets, notamment en agissant sur la fabrication et sur la distribution des produits;
- organiser le transport des déchets et le limiter en distance et en volume;
- valoriser les déchets par réemploi, recyclage ou toute autre action visant à obtenir à partir des déchets des matériaux réutilisables ou de l'énergie;
- assurer l'information du public sur les effets pour l'environnement et la santé publique des opérations de production et d'élimination des déchets.

Conscients du fait qu'il faille recycler et valoriser au maximum, nous devons aussi le faire en respectant certaines règles, de plus en plus contraignantes. C'est un paramètre non négligeable dont il faut tenir compte, non seulement au moment de détruire ou de réutiliser les déchets, mais aussi au moment de la conception des produits, pendant laquelle il faut déjà penser aux techniques d'élimination du futur déchet que ce produit sera ou produira.

L'accumulation dans les décharges

Nous l'avons vu, l'accumulation des déchets dans les décharges est un type de pollution à part entière. Si bien que depuis quelques années, et c'est légitime, déposer ses ordures a un coût, dorénavant imputé aux entreprises « responsables » [16]; et si l'on veut limiter le dépôt des déchets dans les décharges, il faudra inévitablement trouver des solutions de recyclage et de valorisation plus propres, mais aussi plus rentables à la fois pour le consommateur et le transformateur.

La toxicité des incinérations

Cette dernière contrainte est également liée à des problèmes de coût. Certaines matières plastiques dégagent des produits toxiques ou corrosifs lors de leur combustion. Les incinérateurs destinés à recevoir de tels produits doivent donc être équipés de filtres spéciaux, ou être conçus dans des matériaux particulièrement inertes. Dans les deux cas, les investissements coûtent cher, surtout lorsque l'incinération ne conduit à aucune récupération d'énergie. C'est encore une des raisons pour lesquelles il semble important de

développer des solutions de réutilisation et de recyclage autres que celles dont on dispose actuellement.

1.1.1.2. Les métiers du recyclage

Ce paragraphe est basé sur les résultats d'une enquête réalisée par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie en 1992 [17]. Elle est le reflet de la situation de l'époque en matière de recyclage des matières plastiques en France. Parmi les différentes catégories d'activités dont nous allons parler, nous retrouverons les notions que nous avons évoquées plus haut (recyclage, valorisation, récupération...)

Les « **récupérateurs** » sont chargés de préparer les matières à recycler. Ils collectent les déchets, les trient [18], et les revendent, en général après broyage, à qui est intéressé. Cette activité n'est pas nouvelle; les déchets ménagers sont ramassés depuis longtemps. En revanche, le fait de créer de la valeur ajoutée sur ce genre de produit aurait pu paraître impensable il y a quelques années. Et dans la mesure où les déchets récupérés ne sont pas perdus ou mis en décharge, de nouveaux types de récupérateurs sont apparus: d'une manière générale, on collecte maintenant de plus en plus le verre et le papier séparément, et outre les ordures ménagères, les déchets industriels sont également récupérés par des spécialistes (déchets toxiques, fûts, cartons...). Après traitement et broyage, les déchets de matières plastiques sont achetés par des régénérateurs ou des recycleurs.

Les « **régénérateurs** » ont ceci de plus qu'ils produisent réellement une nouvelle matière première. A partir de déchets provenant de récupérateurs ou préparés par eux-mêmes, ils fabriquent des granulés ou des poudres. Ces nouveaux produits sont ensuite vendus à des transformateurs, qui les réutilisent, en général en mélange avec de la matière vierge ou des charges [19], pour fabriquer des objets identiques à ceux d'où provient la matière, ou d'autres pièces.

Les matières récupérées doivent bien tolérer les traitements qu'on leur applique. C'est pourquoi la plupart des plastiques récupérés font partie des « valeurs sûres » des résines: polypropylène, polyéthylène, polystyrène [20, 21], sont autant de polymères qui résistent à des traitements thermiques ou mécaniques parfois contraignants. En revanche, les plastiques techniques, plus ciblés, mais aussi plus sensibles à des mises en oeuvre successives, intéressent moins les régénérateurs. Il est à noter que c'est le polyéthylène basse densité qui est le plus régénéré (plus de 40%), probablement pour sa relative inertie vis à vis des traitements chimiques ou mécaniques qu'il doit subir lors de sa régénération. Notons enfin que de manière très ponctuelle, on régénère parfois des mélanges de polymères particulièrement compatibles, tels que le polyéthylène et le polypropylène [9].

Les « **recycleurs** » sont ceux qui vont le plus loin dans la valorisation des déchets, puisque de nouveaux produits peuvent être créés. Là encore, les résines traitées doivent être résistantes à tous les types de traitements, du lavage au broyage et à la mise en oeuvre. Les polymères techniques ne sont jamais recyclés (cf. réponse à l'enquête), et une fois de plus, c'est le polyéthylène qui se prête le mieux au recyclage [19]: il représente plus de 65% des matières recyclées; il provient principalement de films. Les recycleurs s'approvisionnent auprès des récupérateurs ou régénérateurs, mais aussi chez les transformateurs, où l'on peut récupérer directement des déchets de production. On peut citer en exemples des entreprises telles que Recy-PVC, Recy-PET et Recy-PEhd [12].

Enfin, le métier de « **négociant** » ne nécessite aucun moyen technique particulier, mais demande une connaissance aigüe de la nature et du caractère recyclable des déchets achetés puis vendus, ainsi qu'une capacité de mise en adéquation des gisements des fournisseurs et des besoins des clients.

Cette brève présentation a permis de situer le problème du recyclage des matières plastiques d'une manière générale. Nous avons vu que de nouvelles activités professionnelles sont apparues [22]: les métiers du recyclage occupent actuellement 26 000 salariés, pour un chiffre d'affaire annuel de 35 milliards de francs [23].

Dans le domaine particulier de l'industrie automobile, on retrouve les problèmes généraux évoqués plus haut, mais on rencontre aussi certaines particularités dues aux modes de collecte des déchets, à la nature des pièces et à leur fabrication, dont nous allons développer quelques aspects.

1.1.2. *Le recyclage dans l'automobile*

1.1.2.1. Les politiques des constructeurs et des organismes publics

Au niveau européen, l'Association des Constructeurs Européens d'Automobile (ACEA), qui représente les intérêts de 14 grands constructeurs, dirige des travaux d'experts dans divers domaines, dont celui des véhicules en fin de vie. Pour les déchets automobiles comme pour l'ensemble des déchets, la tendance est à la diminution du nombre de décharges. Les solutions apportées sont cependant sans cesse à renouveler, puisque la nature des pièces utilisées dans les véhicules automobiles, et notamment la proportion de matières plastiques, est en constante évolution. L'ACEA a actuellement défini plusieurs objectifs visant à améliorer la destruction ou la réutilisation de tout ou partie de véhicules en fin de vie. Elle a réussi à faire s'entendre les constructeurs sur certains sujets de recherche et certaines dispositions, dont quelques unes sont d'ores et déjà connues du grand public:

- prévision de la façon dont on va recycler les pièces dès leur conception;
- augmentation du volume de matériaux recyclables;
- marquage des pièces pour faciliter le tri par matière;
- création de cycles de récupération des pièces plastiques;
- valorisation énergétique.

Plus particulièrement, en France, les constructeurs sont arrivés à des accords encore plus étroits. Sur les sites de démontage des véhicules en fin de vie, on a la possibilité de démonter tous les véhicules, quelle que soit leur marque: les marquages et les méthodes de démontage sont uniformisés. Par exemple, sur le site d'Athis-Mons, où l'on peut traiter de manière complète 200 véhicules par jour, c'est Renault qui, avec la collaboration de la Compagnie Française des Ferrailles, se charge de démonter les Véhicules Hors d'Usage (VHU). Après une dépollution (enlèvement des fluides), on récupère le verre, puis les organes moteurs, et on démonte les pièces plastiques et les tissus (garnitures, sellerie...) avant d'opérer finalement au broyage des tôles [23]. La carcasse du véhicule est complètement séparée de tous les autres constituants, comme on peut le voir sur la figure 1.5.

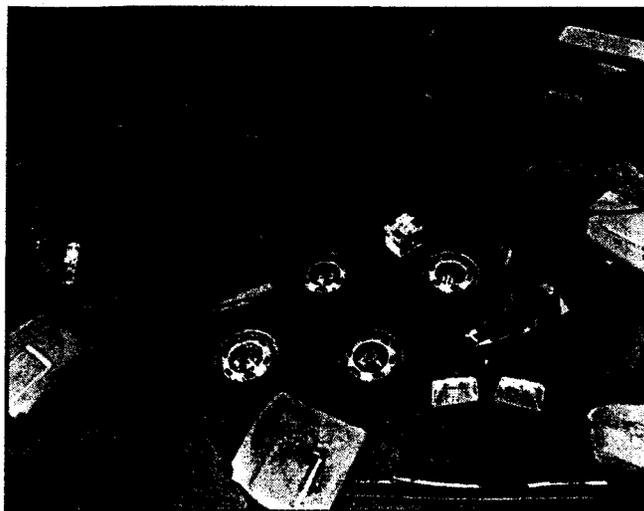


Figure 1.5: véhicule Hors d'Usage dépollué et démonté sur le site d'Athis-Mons

En ce qui concerne particulièrement les plastiques, on y récupère des matières assez diversifiées reprises sur la figure 1.6.

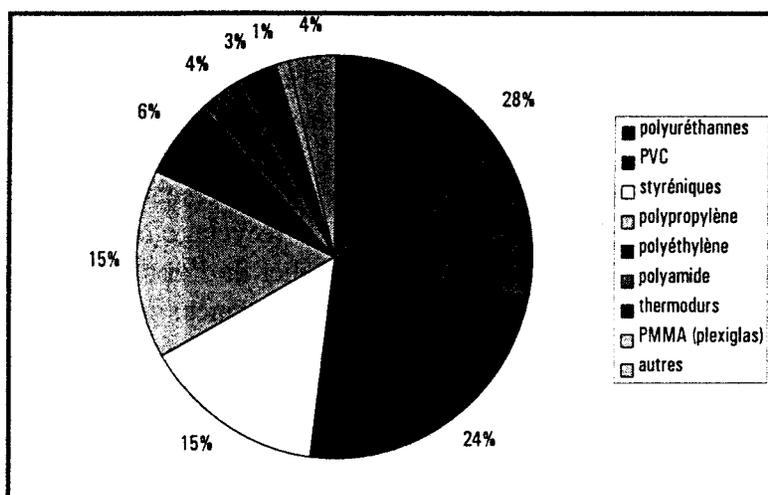


Figure 1.6: matières récupérées dans les Véhicules Hors d'Usage

On remarque que quatre matières sont nettement majoritaires (82% à elles seules): les mousses polyuréthannes, le PVC [24], les styréniques et le polypropylène.

1.1.2.2. La proportion croissante des matières plastiques

Les matières plastiques ne sont employées de manière courante que depuis une quarantaine d'années. Depuis que leur fabrication et leur utilisation sont maîtrisées, on les a retrouvées dans les véhicules automobiles, pour des raisons de gain de poids, de facilité de mise en oeuvre, de durée de vie, de coût. Dès lors, elles n'ont cessé de prendre de l'importance, comme le montre la figure 1.7, et petit à petit, elles remplacent de plus en plus de pièces métalliques.

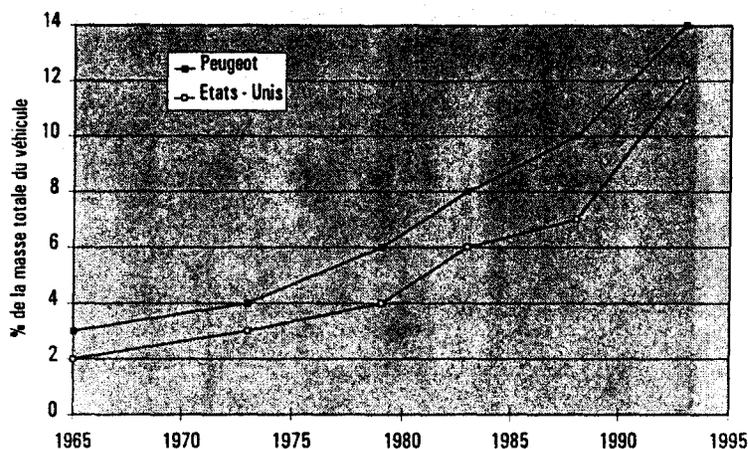


Figure 1.7: évolution de la masse de matières plastiques dans les véhicules automobiles depuis 1965 [25]

1.1.2.3. Enjeux

Le premier enjeu du recyclage des matières plastiques de l'automobile est bien entendu celui de la protection de l'environnement. Même si les résolutions en matière de recyclage viennent en premier lieu des instances politiques, les constructeurs sont sans doute tout à fait conscients de la nécessité de concevoir des produits « respectueux » de l'environnement.

Le grand public commence également à en être persuadé, ce qui nous amène au deuxième enjeu, plus commercial. En Allemagne, le recyclage est rentré dans les moeurs, et d'ailleurs pas seulement dans le domaine particulier de l'automobile [1]. C'est en tout cas un argument de vente: le constructeur qui peut avancer qu'il fabrique un véhicule recyclable, voire partiellement recyclé a un avantage vis à vis de son concurrent. Lorsqu'en France, les consommateurs auront ce genre d'attitude, l'argument sera de poids.

L'enjeu commercial, peut-être moins louable, peut alors servir l'enjeu environnemental; le recyclage des matières plastiques dans l'automobile vaut la peine d'être développé.

1.2. LES « GROSSES PIÈCES » DE L'INDUSTRIE AUTOMOBILE

Dans un véhicule automobile, il existe un très grand nombre de pièces plastiques, de tailles très diverses: cela va de l'aiguille de compteur au pare-chocs ou à la planche de bord. Les matières utilisées pour la fabrication de ces pièces sont également très nombreuses, et leur nature est bien sûr adaptée à leur fonction. C'est la raison pour laquelle la vitre du compteur est en polycarbonate, pour sa transparence et sa résistance aux chocs, la grille d'aération en polyamide, pour sa bonne résistance mécanique et thermique, le pare-chocs en polypropylène chargé pour sa ductilité.

Autant de matières à séparer lors du démontage! Si l'on désire réutiliser les matières recyclées dans la même application, il faut une nouvelle matière première pure et non souillée. Mais le temps passé au tri des matières fait peut-être perdre tout le bénéfice que l'on pourrait tirer du recyclage.

La question est bien posée: doit-on prendre la peine de retirer l'agrafe en polyoxyméthylène de « l'énorme » planche de bord en polypropylène? Peut-on tolérer la présence de petites pièces parmi les pare-chocs et les intérieurs de portières à recycler?

Les agrafes, clips, boutons et autres sont difficiles à démonter. Il existe certainement une limite de rentabilité qu'il ne faut pas franchir. Comment la connaître et comment la faire évoluer?

Dans le cadre de la conception en vue du recyclage, on tente de remplacer certaines matières par d'autres, plus faciles à recycler (comme on le fait pour le PET qui prend progressivement la place du PVC dans les emballages alimentaires [26]), ou plus compatibles avec les fameuses grosses pièces [27]. Mais la substitution n'est pas toujours possible, à cause de cahiers des charges sévères au niveau mécanique ou thermique.

De plus en plus, le corps des planches de bord est fabriqué en polypropylène, et non plus en ABS, matière qui tolérait moins bien la présence d'impuretés lors d'une nouvelle mise en oeuvre.

Enfin, et c'est l'enjeu de l'étude qui suit, sans dépolluer complètement la grosse pièce, on peut essayer de masquer le défaut provoqué par la présence d'une matière parasite, en la « noyant » dans la masse de la matière majoritaire. Quelle quantité d'impureté peut-on tolérer, et comment annihiler son effet sur la matière de base?

1.3. PROBLEMATIQUE

L'objectif de notre étude correspond à ce cadre et sera de proposer une solution pour recycler des pièces à base d'un copolymère éthylène/propylène (8% d'éthylène), provenant de garnitures intérieures de portières. Ces pièces, après démontage, sont souillées par d'autres petites pièces, en polyamide ou polyoxyméthylène, entre autres.

Il nous faudra d'abord étudier le comportement de la matière de base (propriétés mécaniques, morphologie...), puis de cette même matière souillée par les impuretés, et « vaccinée » par des compatibilisants. Le choix de la mise en oeuvre et des compositions devra permettre de résoudre partiellement le problème du recyclage de ce polypropylène souillé.

Cette résolution passe par la connaissance de la physico-chimie des mélanges de polymères. C'est l'objet de la partie bibliographique qui va suivre.

CHAPITRE 2:

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MELANGES DE POLYMERES

Avant toute chose, quelques précisions de vocabulaire sont nécessaires. Dans la littérature, certains termes sont employés de manière très précise, et recouvrent des notions bien spécifiques. Nous allons donc citer ceux qui pourraient le plus prêter à confusion.

C'est le terme de mélange qui est le plus large. Employé seul, il englobe tous les types de mélanges: polymères miscibles ou non, compatibles ou non, compatibilisés ou non. On qualifiera d'alliage un mélange de deux polymères a priori non miscibles, mais qui ont été compatibilisés.

Dans les articles de langue anglaise, on emploie très souvent le mot blend pour désigner un mélange. On parle de miscible blend pour un mélange homogène, et de non miscible blend pour un mélange hétérogène. Le terme alloy (pour alliage) est employé beaucoup moins fréquemment [28].

Dans la suite, on utilisera très fréquemment le terme de mélange, dans son acception la plus large, pour désigner l'association de deux polymères miscibles, compatibles ou compatibilisés, le plus souvent opérée à l'état fondu.

2.1. NOTIONS DE THERMODYNAMIQUE SUR LES MELANGES DE POLYMERES

2.1.1. Conditions générales de miscibilité

2.1.1.1. Miscibilité et compatibilité

Deux polymères de natures différentes peuvent être miscibles [29]. On obtient alors un mélange homogène qui se comporte comme un seul polymère dont les caractéristiques dépendent de celles des polymères « parents ». Certaines d'entre elles répondent à des lois des mélanges diverses [30], dont on peut citer la plus simple:

$$C_m = \Phi_a \cdot C_a + \Phi_b \cdot C_b \quad (1)$$

avec: C_m : caractéristique du mélange

C_a : caractéristique du polymère A

C_b : caractéristique du polymère B

Φ_a : fraction volumique du polymère A

Φ_b : fraction volumique du polymère B

et, bien sûr: $\Phi_a + \Phi_b = 1$.

Les véritables mélanges -ceux qui conduisent à des matériaux homogènes-, sont des cas d'espèce. Souvent, les deux polymères ne sont pas miscibles (on parlera quand même encore de mélange) et, au niveau microscopique, on distingue plusieurs phases.

NB: quand on dit "plusieurs", cela peut signifier deux ou plus; en effet, si on mélange deux polymères semi-cristallins A et B, on peut obtenir en théorie:

1 phase (A+B) amorphe	ou	1 phase (A+B) amorphe
+ 1 phase A semi-cristalline		+ 1 phase (A+B) cristalline
+ 1 phase B semi-cristalline		+ 1 phase B semi-cristalline, etc...,

tout cela dépendant de la forme des cristaux, des mailles cristallines respectives, des interactions entre chaînes...

Dans un mélange de deux polymères non miscibles, les structures chimiques sont trop différentes et empêchent les chaînes de s'entrelacer, et en ce qui concerne les phases cristallines, on conçoit aisément qu'il existe peu d'espèces dont les mailles seraient complémentaires et pourraient permettre une cocrystallisation.

Le mélange de deux polymères non miscibles n'est cependant pas toujours sans intérêt. Dans l'hypothèse où l'un des polymères forme des nodules noyés dans la matrice constituée par l'autre polymère, et que les nodules sont suffisamment solidaires de cette matrice, on obtient un mélange aux propriétés mécaniques a priori nouvelles, certaines pouvant même être meilleures que celles correspondant à chacun des polymères pris séparément. La notion de compatibilité repose plus sur l'homogénéité, au niveau macroscopique, des propriétés globales du matériau résultant du mélange, alors que la

miscibilité implique forcément interpénétration des chaînes macromoléculaires au niveau microscopique. Dans une application industrielle, c'est effectivement la compatibilité qui sera un critère déterminant, puisqu'on cherchera à mettre en adéquation les propriétés d'un matériau -éventuellement multiphasé- et un cahier des charges, sans forcément se soucier de la morphologie.

Deux polymères apparemment non miscibles, mais dont le mélange conduit à un matériau aux propriétés satisfaisantes sont alors qualifiés de compatibles.

2.1.1.2. L'enthalpie libre

L'enthalpie libre ΔG est une fonction d'état thermodynamique qui, en tant que telle, rend compte de l'état dans lequel se trouve le système constitué par les deux polymères mélangés.

D'après les principes de la thermodynamique, c'est la valeur de ΔG qui nous renseigne sur la stabilité du mélange [29, 31, 32, 33]; si ΔG est négative, le mélange est stable.

On exprime ΔG par: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, avec: (2)

ΔH : enthalpie ou chaleur de mélange,

ΔS : entropie,

T: température absolue.

Les cas où l'enthalpie libre d'un mélange de polymères est négative sont rares. Ils sont rencontrés lorsqu'il existe entre les polymères mélangés des interactions préférentielles qui rendent la dispersion de l'un dans l'autre stable; ce peuvent être par exemple des liaisons hydrogènes, qui permettent aux chaînes macromoléculaires en présence de s'organiser en un pseudo-réseau [29].

Dans les autres cas, il faut essayer de rendre ΔG aussi faible que possible, voire négative. C'est en général difficile, car ΔG étant bien entendu étroitement liée à leur structure chimique [34, 35], comme d'ailleurs d'autres propriétés ou caractéristiques thermiques ou mécaniques [32, 36], les polymères de natures différentes ont plus souvent tendance à se repousser qu'à s'attirer.

Pour minimiser ΔG , on peut notamment essayer de jouer sur la valeur de l'entropie ΔS , qui est représentative du désordre, et est positive ou nulle. Augmenter le désordre dans un mélange de polymères, c'est faire en sorte que les chaînes macromoléculaires d'espèces différentes se dispersent; on peut parvenir à ce genre de résultat par un mélange mécanique intense. Mais il est beaucoup plus difficile de mélanger des macromolécules que des molécules plus petites.

Considérons en effet un domaine, représenté sur la figure 2.1, dont chaque monomère peut occuper une portion [29].

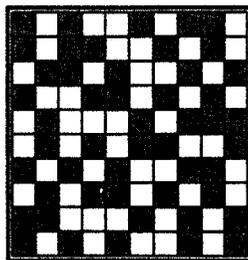


Figure 2.1: mélange homogène de deux composants "simples"

On dénombre 10^{80} façons de disposer 50 éléments A (grisés) et 50 éléments B (blancs) dans les 100 cases: on peut facilement "créer du désordre". En revanche, on ne dénombre que 10^8 façons de placer 5 chaînes macromoléculaires A et 5 chaînes macromoléculaires B (de 10 monomères chacune) dans la même trame de la figure 2.2.

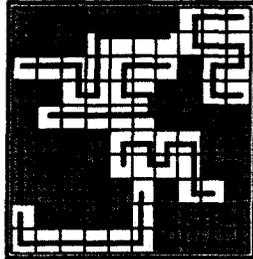


Figure 2.2: mélange de deux polymères

Ceci est encore plus vrai quand les chaînes sont très longues: le désordre est d'autant plus difficile à créer.

Pour augmenter l'entropie, le but sera donc de faire s'interpénétrer les chaînes au maximum, et surtout de rendre stable la dispersion ainsi obtenue.

Il existe un autre moyen d'agir sur l'enthalpie libre, c'est de jouer sur la valeur de l'enthalpie ΔH . Certains auteurs l'appellent chaleur de mélange [37]. Elle regroupe l'ensemble des forces internes d'attraction ou de répulsion qui peuvent exister, suivant la structure chimique et la polarité des polymères, entre des chaînes de nature différente.

2.1.1.3. Le modèle de FLORY-HUGGINS

Ce modèle permet d'apporter des éléments de réponse, en exprimant ΔG , ΔS et surtout ΔH d'une manière plus tangible. Il est fréquemment utilisé pour expliquer les phénomènes de dispersion dans les mélanges de polymères [33, 38, 39].

$\Delta \tilde{S}$, entropie de mélange, qui est liée au nombre de complexions possibles W pour un mélange contenant n_A (n_B) molécules d'un polymère de degré de polymérisation N_A (N_B), s'exprime par:

$$W = \frac{(n_A N_A + n_B N_B)!}{(n_A N_A)! (n_B N_B)!} \quad (3)$$

On a alors $\Delta \tilde{S} = k \ln W = k (n_A \ln \Phi_A + n_B \ln \Phi_B)$, avec: (4)

$$k: \text{constante de Boltzmann,} \\ \text{et } \Phi_i = \frac{n_i N_i}{n_A N_A + n_B N_B}. \quad (5)$$

ΔH représente l'ensemble des forces internes du mélange, et est liée aux énergies d'interaction entre les monomères i et j , notées ε_{ij} . On exprime alors cette énergie interne par unité monomère par:

$$E_n = \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} \Phi_A^2 + \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} \Phi_B^2 + \varepsilon_{AB} \Phi_A \Phi_B \quad (6)$$

L'enthalpie de mélange exprimée pour chaque entité en présence peut également s'écrire:

$$\Delta H = \Delta E_n = kT \chi \Phi_A \Phi_B, \quad (7)$$

χ étant le paramètre d'interaction de Flory, qui s'exprime par

$$\chi = \frac{1}{kT} (\epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})). \quad (8)$$

En considérant maintenant l'entropie par monomère

$$\Delta S = \frac{\Delta \tilde{S}}{n_A N_A + n_B N_B} = -k \left(\frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B \right), \quad (9)$$

$n_A N_A + n_B N_B$ étant le nombre total de monomères dans le mélange, ΔG peut alors s'exprimer par:

$$\Delta G = kT \left\{ \frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B + \chi \Phi_A \Phi_B \right\} \quad (10)$$

avec: k: constante de BOLTZMANN,
 T: température absolue,
 Φ_i : fraction volumique de monomère i,
 N_i : degré de polymérisation du polymère i,
 χ : paramètre d'interaction de FLORY.

χ , que l'on doit essayer de minimiser, puisqu'il fait partie du terme enthalpique de l'expression de ΔG , peut également s'exprimer par:

$$\chi = \frac{1}{2kT} \left(\sqrt{|\epsilon_{AA}|} - \sqrt{|\epsilon_{BB}|} \right)^2 \quad (11)$$

avec ϵ_{ii} : énergie d'interaction entre deux chaînes de la même espèce, dans l'hypothèse où l'on considère que les ϵ_{ij} dépendent des polarisations α_i et α_j des monomères i et j selon la relation $\epsilon_{ij} = K\alpha_i\alpha_j$ ($K = \text{cte}$); et dans ce cas, $|\epsilon_{AB}| = \sqrt{|\epsilon_{AA}||\epsilon_{BB}|}$.

Pour un mélange donné, l'entropie étant fixée, l'enthalpie, liée au paramètre d'interaction, peut être minimisée en agissant sur les énergies d'interaction, paramètres propres à chacun des polymères en présence. A défaut d'agir sur ces paramètres, et c'est le cas le plus fréquent lorsque l'on cherche à mélanger deux polymères bien précis, on pourra au moins, grâce à la connaissance de leurs valeurs, prévoir le comportement du mélange: pour des valeurs de ϵ_{AA} et ϵ_{BB} proches, on peut s'attendre à un mélange à peu près homogène; dans le cas contraire, le mélange risque de présenter des propriétés médiocres.

2.1.1.4. Paramètres caractéristiques utilisés

De la théorie de Flory-Huggins, on peut tirer des paramètres recouvrant différentes notions cependant relativement voisines. Ces différents paramètres permettent d'aboutir à l'expression de tensions de surface propres à chaque polymère en présence, à partir desquelles on se ramènera à l'expression de tensions interfaciales responsables de la morphologie et de la cohésion du mélange final.

Le paramètre d'interaction χ a été introduit dans l'expression de l'enthalpie ΔH , et défini dans l'équation (8). L'estimation de la valeur de ce paramètre pour un mélange de deux polymères pourrait donner une idée de l'affinité entre ces deux polymères: des structures chimiques trop différentes mèneraient à des interactions faibles, ce qui provoquerait une augmentation de χ . A l'inverse, une valeur de χ faible indique que les deux polymères présentent des interactions préférentielles favorisant la miscibilité.

Plusieurs méthodes existent pour estimer la valeur de ce paramètre [40, 41]. On peut par exemple déterminer le paramètre d'interaction χ_{23} de deux polymères dans un solvant commun [42]. Elle a été expérimentée sur un mélange polystyrène/polybutadiène (PS/PB), dans du tétrahydrofurane (THF). On note χ_{12} et χ_{13} les paramètres d'interaction, inconnus a priori, se rapportant respectivement aux couples PS/THF et PB/THF. La méthode consiste en l'adaptation du modèle de Flory-Huggins à un mélange ternaire polymère/polymère/solvant. En développant les relations issues de l'équation (10) et par identification, on parvient à estimer χ_{12} , χ_{13} et χ_{23} .

D'autres auteurs utilisent la mesure de la température de transition vitreuse et la chaleur de changement d'état mesurée pendant cette transition pour se ramener à la valeur du paramètre d'interaction: dans un mélange PC/PMMA [43], on parvient, par cette méthode, à retrouver des domaines de miscibilité en fonction de la composition du mélange.

χ s'exprime par la différence entre deux énergies (voir équation 10). On peut donc l'écrire sous la forme

$$\chi = \text{cte} \cdot (\delta_a - \delta_b)^2, \quad (12)$$

avec δ_i paramètre de solubilité du motif du polymère i (on pourra dire "paramètre de solubilité du polymère i ").¹

Rapprocher, voire égaler les paramètres de solubilité des polymères A et B revient à diminuer la valeur de χ , ce qui tend à favoriser la miscibilité.

Des études plus fines sur les paramètres de solubilité ont été réalisées [32, 42]. Elles ont permis de comprendre d'une manière plus précise quels étaient les facteurs d'influence des paramètres de solubilité. On définit tout d'abord une énergie cohésive -à rapprocher des ϵ_{ii} -, qui caractérise les forces internes; cette énergie cohésive peut être divisée en trois composantes caractéristiques des phénomènes et interactions moléculaires. On notera E_{coh} l'énergie cohésive, qui peut donc s'écrire:

$$E_{\text{coh}} = E_d + E_p + E_h, \text{ avec:} \quad (13)$$

E_d : contribution des forces de dispersion (forces de LONDON),

E_p : contribution des forces polaires,

E_h : contribution des liaisons hydrogène.

Par analogie, Beerbower [32] a défini pour le paramètre de solubilité global δ trois composantes correspondant aux trois énergies définies ci-dessus:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2. \quad (14)$$

Une détermination plus précise de la solubilité de deux polymères consistera alors à examiner les valeurs de ces trois paramètres deux à deux. Le tableau 2.1 donne les valeurs de δ et des $\delta_{(d, p, h)}$ pour quelques polymères.

¹ δ_i et ϵ_{ii} sont corrélés; voir équation (10).

Polymères	δ	δ_d	δ_p	δ_h
polyisobutylène	17,6	16	2	7,2
polystyrène	20,1	17,6	6,1	4,1
PVC	22,5	19,2	9,2	7,2
polyvinylacétate	23,1	19	10,2	8,2
polyméthylméthacrylate	23,1	18,8	10,2	8,6
polyéthylméthacrylate	22,1	18,8	10,8	4,3
polybutadiène	18,8	18	5,1	2,5
polyisoprène	18	17,4	3,1	3,1

Tableau 2.1: paramètres de solubilité de quelques polymères ($J^{1/2}/cm^{3/2}$) [32]

L'énergie cohésive et les paramètres de solubilité sont liés. Ils le sont également à la tension (ou pression ou énergie) de surface, qui est caractéristique des forces intermoléculaires.

La tension de surface (d'un liquide ou d'un solide) est « l'excès d'énergie par unité de surface dû à l'existence de la surface libre ». La tension interfaciale est, de la même façon, « l'excès d'énergie dû à la formation d'une interface » [32]. On exprime ces deux grandeurs en J/m^2 .

Les méthodes de détermination des tensions interfaciales sont diverses, et souvent moins liées à des paramètres purement thermodynamiques; en effet, on ne cherche évidemment pas de valeurs absolues, puisque, comme son nom l'indique, la tension interfaciale est définie par différence entre deux valeurs de tensions de surface, et est donc caractéristique d'une différence de comportement entre deux polymères mis en présence. Pour évaluer ces tensions interfaciales, on peut donc évaluer séparément les tensions de surface des deux polymères mélangés, par exemple par mesure de l'angle de contact formé sur leurs surfaces respectives par une goutte d'un même liquide connu [44], mais on peut aussi utiliser la méthode de la goutte pendante [45], en mesurant les caractéristiques d'une goutte du polymère A dans le polymère B; d'une façon similaire, on peut mesurer le temps qu'il faut à un filament du polymère A, étiré dans le polymère B, pour revenir à un état stable et former des gouttelettes bien sphériques [46].

Diminuer au maximum les tensions interfaciales rendra d'autant plus facile la miscibilité de deux corps. Dans le cas des polymères, en appelant γ_1 la tension de surface du polymère 1, γ_2 celle du polymère 2 et γ_{12} la tension interfaciale, on a:

$$\gamma_{12} = (\gamma_1^{1/2} - \gamma_2^{1/2})^2 \quad (15)$$

NB: comme Beerbower l'avait fait pour les paramètres de solubilité et les énergies cohésives, Fowkes [32] a scindé les tensions interfaciales en deux composantes, l'une correspondant à la contribution des forces de dispersion (repérées d), l'autre à celle des liaisons hydrogène (repérées h); dans ces conditions, on a:

$$\gamma_{12} = [(\gamma_1^d)^{1/2} - (\gamma_2^d)^{1/2}]^2 + [(\gamma_1^h)^{1/2} - (\gamma_2^h)^{1/2}]^2 \quad (16)$$

ce qui peut également permettre, lorsqu'on connaît les valeurs de ces deux paramètres pour chacun des polymères, d'évaluer leur capacité à se mélanger. Le tableau 2.2 donne les valeurs de γ et des γ^d et γ^h pour quelques polymères.

Polymères	γ	γ^d	γ^h
polyéthylène	33,2	33,2	0
polystyrène	42	41,4	0,6
PVC	41,5	40	1,5
PTFE	19,1	18,6	0,5
PMMA	40,2	35,9	4,3
PET	47,3	43,2	4,1
PA66	47	40,8	6,2

Tableau 2.2: tensions de surface de quelques polymères (mJ/m²) [32]

Il est à noter que, dans ce modèle, on ne retrouve pas, comme pour les paramètres de solubilité, la composante liée aux forces polaires. Avec cependant moins de précision, on se fierait quand même avec plus d'assurance aux paramètres globaux.

Enfin, grâce aux tensions de surface γ_1 et γ_2 et à la tension interfaciale γ_{12} , on définit le travail d'adhérence W_{adh} , travail qu'il faut fournir pour séparer les polymères 1 et 2, exprimé dans la relation de Dupré [32]:

$$W_{adh} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (17)$$

Quand W_{adh} est positif, les polymères sont probablement miscibles, puisque moins la tension de surface entre deux polymères est élevée, mieux ils se mélangent.

On verra également plus loin que l'on cherche parfois à réduire les tensions interfaciales en utilisant des intermédiaires: des agents émulsifiants ou compatibilisants, par analogie physico-chimique avec l'un ou/et l'autre des composants du mélange, permettent de diminuer les tensions [47, 48, 49, 50].

Pour terminer ces propos sur les forces existant au niveau des surfaces et des interfaces, le tableau 2.3 reprend des valeurs de tensions de surface mesurées et calculées; d'un polymère à un autre, les valeurs sont relativement proches, parfois même plus proches que celles déterminées par deux méthodes différentes pour un seul polymère. Ceci montre qu'il est difficile de lever une indétermination sur la miscibilité de deux polymères, et que l'on peut aboutir à des conclusions différentes selon le mode de calcul ou la détermination expérimentale des paramètres que l'on cherche à comparer.

Polymères	tension de surface déterminée expérimentalement			tension de surface calculée	
	par extrapolation de la tension de surface à l'état fondu	par mesure de l'angle de contact	par analogie avec la tension de surface critique de mouillage	par le parachor	par l'énergie cohésive
polyéthylène	35,7	33,2	31	31,5	30
polypropylène	29,6		29	32,5	33
polystyrène	40,7	42	33-36	43	38
PVC		41,5	39	42	40
polyvinylacétate	36,5		37	40	39
polyméthyl-méthacrylate	41,1	40,2	39	42	38
polybutadiène cis			32	32,5	34
polyisoprène cis			31	35	34
PET		43	40-43	49	42
polyamide 6		40-47	42	47	64
polyamide 11		31	33-42	42,5	51
polyamide 6,6		39,3	42-46	47,5	63

Tableau 2.3: valeurs théoriques et expérimentales de tensions de surface de quelques polymères (mJ/m^2) [32]

Les deux premières techniques expérimentales citées dans le tableau 2.3 sont basées sur des mesures d'angle de contact soit entre une goutte de polymère fondu posée sur une surface connue, soit entre une goutte de liquide connu sur la surface du polymère testé. Dans les deux cas, la tension de surface γ_1 de la référence (la surface ou le liquide connus) étant connue, on se ramène à la tension de surface γ_s recherchée par l'équation

$$\gamma_s = \gamma_1 (\cos\theta + 1)^2 \frac{V_s^{1/3} + V_1^{1/3}}{(V_s V_1)^{1/3}} \quad (18)$$

avec: θ : angle de contact

V_s, V_1 : volumes molaires des entités mises en présence.

La tension de surface critique de mouillage

En ce qui concerne les techniques de calcul, la première utilise la fonction thermodynamique du parachor. Cette fonction est additive, et on peut la calculer en ajoutant les contributions de chaque groupe élémentaire constituant le monomère, en consultant les valeurs dans des tables. La tension de surface se déduit alors du parachor P_s par:

$$\gamma = \left(\frac{P_s}{V} \right)^4, \quad (19)$$

V étant également le volume molaire.

Enfin, de l'énergie cohésive E_{coh} définie plus haut, on tire une densité d'énergie cohésive e_{coh} définie par

$$e_{\text{coh}} = \frac{E_{\text{coh}}}{V}. \quad (20)$$

La tension de surface se déduit alors de la densité d'énergie cohésive par la relation empirique

$$\gamma = 0,75.e_{\text{coh}}^{2/3} \quad (21)$$

Les valeurs de tensions de surface estimées dans le tableau 2.3 permettent de retrouver des tendances connues: les polyoléfines ont des tensions de surface proches, et conduiront donc probablement à des mélanges cohérents, de même que les polyamide 6 et 66, ainsi que le polystyrène et le polyméthylméthacrylate. En revanche, les polyoléfines et les polyamides ont des tensions de surface éloignées, et on s'attend donc à obtenir des mélanges très hétérogènes, aux propriétés médiocres.

2.1.2. Outils actuels de prévision de la morphologie d'un mélange

2.1.2.1. Logiciel de calcul

Le logiciel "MISCIBILITY GUIDE AND PHASE CALCULATOR" [51] permet de calculer les paramètres de solubilité de tous les polymères, et de tracer divers diagrammes.

On peut grâce à lui formuler soi-même les monomères, à l'aide d'une liste prédéfinie de groupements habituels (méthyl, phényl...). Le programme calcule alors le paramètre de solubilité δ (défini plus haut) des polymères correspondants. Il peut tracer des diagrammes de solubilité d'un copolymère AB dans un homopolymère C en fonction, par exemple, du nombre de motifs de type A. Il peut également, entre autres, tracer des diagrammes de phase, les courbes binodales et spinodales...

Il permet de faire une relation directe entre structure chimique et propriétés intrinsèques. L'utilisateur peut à loisir modifier ses polymères, en voyant immédiatement les conséquences sur la valeur du paramètre de solubilité; il peut ainsi également formuler des polymères « sur commande ».

En revanche, seul le paramètre δ que nous avons défini plus haut est estimé. Comme nous l'avons vu, la connaissance de ce paramètre de solubilité global peut parfois être insuffisante: l'égalité des paramètres de solubilité est une condition nécessaire, mais non suffisante. Mais grâce au logiciel, on pourra quand même tirer l'information d'une éventuelle non miscibilité des deux polymères, si les paramètres calculés s'avèrent être trop différents.

De plus, l'entrée par l'utilisateur lui-même d'un facteur définissant l'intensité des forces de liaisons qui pourraient exister entre les différents composants du mélange rend la validité du résultat plus hypothétique.

Ce logiciel reste quand même un outil intéressant qui, à défaut de déterminer à coup sûr la miscibilité de deux polymères, peut s'avérer utile lors de la validation de résultats expérimentaux par exemple.

2.1.2.2. Les outils thermodynamiques

Nous avons vu qu'on parvenait à mesurer la tension interfaciale entre deux polymères [52]. Expérimentalement, on a pu montrer qu'elle était bien corrélée, au moins

de manière qualitative, avec la taille des phases des deux constituants d'un mélange: plus la tension interfaciale est élevée, plus la taille des phases est importante, et plus le phénomène de coalescence est intense. Quand la tension de surface est faible, on observe des phases de plus petite taille et mieux réparties [32].

La mesure des tensions interfaciales de divers couples de polymères pourra donc donner des renseignements utiles sur la qualité du mélange correspondant (voir tableaux n° 2.1 et 2.2 p. 33 et 34).

Parallèlement, il est éventuellement possible de calculer δ , δ_d , δ_p et δ_h [32, 53].

Le paramètre de solubilité δ_h est lié à la force des liaisons hydrogène du polymère considéré. On arrive à déterminer cette force en examinant le déplacement des bandes d'absorption de la liaison Oxygène-Deutérium présente dans le mélange « polymère/méthanol deutéré/kérosène ».

La composante polaire δ_p du paramètre de solubilité est directement liée au moment dipolaire des molécules.

Enfin, la contribution des forces de dispersion δ_d a été définie [32] comme étant identique pour des molécules de structure chimique voisine, qu'elles soient polaires ou non.

Pour déterminer δ , il suffit alors d'appliquer la formule $\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$. Il est à noter que, comme on peut déterminer δ en passant par la valeur de l'énergie cohésive totale, il suffit alors de connaître deux des trois δ_i ($i = d$ ou h ou p).

NB: la détermination des différentes contributions énergétiques (dues aux liaisons hydrogène, à la polarité et aux forces de dispersion) peut également s'effectuer dans des conditions similaires à celles décrites pour les paramètres de solubilité.

Les diagrammes de phase pourront également nous renseigner sur l'état d'un mélange, en fonction de sa composition et de sa température [29]. Comme nous l'avons vu plus haut, on peut entre autres les obtenir à l'aide du logiciel « MISCIBILITY GUIDE AND PHASE CALCULATOR » [51], ou les tracer « à la main », de façon expérimentale.

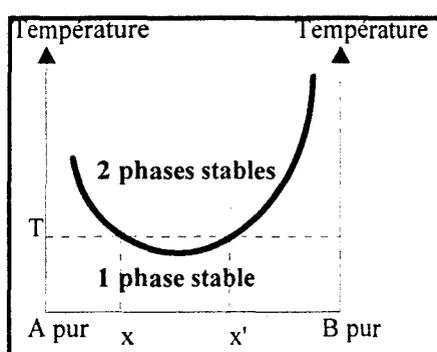


Figure 2.3: diagramme de phases

x et x' sont des fractions molaires de B. Entre ces deux fractions molaires, et à la température T , si on mélange A et B, une démixtion aura lieu.

Le diagramme de la figure 2.3 a une forme relativement classique, souvent rencontrée lorsqu'on mélange deux liquides. Quand on mélange deux polymères, il peut en être tout autrement, d'autant plus qu'on représente souvent deux courbes: la binodale, ou courbe de coexistence, définie par

$$\begin{cases} \Delta\mu_A^1 = \Delta\mu_A^2 \\ \Delta\mu_B^1 = \Delta\mu_B^2 \end{cases}, \quad (22)$$

$$\Delta\mu_A^1 = \frac{\partial\Delta G}{\partial\Phi_A} \quad (23)$$

étant la variation du potentiel chimique de l'espèce A dans la phase 1, et la spinodale, qui représente l'ensemble des points qui vérifient la relation [51]

$$\frac{\partial^2\Delta G}{\partial\Phi_A^2} = 0. \quad (24)$$

La figure 2.4 montre un diagramme de phase dans lequel on précise l'état du mélange des deux polymères A et B en fonction de la composition et de la température.

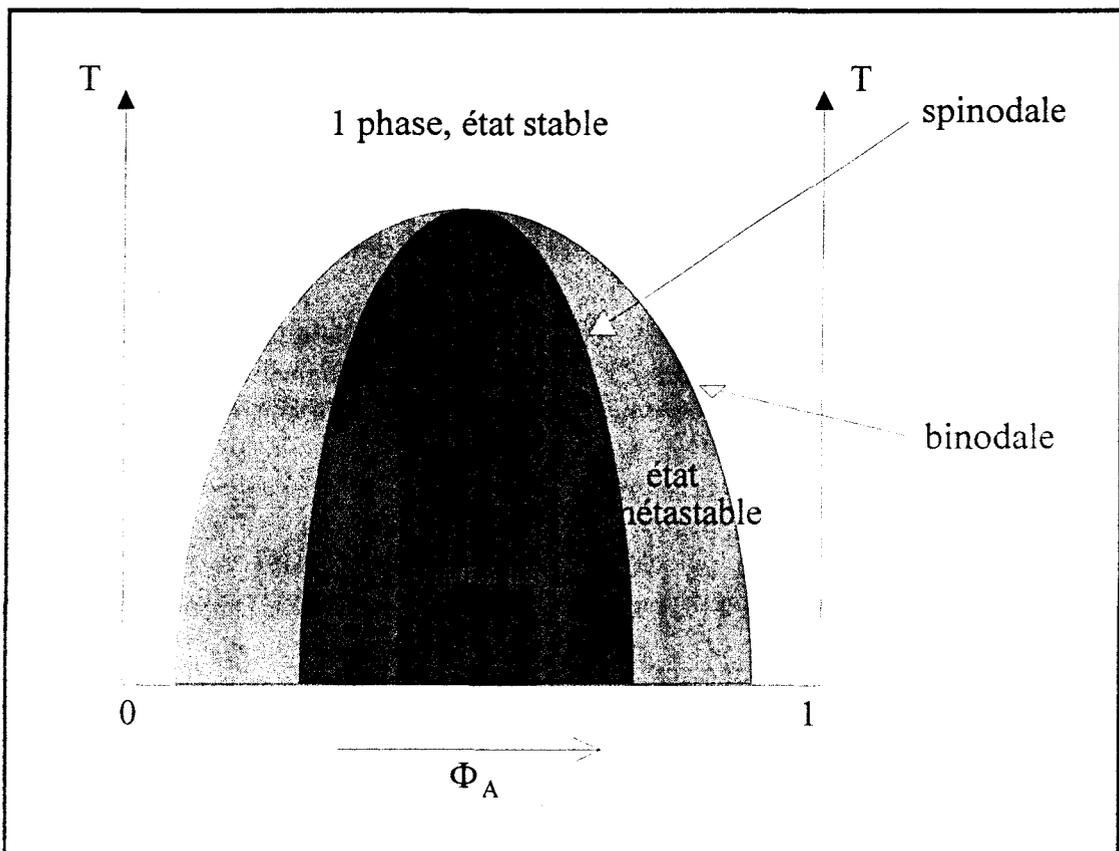


Figure 2.4: diagramme de phase avec binodale et spinodale [33]

Les courbes binodale et spinodale peuvent avoir des variations beaucoup plus inattendues. Suivant la nature des polymères et leurs interactions, on peut observer les formes suivantes, représentées sur la figure 2.5 (NB: seule la binodale est indiquée):

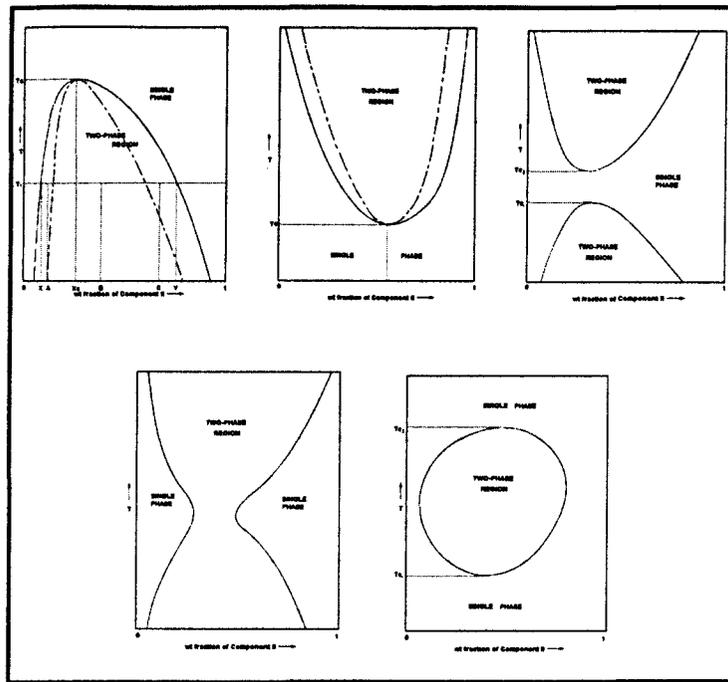


Figure 2.5: différents types de diagrammes de phase [37]

Les figures 2.6 et 2.7 montrent deux exemples de diagrammes de phases réels, issus de la littérature.

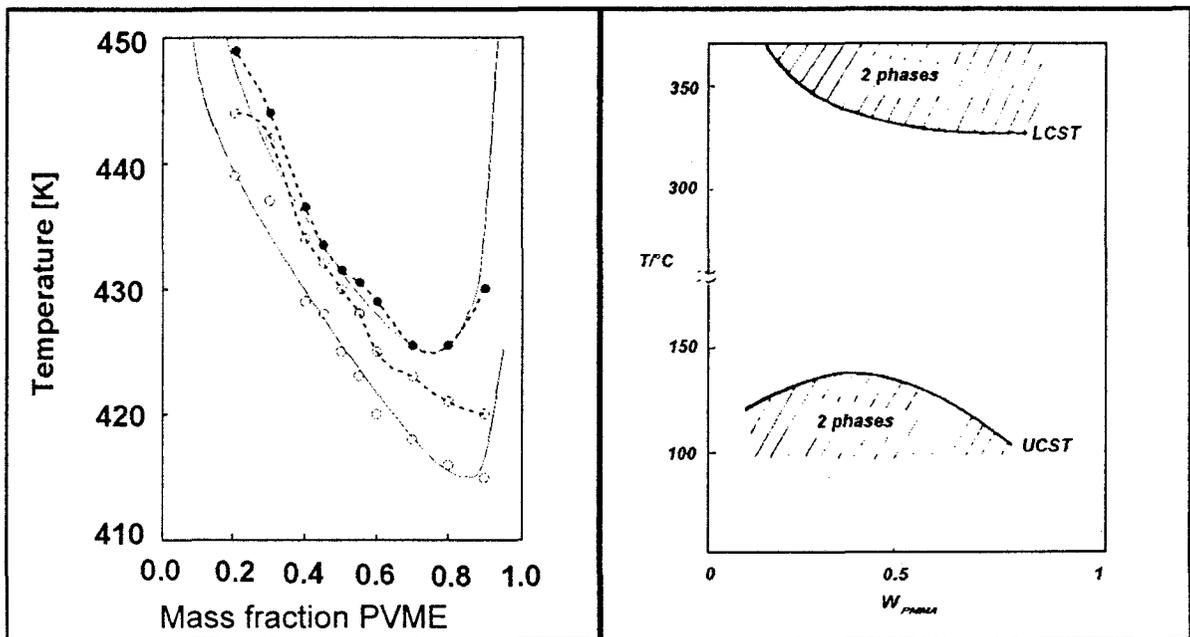


Figure 2.6: spinodales de différents mélanges à base de polystyrène et de polyvinylméthyléther [54]

Figure 2.7: diagramme de phase du mélange PMMA/PVDF

Issus d'une technique similaire à celle employée pour construire les diagrammes de phases dont nous avons parlé ci-dessus, les diagrammes ternaires, tels que celui de la figure 2.8, sont de forme triangulaire [29]. Sur chaque côté du triangle, on fait figurer les fractions molaires de chacun des trois composés, à savoir le polymère A, le polymère B, et un

solvant commun à ces deux polymères, S. Ce type de diagramme se trace pour une température donnée.

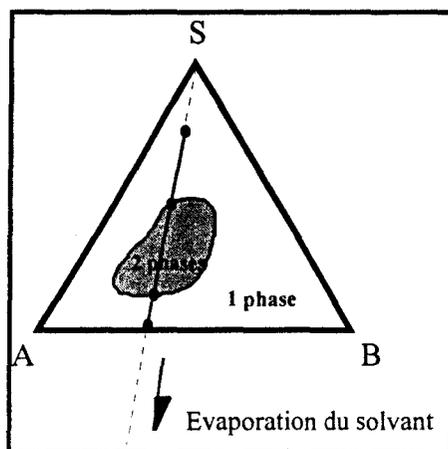


Figure 2.8: diagramme ternaire.

Les points se trouvant en dehors du domaine grisé ont des coordonnées qui correspondent à des proportions de A et de B telles qu'on observe la miscibilité dans S (à la température à laquelle ce diagramme ternaire a été tracé). Comme pour les diagrammes de phases, les courbes délimitant le domaine dans lequel on observe la miscibilité peuvent être ouvertes ou fermées. La figure 2.9 représente le diagramme ternaire du polystyrène et du polybutadiène dans le tétrahydrofurane (les 6 courbes correspondent à des degrés de polymérisation différents pour le polystyrène et le polybutadiène).

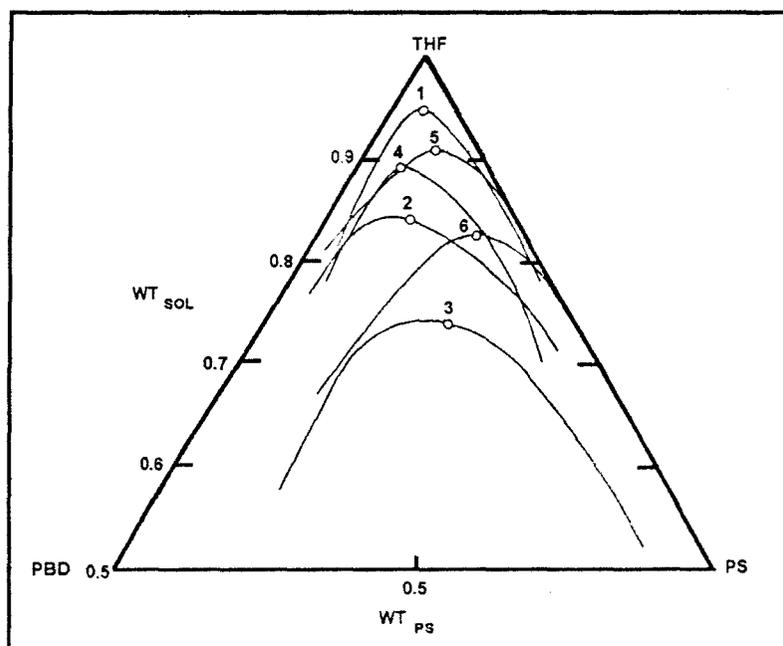


Figure 2.9: diagramme ternaire du système polystyrène / polybutadiène / tétrahydrofurane [42]

On trouve aussi souvent des diagrammes correspondant au mélange polycarbonate/polycaprolactone/phénoxy [55, 56].

Les méthodes qui viennent d'être décrites peuvent cependant présenter certaines limites. En effet, quelques unes sont difficiles à mettre en oeuvre du point de vue expérimental, d'autres comportent des calculs assez lourds à mener, d'autres enfin manquent de précision.

Parallèlement, il est bon de constater que ces méthodes sont en fait étroitement liées; en effet, énergie cohésive, tensions de surface et interfaciale et paramètres de solubilité recouvrent la même notion, et donnent tous trois la même indication sur la morphologie et la qualité des mélanges. On peut donc prévoir que si l'on trouve un moyen d'agir sur l'une de ces valeurs, les deux autres seront modifiées dans le même sens.

Il est également à noter que les valeurs χ , E_{coh} et γ correspondant à un mélange se calculent toutes les trois par différence entre des grandeurs caractéristiques de chaque polymère mélangé: on comprend alors que seuls les polymères ayant des structures similaires seront susceptibles de conduire à des mélanges satisfaisants.

2.2. LES TECHNIQUES DE MELANGE

Il existe deux types de mélanges: les mélanges dispersifs et les mélanges distributifs. Les premiers consistent en une diminution de la taille des phases, les seconds permettent d'obtenir une distribution plus aléatoire d'un composant dans l'autre. L'idéal serait de concilier ces deux types de mélanges, de façon à non seulement diminuer la taille des phases, mais aussi à mieux les répartir.

Dans le cas de deux polymères compatibles, le mélange est totalement distributif quand leurs viscosités sont voisines, et il est mixte (à la fois distributif et dispersif) quand les viscosités sont différentes [28].

Lorsqu'on est en présence de deux polymères incompatibles, et c'est le cas qui nous intéresse, le mélange se fait difficilement, et est généralement plus dispersif que distributif (le cisaillement peut diminuer la taille des phases, mais le mélange reste hétérogène).

On recherchera donc des techniques de mélange qui permettent à la fois de réduire la taille des phases et de les disperser.

2.2.1. Mélange dans un solvant

Les techniques mettant en jeu des solvants sont multiples. En voici trois exemples.

La lyophilisation permet de figer la morphologie que le mélange a acquise dans la solution, et ce tout au long du processus d'évaporation du solvant (exemple: dans le benzène, on peut lyophiliser des mélanges tels que PS/PVME ou PS/PPO).

L'évaporation directe permet de réaliser des films plus ou moins homogènes (pour la thermodynamique de cette réaction, on peut se reporter à la figure 2.6, en prenant par exemple du PS et du PVME dans du chloroforme).

La précipitation dans un non-solvant commun consiste à "verser, sous forte agitation, une solution homogène des deux polymères" [29].

Ces techniques fonctionnent pour un certain nombre de mélanges et dans des conditions bien précises, mais ne sont pas généralisables.

En effet, pour la lyophilisation notamment, il faudra trouver un solvant suffisamment volatil. En ce qui concerne l'évaporation directe pour la formation de films, plusieurs précautions sont à prendre: les films formés ne devront pas être trop fins, pour éviter que des phénomènes d'interface entre le film et son support ne deviennent prépondérants; de plus, le champ d'application de cette méthode est restreint, puisqu'elle ne convient que pour des polymères dont les paramètres d'interaction sont assez proches.

Enfin, à part pour la lyophilisation dans certains cas, on ne résout pas le problème d'une éventuelle démixtion postérieure à l'élaboration du mélange.

2.2.2. Procédés chimiques

Avant tout, précisons à nouveau un point de vocabulaire.

Certains auteurs confondent mélanges de polymères et copolymères. Il est bon de bien distinguer ces deux notions. Un copolymère est par essence homogène. Il est constitué de molécules qui, à défaut d'être parfaitement identiques, ont la même structure globale. Un mélange contient des macromolécules d'homopolymères (ou de copolymères) différents. Il est vrai que pour fabriquer un copolymère, on est parfois amené à effectuer un mélange de monomères, à mélanger un monomère dans un polymère déjà formé, ou même deux

polymères, mais dans tous les cas, il se produit une réaction chimique. Un mélange de polymères s'opère sans réaction chimique voulue; c'est une action mécanique. En aucun cas on ne confondra copolymère et mélange de polymères.

Les réseaux polymères interpénétrés (RPI) peuvent éventuellement faire partie des procédés chimiques de mélange, bien qu'ils ne concernent que les polymères réticulables.

Dans les RPI, les deux polymères réticulés « s'imbriquent » l'un dans l'autre; on a alors deux réseaux croisés, plus ou moins bloqués dans l'espace l'un par l'autre.

Leur synthèse peut s'effectuer en une ou deux étapes [28]. Pour la synthèse en une étape, il suffit de mélanger les deux monomères correspondants, avec réticulants et catalyseurs ou amorceurs, et les réticulations s'opèrent plus ou moins simultanément. Dans la synthèse en deux étapes, on commence par polymériser le premier monomère, puis on introduit le deuxième monomère qui va réticuler dans les espaces laissés vacants par le réseau déjà formé.

Cette technique ne peut s'appliquer que dans des cas très précis. En effet, on doit constamment prendre garde aux proportions relatives des deux polymères, à la densité de réticulation des réseaux...

Les RPI sont monophasiques, puisque la dispersion se fait au niveau moléculaire. On pourrait penser à appliquer une technique similaire pour certains thermoplastiques, en les faisant polymériser en même temps, ou successivement, en gonflant des granulés d'un polymère A par un monomère B; on ferait ensuite polymériser les monomères B, par irradiation, par exemple. On obtiendrait alors probablement des enchevêtrements (et non pas un réseau, qui implique réticulation), qui pourraient limiter la démixtion.

2.2.3. Prémélanges

Il est naturellement possible de mélanger les granulés de matière à la main avant d'effectuer le mélange mécanique. Malheureusement, il existe plusieurs cas pour lesquels ce mélange seul ne suffit pas.

Quand les proportions des deux constituants sont très différentes (exemple: 95 %, 5 %), l'homogénéité du mélange peut être compromise dès le départ, le passage postérieur dans une vis de plastification ne résolvant pas le problème.

Il peut également arriver qu'une des deux matières soit électrostatique; dans ce cas, les granulés adhèrent aux parois du récipient. Là encore, on risque d'obtenir un mélange dont les proportions relatives de chaque composant ne sont pas contrôlées [57, 58].

Pour obtenir un meilleur résultat, il existe des mélangeurs à hélice, tels que celui présenté sur la figure 2.10, pour homogénéiser des mélanges de polymères en granulés. Mais ils sont bien sûr susceptibles de présenter les mêmes problèmes que ceux rencontrés lorsqu'on mélange à la main.

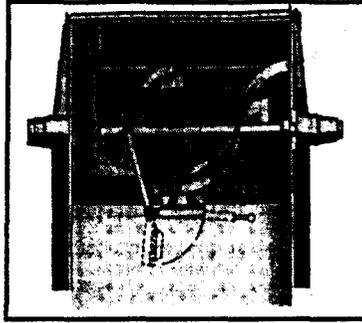


Figure 2.10: appareillage pour prémélange en masse [59]

2.2.4. Mélanges à l'état fondu

2.2.4.1. Le malaxage

Il existe différents types de malaxeurs (ou mélangeurs) [28, 59].

Les mélangeurs à disques parallèles (figure 2.11), produisent un cisaillement important.

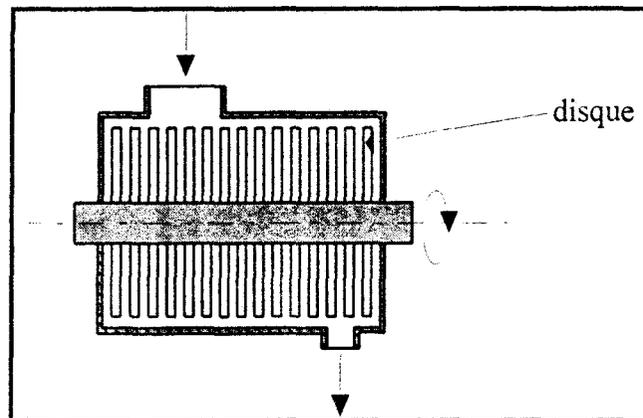


Figure 2.11: mélangeur à disques

Les mélangeurs internes tels que celui de la figure 2.12 peuvent être très performants. Comme pour le mélangeur à disque, c'est un procédé discontinu. La présence de deux hélices provoque également un cisaillement important.

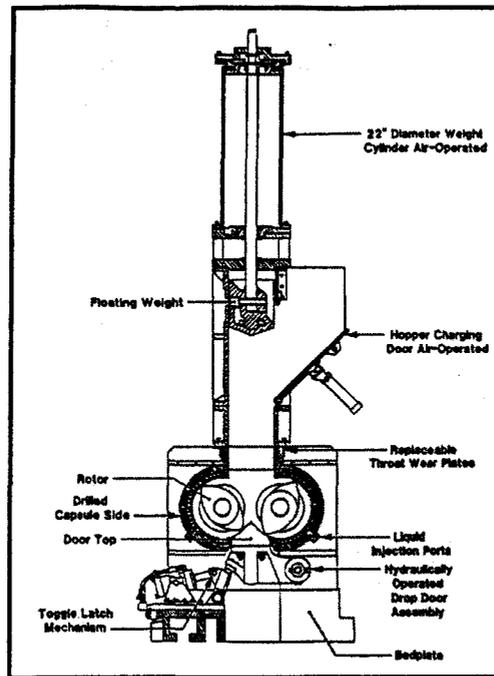


Figure 2.12: mélangeur interne [59]

2.2.4.2. L'extrusion

L'extrusion est probablement le procédé le plus utilisé pour réaliser des mélanges de polymères.

L'extrusion monovis permet de cisailier intensément la matière. Les écoulements se font bien sûr en hélice, comme l'implique la forme des filets. Le temps de séjour de la matière et la vitesse de déformation sont liés; on arrive donc à les contrôler de manière assez précise.

Dans le cas de l'extrusion bivis, les vis ont des profils assez particuliers, adaptés aux besoins: des modules de filets hélicoïdaux alternent avec des éléments malaxeurs à section plus ou moins elliptique; sur la figure 2.13 sont schématisés quelques filets et des malaxeurs.

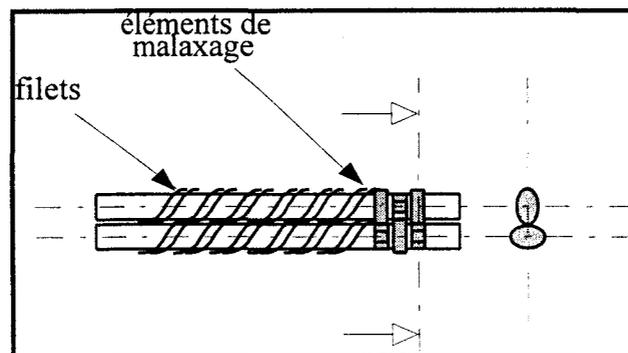


Figure 2.13: partie de vis d'extrusion.

Les filets ont une fonction de transport de la matière, et les malaxeurs la cisailent, de manière à réduire la taille des phases et améliorer leur dispersion.

On distingue deux types d'extrudeuses bavis: les extrudeuses corotatives et les extrudeuses contrarotatives. Elles se différencient, comme leurs noms l'indiquent, par les sens de rotations respectifs des vis, schématisés sur les figures 2.14 et 2.15.

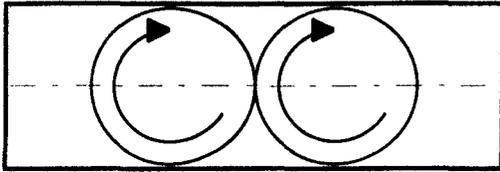


Figure 2.14: sens de rotation des vis pour une extrudeuse corotative.

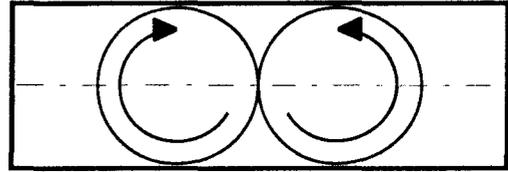


Figure 2.15: sens de rotation des vis pour une extrudeuse contrarotative.

Dans l'extrudeuse contrarotative, le déplacement de la matière est important dans la direction des axes des vis. Le cisaillement n'est pas très intense, et la matière reste dans un volume du fourreau assez limité, appelé chambre en C (la matière a du mal à passer des filets d'une vis à ceux de l'autre).

Dans l'extrudeuse corotative, déplacement et cisaillement sont intenses. De plus, comme la matière passe beaucoup plus facilement d'une vis à l'autre, la direction du cisaillement change souvent (à chacun des passages), comme le montre la figure 2.16 [59].

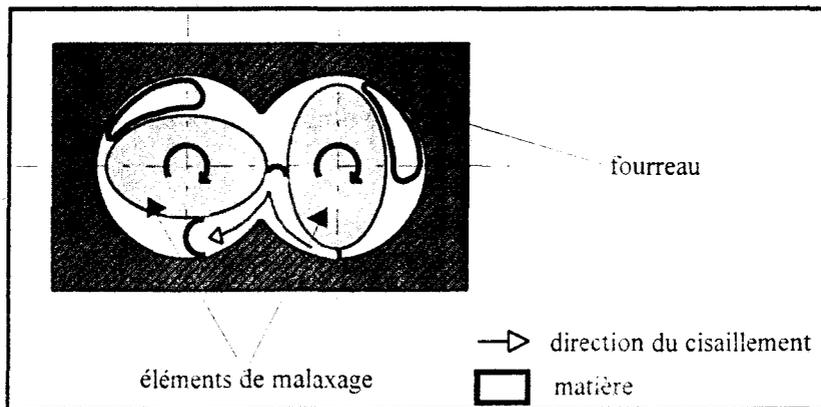


Figure 2.16: écoulement de matière au niveau des éléments de malaxage dans une extrudeuse bavis corotative

2.2.4.3. Le mélangeur à recirculation

C'est un dispositif créé spécialement pour des applications en laboratoire. Il a été prévu pour mélanger des petites quantités, en reproduisant à petite échelle les types de perturbations que la matière peut rencontrer lors d'une mise en oeuvre industrielle. Le mélangeur à recirculation est un procédé discontinu. Il comporte une vis qui assure le cisaillement de la matière; la différence avec les procédés rencontrés jusqu'à présent est que la vis est percée le long de son axe, pour permettre à la matière arrivée en bout de vis de "revenir au point de départ" et d'être cisailée de nouveau. Le parcours de la matière est représenté sur la figure 2.17.

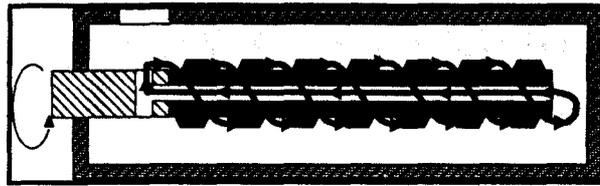


Figure 2.17: parcours de la matière dans un mélangeur à recirculation

2.2.5. Comparaisons

Les premières techniques citées impliquent au départ une certaine compatibilité entre les polymères à mélanger. Pour nos applications, on préférera donc les mélanges mécaniques à l'état fondu [28, 29].

Il existe de nombreux types de mélangeurs, dont les performances sont très variables. Les choix dépendront donc de la finesse du résultat escompté.

Quant aux extrudeuses, elles donnent en général les résultats les meilleurs. On peut effectuer un classement en fonction de leurs performances au niveau cisaillement, taille des phases et dispersion (" $<$ " = moins performant):

monovis < bvis contrarotative < bvis corotative.

On trouve cependant des mélangeurs, tels que les mélangeurs internes, qui sont aussi performants que les extrudeuses bvis corotatives [60]. Certains auteurs ont remarqué une évolution similaire de morphologie au cours du temps pour les deux dispositifs. Il n'existe donc pas de critère impératif de choix, mais il faut retenir que les extrudeuses bvis (surtout corotatives) et certains mélangeurs peuvent être très performants.

2.3. VERIFICATION ET VISUALISATION DE LA MISCIBILITE

2.3.1. Critères qualitatifs nécessaires

On qualifie les critères qui vont être cités de seulement nécessaires parce qu'ils ne sont pas toujours suffisants pour prouver la miscibilité de deux polymères. Dans chaque cas, nous présenterons une méthode, et nous préciserons quelles sont les conclusions que l'on peut apporter.

2.3.1.1. La transparence des films

C'est l'un des critères les plus simples à vérifier, puisqu'une observation à l'oeil nu peut suffire [61]. En effet, l'opacité d'un film témoigne d'une structure irrégulière, hétérogène: le mélange est donc biphasique. En revanche et à l'inverse, la transparence d'un film ne permet pas de conclure à la miscibilité de ses composants: si leurs indices de réfraction sont proches l'un de l'autre, un film, même hétérogène, restera transparent, et ce quelle que soit la taille des phases (on montre qu'une différence de valeur des indices de réfraction de $\Delta n = 0,01$ ne permet plus de distinguer plusieurs phases). De la même façon, si la taille des phases dispersées est trop faible (inférieure à 100 nm, c'est à dire trop éloignée des longueurs d'onde du rayonnement visible), le film restera transparent, même s'il est hétérogène [29]. Enfin, il faut observer le film un certain temps après sa mise en oeuvre, parce qu'il pourrait se produire un phénomène de démixtion, provoquant alors une opacification.

2.3.1.2. L'unicité de la température de transition vitreuse

Lors de l'analyse d'un mélange de polymères, le fait de ne déceler qu'une seule température de transition vitreuse T_g est une condition nécessaire à la miscibilité des deux polymères [29]. Cette condition n'est encore une fois pas suffisante. Si les températures de transition vitreuse T_{gA} et T_{gB} des polymères A et B que l'on a mélangé sont très proches ($|T_{gA} - T_{gB}| < 20^\circ\text{C}$), on ne décelera qu'une T_g apparente. De même, quand on décele une T_g très étalée, cela signifie souvent qu'on est en présence de deux polymères semi-cristallins, dont les phases amorphes sont miscibles alors que leurs phases cristallines ne le sont pas (la transition est alors étalée entre T_{gA} et T_{gB}).

NB: la température de transition vitreuse d'un mélange est une caractéristique que l'on peut essayer d'évaluer par une loi des mélanges en masse (voir p. 28), ou en volume (les mêmes Φ_i représentant alors les fractions en volume des composants i), ou encore par d'autres lois plus compliquées, comme par exemple celle développée par Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{(1 - w_A)}{T_{gB}}, \quad w_A \text{ étant ici la fraction massique de A.} \quad (25)$$

Il existe plusieurs méthodes de détermination des températures de transition vitreuse.

L'analyse calorimétrique (ou enthalpique) différentielle, que l'on notera DSC (comme Differential Scanning Calorimeter) permet de mesurer des différences de puissance à fournir à un échantillon et à une référence pour élever leur température d'un même ΔT . Le passage par une T_g se manifeste par une variation de la capacité calorifique de l'échantillon; on décèle alors un échelon de puissance, tel que celui représenté sur la figure 2.18.

Lorsque l'échantillon est un mélange (au sens large du terme), on détecte deux dénivellations, caractéristiques de l'un et l'autre des composants, lorsque ces derniers sont non miscibles. Quand on ne détecte qu'une seule dénivellation, ceci peut signifier que les composants sont miscibles, ou alors qu'ils sont non miscibles, mais ont des T_g très proches.

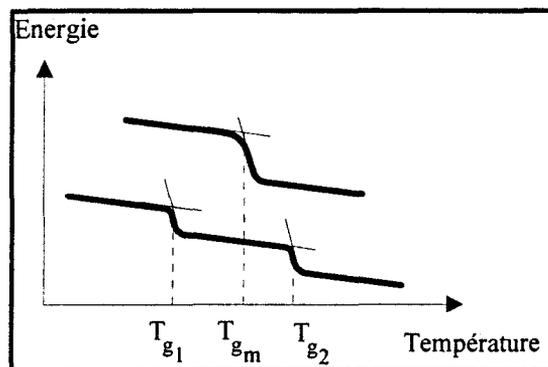


Figure 2.18: températures de transition vitreuse pour un mélange homogène et un mélange hétérogène

La figure 2.19 montre les thermogrammes de mélanges à base de polycarbonate. Le polyméthylmétacrylate-co-cyclohexylméthacrylate (PMCHM) est miscible avec le polycarbonate: on ne décèle donc qu'une seule température de transition vitreuse pour le mélange. En revanche, le polyméthylméthacrylate (PMMA) n'est pas miscible avec le polycarbonate; lors de l'analyse calorimétrique différentielle, on relève donc deux températures de transition vitreuse, celle du PC et celle du PMMA.

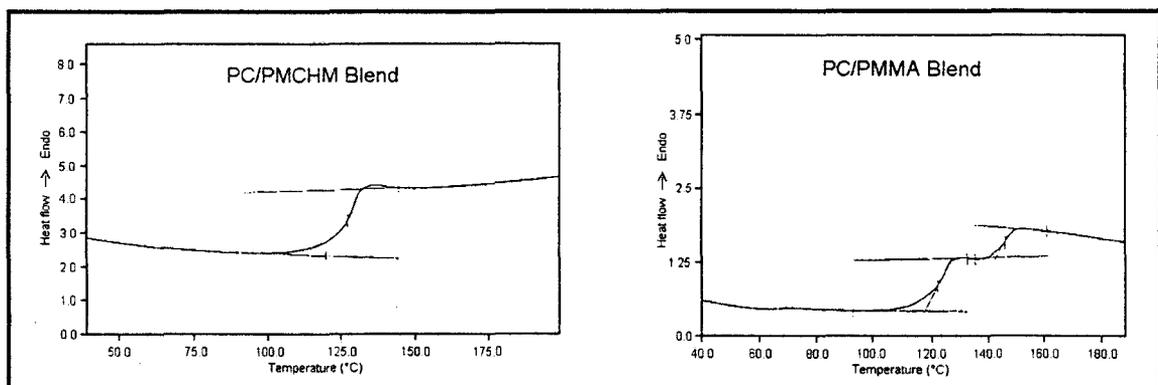


Figure 2.19: thermogrammes des mélanges PC/PMCHM et PC/PMMA [62]

Les mesures mécaniques dynamiques (DMTA, comme Dynamic Mechanical Thermal Analysis) consistent en l'application d'une déformation sinusoïdale à un échantillon (en torsion ou en flexion trois points, par exemple), et en la mesure de la contrainte résultante. On la note sous forme complexe $\underline{G} = G' + i.G''$, G' étant en phase avec la déformation initiale, G'' en quadrature. Le déphasage entre déformation et contrainte est

noté δ et est tel que $\tan\delta = G'' / G'$. Quand on passe par la transition vitreuse, on observe une chute de plusieurs décades de la courbe représentant $\log G'$ en fonction de la température T , ainsi qu'un pic sur la courbe $\log(\tan\delta) = f(T)$ (figure 2.20). Lorsqu'on est en présence d'un mélange de deux corps incompatibles, on observe deux chutes de $\log G'$ et deux pics sur la courbe de $\log(\tan\delta)$.

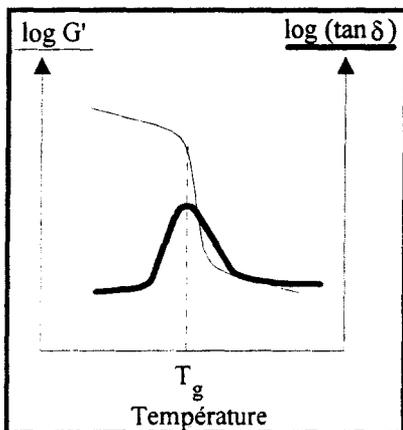


Figure 2.20: courbes résultant d'une analyse mécanique dynamique.

2.3.1.3. Le point de fusion

On peut, comme on l'avait vu avec les températures de transition vitreuses, utiliser la DSC appliquée aux températures de fusion (seulement pour les polymères semi-cristallins, bien entendu). Celles-ci sont détectées par un pic endothermique: on repère alors la température de fusion T_f comme l'indique la figure 2.21:

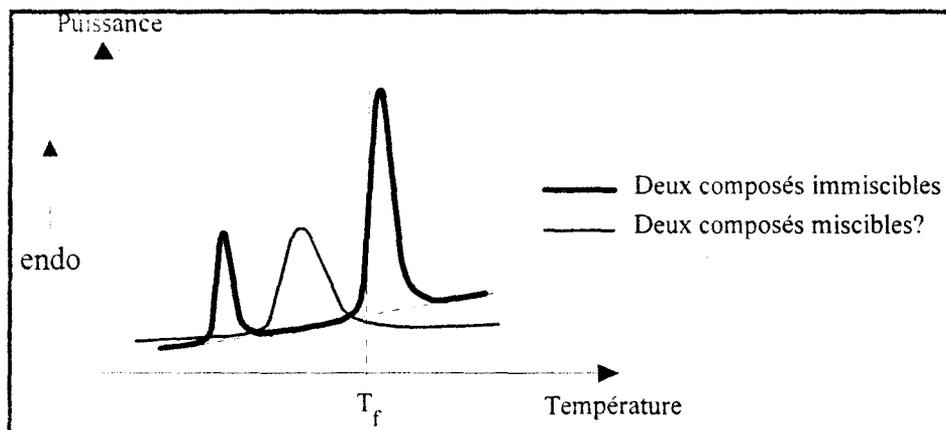


Figure 2.21: pics de fusion détectés par analyse calorimétrique différentielle

De la même façon, on ne peut conclure que sur une éventuelle non miscibilité. La détection d'un pic unique lors de l'analyse d'un mélange ne signifie que les deux composants sont miscibles que si leurs températures de fusion respectives sont éloignées d'au moins 20°C .

Une étude réalisée sur des mélanges à base de polyéthylène haute densité (PEhd ou HDPE) et de polyéthylène basse densité linéaire (PEbdl ou LLDPE) montre un thermogramme ne présentant qu'un seul pic. Les auteurs pensent qu'il pourrait se produire une co-cristallisation des deux polyéthylènes, ce qui expliquerait la présence de cet unique

pic, c'est-à-dire la recristallisation (ou la fusion) simultanée des cristaux de PEhd et de PEbd. la figure 2.22 détaille ces différents thermogrammes, chacun étant représentatif d'une vitesse de refroidissement.

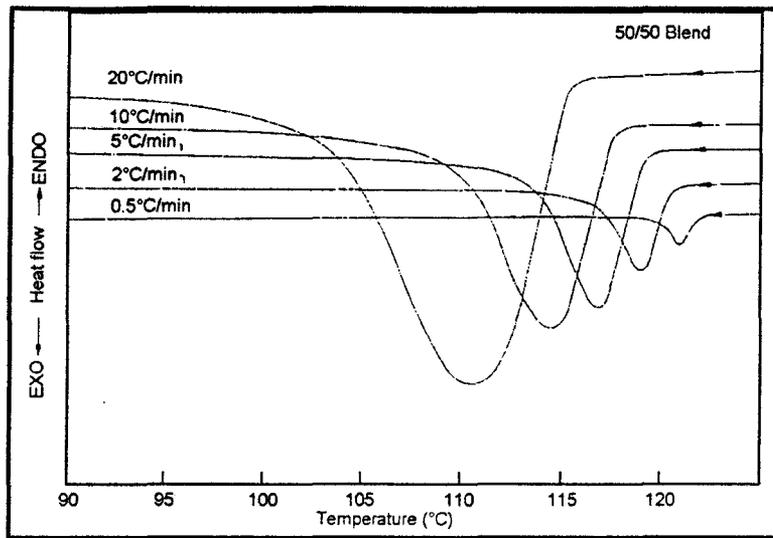


Figure 2.22: pics de recristallisation d'un mélange PEhd/PEbd pour différentes vitesses de refroidissement [63]

Mais le plus souvent, nous l'avons vu, les polymères ne sont pas miscibles entre eux. La figure 2.23 montre ce que l'on obtient lorsqu'on effectue une analyse calorimétrique différentielle d'un mélange de deux polyéthylènes (PEbd et PEbdl).

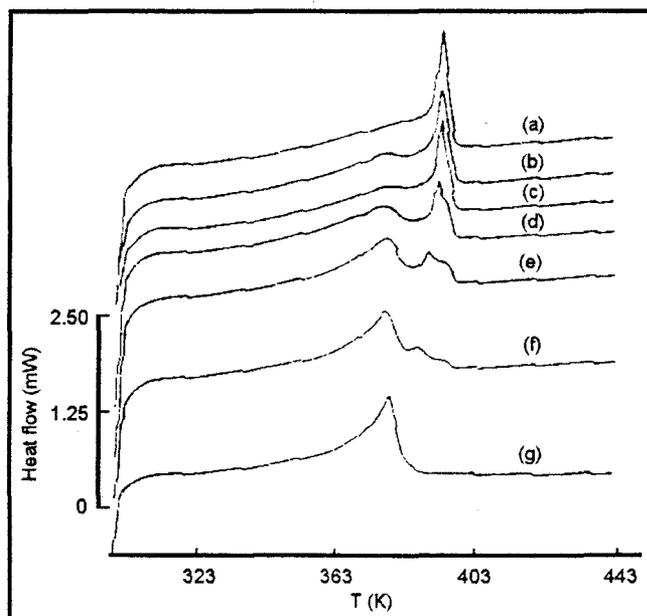


Figure 2.23: courbes de fusion de différents mélanges à base de PEbd et de PEbdl. (a): 0/100; (b): 10/90; (c): 30/70; (d): 50/50; (e): 70/30; (f): 90/10; (g): 100/0 [64]

On notera la difficulté de prévoir le comportement des mélanges de polymères a priori; les deux exemples que l'on vient de citer concernent différents types de polyéthylènes: certains sont miscibles entre eux, d'autres non. On voit qu'il ne suffit pas que les espèces mélangées aient une structure voisine pour qu'il y ait nécessairement miscibilité.

Enfin, dans le cas où les polymères que l'on désire mélanger sont effectivement très différents, on observe également, et de manière encore plus systématique, deux pics de fusion distincts. Le tableau 2.4 est issu d'une étude sur des mélanges à base de polyéthylène et de polyamide. Quelle que soit la composition, on observe deux températures de fusion distinctes, ce qui prouve la non miscibilité des constituants du mélange.

Quantité de polyamide (%)	pic n°1 (°C)	pic n°2 (°C)
1	246	104
2	248	108
5	244	96
10	244	98
50	242	90

Tableau 2.4: températures de fusion détectées lors de l'analyse thermique de mélanges à base de polyéthylène basse densité et de polyamide 66 [65]

Dans ce même tableau, on remarque également que les températures de fusion des constituants du mélange diffèrent en fonction de la composition. La technique de détection de l'abaissement du point de fusion peut aussi être utilisée pour vérifier d'éventuelles miscibilités. Elle s'applique notamment aux mélanges de polymères dont l'un est semi-cristallin (on appellera A la semi-cristallin et B l'amorphe), car l'abaissement est plus net [29]: lorsque les deux phases amorphes sont miscibles, le mélange (AB) obtenu se comporte comme un solvant, ou un diluant des cristallites de A; on observe alors un abaissement du point de fusion de ces cristallites, qui pourrait être considéré comme un critère de miscibilité « partielle » de A et B.

Ce phénomène a cependant été observé dans le cas d'un mélange de polypropylène et de polyamide, qui sont tous les deux semi-cristallins. Sur la figure 2.24, on peut effectivement constater que certains pics de fusion du polypropylène sont décalés vers les températures supérieures lorsqu'on est en présence de polyamide, et avec certains compatibilisants. Même si l'on sait que les motifs cristallins sont trop différents pour pouvoir penser qu'il se produit une co-cristallisation, l'apparente miscibilité des phases amorphes tend à montrer qu'une cohésion entre les deux phases du mélange existe.

de fusion des cristallites; ce sont des effets morphologiques et non thermodynamiques [29]: "...des modifications de la teneur en constituant non cristallisable sont susceptibles d'entraîner des variations de l'épaisseur des lamelles, de la taille des sphérolites et du nombre de défauts de la maille cristalline."

2.3.2. *La microscopie*

Pour compléter l'une quelconque des méthodes que nous avons déjà présentées, les observations microscopiques seront un outil précieux.

2.3.2.1. Les différents types de microscopes

Le microscope optique peut s'utiliser de deux façons. Suivant que l'on veut observer l'échantillon au niveau de sa surface ou par transparence, la lumière se réfléchit sur l'objet ou elle le traverse. Un microscope optique comprend un platine orientable qui reçoit l'échantillon, un dispositif d'éclairage, un objectif et un oculaire permettant l'observation, et pouvant éventuellement être équipé d'un appareil photographique.

Lorsqu'on observe un échantillon en réflexion, la surface doit être polie soigneusement, faute de quoi on obtient une image floue peu représentative de la morphologie de l'échantillon. S'il est multiphasé, on peut attaquer l'un des constituants chimiquement. L'image finalement obtenue permet de distinguer les deux constituants, car leur pouvoir réfléchissant n'est plus le même après l'attaque chimique. En transmission, l'échantillon est découpé en lamelles très fines (quelques dizaines de microns), et doit ne comporter aucune trace étrangère pour permettre une observation précise de la coupe.

Quant aux performances du microscope optique, elles sont définies, entre autres, par le pouvoir séparateur. Il s'exprime par [67]

$$d = 0,61 \left(\frac{\lambda}{n \cdot \sin \alpha} \right) \quad (26)$$

avec: λ : longueur d'onde de la lumière incidente,

n : indice de réfraction du milieu,

α : demi-angle au sommet du faisceau incident entrant dans l'objectif.

Pour augmenter le pouvoir séparateur, il faut essayer de diminuer la longueur d'onde au maximum. On parvient théoriquement à atteindre un pouvoir séparateur (ou résolution) de 0,2 μm . Pratiquement, ceci signifie qu'on arrive à grossir les objets environ 1500 fois.

Les images obtenues avec un microscope optique peuvent être analysées par traitement d'image. Il est alors possible de compter des particules, de calculer leur surface... La qualité des traitements d'image peut être bien améliorée par la coloration de l'une des phases. En général, pour ce type d'opération, on utilise de l'oxyde de ruthénium, ou de l'oxyde d'osmium (très toxique).

Plus particulièrement en transmission, on peut polariser l'image observée: cela permet de mieux distinguer les parties de structures différentes. L'adjonction de fausses couleurs à la polarisation (lentille λ) met d'autant plus en évidence l'effet de la polarisation, comme le montre la figure 2.25.

$$d = 0,61 \left(\frac{\lambda}{n \cdot \sin \alpha} \right) \quad (26)$$

avec: λ : longueur d'onde de la lumière incidente,
 n : indice de réfraction du milieu,
 α : demi-angle au sommet du faisceau incident entrant dans l'objectif.

Pour augmenter le pouvoir séparateur, il faut essayer de diminuer la longueur d'onde au maximum. On parvient théoriquement à atteindre un pouvoir séparateur (ou résolution) de $0,2 \mu\text{m}$. Pratiquement, ceci signifie qu'on arrive à grossir les objets environ 1500 fois.

Les images obtenues avec un microscope optique peuvent être analysées par traitement d'image. Il est alors possible de compter des particules, de calculer leur surface... La qualité des traitements d'image peut être bien améliorée par la coloration de l'une des phases. En général, pour ce type d'opération, on utilise de l'oxyde de ruthénium, ou de l'oxyde d'osmium (très toxique).

Plus particulièrement en transmission, on peut polariser l'image observée: cela permet de mieux distinguer les parties de structures différentes. L'adjonction de fausses couleurs à la polarisation (lentille λ) met d'autant plus en évidence l'effet de la polarisation, comme le montre la figure 2.25.

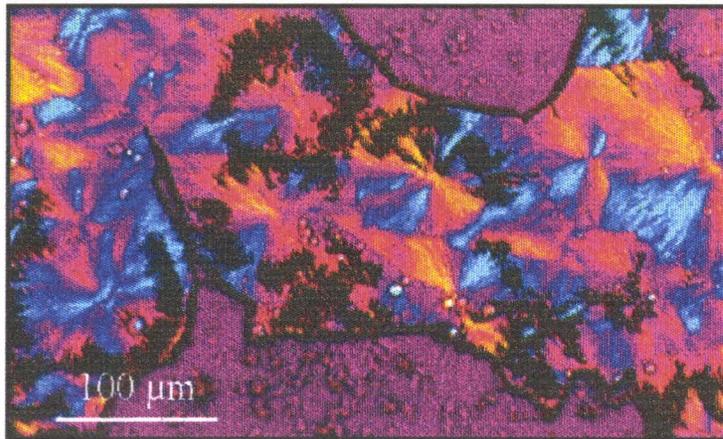


Figure 2.25: sphérolites de polypropylène observés au microscope optique en lumière polarisée avec une lentille λ

Les microscopes électroniques (qu'ils soient à transmission ou à balayage), ont été conçus de manière à améliorer les propriétés que pouvaient présenter les microscopes optiques. Nous avons vu que la longueur d'onde des particules incidentes avait une influence directe sur la résolution et surtout sur le grossissement. Les longueurs d'onde de la lumière visible sont limitatives. On a donc essayé d'utiliser d'autres ondes corpusculaires, telles que des faisceaux d'électrons, de protons, d'ions... Le faisceau d'électrons s'avère être la solution la plus attractive, parce que les électrons sont faciles à produire (tube cathodique classique), à accélérer (champ électrostatique), à diriger (champ magnétique), à focaliser, et à observer [67]. Lorsque le faisceau d'électrons percute l'échantillon, il se produit plusieurs phénomènes: on observe des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires, des électrons transmis... et des rayons X.

Le microscope électronique à transmission (MET) utilise la détection des électrons transmis, diffractés et diffusés (ce sont en fait ceux qui ont traversé l'échantillon). Le faisceau d'électrons incident est accéléré par une tension de 100 kV. Il est focalisé par des

lentilles électromagnétiques, et l'image est observée sur un écran fluorescent, tout ceci sous une pression de 10^{-4} Pa. L'échantillon doit bien sûr être transparent vis à vis des électrons; il est donc très mince. Les lames de matériau, dont l'épaisseur est de l'ordre du dixième de micron) sont préparées par amincissement électrolytique ou par bombardement électronique; les méthodes sont, dans tous les cas, difficiles et longues à mettre en oeuvre.

La meilleure résolution que l'on ait pu obtenir est de l'ordre du dixième de nanomètre, et ce avec une longueur d'onde incidente de 10^{-3} nm.

La microscopie électronique à transmission s'utilise dans le cadre d'étude de la structure des matériaux, de la présence d'inclusions, de phases... Le figure 2.26 montre un exemple de cliché obtenu à l'issue d'une observation au MET.

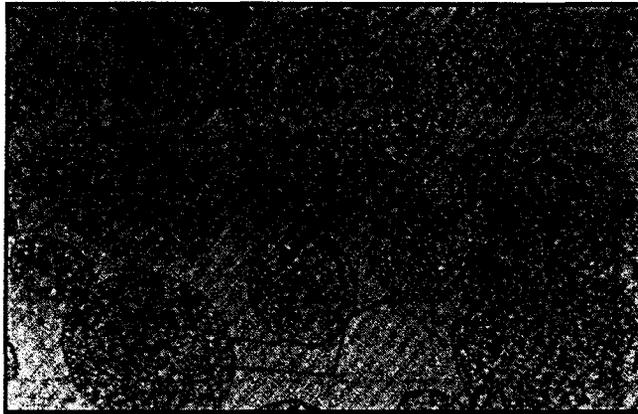


Figure 2.26: polystyrène choc observé au microscope électronique à transmission [29]

Le microscope électronique à balayage (MEB) ressemble au MET, dans le sens où on utilise le principe d'interaction des électrons avec la matière. Pour le MEB, ce sont les rayons X ou des électrons secondaires que l'on détecte et dont on amplifie le signal (ce sont des rayons réfléchis, qui ici, n'ont pas traversé l'échantillon). Leur direction dépend du relief de l'échantillon, qui peut être de forme quelconque. Le faisceau d'électrons incident balaye donc toute sa surface; simultanément et de manière synchrone, un tube cathodique, relié au détecteur du faisceau réfléchi, envoie un faisceau qui balaye un écran sur lequel on peut visualiser une image de la surface de l'échantillon. La préparation des échantillons peut donc se limiter au strict minimum. On peut observer des surfaces planes préparées de la même façon que pour une observation au microscope optique; on peut également observer des ruptures sans préparation particulière, outre une métallisation, destinée à rendre la surface conductrice.

La résolution du MEB va de 3 à 10 nm. On peut atteindre des grossissements de 50 000 fois (en captant les électrons secondaires). Mais l'un des "atouts" du MEB est sa profondeur de champ: pour un grossissement de 100 fois, on peut observer l'échantillon sur une épaisseur de 500 μm ; à 2 000 fois, on passe à 30 μm .

Grâce au MEB, on peut observer des mélanges de manière constructive: taille des phases, dispersion, interfaces..., comme on peut le voir sur la figure 2.27. Dans le domaine des matériaux composites, la visualisation des faciès de rupture et du déchaussement des fibres qui en résulte est particulièrement parlante.

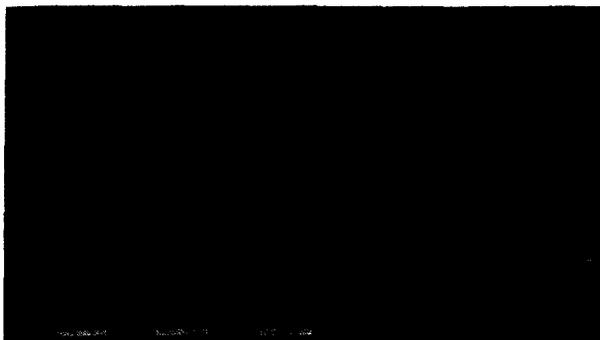


Figure 2.27: mélange polypropylène/polyamide observé au microscope électronique à balayage [documentation Elf Atochem]

Microscope	optique	électronique à transmission	électronique à balayage
résolution (nm)	200	0,1	5 à 1000 ¹
profondeur de champ (µm)	20	sans objet	30 à 500 ²
longueur d'onde incidente (nm)	400 à 750 (visible)	10 ⁻³	10 ⁻³
radiation détectée	lumière	électrons transmis diffractés, diffusés	rayons X, électrons secondaires
grossissement maximum	1500	50 000	50 000
préparation des échantillons	polissage fin ou lamelles fines	lamelles très minces	métallisation
avantages	traitement d'images en couleur; polarisation	fort grossissement	analyse chimique des métaux
limites	grossissement	vision sur l'épaisseur	analyse quantitative

Tableau 2.5: caractéristiques des différents types de microscopes

2.3.2.2. Observations microscopiques

L'observation microscopique de mélanges permet de vérifier leur éventuelle homogénéité. La microscopie peut être un complément intéressant aux techniques de vérification de la miscibilité dont nous avons parlé plus haut.

Dans la mesure où l'on peut mesurer la taille des domaines que l'on observe (connaissance du grossissement), une observation microscopique peut également rendre compte de la qualité d'un mélange, lors d'études comparatives.

Certains microscopes optiques ou électroniques sont munis de logiciels de traitement d'images [68, 69]. On peut alors de manière encore plus fine compter les particules (c'est-à-dire évaluer leur dispersion), évaluer leur volume et leur forme...

¹ suivant la taille de la zone balayée

² suivant le grossissement

Lors de l'observation de ces mélanges, on peut déjà se faire une idée du degré de compatibilité entre les divers composants, en observant notamment la taille des phases, la largeur des interfaces...

Grâce au MEB, on peut de plus aisément observer des faciès de rupture. De telles observations permettent de connaître « l'histoire » de la rupture et d'examiner le cheminement de la fissure.

2.4. LA COMPATIBILISATION

Nous allons revenir plus en détail sur le problème de la compatibilisation, en reprenant certains points déjà partiellement évoqués, et en revenant sur d'autres dans un contexte plus précis.

2.4.1. But recherché pour l'étude

Dans le cadre de notre étude sur les mélanges et la compatibilisation de polymères a priori non miscibles, le but que nous recherchons se rapproche de réalités industrielles: les mélanges conçus doivent se comporter comme des produits homogènes, et avoir des caractéristiques mécaniques performantes. Celles-ci seront liées à la morphologie du mélange et à la cohésion de ses composants.

Précisons bien ce que l'on attend d'un mélange compatibilisé, en retraçant « l'historique » d'une action de compatibilisation.

Lorsqu'on mélange deux polymères incompatibles, il faut s'attendre à trouver des nodules d'un des polymères dans une matrice constituée par l'autre polymère. Cette morphologie témoigne de l'impossibilité des polymères à se mélanger au niveau microscopique et moléculaire. Dans le pire des cas, après diverses opérations de mélange, mécanique par exemple, il pourra se produire un phénomène de coalescence, et, au bout d'un certain temps, lié entre autres aux viscosités relatives des deux polymères, on retrouvera deux phases très distinctes.

La première action d'un compatibilisant sera donc d'empêcher cette coalescence, en maintenant stable une dispersion qu'on aurait initialement imposée. Cette dispersion peut être assurée par un mélange mécanique, ou tout simplement par le même compatibilisant, suffisamment puissant pour faire s'interpénétrer les polymères l'un dans l'autre. Dans ce cas précis, même si l'un des polymères restait sous forme de nodules, le dernier rôle du compatibilisant sera d'assurer une interface solide entre les nodules et la matrice, pour éviter des décohésions prématurées.

2.4.2. Les techniques de compatibilisation

Il existe diverses techniques de compatibilisation. Les différents modes de mélanges en font partie. On trouve aussi d'autres types de compatibilisations, faisant appel à des composants chimiques; on les qualifie de réactives ou non réactives. Un compatibilisant réactif, comme son nom l'indique, réagit avec les polymères qu'il doit compatibiliser: il y a formation de liaisons covalentes. Un compatibilisant non réactif est choisi pour ses similitudes avec l'un et/ou l'autre des composants du mélange; on utilise en quelque sorte un phénomène de transitivity, en ce sens que le compatibilisant C, compatible avec les polymères A et B incompatibles a priori, va faire se rapprocher et s'enchevêtrer les chaînes de A et de B. Nous allons développer ces notions.

2.4.2.1. Les mélanges

Nous avons présenté plus haut diverses techniques de mélange. Elles restent la première étape d'une tentative de compatibilisation: les mélanges dans un solvant commun, les procédés chimiques ou manuels, et les divers mélanges mécaniques à l'état fondu sont

en effet des solutions qui peuvent apporter dispersion des phases et diminution de leur taille. Nous avons d'ailleurs remarqué que certains mélanges mécaniques (extrusion bivis corotative ou certains malaxeurs, comme les mélangeurs internes) apportaient des résultats très satisfaisants. Ces techniques sont malheureusement limitées par le fait qu'elles n'assurent pas le maintien de la structure et de la morphologie imposées, ni la cohésion des phases. On est toujours sujet à une éventuelle démixtion. En effet, le mécanisme de coalescence est favorisé par les mêmes facteurs qui favorisent la dispersion (cisaillement intense, viscosité de la phase minoritaire faible) [70]. Il manque à chaque fois l'aspect stabilité, qui peut être apporté par des techniques de compatibilisation. L'étude d'un mélange à base de polypropylène et d'élastomère [71] a permis de montrer que, même après une mise en oeuvre par extrusion bivis, il se produisait une démixtion entre la sortie de l'extrudeuse et le refroidissement complet du jonc. Les figures 2.28 et 2.29 représentent deux mélanges de même composition, extrudés dans les mêmes conditions; le premier a été refroidi à l'air libre, le second trempé dans de l'eau dès la sortie de l'extrudeuse.

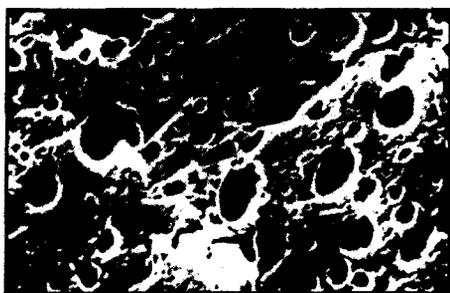


Figure 2.28: mélange de polypropylène et d'élastomère (phase minoritaire) extrudé et refroidi à l'air libre [71]

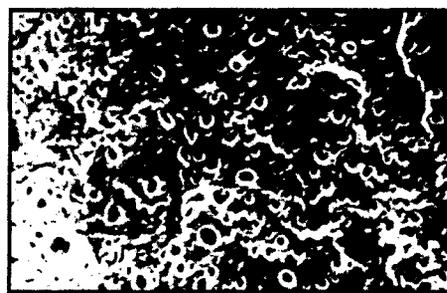


Figure 2.29: même mélange et même mise en oeuvre; refroidissement par trempé dans de l'eau [71]

On voit sur la figure 2.28 que la taille des nodules de la phase dispersée est nettement plus importante lorsque le refroidissement s'est produit durant un temps suffisamment long pour que la coalescence se produise.

2.4.2.2. Les compatibilisants non réactifs

On notera A et B les deux composants d'un mélange que l'on veut compatibiliser, et C le compatibilisant. De nombreux auteurs utilisent le fait que, même si A et B sont incompatibles, si C est compatible avec A et par ailleurs avec B, alors C pourra compatibiliser et rendre plus homogène le mélange AB. Cette compatibilisation ne résulte pas d'une réaction chimique; elle est obtenue par analogie entre A et B et des parties de C. Les phénomènes qui se produisent sont plutôt de nature thermodynamique (coefficients d'interaction proches, paramètres de solubilité proches, d'où réduction des tensions interfaciales...). Tout le problème sera de trouver le compatibilisant qui réunisse les propriétés voulues. Les copolymères donnent souvent satisfaction. Il est d'ailleurs préférable qu'ils ne soient pas statistiques.

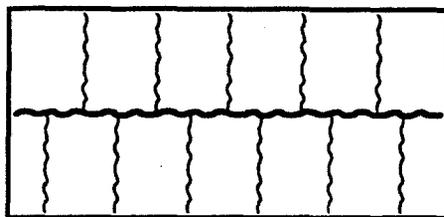


Figure 2.30: copolymère greffé

Les copolymères greffés présentent des parties bien distinctes, de structures chimiques différentes. Si la chaîne principale (en gras sur la figure 2.30) est compatible avec un polymère A et que les greffons (en traits plus fins) sont compatibles avec un polymère B, ce copolymère greffé pourra servir de compatibilisant du mélange des deux polymères A et B. Cette technique a été fréquemment utilisée, en particulier pour le mélange PC/PMMA, que l'on compatibilise avec un copolymère PC-g-PMMA [72]. On parvient même à montrer que le compatibilisant se positionne précisément au niveau de l'interface entre les deux phases PC et PMMA. La figure 2.31 représente les profils de densité des différents constituants (PC, PMMA et PC-g-PMMA). On voit que le compatibilisant est très présent au niveau de l'interface, et beaucoup moins dans la masse des différentes phases.

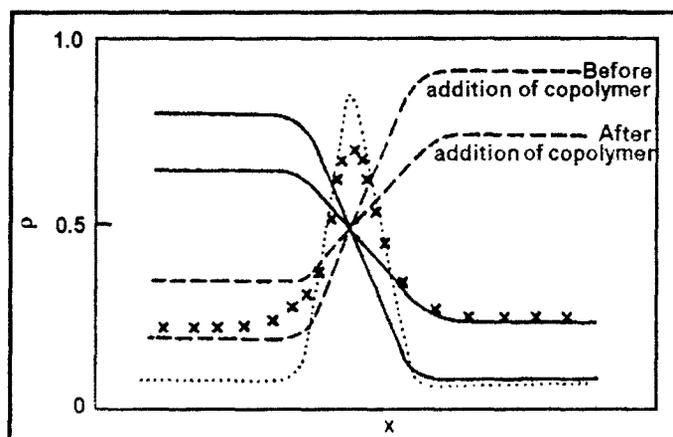


Figure 2.31: profils de densité au niveau de l'interface du mélange PMMA/PC (65%/35%); —: PMMA; - - - - : PC;: copolymère PC-g-PMMA à faible concentration; xxxx: copolymère PC-g-PMMA à forte concentration [72]

La structure des copolymères étoilés est comparable à celle des copolymères greffés; ils permettent de compatibiliser des mélanges selon le même mécanisme.

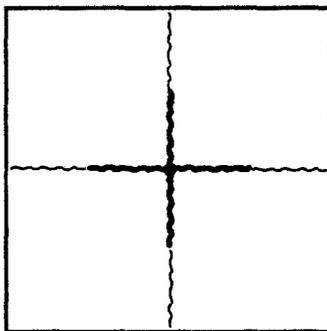


Figure 2.32: copolymère étoilé

Enfin, on utilise également des copolymères blocs linéaires comme compatibilisants non réactifs.

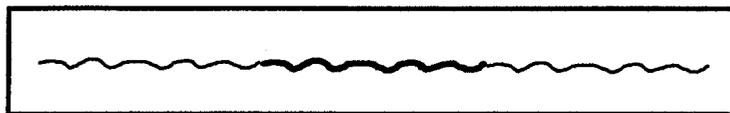


Figure 2.33: copolymère tribloc

Ils sont les plus performants. En effet, leur structure linéaire est plus souple et leur permet d'adopter des orientations et des configurations préférentielles. Ce sont les copolymères diblocs auxquels on a pensé un premier lieu; pour compatibiliser un mélange de deux polymères A et B incompatibles, "il suffit" de leur ajouter une petite quantité de copolymère bloc AB: les copolymères vont se placer aux interfaces entre A et B, et s'encrer dans les phases de façon à renforcer l'interface, et à assurer la cohésion du mélange.

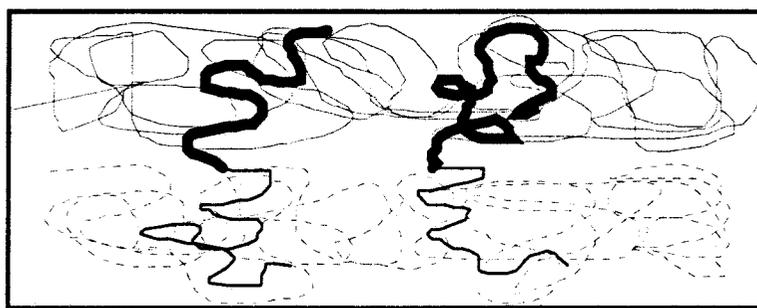


Figure 2.34: copolymères diblocs à l'interface de deux polymères incompatibles

De la même façon, on utilise également des copolymères triblocs, voire multiblocs alternés.

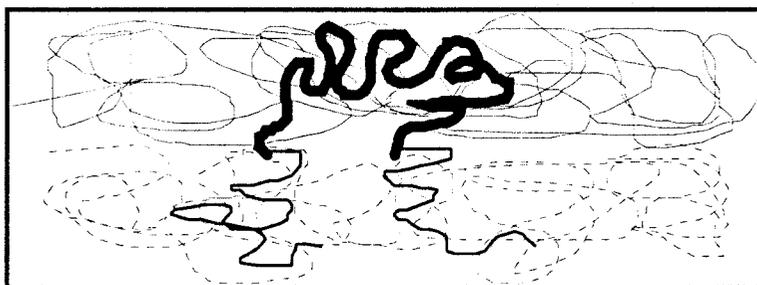


Figure 2.35: copolymère tribloc à l'interface de deux polymères incompatibles

Les copolymères blocs à l'interface de deux polymères incompatibles ont souvent été étudiés. Par exemple, dans un mélange PS/PMMA, on peut utiliser un copolymère bloc PS-b-PMMA comme compatibilisant [73], qui est d'ailleurs également efficace pour un mélange PPO/PMMA [74], car il existe des analogies entre le PS et le PPO qui favorisent l'interpénétration des chaînes et la compatibilisation.

La compatibilisation de polymères par des copolymères blocs n'est cependant pas systématique; quelques précautions sont à prendre. La concentration en compatibilisant est un facteur à surveiller. Plusieurs études [47, 61, 75] ont mis en évidence des concentrations limites. La concentration de saturation est la concentration au-delà de laquelle le

copolymère ne se positionne plus seulement au niveau de l'interface, mais aussi de manière aléatoire dans la masse des phases de l'un ou l'autre des polymères du mélange; il peut alors avoir des influences néfastes sur les propriétés finales. La concentration micellaire critique est, comme son nom l'indique, la concentration au-dessus de laquelle les copolymères vont former des micelles, et donc perdre leur rôle de compatibilisant: ils vont eux-mêmes créer de nouvelles phases dans le mélange. Le problème posé par la formation de micelles est souvent évoqué lors de la recherche d'un taux optimal de compatibilisant à introduire dans un mélange donné. De manière théorique et par un calcul thermodynamique, on parvient à montrer que la concentration critique micellaire est inversement proportionnelle à la longueur du copolymère bloc utilisé comme compatibilisant [75]. En pratique, le phénomène a été rencontré dans le cas d'un mélange à base de PC et de PMMA, compatibilisé par un copolymère bloc PC/PMMA [76], où la concentration micellaire critique était de 10^{-3} g/cm³. L'évolution de la tension interfaciale entre deux polymères non miscibles est également affectée par une quantité trop importante de compatibilisant. Dans un mélange contenant du polystyrène et du polybutadiène, compatibilisé par un copolymère bloc PS/PB, la tension interfaciale, fonction de la quantité de compatibilisant, diminue régulièrement jusqu'à la concentration critique micellaire, puis stagne: le compatibilisant ne continue plus son effet [77].

On constate ces tendances relativement souvent lorsqu'on fait varier la concentration de compatibilisant: c'est également le cas pour des mélanges tels que PS/PMMA [78], ou encore PP/PE [79]...

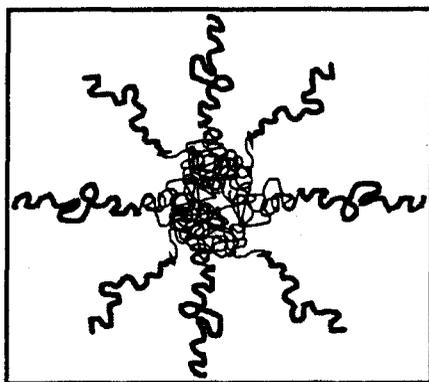


Figure 2.36: micelle

Il est à noter qu'il est parfois difficile, ou matériellement et chimiquement impossible, de fabriquer ces copolymères blocs AB. Dans ce cas, on substitue à B un autre bloc C, qui devra bien sûr être compatible avec l'homopolymère B, et qui s'adaptera mieux à la copolymérisation avec le bloc A. Dans de nombreuses applications, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) convient bien: sa forme syndiotactique est compatible avec de nombreux polymères, notamment le polychlorure de vinyle (PVC) et le styrène acrylonitrile (SAN) [80]. On peut également utiliser des copolymères blocs du type XY, en choisissant X et Y compatibles avec A ou B. La latitude de choix est cependant plus faible, et les critères thermodynamiques plus difficiles à ajuster [75].

2.4.2.3. Les compatibilisants réactifs

A l'inverse des compatibilisants non réactifs, les compatibilisants réactifs réagissent chimiquement avec les polymères à compatibiliser. Et à partir du moment où il y a une réaction

chimique, il peut, dans certains cas, y avoir création de copolymères; nous verrons dans quelle mesure.

Même dans les sources les plus anciennes concernant les compatibilisants, on fait déjà mention de l'anhydride maléique. Elle est en effet présente dans de nombreux compatibilisants réactifs.

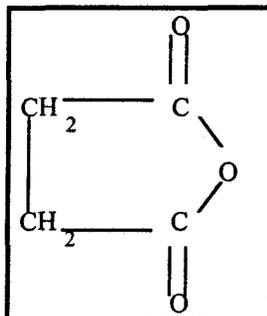


Figure 2.37: anhydride maléique

Pour compatibiliser deux polymères A et B, l'une des premières tentatives a été de modifier quelques molécules A en greffant des groupements anhydride maléique, pour en faire des molécules compatibilisantes. Lors du mélange (A+B+A modifié), A modifié, par une réaction chimique, peut se greffer sur B (lorsque la structure de B s'y prête). Les chaînes A modifiées sont mélangées à A, et sont simultanément "accrochées" à B: A et B sont alors plus finement mélangés au niveau moléculaire.

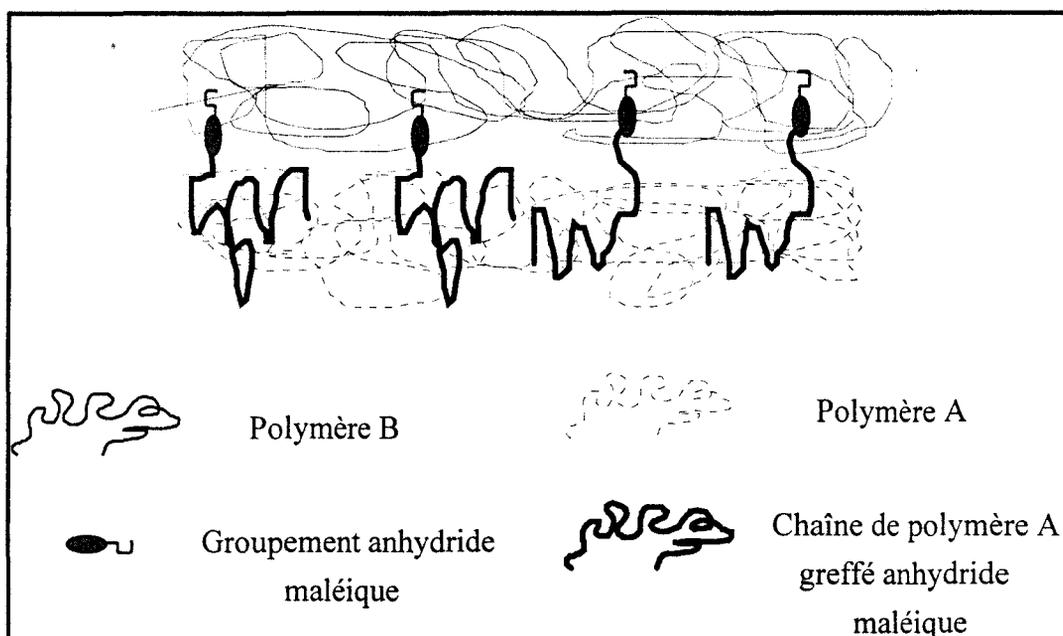


Figure 2.38: compatibilisation réactive par l'anhydride maléique

Ce mode de compatibilisation est souvent rencontré lorsque l'un des deux constituants du mélange comporte des groupements réactifs susceptibles de réagir avec l'anhydride maléique, comme le polyamide, sur lequel nous aurons l'occasion de revenir ultérieurement. Les compatibilisants fonctionnalisés par l'anhydride maléique sont eux aussi assez nombreux; de plus, il est souvent possible de les fabriquer à souhait, en greffant les fonctions anhydride sur un polymère non fonctionnalisé, comme l'ABS, par exemple,

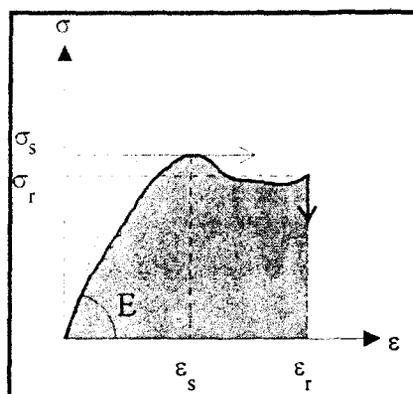
dans l'optique d'une compatibilisation du mélange ABS/PA [81]. On greffe également l'anhydride maléique sur le PE [82, 83], le PP [84, 85, 86], les élastomères [87, 88, 89], le SEBS [90]. Mais on trouve aussi, déjà formulés, des PP-g-MA [91, 92, 93, 94], SEBS-g-MA [95, 96], SMA (copolymère de polystyrène et d'anhydride maléique) [91, 97, 98, 99, 100, 101, 102].

2.4.3. Vérification de la compatibilité

Comme nous l'avons fait pour la miscibilité, nous allons donner quelques moyens de vérifier la compatibilité. Ces tests représenteront la dernière étape du contrôle de la « bonne qualité » d'un mélange. Quand on vérifie la miscibilité d'un mélange, on examine la finesse des particules et leur répartition. Pour la compatibilité, on est moins exigeant sur la morphologie et la dispersion, mais on l'est plus sur la qualité des interfaces, c'est-à-dire sur la cohésion de l'ensemble formé, donc sur les caractéristiques mécaniques.

2.4.3.1. Essais mécaniques

Quelques essais mécaniques simples permettent d'évaluer la cohésion de nombreux mélanges. Ils ont pour objet de comparer les caractéristiques des mélanges à celles des composants pris seuls (non mélangés). Plusieurs études ont été réalisées à ce sujet. Les paramètres qui se sont avérés être les plus intéressants sont l'allongement à la rupture et l'énergie de déformation, déterminés lors d'un essai de traction, et parfois la résistance au choc [57, 58].



- σ_s : contrainte au seuil
- σ_r : contrainte à la rupture
- ε_s : allongement au seuil
- ε_r : allongement à la rupture
- E: module d'Young

en gris: énergie de déformation

Figure 2.39: courbe contrainte-déformation pour un essai en traction

L'observation de tels résultats renseigne sur la cohésion des mélanges: une résistance au choc fortement diminuée par rapport à celle de l'un des composants pris seul peut témoigner d'une faible adhérence entre les différents composants du mélange (la fissure se propageant alors aux interfaces, de faible résistance par rapport aux nodules ou à la matrice). Un allongement à la rupture faible peut témoigner d'une cohésion faible entre les différents constituants du mélange. La figure 2.40 montre des allongements à la rupture mesurés sur des mélanges de différentes compositions, à base de PET et de PEhd. On voit que l'allongement à la rupture en traction évolue favorablement en fonction de la quantité de compatibilisant introduite.

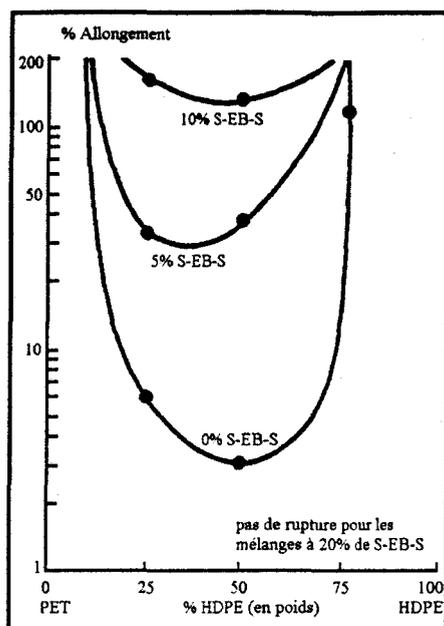


Figure 2.40: allongements à la rupture observés sur des mélanges PET/PEhd en fonction de la quantité de compatibilisant (S-EB-S) introduite [103]

2.4.3.2. Tests chimiques

L'observation microscopique de mélanges renseigne de façon précise sur leur morphologie: qualité du mélange, taille des phases, dispersion... En revanche, elle ne donne a priori aucun renseignement sur la qualité de l'interface entre nodules et matrice (NB: une observation après un test de choc par exemple, pourra peut-être révéler des faiblesses).

Dans le cas où l'on utilise un compatibilisant qui se place à l'interface entre nodules et matrice, un test d'absorption d'eau bouillante peut qualifier la qualité de l'interface entre nodules et matrice. Un taux d'absorption d'eau important témoigne de la présence d'interstices relativement larges, donc d'une cohésion faible.

Dans une étude de l'influence de compatibilisants copolymères AB (ou ABC) sur des mélanges d'un polymère A et d'un polymère B (ou d'un polymère A, d'un polymère B et d'un polymère C), bruts ou récupérés [104], des résultats intéressants ont été apportés par les taux d'absorption d'eau bouillante, comme le montre le tableau 2.6.

Nous nous étendrons plus longuement et plus précisément au chapitre 4 sur les techniques que nous utiliserons ultérieurement.

Mélange	PE/PS	PE/PVC	PE/PS/PVC
Sans compatibilisant	0,195	0,2352	0,3514
Avec compatibilisant	0,101	0,1562	0,2021
Amélioration	-49%	-34%	-43%

Tableau 2.6: taux d'eau bouillante absorbé à saturation (%) [104]

Ce qui a été dit jusqu'alors traitait de la structure au sens large des mélanges de polymères. L'accent a été mis sur les propriétés intrinsèques directement liées aux compositions chimiques des polymères en présence. Ce qui suit s'attache plutôt aux propriétés macroscopiques des mélanges, à l'état solide et à l'état fondu, et au résultat concret d'une opération de mélange de deux polymères.

2.5. PROPRIETES DES MELANGES DE POLYMERES

La plupart des mélanges rencontrés dans la bibliographie sont des mélanges équimassiques de deux composants, auxquels on ajoute parfois un compatibilisant. De temps en temps, on rencontre des compositions moins équilibrées: 75%/25%, 80%/20%, 90%/10%. Il existe extrêmement peu de références faisant allusion à de très faibles concentrations pour l'un des deux composants, ce qui est cependant le cas de figure qui va nous concerner.

L'étude de divers mélanges, même équimassiques, est cependant très précieuse, puisqu'elle va nous permettre de comprendre le comportement des polymères lorsqu'ils sont en présence d'autres polymères, et d'inventorier des méthodes d'analyse de ce comportement.

Cette partie sera donc consacrée aux propriétés des mélanges de polymères en général; nous excluons pourtant les mélanges à base de polypropylène, puisqu'ils feront l'objet d'une partie spécifique.

Souvent, lorsqu'on mélange deux entités miscibles, les propriétés du mélange résultant sont issues d'une loi des mélanges, et sont donc plus ou moins prévisibles (voir p. 28). En ce qui concerne les mélanges de polymères, il en est autrement. En effet, dans la grande majorité des cas, les polymères ne sont pas miscibles entre eux. Au mieux, ils sont compatibles ou compatibilisables. Les propriétés résultant de ce mélange sont alors beaucoup moins prévisibles, puisqu'elles ne dépendent plus seulement des proportions relatives de chacun des constituants, mais aussi de leurs interactions, ou justement de l'absence d'interaction.

Lorsqu'on doit caractériser un mélange de polymères, une étude spécifique s'impose donc.

Dans ce qui va suivre, nous allons voir comment se comportent quelques mélanges de polymères.

2.5.1. Propriétés mécaniques

PE/PS

Nous allons considérer le cas d'un mélange de polyéthylène (PE) et de polystyrène (PS) [104]. Des essais mécaniques ont été effectués, pour déterminer l'influence de la concentration des composants.

Quand on passe de 0 à 50% de PS, on constate:

- une diminution du module en traction de 60%,
- une diminution de la contrainte au seuil en traction de 70%,
- une division par 10 de l'allongement au seuil,
- une diminution de 40% du module en flexion.

La présence du PS rend le mélange globalement plus fragile, ce qui peut se concevoir, vu le caractère fragile du PS pur. En revanche, la diminution de module et de résistance s'explique moins, puisque le PS est censé être plus rigide que le PE; cela signifierait qu'aucune synergie ne se produit, bien au contraire.

Lorsqu'on ajoute un compatibilisant (ici un copolymère greffé éthylène/styrène), les variations en fonction du pourcentage de PS sont moins marquées: le module de traction est quasiment constant, et le module en flexion quant à lui est plus élevé pour le mélange 50/50 que pour le PE pur. D'une manière générale, l'amélioration des caractéristiques par la présence du compatibilisant se fait plus sentir pour les compositions proches de 50/50. Il est à noter que la dose optimale de compatibilisant déterminée dans l'étude pour ce type de mélange est de 4%.

ABS/PC

L'ABS et le PC font partie des quelques polymères compatibles, si bien qu'on trouve commercialisés des mélanges ABS/PC. C'est l'un des rares cas où il s'opère une synergie positive au niveau de certaines caractéristiques. Pour d'autres, on vérifie plus ou moins une loi des mélanges.

C'est le cas pour un mélange ABS/PC étudié pour diverses compositions, en fonction de la quantité d'ABS [105]. A température ambiante, l'ABS a tendance à fragiliser le polycarbonate; on suit plus ou moins une loi des mélanges. Autour de 0°C, la résistance au choc des mélanges est supérieure à celle de l'ABS et du PC pris séparément. A des températures plus basses (inférieures à -20°C), la présence de l'ABS dans le PC a de moins en moins d'influence: le mélange, comme les deux matériaux bruts, est fragile. La figure 2.41 montre l'évolution de cette résistance au choc en fonction de la température et de la composition du mélange ABS/PC.

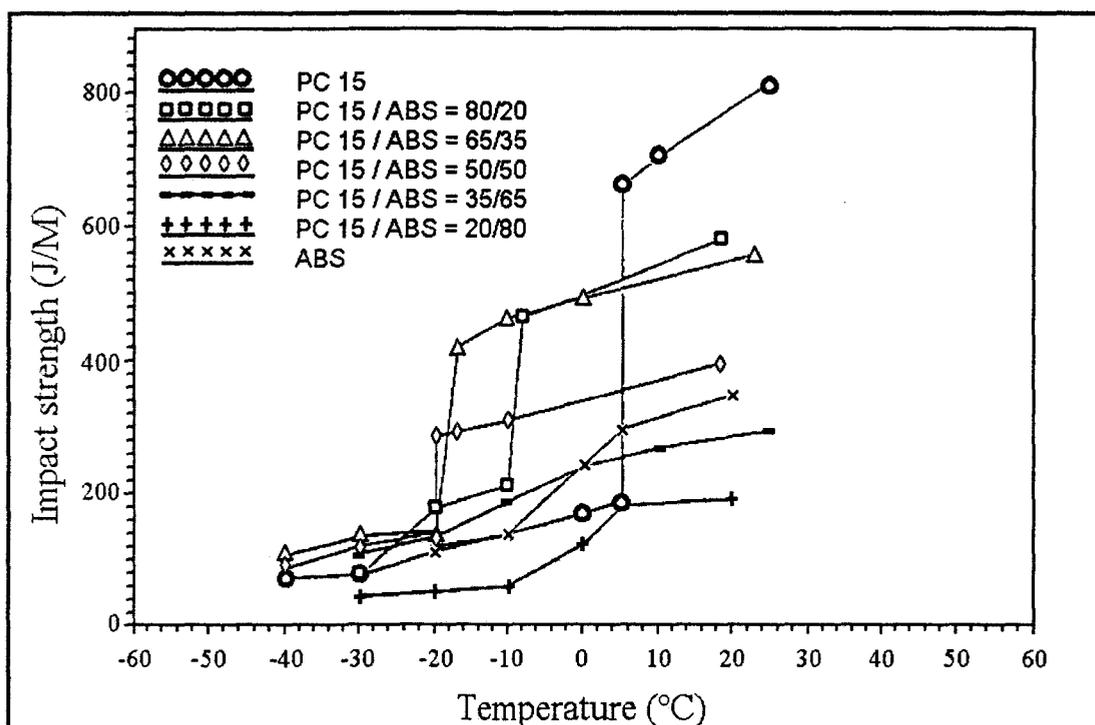


Figure 2.41: résistance au choc Izod de mélanges à base d'ABS et de PC [105]

PA/ABS

L'étude de ce couple a été réalisée sur les caractéristiques mécaniques en traction et en flexion [81]. Quand on augmente la quantité de PA:

- le module d'Young diminue,
- la contrainte au seuil en traction augmente,

- l'allongement à la rupture augmente,
- le module de flexion décroît, puis croît en passant par un minimum aux alentours de 40% de PA,
- la contrainte maximale en flexion évolue de 7 à 8 daN/mm², en passant par 4 daN/mm² pour 40% de PA.

Le passage de quelques caractéristiques par des minima montre que certaines compositions intermédiaires sont paradoxalement moins intéressantes que les compositions extrêmes. L'allure des diagrammes de phases doit être en rapport avec ce genre de comportement.

Quant à la résistance au choc, elle semble difficilement modélisable vue son évolution en fonction de la quantité de PA dans le mélange. La courbe représentée sur la figure 2.42 [81] reprend les variations de la résistance au choc en fonction du taux de PA.

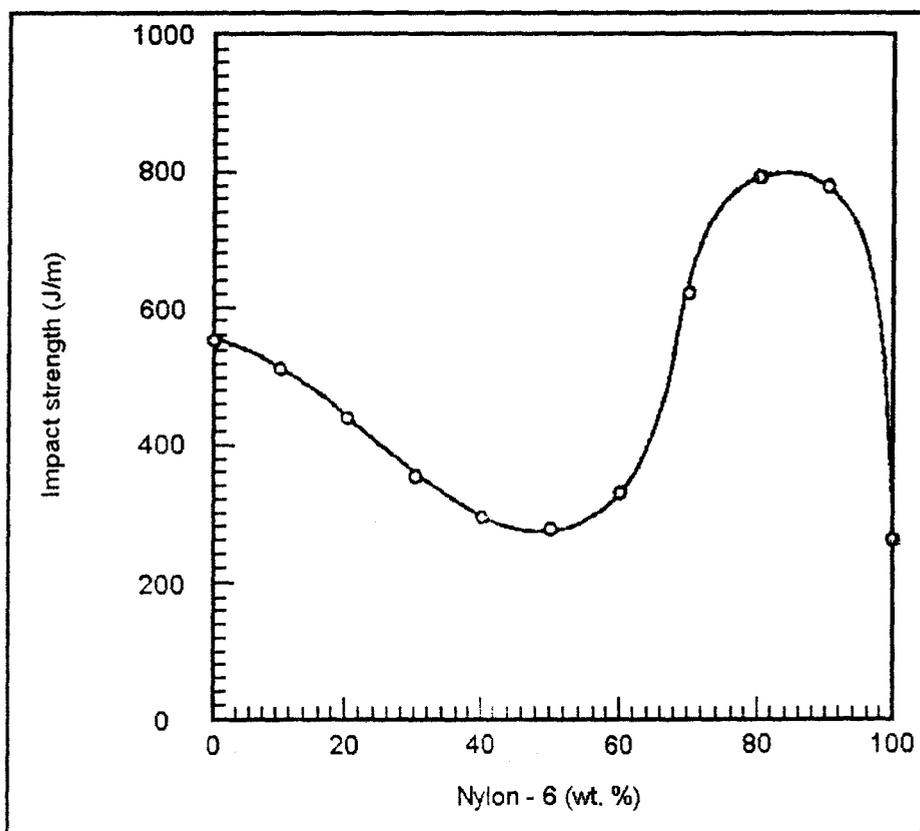


Figure 2.42: résistance au choc du mélange ABS/PA en fonction de la quantité de PA [81]

Les fluctuations montrent à quel point il était difficile de prévoir quelle aurait été la composition qui aurait donné une résistance optimale. L'étude des caractéristiques mécaniques s'imposait effectivement, puisque toutes les propriétés ne suivent pas de loi des mélanges.

PA/PE

Ce mélange a été étudié pour des concentrations en polyéthylène de 0, 10 et 15% [83]. Des essais mécaniques (traction et choc) ont donné les résultats repris dans le tableau 2.7:

caractéristique	PA pur	+ 10% de PE	gain par rapport au PA	avec compatibilisant	gain par rapport au mélange non compatibilisé
module (daN/mm ²)	250	190	-24%	180	-5%
allongement à la rupture (%)	220	20	-91%	190	multiplié par 10
contrainte rupture (daN/mm ²)	6,5	5,5	-15%	5	-23%
Résistance au choc Izod entaillé (kg.cm/cm)	3,5	5,5	+60%	6,4	multiplié par 2

Tableau 2.7: caractéristiques mécaniques d'un mélange PA/PE (traction, 5 mm/min) [83]

On pouvait éventuellement s'attendre à une perte en rigidité et à un gain en résistance au choc, puisque le polyéthylène est moins rigide et moins fragile que le polyamide. Cependant, l'allongement à la rupture du polyéthylène fait partie des allongements les plus importants des thermoplastiques. La perte en allongement du mélange PA/PE par rapport au PA seul montre bien que le fait de mélanger ces deux polymères incompatibles a conduit à une structure qui doit être très hétérogène; la cohésion entre les deux composants est probablement faible, ce qui explique la valeur plus faible de l'allongement à la rupture. Des observations microscopiques montrent en effet des nodules de polyéthylène de taille importante dispersés dans une matrice polyamide. Quant au gain observé sur la résistance au choc Izod entaillé, il peut s'expliquer par le fait que les nodules de polyéthylène jouent un rôle d'absorbeur de fissures en limitant leur propagation, comme cela se produit dans un polystyrène choc. Il est d'ailleurs bon de remarquer que même si l'allongement à la rupture diminue, la résistance au choc peut augmenter: la prévision de tels comportements est évidemment très délicate, puisqu'il semble qu'il faille tenir compte non seulement de la qualité des interfaces, mais aussi de la nature de la phase dispersée, qui pourrait aussi bien jouer un rôle d'absorption que de concentration de contraintes.

Lorsqu'on ajoute un compatibilisant, les propriétés évoluent. En effet, on utilise ici un copolymère d'éthylène et de butylacrylate fonctionnalisé par de l'anhydride maléique, qui se positionne à l'interface entre le polyéthylène et le polyamide. L'effet produit est une diminution de la taille des nodules de polyéthylène et une cohésion plus forte entre polyéthylène et polyamide.

C'est l'allongement à la rupture qui bénéficie le plus de l'effet du compatibilisant. La perte de 90% constatée en présence du polyéthylène (voir tableau 2.7) est estompée: on retrouve les 220% mesurés sur le polyamide pur.

2.5.2. Propriétés rhéologiques à l'état fondu

Les propriétés rhéologiques des mélanges de polymères à l'état fondu sont, comme certaines propriétés mécaniques, difficilement modélisables a priori. Nous allons voir, grâce à quelques exemples tirés de la bibliographie, comment la viscosité de certains

mélanges de polymères peut prendre des valeurs parfois très différentes de celles des constituants initiaux.

ABS/PC

La viscosité du polycarbonate est beaucoup plus élevée que celle de l'ABS. Sur toute la gamme de compositions, l'allure des courbes représentant la viscosité de différents mélanges à base d'ABS et de PC, à vitesse de cisaillement et température données, en fonction de la vitesse de cisaillement est plus proche de celle de l'ABS [105]. Avec seulement 20% d'ABS, la viscosité diminue fortement par rapport à celle du polycarbonate, comme le montre la figure 2.43.

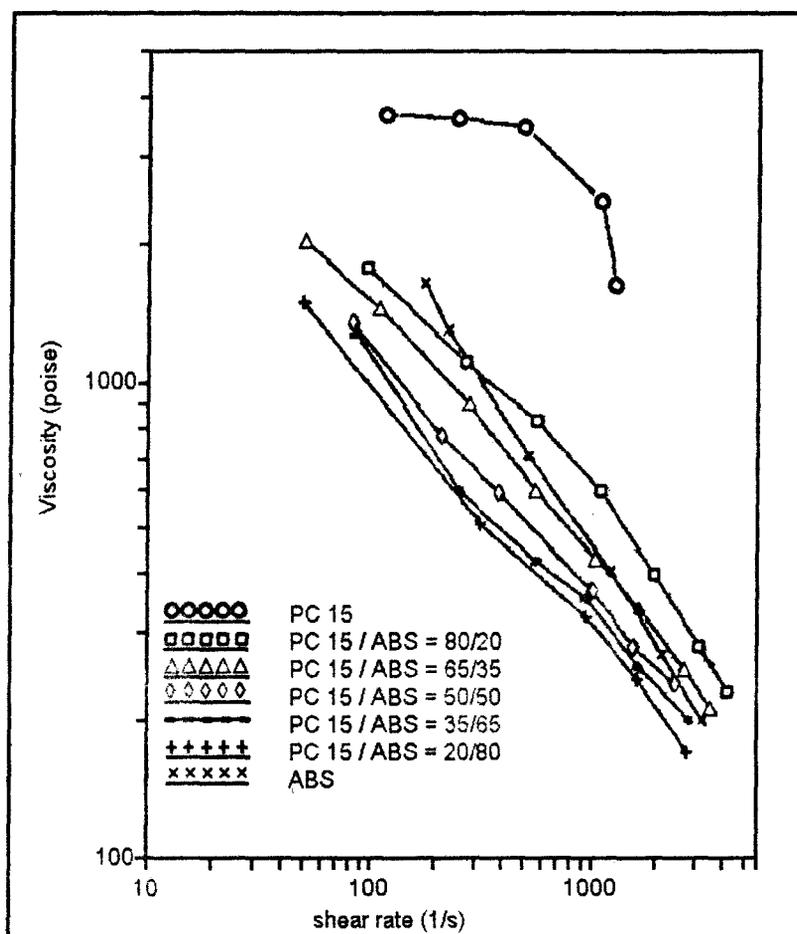


Figure 2.43: viscosité de mélanges d'ABS et de polycarbonate [105]

La figure 2.44 montre en effet que, pour une vitesse de cisaillement donnée, la viscosité des mélanges est systématiquement inférieure aux viscosités des produits purs.

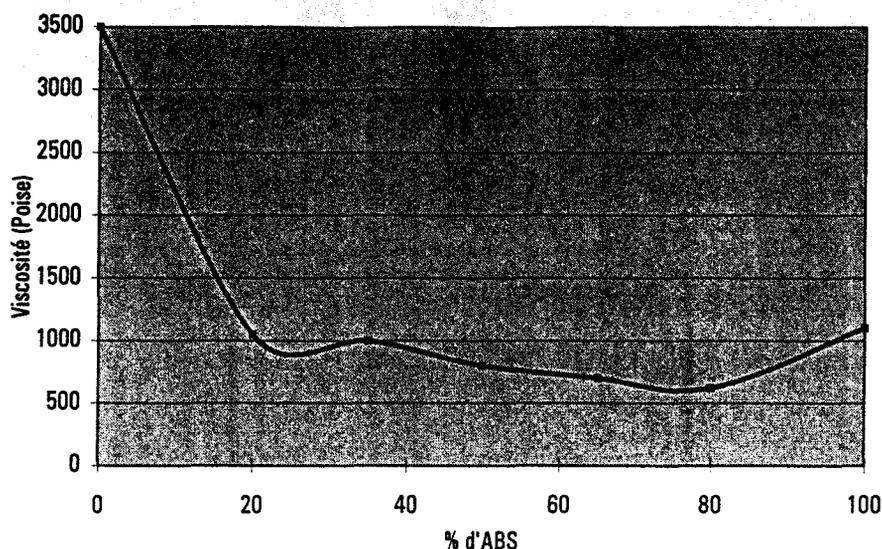


Figure 2.44: viscosité du mélange ABS/PC en fonction de la composition, à 200 s^{-1} [105]

En reprenant la figure 2.43, on peut également noter qu'à partir de 50% d'ABS, les viscosités sont toujours inférieures à celle de l'ABS pur, quelle que soit la vitesse de cisaillement. C'est un phénomène qui se produit parfois, et qui s'explique peut-être par une bonne synergie entre les composants et une interpénétration fine au niveau microscopique.

On constate également que les différences de viscosités sont plus intenses pour des vitesses de cisaillement faibles.

EPDM/EVA

L'étude de ce mélange a été réalisée sur toute la gamme de compositions [106]. Quelle que soit la composition, on retrouve la même tendance que pour le mélange ABS/PC: c'est aux plus faibles vitesses de cisaillement qu'apparaissent les différences de viscosité d'un mélange à l'autre. De plus, plus le mélange contient d'EVA, plus la viscosité est faible.

2.5.3. Morphologie

Dans la grande majorité des cas, la morphologie des mélanges de polymères, sans compatibilisant, est grossière. Cela a été constaté pour les mélanges PE/PS [104, 107], PE/PVC [104], PE/PA6 [108], PA/PS [60], PA/EPR [109], ABS/PA [110], PS/PB [111]...

Comme nous l'avons déjà évoqué, cette morphologie grossière peut s'expliquer par la différence de structure chimique entre les deux composants, qui conduit à des tensions interfaciales fortes, d'où l'incompatibilité et a fortiori la non miscibilité. La photographie de la figure 2.45 montre la fracture d'un mélange de polyamide et de polypropylène:

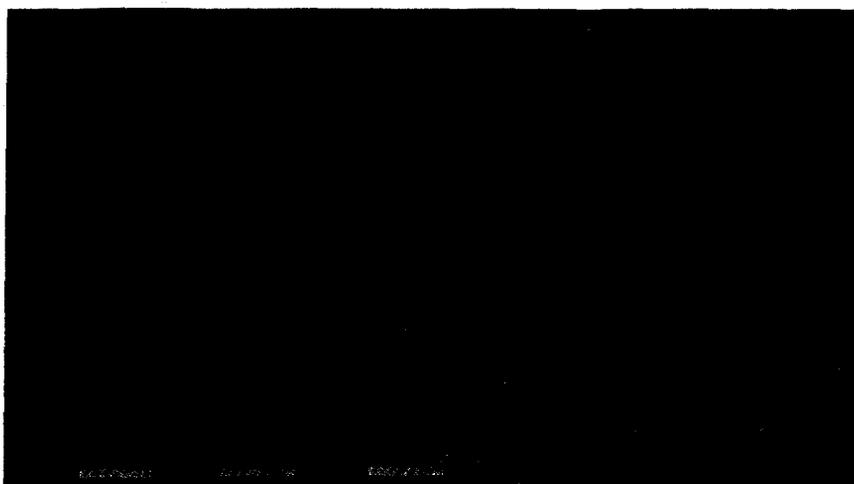


Figure 2.45: mélange PP/PA [112]

La présence d'un compatibilisant dans le mélange de deux polymères incompatibles permet, nous l'avons vu, d'en améliorer les caractéristiques, à tous niveaux. L'amélioration de ces caractéristiques est en fait issue du changement qui s'opère sur la morphologie: le compatibilisant, qui agit comme un émulsifiant, réduit la taille des nodules de la phase minoritaire, et vient renforcer l'interface entre nodules et matrice. Au niveau microscopique, cela se traduit par une structure plus homogène et plus régulière.

Les évolutions morphologiques de cet ordre ont été constatées pour plusieurs mélanges: PE/PS [52, 104, 107], PE/PVC [104], PA/PS [52], PS/PET [52], PS/élastomère [113], PC/PMMA [72]... Ce phénomène se produit, quand le compatibilisant est bien choisi, que celui-ci réagisse chimiquement ou non avec les composants du mélange. La figure 2.46 montre comment la présence d'une fonction greffée sur du polystyrène peut faire évoluer la taille des phases d'un mélange PS/élastomère:

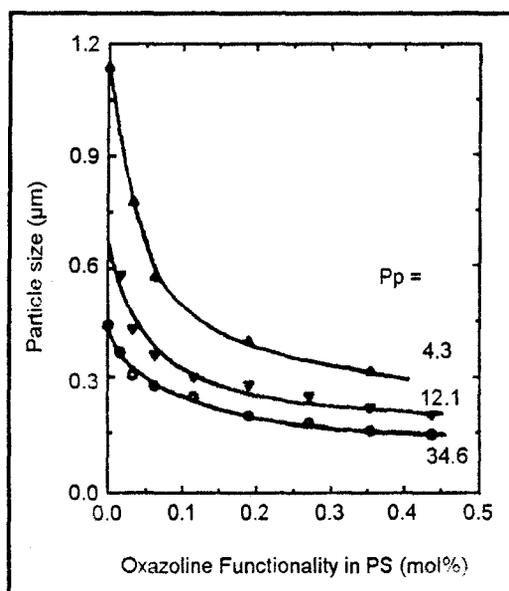


Figure 2.46: évolution de la taille des particules d'élastomère en fonction de la quantité d'agent compatibilisant [113];

¹ les trois courbes correspondent à des mises en oeuvre différentes

2.6. LE POLYPROPYLENE

Nous avons choisi de consacrer une partie spécifique au polypropylène, puisque ce sont des mélanges à base de polypropylène que nous allons étudier par la suite, et particulièrement le mélange polypropylène/polyamide.

2.6.1. Structure et morphologie

2.6.1.1. Structure chimique

Le polypropylène est, dans l'ordre de la nomenclature, la deuxième polyoléfine après le polyéthylène. Il est composé d'unités monomères issues de l'alcène à trois carbones, le propène ou propylène.

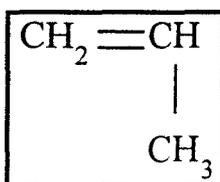


Figure 2.47: propylène

L'ouverture de la liaison π de la double liaison crée deux radicaux sur les carbones de la chaîne principale. La rencontre de plusieurs monomères excités permettra alors la création de liaisons entre des carbones appartenant à des monomères différents:



Figure 2.48: addition de deux radicaux propylènes

Ce type de réaction peut se reproduire théoriquement à l'infini de chaque côté du produit obtenu et faire ainsi grandir la chaîne pour obtenir du polypropylène. En pratique, il faut initier cette réaction et la terminer de manière à en maîtriser la croissance.

Pour l'instant, nous avons représenté les atomes et leurs liaisons « à plat ». En réalité, chacune des molécules existe dans l'espace et ne peut se représenter qu'en trois dimensions, si l'on veut rester le plus proche possible de la réalité. Si l'on fait une vue de droite de la molécule de la figure 2.47, on peut obtenir les trois configurations de la figure 2.49:

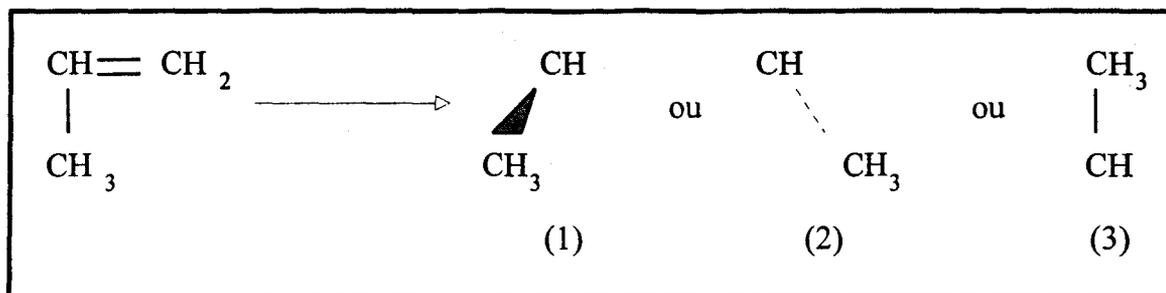


Figure 2.49: positions possibles des groupements CH_3

Chaque position est séparée d'une autre par 120° . Cette représentation de profil est peu commode, puisqu'un des groupements de la chaîne principale est masqué. L'usage est de garder la première représentation, en indiquant de quel côté du plan se trouverait le groupement CH_3 : si la liaison qui l'unit au groupement CH est représentée par un triangle gris, il est à l'avant du plan du schéma (configuration n°1 de la figure 2.49); en pointillés, il est à l'arrière du plan du schéma (configuration n°2); en trait plein, il est dans le plan du schéma (configuration n°3).

Stereochimie de l'addition

On considérera comme rares les enchaînements où deux CH_2 (ou deux $\text{CH}-\text{CH}_3$) se trouvent côte à côte, en raison de l'encombrement stérique qui favorise l'alternance entre carbones symétriques et asymétriques.

L'addition d'un monomère sur un autre peut donc se faire de deux façons: les deux groupements CH_3 peuvent se retrouver ou non du même côté de la chaîne principale.

Dans le cas où les deux groupements sont du même côté, on a une addition isotactique; avec la convention expliquée ci-dessus, cela donne:

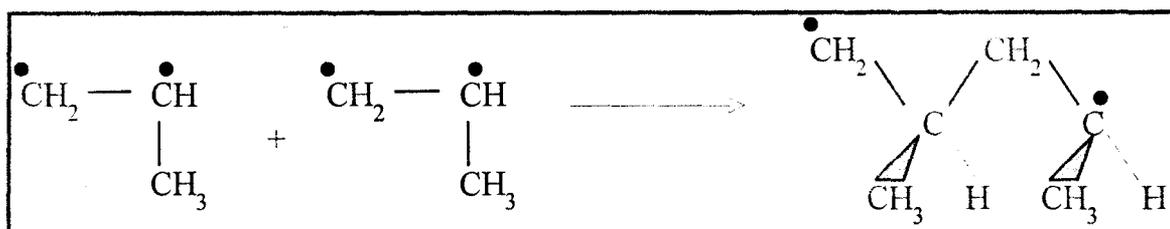


Figure 2.50: addition isotactique

Dans le cas contraire, on a une addition syndiotactique:

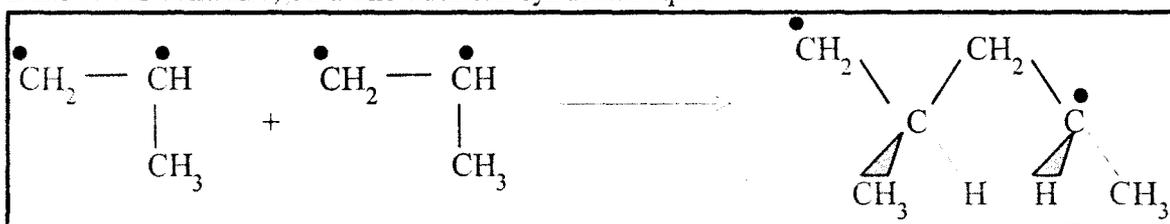


Figure 2.51: addition syndiotactique

Tacticité du polypropylène

Supposons maintenant que, lors de la formation d'une macromolécule de polypropylène, les additions successives s'effectuent toujours de la même façon. On aura alors une molécule tout à fait régulière, avec les groupements CH_3 soit toujours du même

côté, soit alternativement d'un côté et de l'autre. On parlera alors par extension de polypropylène isotactique ou syndiotactique.

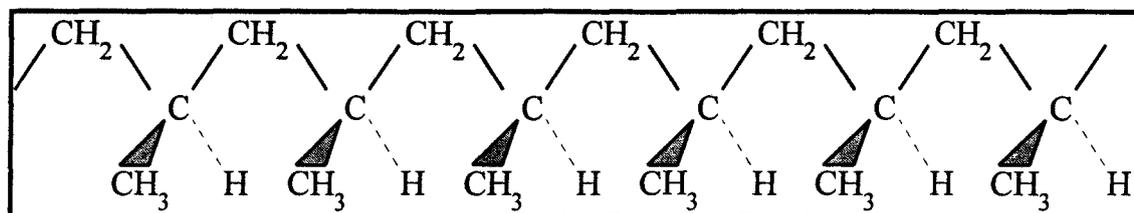


Figure 2.52: polypropylène isotactique

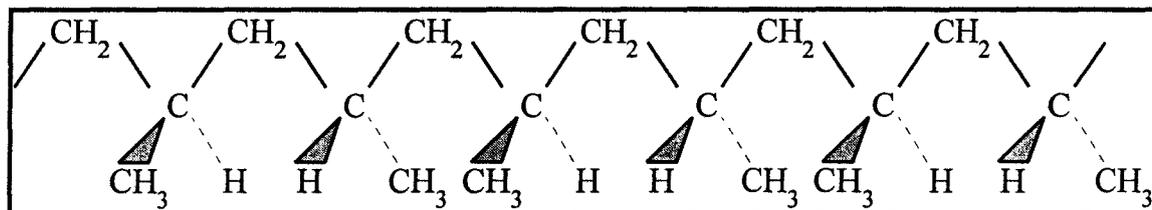


Figure 2.53: polypropylène syndiotactique

En revanche, lorsque l'addition se fait de manière aléatoire, l'enchaînement est irrégulier. Le polypropylène est alors qualifié d'atactique.

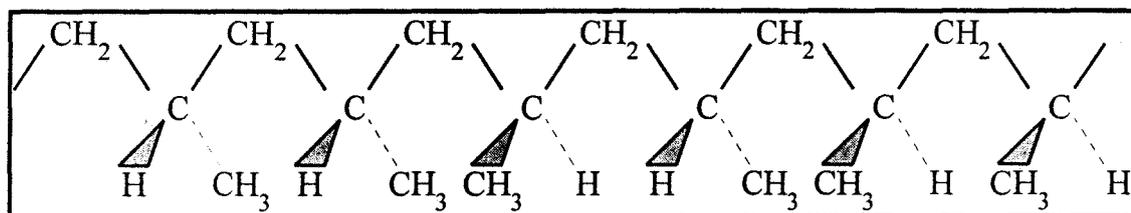


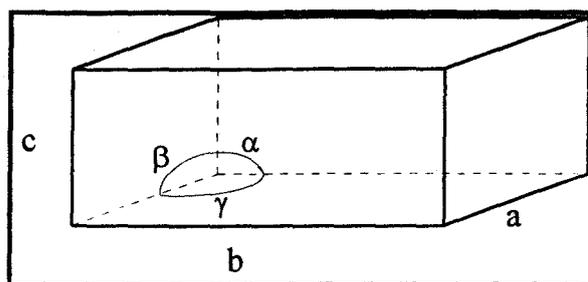
Figure 2.54: polypropylène atactique

Cristallinité du polypropylène

L'organisation dans l'espace des molécules est fonction de la structure chimique et de l'encombrement stérique des groupements qui les composent. On conçoit donc aisément que les polypropylènes isotactique et syndiotactique auront une structure organisée et une tendance à cristalliser, alors que le polypropylène atactique sera amorphe.

Le type de synthèse actuel du polypropylène est tel qu'on obtient du polypropylène isotactique. Les chaînes macromoléculaires se mettent sous forme d'hélice, avec trois unités de répétition par tour. La maille cristalline peut être de trois types α , β et γ (la forme α est la plus courante).

La forme α est caractérisée par un réseau monoclinique.



avec: $a = 0,666 \text{ nm}$
 $b = 2,078 \text{ nm}$
 $c = 0,6495 \text{ nm}$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta = 99,62^\circ$

Figure 2.55: maille cristalline α

La forme cristalline β est caractérisée par un réseau hexagonal, la forme γ par un réseau triclinique.

Le polypropylène syndiotactique cristallise sous forme d'une hélice à deux motifs par tour dans un réseau orthorhombique [114].

Croissance cristalline

Les cristaux de polypropylène se présentent sous forme de sphérolites. Les sphérolites sont des structures sphériques à l'intérieur desquelles des hélices de polypropylène sont orientées radialement. En coupe, on peut les visualiser au microscope optique en lumière polarisée (avec polariseur et analyseur croisés). La figure 2.56 représente une de ces coupes.

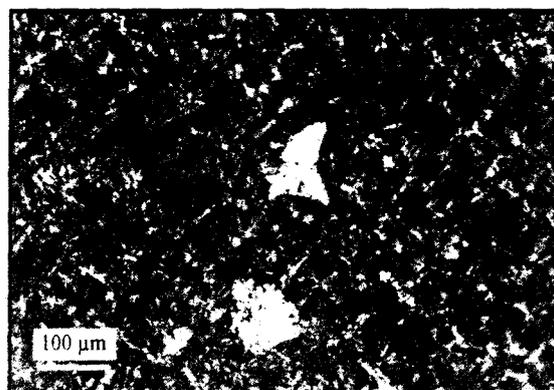


Figure 2.56: sphérolites de polypropylène

La formation de ces sphérolites se fait progressivement, avec la diminution de température lors du passage de l'état fondu à l'état cristallin. Elle commence par la germination (apparition des centres de sphérolites), puis continue par la croissance. Le nombre de germes et la vitesse de croissance dépendent de la température et de la vitesse de refroidissement. La cristallisation s'opère entre $T_g + 30^\circ\text{C}$ et $T_f - 10^\circ\text{C}$.

2.6.1.2. Synthèse du polypropylène

La synthèse du polypropylène se fait par catalyse de type Ziegler-Natta. Qu'elle se fasse en suspension (dans des solvants hydrocarbonés légers) ou en masse (directement dans le propylène liquide), on introduit dans la solution un catalyseur à base de TiCl_3 . Le monomère de propylène vient se fixer sur le catalyseur en s'orientant selon le champ électrique qu'il induit; un autre monomère peut alors venir se placer entre le catalyseur et le premier monomère, et faire croître la chaîne. Par ce procédé, les monomères se placent majoritairement de la même façon, ce qui provoque la formation de polypropylène isotactique.

Les premières synthèses donnaient environ 40% de polypropylène isotactique et 60% de polypropylène atactique. Actuellement, de nouveaux catalyseurs à base de $TiCl_3$ et de $Al(C_2H_5)_3$ permettent de mieux maîtriser la stéréochimie des additions et d'obtenir jusqu'à 90% de polypropylène isotactique; le résidu de polypropylène atactique peut être éliminé par rinçage avec de l'heptane [114].

Le polypropylène syndiotactique est plus difficile à synthétiser, puisqu'il faut alterner la stéréochimie de l'addition des monomères de propylène. Elle est cependant possible et est réalisée avec certains catalyseurs bien choisis. Ses applications sont encore mal connues, mais ses propriétés sont suffisamment intéressantes pour que l'on commence à l'étudier plus en profondeur.

D'une manière générale, les additions stéréospécifiques sont de mieux en mieux maîtrisées grâce, entre autres, à de nouveaux catalyseurs tels que les métallocènes.

2.6.1.3. Additifs, charges et renforts

Pour la transformation, les matières premières s'utilisent rarement brutes. Les producteurs ont une gamme de produits de plus en plus diversifiée et de mieux en mieux adaptée à l'utilisation des produits. Toutes les propriétés peuvent être modifiées par un adjuvant bien choisi.

Parmi les additifs, on trouve beaucoup de produits à très faible masse moléculaire, tels que des anti-UV, plastifiants, antioxydants, stabilisants... Ces adjuvants servent souvent à modifier les propriétés liées à l'utilisation du produit (aspect, tenue à long terme).

Les charges sont des produits minéraux (talc, mica) dont la fonction est, d'une part, de modifier les propriétés mécaniques, thermiques ou électriques, et surtout, d'autre part, de réduire le coût de revient de la matière première. On choisit d'utiliser les charges pour l'un ou l'autre de ces aspects, tout en sachant que les deux modifications se produiront en même temps. En général, en ce qui concerne le polypropylène, on utilise les charges pour augmenter la rigidité, diminuer le retrait.

Lorsqu'on utilise un renfort dans le polypropylène, ce sont souvent des fibres de verre, longues ou courtes. Leur fonction se situe essentiellement au niveau des caractéristiques mécaniques: nette augmentation des modules et des résistances, mais fragilisation. Le taux de renfort fréquemment rencontré va de 20 à 40% en masse.

2.6.1.4. Les copolymères du polypropylène

Les copolymères sont des polymères constitués de deux ou plusieurs types de monomères. On pourra se reporter au paragraphe général sur les copolymères comme compatibilisants p. 56 pour des explications plus détaillées sur leurs structures possibles.

Les monomères de propylène peuvent se rencontrer dans des copolymères statistiques, blocs, alternés ou greffés. Beaucoup de copolymères à base de polypropylène sont des copolymères statistiques de type éthylène/propylène [114].

Ces copolymères, souvent notés EPM ou EPDM (ethylene/propylene monomer ou ethylene/propylene diene monomer), ont des applications de plus en plus étendues, particulièrement dans l'industrie automobile.

D'une manière générale, l'introduction d'une quantité, même faible, de monomères d'éthylène, permet d'augmenter l'élasticité du polypropylène et élargit par conséquent le champ des propriétés mécaniques des polyoléfines.

On peut bien sûr synthétiser à souhait une multitude d'autres copolymères à base de polypropylène, en fonction de l'application que l'on souhaite réaliser. Par exemple, un

copolymère greffé dont la chaîne principale est en polypropylène et les greffons dans un monomère hydrophile peut servir à pallier l'hydrophobie naturelle du polypropylène, pour des applications de teinturerie, notamment. Pour une application de compatibilisation (aspect que nous développerons plus bas), on pourrait décider de concevoir un copolymère bloc polypropylène/polyamide pour compatibiliser un mélange à base des homopolymères de polypropylène et de polyamide.

2.6.1.5. Applications du polypropylène

Le polypropylène fait partie des thermoplastiques les plus répandus avec le PVC, le polyéthylène, le polystyrène... Le champ de ses applications est très étendu, d'autant plus qu'il est très tolérant vis à vis des charges et des renforts. De plus, il se met en oeuvre par de nombreux procédés: injection, extrusion, thermoformage (en copolymère statistique avec le polyéthylène), extrusion soufflage...

Le polypropylène et ses copolymères sont utilisés dans des domaines très divers:

- l'industrie automobile (planches de bord, pare-chocs, garnitures intérieures...)
- l'emballage (corps creux, sacs, ficelles, films)
- l'électroménager
- l'électricité et l'électronique (gainage...)

2.6.2. Propriétés

Le tableau 2.8 présente les principales caractéristiques mécaniques de polypropylènes, copolymères de polypropylène et polypropylènes chargés et renforcés.

Propriétés	PP	copo. E/P (8% d'E)	PP + 20% verre	PP + 40% verre	PP + 20% talc	PP + 40% talc
densité	0,9	0,9	1,1	1,22	1,04	1,21
contrainte au seuil (daN/mm ²)	3 à 5	2,8	3,2		3,3	3,3
allongement au seuil (%)	7 à 10	5,5				
contrainte rupture (daN/mm ²)	2,5 à 4,5	2	2	10	2,8	2,9
allongement à la rupture (%)	150 à 600	150	20	3	20	8
module en flexion (daN/mm ²)	120 à 130	100	250	800		400
résistance au choc ¹ (mJ/mm ²)	3 à 5	9	5		5	4

Tableau 2.8: propriétés mécaniques de divers polypropylènes [115]

Les propriétés des différents types de polypropylènes sont quasiment modulables à souhait. C'est pourquoi on les utilise largement pour des applications d'usage courant [115].

2.6.3. Les mélanges à base de polypropylène

2.6.3.1. Les mélanges à base de polyoléfines

Nous avons vu que les mélanges de polymères aboutissaient en général à des solutions très hétérogènes. Il existe très peu d'espèces (voire pas du tout) qui soient à la fois très différentes et totalement miscibles. Dans la bibliographie, les mélanges à base de polyoléfines sont pratiquement toujours étudiés en présence d'un agent compatibilisant. Les tableaux 2.9 et 2.10 reprennent les types de mélanges rencontrés et les compatibilisants utilisés. Le premier concerne les mélanges à base de polyéthylène. Nous avons jugé bon de le faire figurer, car les mécanismes et les techniques de compatibilisation sont similaires à ceux du polypropylène.

¹ choc Charpy entaillé à 23°C

Polymère mélangé au PE	Compatibilisant	Remarques	Source
PA6	-PE/acide méthacrylique, -PP-g-MA ou SEBS-g-MA -PE fonctionnalisé carboxyle -PE-g-butylacrylate-g-MA -polyoléfines-g-MA -SAN	-positionnement du copolymère à l'interface	116
		-compatibilisation réactive	4
		entre les NH ₂ du PA et l'anhydride ou les fonctions ester du butacrylate	52
		-compatibilisation in situ	48
			83
PA66	-ionomères	-incompatibles sans compatibilisant	82 91, 108
PA11	-copolymères greffés+peroxydes, éventuellement +MA -PP-g-MA, polyoléfines-g-MA	-cristallins tous les deux	4
		-compatibilisation in situ	65
		-les peroxydes donnent des radicaux libres	117
		-amélioration par ajout de MA et par l'utilisation de mélangeurs performants	91 108 52
PET	-PP-g-MA greffé -PE fonctionnalisé carboxyle -SEBS -PET-b-PE	-l'anhydride réagit avec les fonctions ester du PET	48
			118
			4
PP	-EPDM -copolymère PE/PP		4, 48
			119
EPDM		-compatibilisation par réticulation	120
		-amélioration avec CaCO ₃ +EPDM-g-MA	121
PS	-PS/PB -SBS -SEBS -copolymères de PS greffés -PS-g-PE	-le copolymère PS/PB se positionne à l'interface	52, 118,
		-formation du copolymère in situ	48, 80
		-mélange favorisé par la réticulation du PE	4
			122
			123
PVC	-PE chloré -PS-b-PCL -peroxydes	-seuls, incompatibles: paramètres thermodynamiques (tension de surface, paramètre de solubilité...) trop différents	124
		-compatibilisation non réactive par la solubilité de la PCL dans le PVC	125
		-compatibilisation réactive avec les peroxydes (formation de copolymères in situ)	4
			122
			48

Tableau 2.9: mélanges à base de polyéthylène

Polymère mélangé au PP	Compatibilisant	Remarques	Source
PA	-élastomères modifiés par MA	-l'anhydride réagit avec les groupements -NH ₂ du PA	122
	-copolymères oléfiniques modifiés par MA		48
	-PP-g-MA ou EPM-g-MA	-l'anhydride, seule dans le mélange, crée des amorces de copolymérisation in situ	84
			126
PC			4
	-PP/SAN greffé	-mélange biphasique	127
	-PP/PS greffé	-le mélange est de meilleure qualité en présence de compatibilisant	61
	-PP/(PS/Bu-MA) greffé		52
	-PP/Bu-MA bloc		
-Kraton	-la taille des phases dépend du rapport des viscosités		
PE	-EPDM	-seuls: présence de phases distinctes, mais ces polymères sont	119
	-PE/PP	partiellement compatibles	4
	-SEBS	-le mélange est amélioré par la présence d'un copolymère de PP	48
			118
EPDM	-CaCO ₃ + EPDM-g-MA	-compatibilisation par réticulation	120
			121
PET	-PP/MA greffé	-l'anhydride réagit avec les fonctions ester du PET	48
	-PE fonctionnalisé carboxyle		
PMMA	-SEBS		118
			48
PS	-SEBS	-seuls: non miscibles; présence de deux phases	118
		-le cisaillement améliore la dispersion et diminue la taille des phases	60
PVC	-PE/PMMA greffé	-compatibilisation non réactive par la solubilité de la PCL dans le PVC	48
	-PS/PCL bloc		4
	-PE chloré		

Tableau 2.10: mélanges à base de polypropylène

2.6.3.2. Les compatibilisants dans les mélanges à base de polypropylène

Nous l'avons vu, les compatibilisants peuvent être de deux types: réactifs ou non réactifs.

Dans des mélanges qui contiennent du polypropylène, les compatibilisants non réactifs sont des copolymères du polypropylène. Pour plus d'efficacité, la partie propylène du compatibilisant doit pouvoir se noyer dans la phase de l'homopolymère polypropylène. Les copolymères les plus efficaces en tant que compatibilisants seront donc sans doute des copolymères blocs ou greffés, de manière à avoir à disposition une partie linéaire de polypropylène à insérer dans la phase de l'homopolymère.

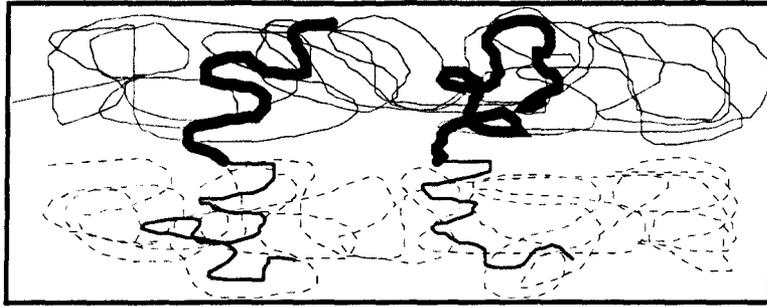


Figure 2.57: copolymères blocs à l'interface de deux homopolymères incompatibles

Imaginons que cette figure représente un mélange de polyéthylène et de polypropylène; les copolymères blocs représentés pourraient être formés d'une partie éthylénique et d'une autre à base de polypropylène. Ce copolymère bloc est effectivement un compatibilisant du couple PP/PE.

Les compatibilisants réactifs ont un autre mode d'action. Ce sont en général des chaînes macromoléculaires sur lesquelles on a greffé quelques fonctions particulièrement réactives, propres à créer des liaisons covalentes avec l'un des deux homopolymères en présence.

La chaîne macromoléculaire du polypropylène est saturée et ne contient pas de groupement susceptible de réagir facilement. Les compatibilisants réactifs que l'on utilisera dans les mélanges à base de polypropylène ne réagiront pas chimiquement avec ce dernier, mais plutôt avec le deuxième polymère en présence. Ils devront donc être formés d'une chaîne de polypropylène ou d'une autre polyoléfine, sur laquelle on trouvera des fonctions réactives. Par exemple, pour compatibiliser du polypropylène et du polyamide (on aura l'occasion d'y revenir très largement), on peut utiliser un polypropylène greffé anhydride maléique. La partie polypropylène (nettement majoritaire, puisque ce compatibilisant ne contient que quelques 0,1% de groupements fonctionnels) est censée se noyer dans la phase polypropylène, alors que les fonctions anhydride maléique réagissent avec les groupements NH_2 terminaux des chaînes de polyamide, créant ainsi des greffages solides qui assurent la cohésion entre les deux phases incompatibles au niveau de l'interface. La compatibilisation se produit selon le schéma général déjà évoqué plus haut, adapté sur la figure 2.58.

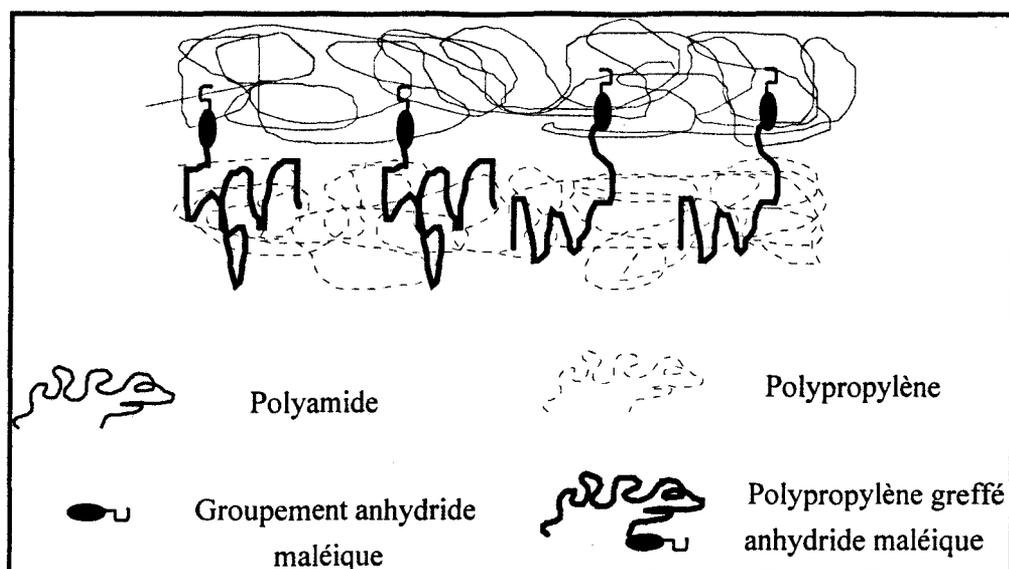


Figure 2.58: compatibilisation réactive du polypropylène et du polyamide par réaction du polypropylène greffé anhydride maléique sur le polyamide

Il existe d'autres compatibilisants réactifs plus ou moins bien adaptés au cas du polypropylène. Nous citerons par exemple la famille des Kraton, qui sont des copolymères d'oléfinés et de styréniques, fonctionnalisés ou non, qui conviennent à de nombreux mélanges, vu la relativement bonne compatibilité du styrène avec quelques autres monomères, la fonctionnalisation possible qui permet la réaction avec quelques autres monomères réactifs, et la présence d'une phase oléfinique.

2.6.3.3. Propriétés des mélanges à base de polypropylène

Nous avons vu comment se comportaient d'une manière générale les mélanges de polymères. En ce qui concerne les mélanges à base de polypropylène, les études réalisées montrent des tendances similaires.

En mélange avec du polycarbonate (moins de 20%), les propriétés de rigidité sont augmentées [61], vu les caractéristiques exceptionnelles du polycarbonate, mais la synergie n'est pas totale, puisqu'on parvient à les augmenter encore en ajoutant 4% de divers compatibilisants (SEBS, ou polymères fonctionnalisées par l'anhydride maléique...). La figure 2.59 montre l'évolution du module en flexion en fonction de la composition du mélange PP/PC. On voit effectivement que l'ajout de PC est bénéfique jusqu'à 25% environ, mais que pour les compositions proches de 50/50, on perd tout l'avantage acquis: l'incompatibilité se révèle, car aucune des deux phases n'est majoritaire et n'impose ses caractéristiques. Quand le PC devient nettement majoritaire, on retrouve un module qui se rapproche de plus en plus de celui du PC pur.

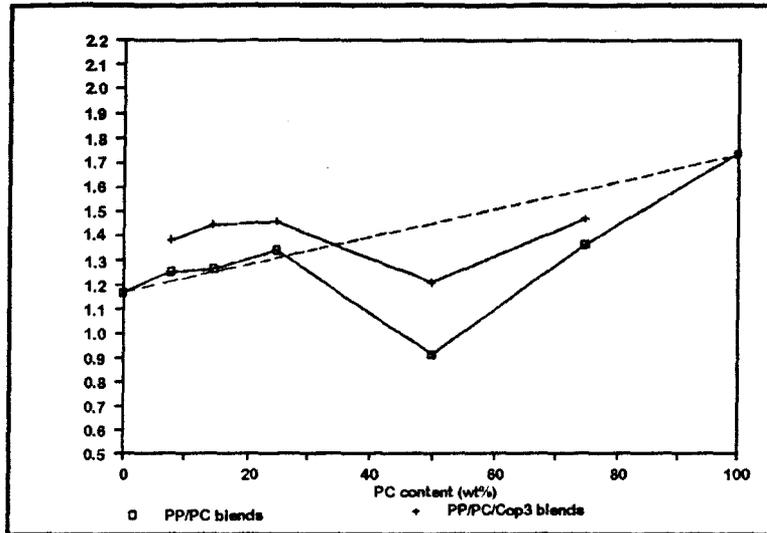


Figure 2.59: module en flexion de mélanges PP/PC, compatibilisés ou non [61]

Les allongements sont en revanche plus difficiles à améliorer, comme on le constate souvent: des compatibilisants efficaces du point de vue des caractéristiques de rigidité ne le sont pas forcément pour les allongements. La figure 2.60, qui représente les allongements au seuil des mélanges PP/PC non compatibilisé et compatibilisés avec différents produits, montre qu'aucun de ces derniers ne parvient à faire recouvrer au mélange ses caractéristiques initiales.

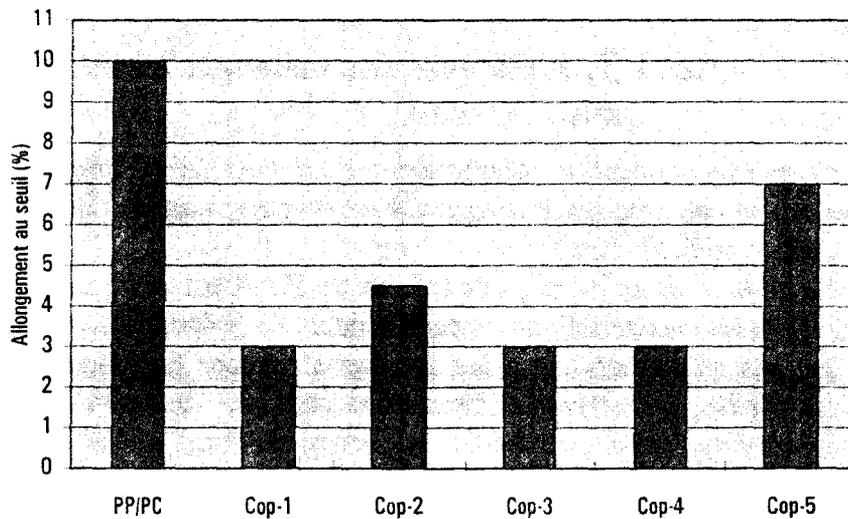


Figure 2.60: allongement au seuil de mélanges PP/PC compatibilisés ou non [61]

Avec du polyéthylène, ce sont plutôt les caractéristiques d'élasticité que l'on cherche à améliorer [119]. Effectivement, lorsqu'on augmente la dose de polyéthylène, les résistances diminuent, mais les allongements et la résistance aux chocs augmentent. Les figures 2.61 et 2.62 le confirment.

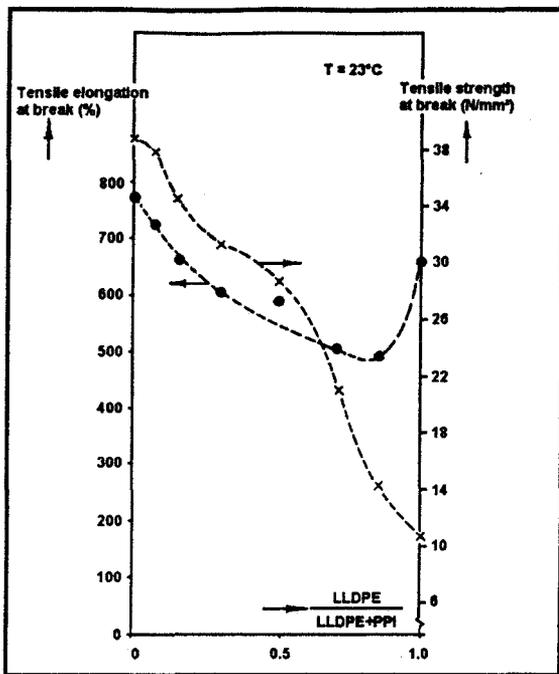


Figure 2.61: contrainte et allongement à la rupture d'un mélange PP/PEbdl [119]

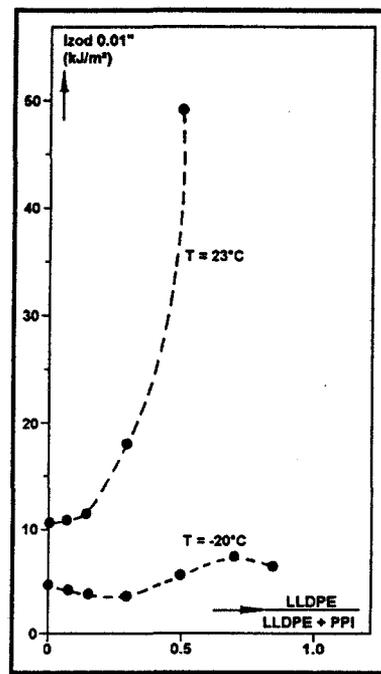


Figure 2.62: résistance au choc Izod entaillé d'un mélange PP/PEbdl [119]

2.7. LE MELANGE

POLYPROPYLENE/POLYAMIDE

Après avoir présenté d'une manière générale les mélanges de polymères sous les aspects thermodynamiques, chimiques, morphologiques et mécaniques, nous pouvons maintenant avec plus d'éléments développer le cas qui nous intéresse dans cette étude, à savoir celui du couple polypropylène/polyamide.

Nous développerons donc dans cette partie plus précisément les propriétés mécaniques, rhéologiques et morphologiques des mélanges PP/PA, d'abord non compatibilisés, puis compatibilisés.

2.7.1. Les matières

2.7.1.1. Le polypropylène isotactique

Nous nous attarderons peu sur le polypropylène isotactique, puisqu'il a été présenté plus haut (voir p. 75). Rappelons tout de même que sa structure régulière, due à sa tacticité, en fait un polymère semi-cristallin.

Les polypropylènes « du commerce » sont souvent modifiés. Des agents nucléants permettent d'améliorer les propriétés de rigidité, en augmentant la cristallinité. Une copolymérisation avec du polyéthylène (en quantité inférieure à 10%), permet parallèlement d'augmenter la résistance au choc. Nous verrons plus loin que c'est le cas du polypropylène que nous utiliserons dans la partie expérimentale.

2.7.1.2. Les polyamides

Le polyamide est le nom générique d'une famille de polymères synthétisés par polycondensation de fonctions acides sur des fonctions amines.

Il existe deux types de polyamides: ceux dont les monomères sont des diacides et des diamines (polyamides à deux chiffres), et ceux synthétisés à partir d'acides aminés (polyamides à un chiffre).

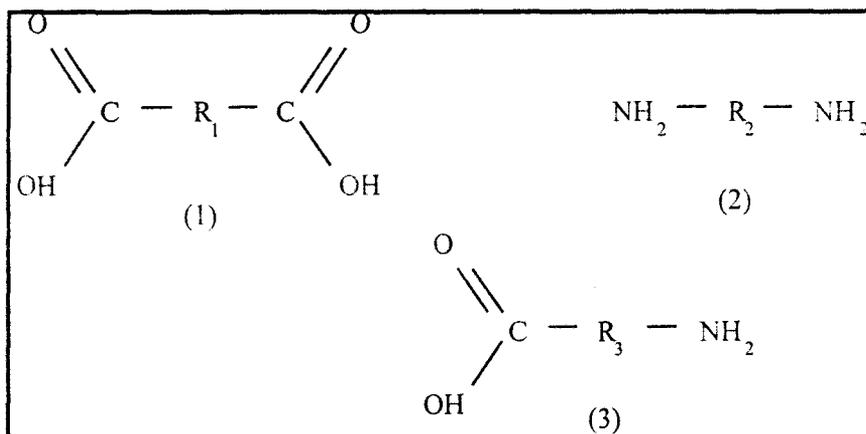


Figure 2.63: (1): diacide; (2): diamine; (3): acide aminé¹

¹ R₁, R₂ et R₃ sont des chaînes hydrocarbonées

Les polyamides à deux chiffres sont des copolymères alternés d'un diacide et d'une diamine. La polymérisation se fait par condensation successives d'une fonction acide sur une fonction amine.

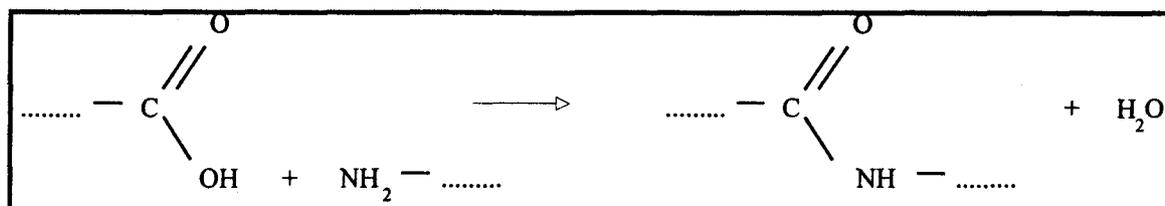


Figure 2.64: réaction entre une fonction acide et une fonction amine

Pour que la chaîne macromoléculaire se construise, l'alternance se fait automatiquement; on obtient alors un polyamide, que l'on nomme PA_xy, x et y étant les nombres de carbones contenus dans l'amine et dans l'acide:

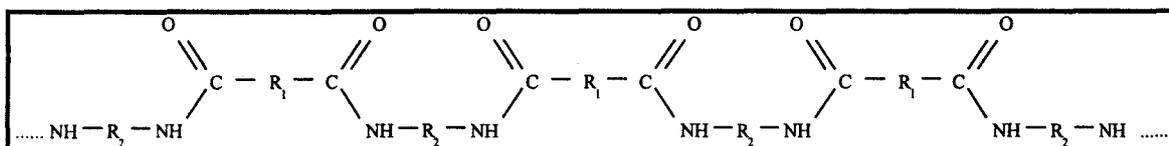


Figure 2.65: structure d'un polyamide à deux chiffres

En revanche, les polyamides à un chiffre ne sont formés que d'un seul type de monomère; la fonction acide de l'un des monomères réagit avec la fonction amine du monomère suivant. Ce qui conduit à un enchaînement représenté sur la figure 2.66.

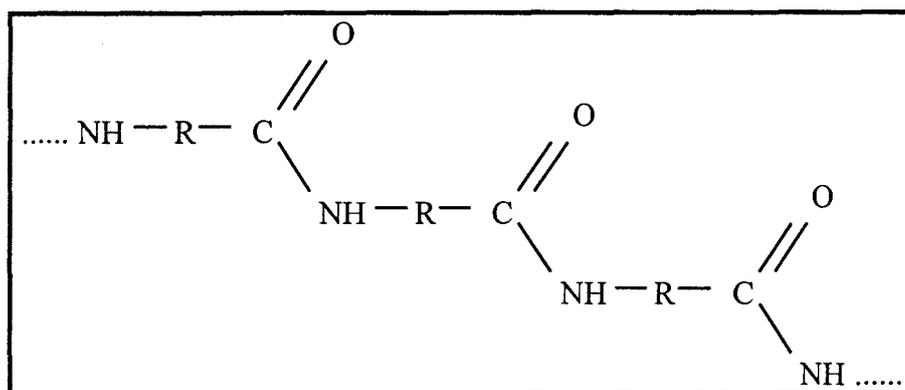


Figure 2.66: structure d'un polyamide à un chiffre

Ce polymère est appelé PA_x, (x-1) étant le nombre de carbones de la chaîne notée R sur la figure 2.66.

Leur structure chimique régulière rend les polyamides, quels qu'ils soient, très cristallins. Ils ont d'excellentes caractéristiques mécaniques, et sont particulièrement rigides et résistants aux chocs. A l'état fondu, ils sont très fluides, ce qui impose des réglages très fins lors de leur mise en oeuvre. Ils sont solubles dans certains acides, et leurs propriétés sont affectées par l'humidité, qui se fixe sur les chaînes par liaisons hydrogène. Ils résistent bien aux hydrocarbures.

Le tableau 2.11 présente les caractéristiques des polyamides les plus utilisés.

Propriété	PA6		PA12	PA6-6		PA6-6 +30% f. v. ²	PA6-12
	sec	50%HR ³		sec	50%HR ³		
Densité	1,14		1,01	1,14		1,44	
Contrainte au seuil (daN/mm ²)	5,2	4	4,5	8,3	5,9		6,1
Allongement au seuil (%)	20	30	20	5	25		7
Contrainte à la rupture (daN/mm ²)	7	5,5	6,5	8,3	7,7	12,5	6,1
Allongement à la rupture (%)	50	300	250	60	300	2,3	100
Module d'Young (daN/mm ²)	200	100	130				
Module de flexion (daN/mm ²)	220	80	120- 160	284	120	740	200
Résistance au choc Izod entaillé (J/m)	40	300		53	112	53-75	43
Temp. de fusion (°C)	220		180	250-260		264	208-216
Temp. de transition vitreuse (°C)	50-60		55				

Tableau 2.11: caractéristiques de quelques polyamides [112]

2.7.2. Les mélanges à base de polypropylène et de polyamide

Le polypropylène et le polyamide sont a priori incompatibles. Leur mélange brut présente des caractéristiques assez médiocres. Il est cependant possible d'en améliorer les performances en ajoutant un agent compatibilisant; nous verrons quelle peut être sa nature et comment il agit, avant de présenter les caractéristiques des mélanges compatibilisés.

Mais avant cela, en guise de préambule, il est bon de rappeler quel est l'intérêt primordial de mélanger du polypropylène avec du polyamide [114]. A l'origine, l'objectif était de réaliser un alliage, au sens métallurgique du terme, pour créer un matériau regroupant les propriétés de deux autres matériaux déjà connus. C'est pourquoi certains alliages PP/PA contiennent 60% de PA et 40% de PP; ce sont les proportions qui aboutissent à la meilleure synergie. Le produit obtenu possède les points forts des deux matières dont les points faibles sont par la même occasion atténués. Grâce à l'ajout de compatibilisants, sans lesquels le mélange n'a pas la cohésion qu'on attendait, on obtient un produit qui absorbe peu l'humidité, qui se met en oeuvre facilement, qui est résistant au choc tout en ayant un module élastique élevé.

Pour parvenir à la maîtrise de ces propriétés, il a d'abord fallu mieux connaître le comportement des mélanges PP/PA bruts.

² f. v. = fibres de verre

³ 50% d'humidité relative, soit 2,5% d'eau

2.7.2.1. Propriétés des mélanges PP/PA

Le mélange PP/PA a été étudié par différents auteurs; les morphologies, propriétés mécaniques et rhéologiques ont été développées, pour des mélanges contenant de 10 à 90% de l'un ou l'autre des composants (notons que nous n'avons pas trouvé de référence évoquant des mélanges contenant moins de 10% de polyamide). Nous commencerons d'abord par caractériser les mélanges PP/PA sans compatibilisant.

Comme les autres mélanges de polymères, le mélange PP/PA a un comportement assez imprévisible, quelle que soit sa composition. Là encore, on ne peut pas a priori se fier à la loi des mélanges pour en déterminer les caractéristiques mécaniques, même si parfois, pour certaines d'entre elles, l'expérience montre que l'on peut la vérifier.

Les propriétés relevées sur les mélanges PP/PA sont inférieures à celles du polypropylène ou du polyamide pris seuls. L'étude d'un mélange à base de polyamide 6 et de polypropylène [128] a donné les résultats suivants: si l'on trace l'évolution de quelques caractéristiques en fonction de la teneur du mélange, par exemple en polyamide, on remarque souvent le passage par un minimum, pour des concentrations en polyamide allant de 40 à 60%. Les figures 2.67, 2.68 et 2.69 montrent l'évolution du module d'Young, de la contrainte à la rupture et de l'allongement à la rupture du mélange PP/PA. Puis, le tableau 2.12 reprend, pour quelques caractéristiques, les valeurs relevées aux concentrations significatives.

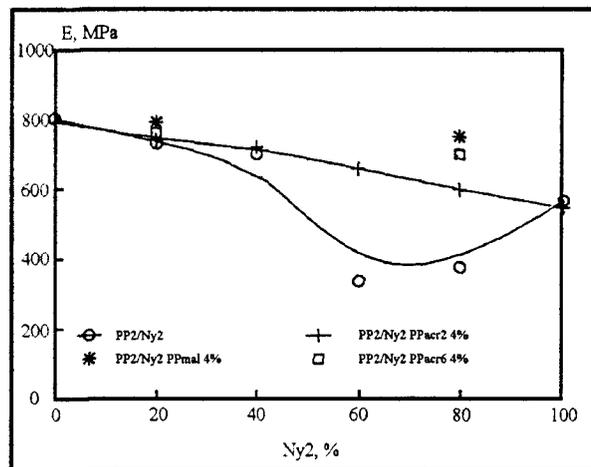


Figure 2.67: modules d'Young du mélange PP/PA en fonction de la quantité de PA [128]

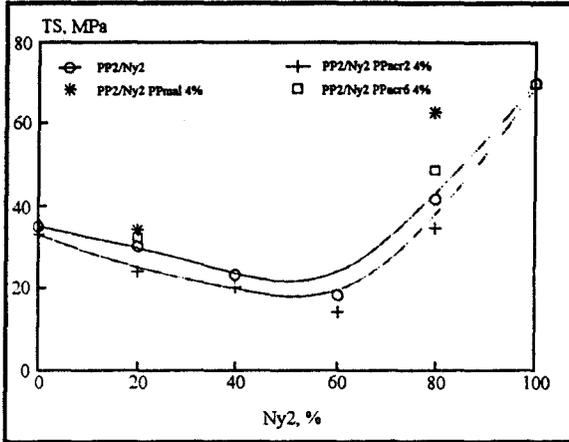


Figure 2.68: contrainte à la rupture du mélange PP/PA en fonction de la quantité de PA [128]

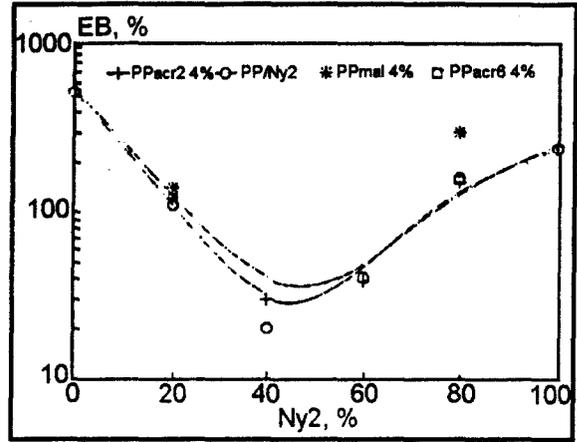


Figure 2.69: allongement à la rupture du mélange PP/PA en fonction de la quantité de PA [128]

Caractéristique	PP pur	minimum		PA6 pur
		% de PA	valeur	
Module d'Young (daN/mm ²)	80	60%	40	60
Contrainte à la rupture (daN/mm ²)	3,5	50%	2	7
Allongement à la rupture (%)	500	40%	30	200

Tableau 2.12: caractéristiques mécaniques d'un PP, d'un PA6 et de mélanges PP/PA6 [128]

On voit que le mélange de ces deux polymères donne un résultat médiocre, la perte la plus importante étant constatée en allongement à la rupture, qui n'atteint que 30%, ce qui est 7 fois moins que pour le polyamide 6, et 17 fois moins que pour le polypropylène. Quand à la résistance au choc, on relève une progression linéaire en fonction de la concentration en polyamide; cela semble se produire plus systématiquement que pour les autres caractéristiques [129].

D'autres auteurs ont également constaté que les propriétés du mélange PP/PA étaient assez faibles. Pour un mélange PP/PA66, des courbes de la figure 2.70, issues d'essais de traction représentant la contrainte (Stress) en fonction de la déformation (Strain) le confirment [130].

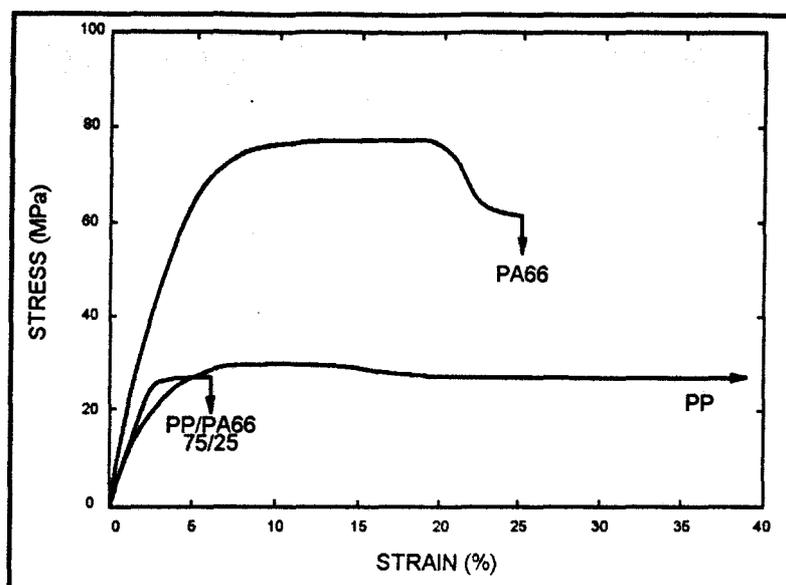


Figure 2.70: courbes contrainte = $f(\text{déformation})$ pour un PP, un PA66 et le mélange PP/PA66 75/25

Sur cette courbe, on visualise encore mieux à quel point le fait de mélanger le PP et le PA66 affecte les caractéristiques mécaniques des composants purs; les propriétés du mélange sont intermédiaires, ou plus souvent inférieures à celles du polypropylène et du polyamide 66.

En ce qui concerne la viscosité des mélanges PP/PA, on trouve des résultats apparemment contradictoires selon les auteurs. Certains relèvent des caractéristiques de viscosités intermédiaires à celles des polypropylène et polyamide pris seuls [86], d'autres constatent des viscosités inférieures à celles des composants purs [114, 128, 131]. Ce même dernier phénomène avait également été constaté pour des mélanges ABS/PC que nous avons évoqués plus haut (voir p. 70). Une explication est proposée: dans une des études du couple PP/PA, la viscosité la plus faible est constatée pour une concentration en polyamide de 25%. Des observations microscopiques ont montré que c'était à cette concentration que l'on décelait les interfaces les plus larges entre les nodules de polyamide et la matrice polypropylène, ce qui provoquerait un glissement entre les phases particulièrement facilité et qui diminuerait par la même occasion la viscosité globale [114].

Quelle que soit la composition du mélange PP/PA, la morphologie est toujours grossière: la phase minoritaire est sous forme de nodules insérés dans la phase majoritaire. Autour des nodules, on visualise (souvent au microscope électronique à balayage) une interface assez large.

Suivant le procédé utilisé pour la mise en oeuvre du mélange, les nodules ont des tailles et des formes différentes. Ainsi, on trouve des nodules dont les diamètres vont de quelques microns [66, 128, 131, 132, 133] à quelques dizaines de microns [86, 114, 129, 130, 134]. Lorsque le mélange a été extrudé, les nodules peuvent être étirés dans le sens du cisaillement [128, 133]. Les photos des figures 2.71 à 2.74 montrent des mélanges PP/PA observés au microscope électronique à balayage.

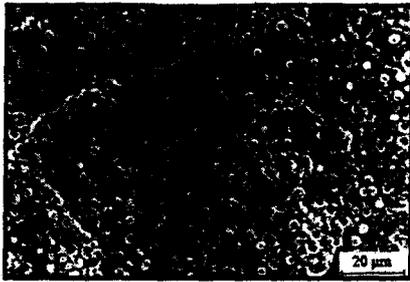


Figure 2.71: mélange PP/PA (25% PP) [131]

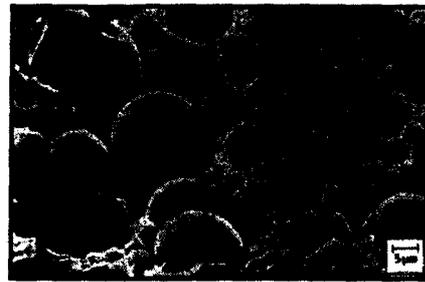


Figure 2.72: mélange PP/PA (30% PP) [134]

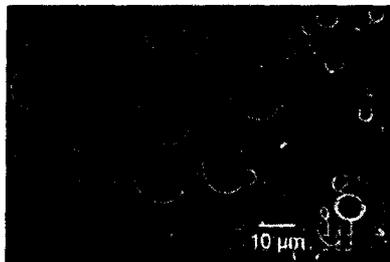


Figure 2.73: matrice PA dont les nodules de PP ont été extraits (15% PP); mise en oeuvre par extrusion, cisaillement faible [133]

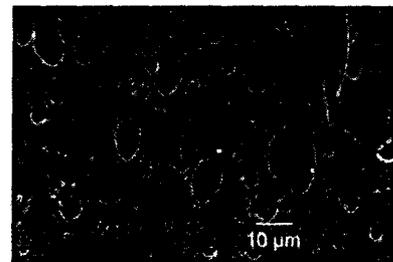


Figure 2.74: matrice PA dont les nodules de PP ont été extraits (15% PP); mise en oeuvre par extrusion, cisaillement plus intense [133]

2.7.2.2. La compatibilisation du mélange PP/PA

Les différentes possibilités de compatibilisation des mélanges de polymères ont été évoquées (voir p. 58). Il existe effectivement des compatibilisants non réactifs et des compatibilisants réactifs.

Pour le mélange polypropylène/polyamide, les deux options sont possibles.

Nous l'avons vu, les compatibilisants non réactifs sont des copolymères greffés, blocs, étoilés... dont les différentes parties sont compatibles respectivement avec l'un et l'autre des composants du mélange. Ici, on pourrait donc choisir a priori comme compatibilisant un copolymère bloc polypropylène/polyamide, ou un polypropylène sur lequel viendraient s'ajouter des greffons de polyamide. Les parties oléfiniques se noient alors dans la phase polypropylène du mélange, tandis qu'il en est de même pour les parties polyamides. Cette solution existe, mais il s'avère qu'elle n'a jamais été rencontrée dans la littérature sur les mélanges PP/PA. On parle seulement de compatibilisation réactive.

Les compatibilisants réactifs sont des polymères fonctionnalisés. On peut donc choisir soit un polypropylène fonctionnalisé, soit un polyamide fonctionnalisé; dans le premier cas, il y aurait donc réaction avec le polyamide, dans l'autre réaction avec le polypropylène. La structure du polypropylène et celle du polyamide font qu'on préférera un polypropylène fonctionnalisé. En effet, il est relativement difficile d'opérer une réaction chimique sur un polypropylène sans apporter d'autre élément réactif. En revanche, il reste sur le polyamide des fonctions aminées qui réagissent facilement avec les acides ou les anhydrides. C'est précisément cette propriété qui est exploitée pour le choix d'un compatibilisant réactif du couple polypropylène/polyamide. Nous allons effectivement le constater en passant en revue les compatibilisants utilisés.

Le polypropylène greffé anhydride maléique

C'est celui qui est le plus utilisé. Sa structure est celle d'un polypropylène sur lequel on est venu greffer (à l'aide d'un peroxyde, par exemple) des fonctions anhydride maléique, propres à réagir avec les fonctions amines terminales du polyamide, la partie polypropylène de ce compatibilisant venant se noyer dans le polypropylène du mélange (voir p. 63). Il y a donc bien réaction chimique entre le compatibilisant réactif et le polyamide. Elle s'opère selon la réaction détaillée sur la figure 2.75.

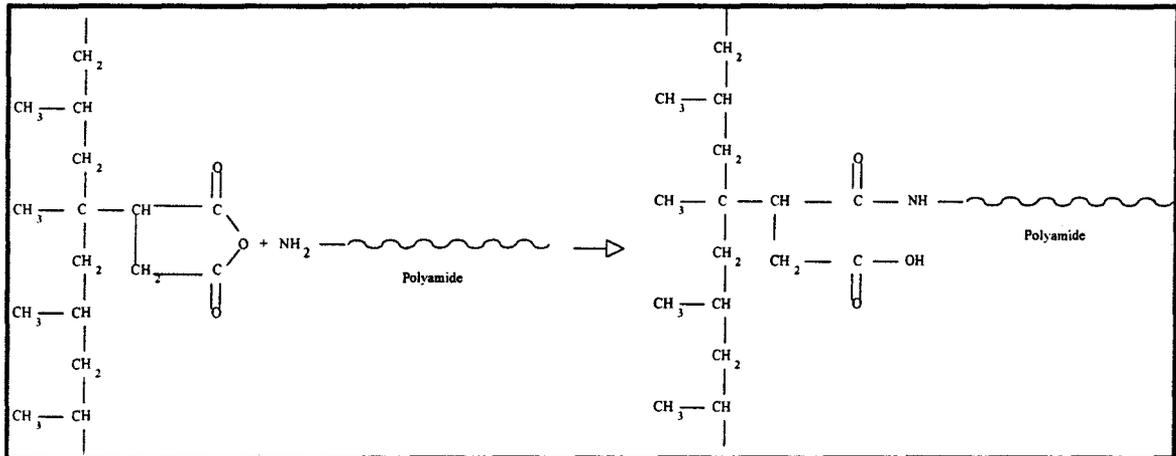


Figure 2.75: réaction entre la fonction du polypropylène greffé anhydride maléique et le groupement amine du polyamide

Dans le cadre de la compatibilisation par le polypropylène greffé anhydride maléique, on a relevé deux techniques. La première, et la plus répandue, consiste à ajouter au mélange une petite dose de polypropylène greffé. L'autre consiste à introduire l'anhydride maléique et un peroxyde, pour que le greffage de l'anhydride sur le polypropylène se fasse *in situ*, pendant l'opération de mélange. On utilise alors le polypropylène déjà présent pour le transformer en compatibilisant [84]. Mais comme on trouve facilement du polypropylène greffé anhydride maléique, cette opération, certainement délicate, est peu répandue.

La quantité de polypropylène greffé anhydride maléique (que l'on notera PP-g-MA) introduite dans les mélanges PP/PA est assez variable, et dépend non seulement de la quantité de polyamide contenue dans le mélange, mais aussi du nombre de fonctions anhydride sur le compatibilisant. Donc, la comparaison des quantités de compatibilisant introduites ne suffit pas à évaluer la qualité de la compatibilisation: la longueur des chaînes de polyamide et du compatibilisant, ainsi que la concentration en anhydride maléique de ce dernier sont également des facteurs dont il faut tenir compte. De plus, on peut supposer que pour les fortes concentrations en polyamide, toutes les fonctions amines ne sont pas accessibles, certaines se retrouvant vers le centre des nodules. Pour se faire une idée de l'ordre de grandeur de la quantité de compatibilisant à introduire dans un mélange, nous avons, lorsque cela était possible, dénombré les fonctions anhydride et les fonctions amines, en supposant qu'il y en a en moyenne une par chaîne de polyamide, dans quelques références bibliographiques, en sachant qu'une fonction anhydride réagit avec une fonction amine.

Pour cela, nous avons besoin de la masse molaire moléculaire du polyamide, ainsi que de la proportion d'anhydride maléique greffé sur le PP-g-MA, de la quantité de

polyamide dans le mélange polypropylène/polyamide à compatibiliser, et de la quantité de compatibilisant introduite.

Le calcul a été fait de la manière suivante, avec:

M_{PA} : masse molaire moléculaire du polyamide

[PA]: pourcentage de polyamide dans le mélange PP/PA

c: quantité de compatibilisant utilisée (% en masse du mélange)

y: quantité d'anhydride maléique greffée sur le polypropylène

$\frac{n_{NH_2}}{\mathcal{N}} = [PA]/M_{PA}$ donne le nombre de moles de polyamide, donc le nombre de moles de fonction NH_2 .

$\frac{n_{MA}}{\mathcal{N}} = 2(x.(y100))/99$ donne le nombre de moles de motifs d'anhydride maléique⁴.

M_{PA}	[PA]	c	y	n_{NH_2}/\mathcal{N}	n_{MA}/\mathcal{N}	n_{MA}/n_{NH_2}	Référence
62 000	20	4	5	$3,23 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^{-3}$	12,52	439
62 000	80	4	5	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$2,02 \cdot 10^{-3}$	3,14	439
71 000	25	2,5	0,2	$3,52 \cdot 10^{-4}$	$5,05 \cdot 10^{-3}$	0,28	450
71 000	25	25	0,2	$3,52 \cdot 10^{-4}$	$5,05 \cdot 10^{-4}$	2,86	450
71 000	25	0,8	2,7	$3,52 \cdot 10^{-4}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$	1,24	450
71 000	25	11,25	2,7	$3,52 \cdot 10^{-4}$	$3,07 \cdot 10^{-3}$	17,42	450
30 000	80	4	6	$2,67 \cdot 10^{-3}$	$2,42 \cdot 10^{-3}$	1,82	517

Tableau 2.13: nombres de fonctions NH_2 et anhydride maléique dans quelques mélanges PP/PA issus de la littérature

Nous voyons que le rapport entre le nombre de fonctions amines et le nombre de groupements anhydride maléique est très variable, même pour des concentrations en compatibilisant qui semblent comparables. Dans d'autres publications, dans lesquelles nous n'avons pas tous les éléments pour effectuer ce calcul, les doses de compatibilisant utilisées sont de l'ordre de 1 à 10%, sans que cela nous donne une réelle indication sur la dose effective d'anhydride maléique [66, 135, 136]. Il semble donc que seule l'expérience permette de déterminer une quantité adéquate de compatibilisant pour un mélange donné. Nous aurons l'occasion de revenir sur ces proportions stoechiométriques plus loin.

Les autres compatibilisants du couple PP/PA

Même si c'est le polypropylène greffé anhydride maléique qui est le plus répandu, nous avons rencontré d'autres compatibilisants. La très grande majorité d'entre eux sont des compatibilisants réactifs, dont beaucoup sont eux aussi fonctionnalisés par l'anhydride maléique.

Leur mode d'action est donc tout à fait similaire à celui du PP-g-MA. La fonction, quelle qu'elle soit, réagit avec les fonctions amines terminales du polyamide, tandis que le reste de la macromolécule, qui contient au minimum une séquence oléfinique, se noie dans la phase polypropylène. On peut citer le polypropylène greffé acide acrylique (PP-g-AA) [133], que l'on peut introduire dans le mélange en quantité égale au polypropylène, le

⁴99 g/mol est la masse molaire du motif d'anhydride maléique greffé sur la chaîne de polypropylène, et on obtient deux fonctions acides susceptibles de réagir avec autant de fonction amines par motif d'anhydride.

styrène-éthylène-butylène-styrène greffé anhydride maléique (SEBS-g-MA), qui fait partie des Kraton (Shell) [66, 129], ou autres éthylène-butylène-acrylate greffé acide fumarique [66], éthylène-éthyl-acrylate-glycidyl-méthacrylate [66]...

2.7.2.3. Caractéristiques des mélanges PP/PA compatibilisés

Nous avons vu que les mélanges PP/PA avaient une morphologie assez grossière et des caractéristiques mécaniques parfois nettement inférieures à celles du polypropylène ou du polyamide pris séparément. L'action du compatibilisant a pour but d'améliorer ces caractéristiques; parallèlement, sa présence dans le mélange conduit à une morphologie plus fine et plus régulière.

Les auteurs sont unanimes: l'ajout de compatibilisant dans les mélanges PP/PA modifie la morphologie [128, 129, 131, 133]. Les changements sont plus ou moins spectaculaires: on parvient à diminuer la taille des nodules de la phase minoritaire, mais lorsque la compatibilisation est particulièrement efficace, on en vient à ne plus distinguer la phase polypropylène de la phase polyamide.

La diminution de la taille des nodules a été constatée pour plusieurs mélanges. Dans un mélange PA6/PP (80/20) contenant 10% d'EBA-g-FA ou d'E-EA-GMA, la taille des nodules de polypropylène diminue fortement. Dans le même mélange, si l'on utilise un PP-g-MA ou un SEBS-g-MA comme compatibilisant, la morphologie est régulière et on a du mal à distinguer les deux phases [66]. Une étude a même constaté une relation entre le pourcentage d'anhydride maléique présent dans le mélange et la taille des nodules (qui décroît lorsque la concentration en anhydride croît), comme le montre le graphique de la figure 2.76 [130].

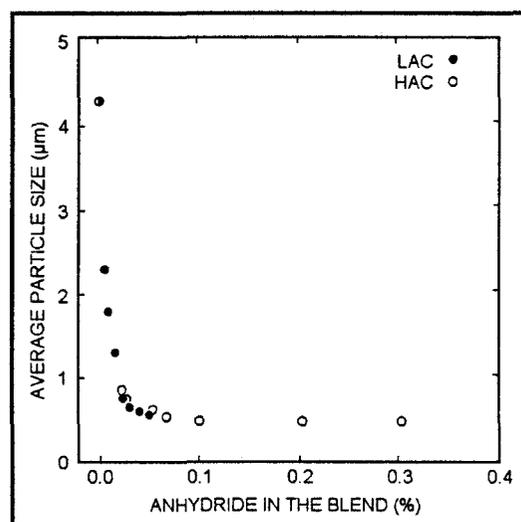


Figure 2.76: évolution de la taille des nodules de polyamide dans un mélange PP/PA (25% PA) compatibilisé par du PP-g-MA en fonction de la quantité d'anhydride⁵ [130]

Comme nous l'avons déjà évoqué plus haut, le PP-g-MA est un des compatibilisants les plus efficaces: dans un mélange PP/PA, 4% de PP-g-MA permettant la

⁵ les deux séries correspondent à des compatibilisants plus ou moins fonctionnalisés, HAC étant le plus fonctionnalisé

disparition des nodules, alors que 4% de PP-g-AA⁶ conduit seulement à la réduction de leur taille [86]. Les photographies ci-dessous représentent le même mélange à base de polypropylène et de polyamide (20% de PP), compatibilisé ou non; les différences de morphologie sont nettes.

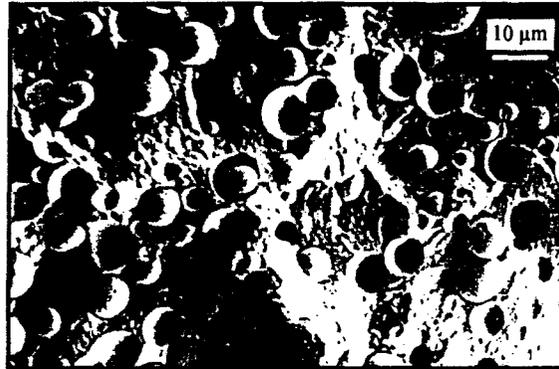


Figure 2.77: mélange PP/PA (20% PP) sans compatibilisant [66]

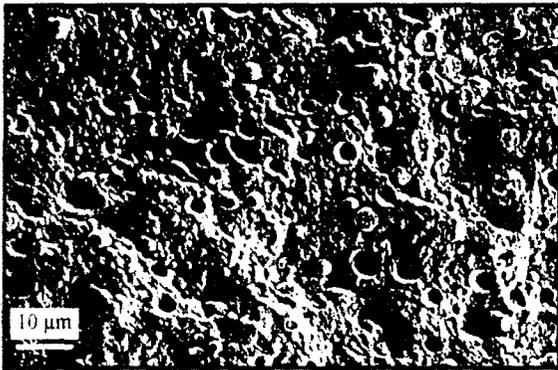


Figure 2.78: même mélange, compatibilisé par 10% d'EBA-g-FA [66]

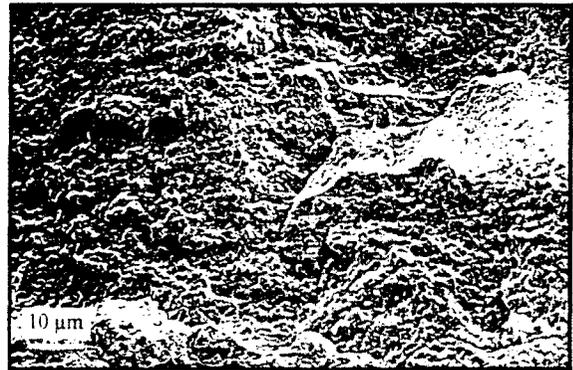


Figure 2.79: même mélange, compatibilisé par 10% de SEBS-g-AM [66]

Les références bibliographiques concernant les mélanges PP/PA s'attardent un peu moins sur leur viscosité. On constate tout de même que les viscosités des mélanges PP/PA compatibilisés sont intermédiaires de celle du polypropylène et celle du polyamide, tout en restant supérieures à celle du mélange PP/PA non compatibilisé, comme le montre la figure 2.80 [86].

⁶ les quantités d'acide et d'anhydride greffés sur le polypropylène sont comparables

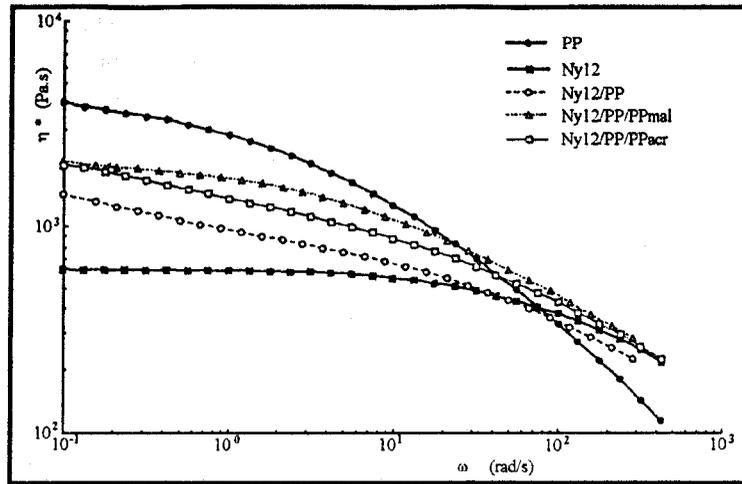


Figure 2.80: viscosité de différents mélanges PP/PA, compatibilisés ou non [86]

Si l'on reprend l'hypothèse formulée dans [114] selon laquelle la largeur des interfaces aurait tendance à diminuer la viscosité, on peut penser que la présence du compatibilisant renforce les interfaces et empêche les phases de glisser l'une sur l'autre.

Il est vrai qu'un compatibilisant tel que le PP-g-MA doit réagir chimiquement avec le polyamide, d'où la création de nouvelles liaisons chimiques. Lorsqu'on mesure, à vitesse de rotation constante, le couple nécessaire au malaxage d'un mélange PP/PA dans une extrudeuse, on constate que celui correspondant au mélange PP/PA non compatibilisé est inférieur à celui calculé par une loi des mélanges sur les couples des matières de base seules (ce qui concorde avec l'éventuelle diminution de viscosité dont nous avons parlé). Après ajout du compatibilisant, le couple mesuré est nettement supérieur au couple théorique, comme le montre la figure 2.81. On peut donc penser que les nouvelles liaisons chimiques dues au compatibilisant sont à l'origine de l'augmentation de viscosité observée.

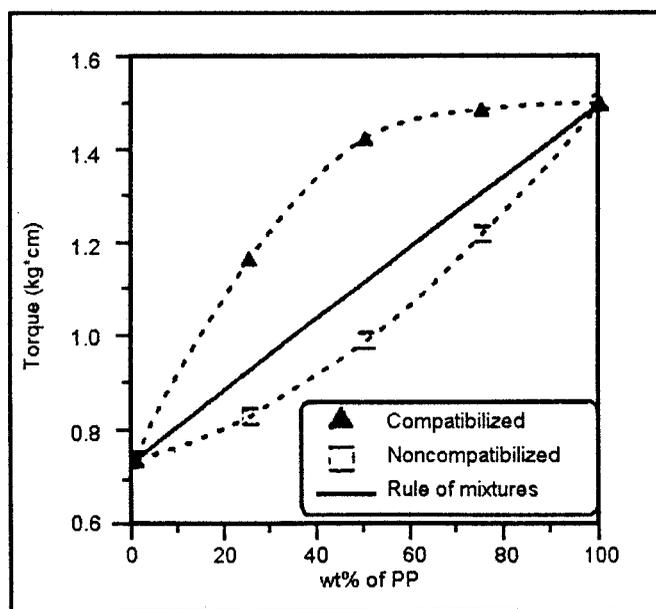


Figure 2.81: couple nécessaire au mélange de polypropylène et de polyamide, avec ou sans compatibilisant (230°C, 50 tr/min) [131]

D'une manière générale, l'adjonction de compatibilisant permet de compenser en partie ou en totalité la perte constatée lors du mélange du polypropylène et du polyamide. Souvent, les modules et résistances recouvrent des valeurs comparables à celles des composants pris séparément, mais l'allongement à la rupture, même si l'on parvient à l'améliorer, reste faible [86, 128, 129]. Quant à la résistance au choc, elle est généralement améliorée par rapport à celle du mélange non compatibilisé.

Pour visualiser l'effet d'une compatibilisation, nous avons ici reproduit deux courbes issues d'essais de traction réalisés sur des mélange PP/PA contenant diverses doses de deux compatibilisants. On voit effectivement que les contraintes et le module évoluent peu, mais que l'allongement à la rupture varie beaucoup en fonction des doses [130].

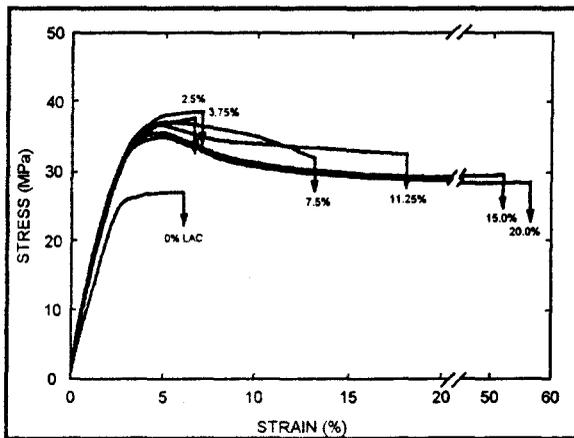


Figure 2.82: courbe contrainte-déformation pour un mélange PP/PA compatibilisé par un PP-g-MA faiblement fonctionnalisé⁷ [130]

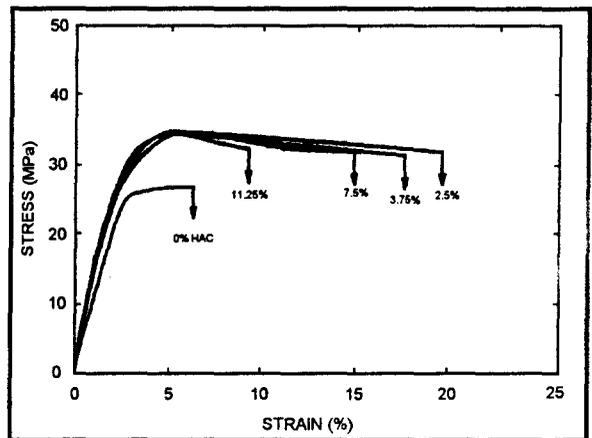


Figure 2.83: courbe contrainte-déformation pour un mélange PP/PA compatibilisé par un PP-g-MA fortement fonctionnalisé⁸ [130]

On remarque que les tendances sont opposées suivant qu'on utilise un compatibilisant faiblement ou fortement fonctionnalisé. Les gains en contraintes ou en allongement à la rupture sont du même ordre de grandeur sur les deux courbes, mais si l'excès de compatibilisant faiblement fonctionnalisé améliore cette caractéristique, l'excès de compatibilisant fortement fonctionnalisé lui nuit. Là encore, on montre que seule l'expérience permet de déterminer la dose optimale de compatibilisant à introduire dans un mélange de polymères.

⁷ 0,2% d'anhydride

⁸ 2,7% d'anhydride

2.8. CONCLUSION

Cette étude a permis de définir et de mieux comprendre le comportement des mélanges de polymères. L'aspect thermodynamique du mélange, considéré comme une solution, a été développé, ainsi que la notion de compatibilisation. La deuxième étape de l'étude s'est attachée à relever dans la littérature les travaux déjà effectués sur des mélanges de polymères, compatibilisés ou non. Nous en avons profité pour nous intéresser particulièrement au mélange polypropylène/polyamide.

Celui-ci a été étudié assez largement; ses propriétés mécaniques et rhéologiques et sa morphologie sont maintenant mieux comprises et maîtrisées, notamment grâce à l'utilisation de compatibilisants réactifs. Les méthodes d'analyse utilisées et les résultats obtenus seront précieux pour la suite de notre étude expérimentale. En effet, on a relevé les informations suivantes:

Le polypropylène et le polyamide se mélangent très difficilement; la phase minoritaire forme des nodules de taille importante peu solidaires de la phase majoritaire.

Les propriétés mécaniques des mélanges PP/PA sont faibles, et parfois inférieures aux propriétés du polypropylène et du polyamide purs.

La présence d'un compatibilisant permet de rendre la morphologie plus fine (nodules plus petits, voire inexistantes), et d'augmenter les propriétés mécaniques. Son action semble se produire au niveau de l'interface entre la phase polypropylène et la phase polyamide.

La viscosité des mélanges compatibilisés est souvent supérieure à celle des mélanges non compatibilisés.

Il est à noter que les mélanges PP/PA étudiés contiennent au moins 10% de l'un ou l'autre des composants; souvent, ce sont des mélanges équimassiques. Nous n'avons relevé aucune référence mentionnant des mélanges de polymères dont l'un est considéré comme une impureté, c'est à dire en très petite quantité par rapport au polymère majoritaire.

Il est également difficile de trouver une relation précise entre la quantité de compatibilisant utilisée et les nature et structure des polymères à compatibiliser.

Enfin, les différences de viscosité observées ont été assez peu interprétées.

Nous tenterons donc, en nous attachant aux mélanges dans lesquels le polyamide est nettement minoritaire, d'apporter des éléments nouveaux à l'étude du comportement des mélanges de polymères, compatibilisés ou non.

CHAPITRE 3:

PROGRAMME DE RECHERCHE

Le problème du recyclage des matières plastiques dans l'industrie automobile a des ramifications qui dépassent le cadre de la récupération et de la réutilisation. Les matières plastiques récupérées sont en effet souillées, par des fluides divers, des traces de métaux, et également assez souvent par d'autres matières plastiques.

Deux solutions sont possibles. La première consiste en la dépollution des matières souillées, pour tenter d'obtenir un produit pur, facile à transformer et à utiliser de nouveau. Cependant, cette opération de dépollution est souvent trop onéreuse, et l'on peut se demander si cela en vaut la peine, vus les faibles coûts d'achat des matières plastiques vierges. En optant pour une deuxième solution, on renonce à purifier totalement les matières récupérées; on consent alors à essayer de recycler un mélange de plusieurs polymères. Il s'agit de savoir si l'on peut se permettre, lors du démontage des pièces plastiques d'un véhicule hors d'usage, de laisser, sur les « grosses pièces » telles que les pare-chocs, planches de bord ou garnitures intérieures de portières, de petits éléments clipsés, collés ou vissés, sans que cela n'en perturbe le recyclage. C'est précisément la perturbation que pourraient provoquer ces impuretés qui nous intéresse.

Beaucoup de pièces démontées issues des véhicules hors d'usage sont majoritairement en polypropylène, et on peut également y trouver de petits éléments en polyamide, polyoxyméthylène, polycarbonate... qui, s'ils ne sont pas démontés et séparés, se retrouvent à l'état d'impureté dans la pièce broyée, dans une proportion très faible. L'objectif étant de réutiliser ce produit broyé à la place du polypropylène pur, il faudrait que la présence de ces impuretés n'empêche pas le polypropylène majoritaire de conserver ses propriétés. L'étude qui va suivre aura pour objet de savoir si une petite quantité de polymère dans un autre polymère majoritaire (ici, le polypropylène) est nuisible.

L'étude bibliographique a donc été consacrée aux mélanges de polymères. L'aspect thermodynamique de la miscibilité a été abordé, et la notion de compatibilité plus largement développée, pour aboutir à l'étude des propriétés mécaniques, rhéologiques et morphologiques. De nombreux mélanges ont été étudiés; mais aucune référence ne mentionne de compositions extrêmes, telles que celles qui correspondent à la notion d'impureté polymère dans un polymère majoritaire. Les méthodes d'analyse utilisées pourront cependant être adaptées au cas qui nous concerne, c'est-à-dire l'étude des mélanges à base de polypropylène pollué par une impureté polymère.

Le premier mélange étudié contient du polypropylène souillé par du polyamide.

Nous commencerons par l'étude de ce couple au niveau morphologique, mécanique, rhéologique, pour connaître son comportement à l'état solide et à l'état fondu. Un taux maximum de 6% de polyamide a été retenu, car, au niveau industriel, c'est un taux à partir duquel il devient difficile et coûteux de dépolluer davantage le polypropylène. Des taux inférieurs seront également étudiés.

On commencera par mettre au point une technique de mélange qui devra assurer dispersion et stabilité. Il faudra ensuite choisir une mise en oeuvre permettant la confection d'éprouvettes, pour tester mécaniquement les mélanges réalisés. Des observations microscopiques permettront d'expliquer certaines caractéristiques constatées après les essais.

Le polypropylène et le polyamide sont particulièrement incompatibles, et le mélange de ces deux polymères dans des proportions équivalentes présente des propriétés médiocres. Nous verrons si c'est également le cas pour des compositions extrêmes. Il nous faudra donc probablement choisir un compatibilisant adapté pour tenter de recouvrer les caractéristiques initiales du polypropylène pur. La dose optimale à introduire sera celle qui conduira à un mélange dont les propriétés sont les plus proches de celles du polypropylène. On caractérisera ces nouveaux mélanges ternaires (PP/PA/compatibilisant) comme on avait caractérisé les mélanges PP/PA.

La démarche expérimentale employée pour étudier le couple PP/PA sera utilisée sur un autre couple à base de polypropylène et de polyoxyméthylène comme impureté. Les méthodes et les moyens utilisés seront adaptés pour reconduire une étude plus restreinte et pour vérifier quelques tendances.

Après avoir regroupé et synthétisé les résultats des essais et observations sur les mélanges PP/PA/divers compatibilisants, nous verrons si les tendances confirment des résultats obtenus par ailleurs dans la littérature sur d'autres compositions; nous tenterons également d'expliquer ces tendances en revenant à des considérations structurelles et thermodynamiques.

Du point de vue industriel, le problème est de savoir s'il est possible de réutiliser dans la même application du polypropylène souillé, en adaptant une mise en oeuvre appropriée (utilisation de compatibilisant, homogénéisation par extrusion...). Après avoir comparé les propriétés des mélanges compatibilisés à celles du polypropylène pur, nous aurons alors une idée plus précise des pertes (ou des gains) occasionnés par la présence des impuretés, et également des méthodes à employer pour faire recouvrer au polypropylène ses propriétés initiales, dans le but de l'utiliser de nouveau.

S'il s'avérait qu'une des impuretés testées était définitivement néfaste, il faudrait alors essayer d'éviter d'utiliser cette matière pour fabriquer des pièces amenées à être en contact et recyclées en même temps que les pièces en polypropylène.

CHAPITRE 4: MOYENS EXPERIMENTAUX

Ce chapitre est consacré aux matériaux que nous allons utiliser, ainsi qu'aux matériels et moyens expérimentaux dont nous disposerons pour mener à bien l'étude des caractéristiques de mélanges de polymères.

Dans les parties qui vont suivre, qui concernent les résultats et interprétations, nous nous référerons systématiquement à ce chapitre 4, lorsqu'il sera question de définir les matières utilisées, les mises en oeuvre adoptées, les normes suivies pour les caractérisations mécaniques, physico-chimiques ou rhéologiques, les techniques d'observation...

4.1. MATERIAUX

4.1.1. Polypropylène

Il faut d'abord préciser que le terme de polypropylène, qui va être largement employé dans tout ce rapport, le sera en fait de manière un peu abusive. En effet, la matière de base que nous allons utiliser est un copolymère d'éthylène et de propylène contenant 8% d'éthylène. Il se comporte cependant sensiblement comme un polypropylène, et c'est la raison pour laquelle, pour une meilleure lisibilité, lorsque nous parlerons de polypropylène, il faudra entendre copolymère d'éthylène et de propylène. Le fournisseur -HOECHST- de cette matière première le classe d'ailleurs dans la catégorie des polypropylènes, dans une sous-catégorie copolymère.

Il fait partie de la gamme Hostalen[®] PP, qui comprend des homopolymères, des copolymères de polypropylène et d'autres polyoléfinés comme le polyéthylène, et des polypropylènes modifiés élastomères. Dans tous les cas, les phases de polypropylène sont isotactiques, ce qui confère aux produits une dureté élevée, une bonne résistance chimique, une faible reprise d'humidité et une facilité de transformation certaine. Le taux de cristallinité varie en général de 60 à 70%. Les copolymères de la gamme Hostalen PP ont été conçus pour optimiser la résistance aux chocs, à basse température notamment.

Le polypropylène que nous emploierons est repéré sous la référence PPU 1752 S2. La lettre U signifie que l'indice de fluidité à 230°C est compris entre 40 et 80 g/10 min. Le nombre 17 indique une stabilisation de base, standard, et une qualité alimentaire. Le chiffre 5 témoigne d'une dureté à la bille d'environ 50 N/mm², et le chiffre 2 est caractéristique du copolymère à résistance au choc élevée. L'extension S2 enfin montre que le polypropylène contient des agents nucléants, destinés à augmenter le taux de cristallinité et donc les propriétés qui lui sont liées.

Les tableaux 4.1 à 4.4 donnent un aperçu général des propriétés du polypropylène PPU 1752 S2.

Propriété	Unité	Norme	Valeur
Masse volumique	-	ISO 1183	0,9
Indice de fusion	g/10min	ISO 1133 (MFI 5kg)	69

Tableau 4.1: propriétés générales du PPU 1752 S2

Propriété	Unité	Norme		Valeur
Contrainte au seuil	daN/mm ²	ISO 527, 50 mm/min		2,9
Allongement au seuil	%	ISO 527, 50 mm/min		9
Contrainte à la rupture	daN/mm ²	ISO 527, 50 mm/min		1,7
Module en flexion	daN/mm ²	ISO 178/A		105
Dureté à la bille	N/mm ²	ISO 2039-1		54
Résistance au choc Charpy entaillé	mJ/mm ²	ISO 179/1A	23°C	9
			0°C	6
			-20°C	5

Tableau 4.2: propriétés mécaniques du PPU 1752 S2 (mesurées sous les conditions normales: 23°C, 50% d'humidité relative, sauf mention contraire)

L'allongement à la rupture n'est pas indiqué dans la documentation technique proposée par HOECHST. Cependant, à titre indicatif, une documentation plus générale sur les polypropylènes de la gamme HOSTALEN indique un allongement à la rupture dépassant 600% (pour un matériau à MFI plus faible que celui du PPU 1752 S2). De notre côté, des essais de traction réalisés à 10 mm/min sur éprouvettes injectées ISO 1 ont donné des allongements légèrement supérieurs à 400%.

Propriété	Unité	Norme	Valeur
HDT	°C	ISO 75 (A)	46
Coefficient de dilatation	K ⁻¹	DIN 53752	1,2.10 ⁻⁴
Fusion des cristallites	°C	DIN 53736	164 à 167
Conductibilité thermique (20°C)	W/m.K	DIN 52612	0,22
Chaleur spécifique (20°C)	kJ/kg.K		1,7

Tableau 4.3: caractéristiques thermiques du PPU 1752 S2

Propriété	Unité	Norme	Valeur
Résistivité transversale	Ω.cm	DIN VDE 0303	>10 ¹⁵
Résistivité superficielle	Ω	DIN VDE 0303	10 ¹⁴
Rigidité diélectrique	kV/cm	DIN VDE 0303	550 à 900
Constante diélectrique (2.10 ⁶ Hz)	-	DIN VDE 0303	2,25

Tableau 4.4: caractéristiques électriques du PPU 1752 S2

4.1.2. Polyamide

Le polyamide représente ici l'impureté qui va polluer le polypropylène. Il simule la pièce parasite qui serait restée attachée à une planche de bord que l'on voudrait recycler. Il sera donc ajouté au polypropylène dans des proportions très faibles, inférieures à 10% en masse.

Le polyamide que nous utilisons vient de la société DuPont de Nemours. C'est un polyamide 66 de base, de la gamme ZYTEL[®], répertorié sous l'appellation E101 L. La documentation établie par le fournisseur donne les caractéristiques indiquées dans les tableaux 4.5 à 4.8.

Propriété	Unité	Norme		Valeur	
				à sec	à 50% H.R ¹
Contrainte au seuil en traction	daN/mm ²	ISO 527 50 mm/min		8,3	5,9
Allongement au seuil en traction	%	ISO 527 50 mm/min		4,5	25
Module d'Young	daN/mm ²	ISO 527 50 mm/min		280	150
Résistance au choc Izod entaillé à 23°C	kJ/m ²	ISO 180	23°C	5,4	11,7
			-30°C	3,7	2,7
Résistance au choc Charpy entaillé à 23°C	kJ/m ²	ISO 179/1A		5	18

Tableau 4.5: propriétés mécaniques du Zytel E101 L

Propriété	Unité	Norme	Valeur
Point de fusion	°C	ISO 1218	255
Température de fléchissement sous charge	°C	ISO 75 1,8 MPa	80
Température Vicat	°C		238
Coefficient de dilatation thermique	mm/mm.10 ⁻⁴ /K		1,17

Tableau 4.6: caractéristiques thermiques du Zytel E101 L

Propriété	Unité	Norme		Valeur	
				à sec	à 50% H.R ¹
Rigidité diélectrique	kV/mm	IEC 243		31,5	
Résistivité superficielle	Ω	IEC 93			>10 ¹⁵
Résistivité transversale	Ω.cm	IEC 93		10 ¹⁵	10 ¹⁵
Constante diélectrique		IEC 250, 10 ² Hz		4	8

Tableau 4.7: caractéristiques électriques du Zytel E101 L

Propriété	Unité	Norme		Valeur	
				à sec	à 50% H.R ¹
Densité	g/cm ³			1,14	1,14
Absorption d'eau	%	ISO 62		8,5%	
Dureté Rockwell		ISO 2039/2 échelle M		79	59
Retrait au moulage	%	ISO 2577		1,5	

Tableau 4.8: autres propriétés du Zytel E101 L

¹ H. R. = humidité relative

4.1.3. Les compatibilisants

Ce sont les produits qui vont nous servir à améliorer les propriétés des mélanges hétérogènes polypropylène/polyamide, par compatibilisation réactive.

Le premier est un polypropylène greffé anhydride maléique (noté PPgMA). Il est produit par la société EXXON et est commercialisé sous le nom EXXELOR PO 1015. La documentation fournie indique une quantité d'anhydride maléique de 0,4% en masse, et un MFI de 22 g/10 min (190°C, 1,2 kg).

Sa structure chimique est celle d'un polypropylène sur lequel sont greffées des fonctions anhydride maléique.

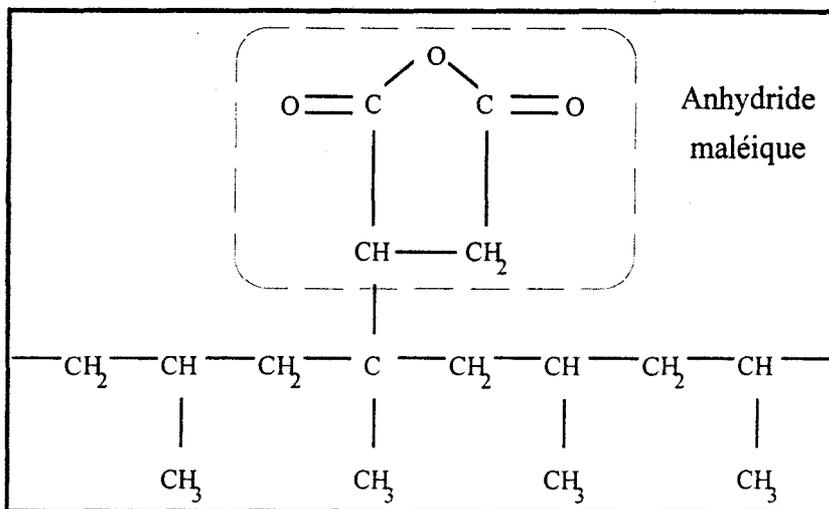


Figure 4.1: structure chimique du polypropylène greffé anhydride maléique

Le deuxième compatibilisant que nous utiliserons est un polyéthylène greffé acide acrylique (PEgAA). Il est produit par BASF et fait partie de l'assortiment Lucalen®. Le producteur précise que ce LUCALEN A 2910 M peut être utilisé comme compatibilisant de mélanges de polyoléfines avec du polyamide. Mais son utilisation plus traditionnelle est l'extrusion de film, en tant que couche intermédiaire d'adhérence entre polymères ou entre un polymère et du métal ou du bois.

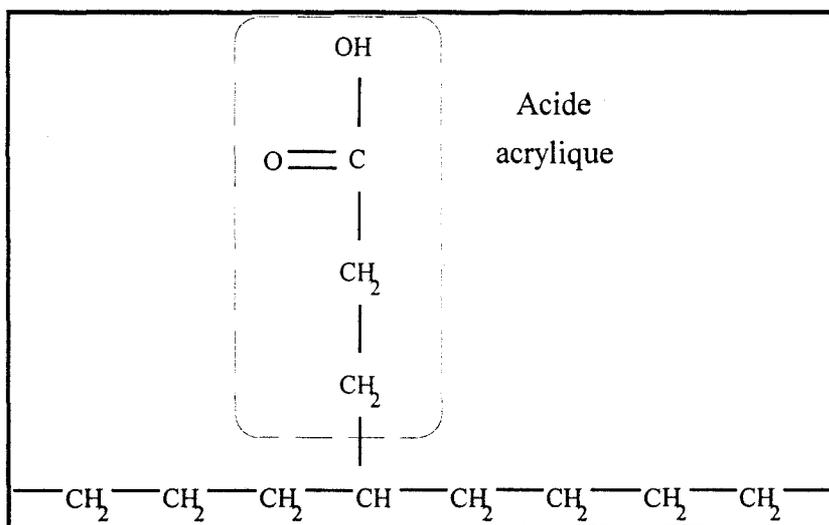


Figure 4.2: structure chimique du polyéthylène greffé acide acrylique

Les fournisseurs donnent peu de renseignements sur les propriétés intrinsèques de compatibilisants; nous les avons testé en traction, après les avoir mis en oeuvre dans les conditions dans lesquelles ils le seront avec les matières à compatibiliser. Le tableau 4.9 donne les caractéristiques en traction du PPgMA et du PEgAA purs.

Propriétés	PPgMA	PEgAA
Module d'Young (daN/mm ²)	99,55	9,40
Allongement au seuil (%)	10,44	
Contrainte au seuil (daN/mm ²)	2,28	
Allongement à la rupture (%)		341,53
Contrainte à la rupture (daN/mm ²)		1,31
Energie au seuil (J/cm ³)	1,88	
Energie de rupture (J/cm ³)		33,07

Tableau 4.9: caractéristiques en traction des compatibilisants

Les cases incomplètes s'expliquent par le fait que, d'une part, le PPgMA ne rompt pas avant 450% d'allongement, ce qui correspond à la course maximale de la machine d'essais, et d'autre part que, le PEgAA ayant un comportement plutôt caoutchoutique, il ne présente pas de seuil d'écoulement.

4.2. MATERIELS DE MISE EN OEUVRE, D'ESSAIS ET D'OBSERVATIONS

4.2.1. *Mise en oeuvre*

4.2.1.1. Extrudeuses

L'extrusion bivis est particulièrement adaptée à la mise en oeuvre de mélanges, parce qu'elle permet d'induire un cisaillement intense sur la matière. Les deux types d'extrusion bivis (contrarotative et corotative) ont été expérimentés.

Extrudeuse contrarotative

L'extrudeuse contrarotative utilisée est de type Rheocord, et est particulièrement adaptée au travail en laboratoire. Elle est de petite taille, et permet de mettre en oeuvre de faibles quantités de matière (de l'ordre de quelques centaines de grammes). Les deux vis, à géométrie fixe, ont une longueur de 40 cm. La vitesse de rotation peut atteindre 100 tr/min. Le débit de cette mini-extrudeuse est d'environ 1g/tr.

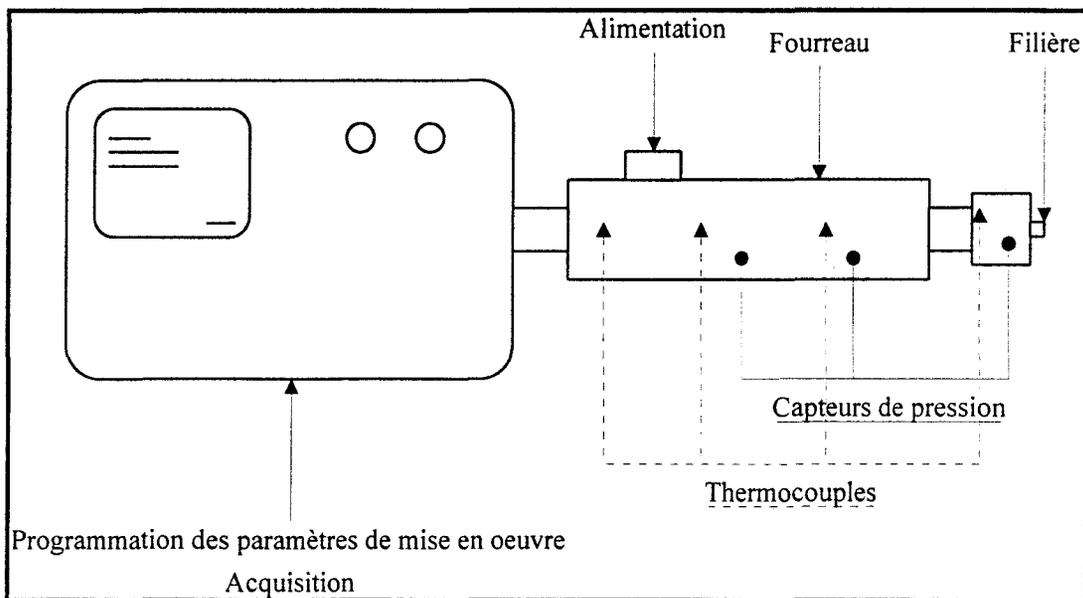


Figure 4.3: schématisation du dispositif d'extrusion contrarotative (Rheocord)

Extrudeuse corotative

L'extrudeuse corotative est, quant à elle, de taille industrielle; l'installation fait plus de 10 mètres de longueur (extrudeuse + bac de refroidissement + dispositif de granulation représentés sur la figure 4.4). La particularité de cette extrudeuse Clextral est la possibilité de moduler à dessein le profil des vis explicité sur la figure 4.6, celles-ci étant composées d'éléments filetés de différentes géométries schématisés sur la figure 4.5.

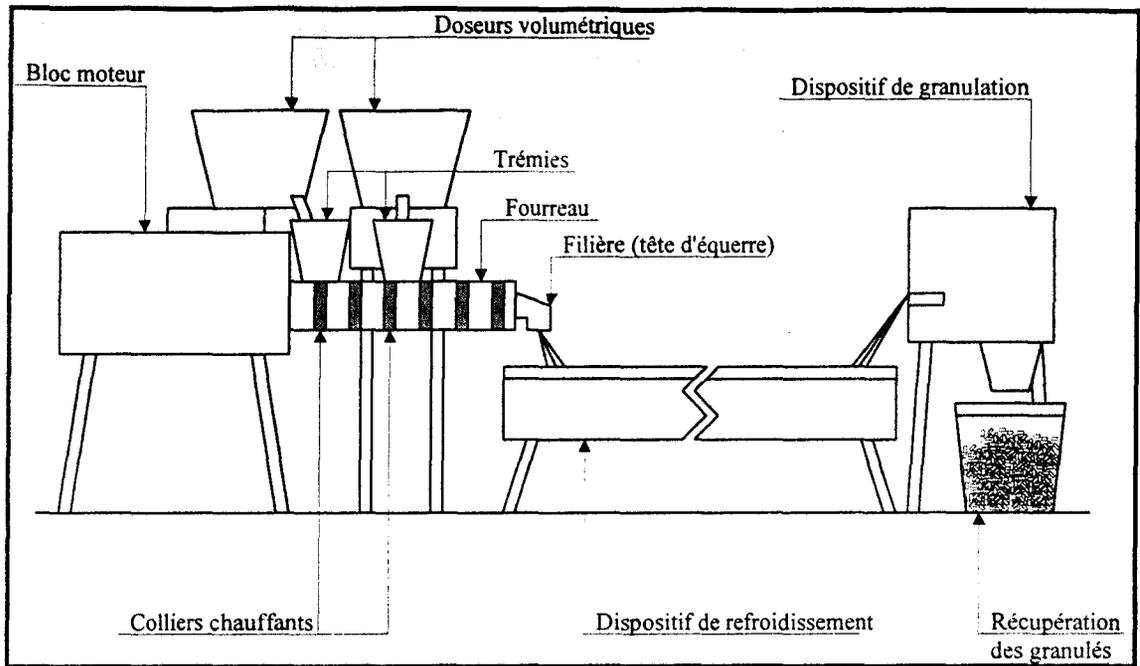


Figure 4.4: schéma de l'installation d'extrusion bivis corotative

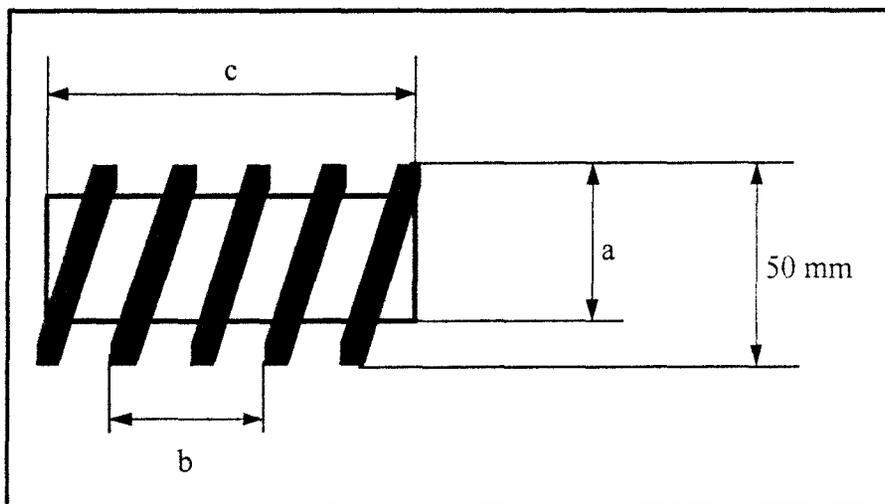


Figure 4.5: code d'identification des éléments modulaires

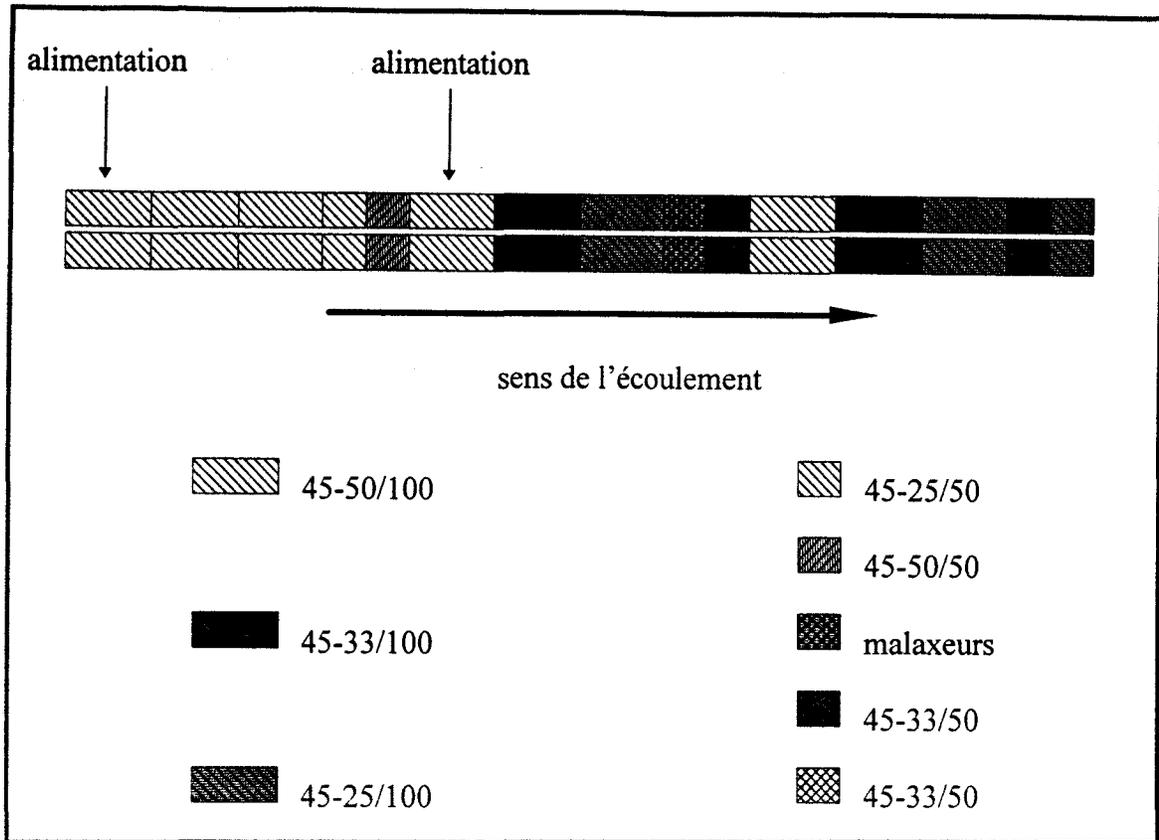


Figure 4.6: profil des vis adopté pour les mises en oeuvre

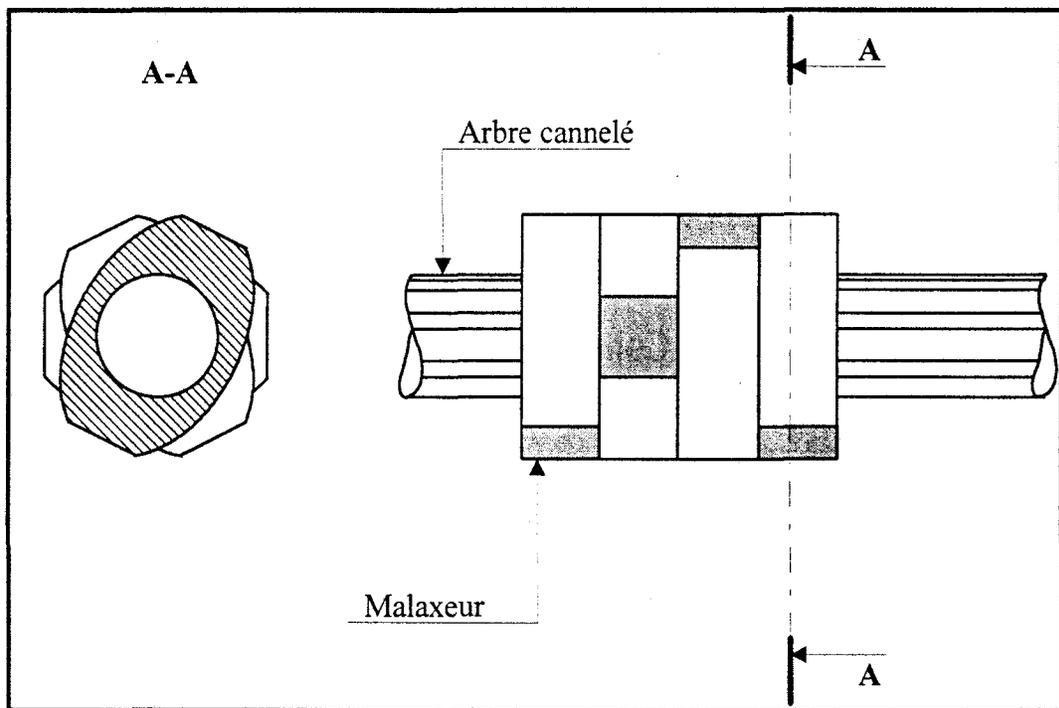


Figure 4.7: disposition des malaxeurs sur l'arbre cannelé

Températures de mise en oeuvre

Les matériaux à extruder sont à base de polypropylène, et contiennent un peu de polyamide, avec ou sans compatibilisant, de polyoxyméthylène ou de carbonate de calcium. Les températures d'extrusion doivent donc être adaptées à toutes les matières

amenées à être mises en oeuvre en même temps. Lorsque le mélange contient du polyamide, dont la température de fusion est de 255°C, il faudra programmer un profil de température tel que le polyamide soit fondu. Quelle que soit l'extrudeuse, une température d'outillage de 280°C au niveau de la filière permet au polyamide de dépasser son point de fusion. En ce qui concerne les mélanges à base de polyoxyméthylène, le problème est inverse; sa température de fusion étant inférieure à celle du polypropylène, on choisira la température la plus faible possible, mais suffisante pour permettre au polypropylène de fondre; un réglage entre 230 et 240°C en filière permet d'atteindre la fusion du polypropylène. Quant au carbonate de calcium, sa présence n'influe que très peu sur les températures optimales de mise en oeuvre; on reprendra donc celles adoptées pour les mélanges PP/POM.

L'extrudeuse contrarotative comprend quatre zones de chauffe; le tableau 4.10 donne les températures choisies pour les deux types de mélanges à étudier.

Zones	1	2	3	4
Mélanges PP/PA	180°C	260°C	260°C	280°C
Mélanges PP/POM et PP/CaCO ₃	190°C	200°C	230°C	230°C

Tableau 4.10: consignes de température pour les quatre zones de l'extrudeuse contrarotative, en fonction des matériaux mis en oeuvre

Quant à l'extrudeuse corotative, elle comporte neuf zones de chauffe. Le tableau 4.11 donne de la même façon les réglages optimaux.

Zones	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PP/PA	220°C	230°C	240°C	260°C	260°C	270°C	280°C	280°C	280°C
PP/POM et PP/CaCO ₃	180°C	190°C	200°C	220°C	220°C	230°C	240°C	240°C	240°C

Tableau 4.11: consignes de température pour les neuf zones de l'extrudeuse corotative, en fonction des matériaux mis en oeuvre

4.2.1.2. Compression

Après l'opération de mélange effectuée par extrusion, certains des matériaux à tester ont été comprimés, de manière à obtenir des plaques d'environ 4 mm d'épaisseur dans lesquelles seront découpées au jet d'eau des éprouvettes ISO 1.

La compression s'est effectuée grâce au seul cycle de compression d'une presse à injecter de type dk200 (la matière sortie de l'extrudeuse est amenée dans le moule sur un papier démoulant), comme le montre la figure 4.8.

Le moule de compression utilisé a été adapté aux plateaux de la presse dk. les figures 4.9 à 4.11 en détaillent les différents éléments.

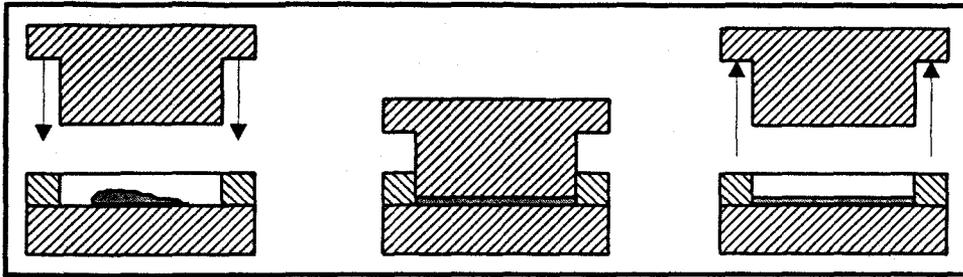


Figure 4.8: moulage de plaques

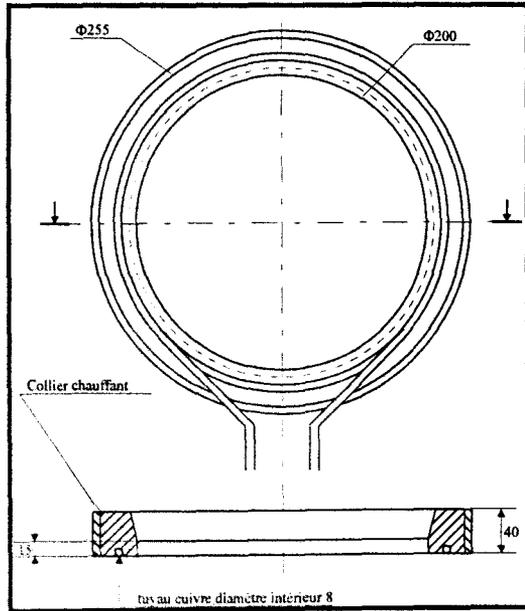


Figure 4.9: matrice

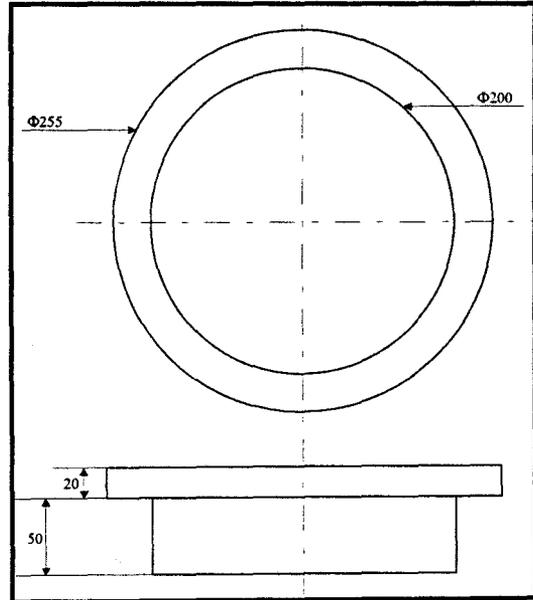


Figure 4.10: poinçon

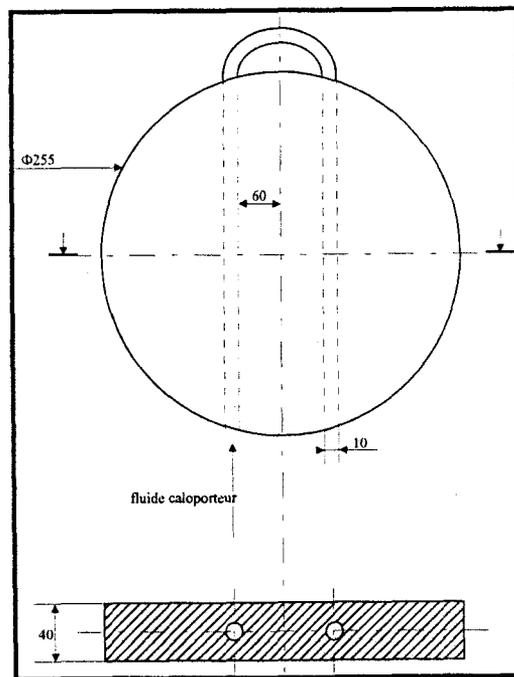


Figure 4.11: plaque inférieure (sous la matrice)

La température du moule a été fixée à 65°C. Le cycle de compression programmé sur la presse dk200 comprend deux phases. Pendant la première, la vitesse de descente du poinçon varie en fonction de sa position relative par rapport à la matrice:

- jusque 5 mm: 9 mm/s
- de 5 à 4 mm: 7 mm/s
- de 4 à 2 mm: 5 mm/s.

La deuxième phase commence lorsqu'on détecte une "force" de compression de 35 tonnes, et donc à n'importe quel moment du cycle de vitesse décrit précédemment. Cette deuxième phase concerne le cycle de compression proprement dit: on applique alors une pression (exprimée en masse équivalente sur la surface d'appui) en fonction du temps:

- 35 tonnes pendant 1 seconde,
- 100 tonnes pendant 5 secondes,
- 130 tonnes pendant 65 secondes.

Une fois les plaques mises en oeuvre, on les découpe au jet d'eau pour obtenir des éprouvettes haltères ISO 1 et des barreaux parallélépipédiques. Comme les matériaux étudiés sont constitués majoritairement de polypropylène, plutôt ductile, l'utilisation d'une poudre abrasive mélangée à l'eau de découpe a été nécessaire pour assurer un état de surface satisfaisant. Les tranches des éprouvettes ont néanmoins été polies à la toile émeri, pour éviter le plus possible la présence de défauts pouvant jouer le rôle d'entaille et perturber les mesures de résistance mécanique.

4.2.1.3. Injection

Même si une partie des éprouvettes qui seront testées a été mise en oeuvre par compression, c'est le procédé d'injection qui a été le plus fréquemment utilisé. Après l'opération d'extrusion, on a opéré soit une granulation des joncs obtenus, soit un broyage de l'extrudât brut. Dans les deux cas, les granulés obtenus ont été injectés à l'aide d'une presse de type Billon 90 t, dans un moule permettant d'obtenir une éprouvette haltère ISO 1 et un barreau de section 4 mm × 10 mm. Le procédé demande la saisie de cinq températures, correspondant aux quatre zones du fourreau et à la buse. Le tableau 4.12 donne les températures de consigne en fonction des matériaux injectés.

Zones	1	2	3	4	Buse
Mélanges PP/PA	220°C	235°C	260°C	280°C	280°C
Mélanges PP/POM et PP/CaCO ₃	170°C	185°C	210°C	230°C	230°C

Tableau 4.12: consignes de température pour les cinq zones de la presse, en fonction des matériaux à injecter

En ce qui concerne le cycle proprement dit, la vis tourne à 80 tr/min, et permet d'effectuer un dosage sur 45 mm (la contre pression appliquée est de 10 bars). Ensuite, l'injection s'effectue en quatre paliers définis comme suit:

Palier	1	2	3	4
Course (mm)	2,25	2,25	9	18
Vitesse (mm/s)	8	32	32	20

Tableau 4.13: décomposition de la phase d'injection

A la fin du pallier n°4, on passe en pression de maintien à 35 bars pendant 20 secondes, puis on laisse la matière se solidifier -dans le moule maintenu par circulation d'eau à une température de 40 °C- pendant 25 secondes supplémentaires, ce qui fait un temps de cycle total très proche d'une minute.

4.2.2. Observations microscopiques

4.2.2.1. Microscopie optique

Microscope

Le microscope optique est de type Jenapol (Karl-Zeiss Jena). Il peut être utilisé au besoin en réflexion ou en transmission. Il donne des images grossies de 10 à 200 fois, selon l'objectif adopté. On peut y adapter une platine chauffante programmable, grâce à laquelle l'observation en transmission de couches minces soumises à des rampes de température peut être effectuée (visualisation de cinétiques de cristallisation, calcul de retraits...). Des objectifs spéciaux « longue distance » permettent alors de grossir 160 ou 250 fois.

Polarisation

Un système de polarisation permet des observations plus contrastées, notamment dans le cas de polymères semi-cristallins, pour lesquels les phases cristallines sont particulièrement révélées lors d'observations à l'extinction (filtres polarisants croisés à 90°). Des lentilles λ et $\lambda/4$ couplées à la polarisation, créent également de fausses couleurs, ce qui rend les images encore plus lisibles. Les figures 4.12, 4.13 et 4.14 donnent des exemples d'observations au microscope optique en transmission.

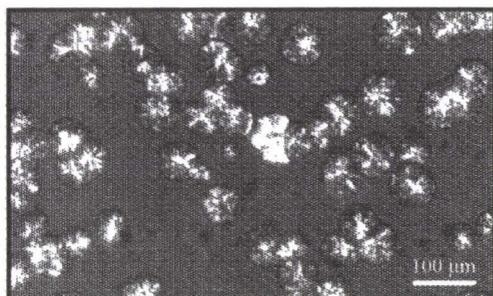


Figure 4.12: sphérolites de polypropylène en cours de croissance



Figure 4.13: polypropylène à température ambiante

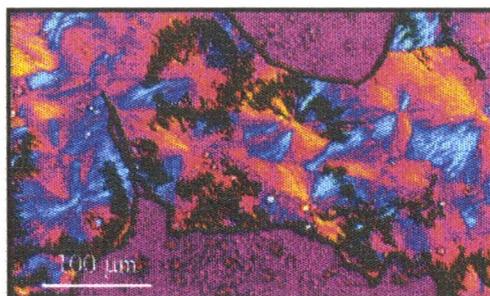


Figure 4.14: polypropylène à température ambiante avec filtre λ

Prises de vue

Le microscope optique peut être équipé de différents dispositifs de prise de vue. Pour des photographies instantanées, un appareil Polaroid prend des images en noir et blanc. Pour obtenir des photographies en couleur, on peut adapter un appareil 24x36 classique. Enfin, pour des images dynamiques, une caméra CCD couleur est également disponible; les images qui en sont issues peuvent être vues simultanément sur un moniteur et analysées par traitement d'images.

4.2.2.2. Microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage (MEB) sera utilisé pour les observations d'échantillons polis et attaqués chimiquement, ou pour des fractographies. La surface des matériaux observés n'étant pas conductrice, chaque échantillon est préalablement recouvert d'une fine couche d'or (sous vide, dans une atmosphère d'argon). Les observations se font également sous vide, par balayage du faisceau d'électron sur la surface de l'échantillon, et on peut reproduire les images observées à l'aide d'un appareil photo Polaroid noir et blanc.

4.2.3. Préparation des matériaux

4.2.3.1. Granulés

Avant les diverses mises en oeuvre opérées, certaines précautions ont été prises pour assurer aux procédés employés une bonne reproductibilité. Précisons tout de suite que paradoxalement, l'accent n'a pas été mis sur le problème de la reprise d'humidité du polyamide, d'abord parce qu'il se trouve toujours en très petite quantité dans les mélanges, mais surtout parce que l'étude est effectuée dans le cadre d'une application de recyclage; par conséquent on ne prendra pas garde à l'état du polyamide qui aura subi des intempéries pendant plus de dix ans sur un véhicule automobile. En revanche, on tentera de minimiser les perturbations dues à nos procédés successifs de mises en oeuvre .

Le procédé d'extrusion bivaux corotative décrit plus haut impose aux joncs un séjour dans un bac réfrigérant (voir figure 4.4). Ces joncs découpés donnent donc des granulés relativement humides. Avant leur injection, on les place dans une étuve pendant 24 h à 60°C pour les sécher.

4.2.3.2. Eprouvettes avant essais mécaniques

Après leur mise en oeuvre, les éprouvettes sont conditionnées en salle climatisée (à 23°C et 50% d'humidité relative) pendant au moins 48 heures.

Pour les essais réalisés à des températures autres que 23°C, une chambre climatique est utilisée. Un courant d'azote permet de faire descendre la température, tandis qu'un système de résistances chauffantes peut faire atteindre plus de 100°C. On contrôle la température des éprouvettes à l'aide d'une éprouvette témoin munie d'un thermocouple à coeur, comme le montre la figure 4.15.

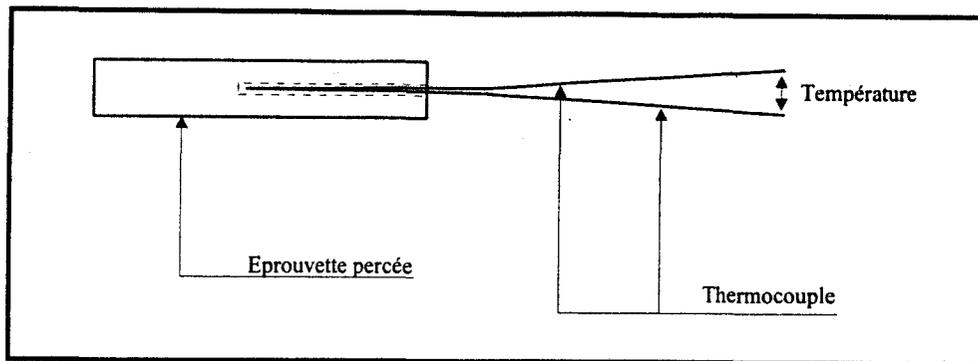


Figure 4.15: éprouvette de contrôle de température

Enfin, d'autres essais mécaniques seront entrepris après absorption d'eau. Les éprouvettes seront alors placées successivement:

- en étuve à 50°C pendant 24 h;
- dans un dessiccateur, à 23°C et 50% d'humidité relative, pendant 24 h;
- dans un récipient plein d'eau maintenue à la température désirée, éventuellement jusqu'à saturation. (voir norme NF T 51-166 sur la « détermination de l'absorption d'eau »).

4.2.3.3. Préparation des observations

La surface brute des éprouvettes injectées n'est pas propice à l'observation. On observe en effet soit des coupes minces au microscope optique en transmission, soit des surfaces planes polies, attaquées chimiquement ou non, au microscope optique en réflexion, soit des fractures ou des surfaces au relief relativement accidenté au microscope électronique à balayage.

Les coupes minces sont réalisées au microtome. Les échantillons à découper sont inclus dans de la paraffine, sur un support adapté au montage du microtome.

Pour les observations au microscope optique en réflexion, les échantillons doivent être polis sur une polisseuse, qui accepte des objets cylindriques de diamètre 30 ou 40 mm. Les matériaux à observer sont donc moulés dans une résine acrylique thermodurcissable (Durofix - Struers). Le polissage s'effectue sur des papiers abrasifs au grain de plus en plus fin, puis sur des feutres d'abord enduits de pâte diamantée, puis lubrifiés par une solution abrasive à base de silice.

Lorsque les échantillons doivent subir une attaque chimique, la résine acrylique doit être remplacée: la résine époxy supporte les séjours prolongés dans le toluène (solvant de la phase amorphe oléfinique), et la résine phénolique peut à la fois subir ce même traitement et résister à l'immersion dans l'acide formique (solvant du polyamide). Il est à noter que les opérations de polissage sont ralenties, car ces résines de substitution sont beaucoup plus dures que la résine acrylique prévue à cet effet.

Pour évaluer la morphologie d'un mélange en fonction du cisaillement induit par l'opération d'injection, il faudra observer un barreau injecté selon les trois directions de l'espace, soit en surface, soit en coeur d'échantillon. La figure 4.16 montre les plans d'observation dans les trois directions; par exemple, un échantillon noté x sera donc observé perpendiculairement au plan gris clair.

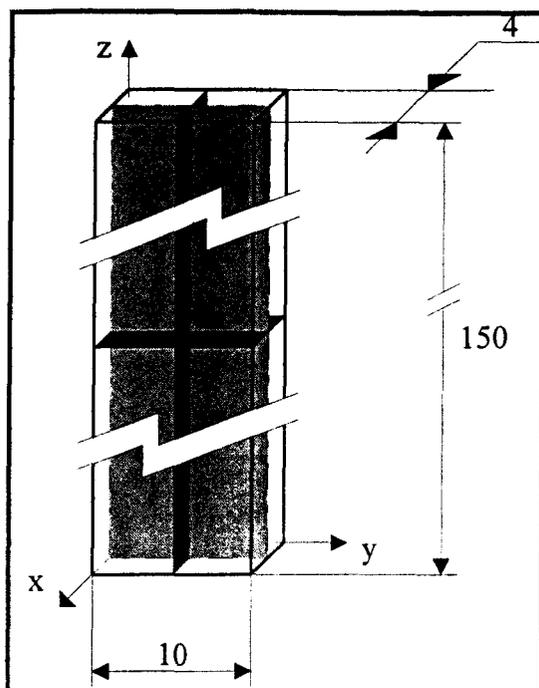


Figure 4.16: plans de coupe pour observations à coeur

Les observations au microscope électronique à balayage s'opèrent sur des objets de forme quelconque, dont la surface doit cependant être conductrice pour permettre au faisceau d'électron de se réfléchir. La surface à observer est donc recouverte par une fine couche d'or.

4.2.4. Essais mécaniques

4.2.4.1. Flexion

Que les matières à tester soient mises en oeuvre par compression ou par injection, des essais de flexion seront réalisés sur des barreaux de dimensions 80x10x4. La procédure suit la norme NF T 51-001. Les essais seront réalisés sur une machine de type Instron 1185 (charge maximale 100 kN), avec une vitesse de traverse de 10 mm/min et une distance entre appuis de 60 mm (cellule de force 5 kN, calibre 10 daN); la figure 4.17 montre un montage de flexion trois points.

Les essais permettront de déterminer des caractéristiques telles que le module en flexion, la contrainte au maximum et des contraintes conventionnelles, pour des flèches données. Le dynamomètre est représenté sur la figure 4.19.

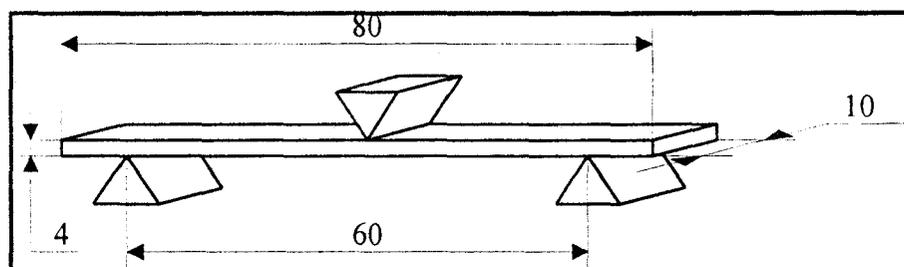


Figure 4.17: montage de flexion trois points (dimensions en mm)

4.2.4.2. Traction

Les essais de traction sont réalisés sur le même dynamomètre Instron (cellule de force 5 kN, calibre 200 daN), selon la norme NF T 51-034. On utilise des éprouvettes haltères de type ISO 1 (section 10x4).

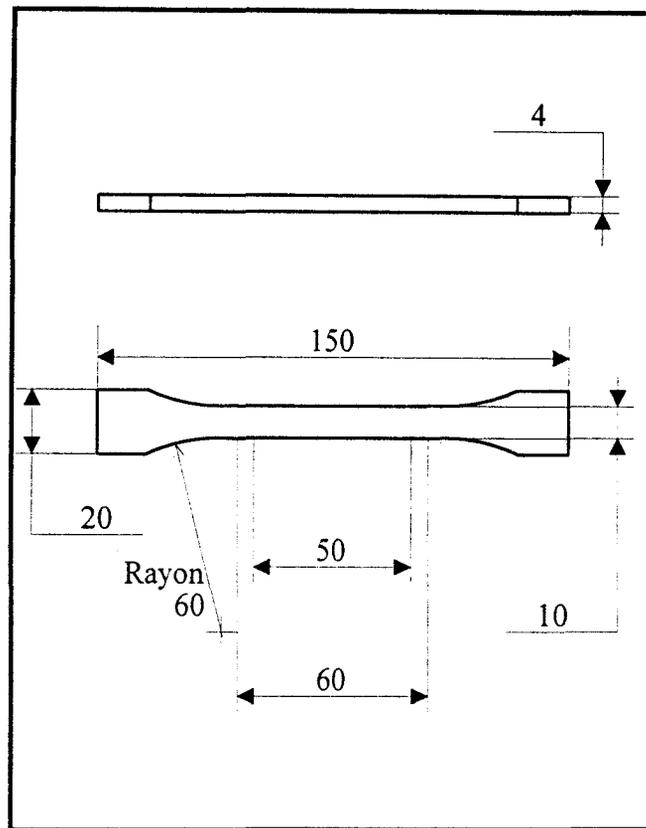


Figure 4.18: éprouvette haltère ISO 1 (dimensions en mm)

La vitesse de traverse sera de 5 ou 10 mm/min, suivant le comportement du matériau testé. Les caractéristiques mesurées sont le module d'Young, et les contraintes, allongements et énergies au seuil et à la rupture. Il est à noter que le module d'Young est mesuré sans extensomètre, les valeurs mesurées ne servant qu'à être comparées les unes par rapport aux autres; de plus les faibles vitesses utilisées permettent d'obtenir une précision acceptable. La figure 4.19 représente schématiquement l'installation de la machine d'essais Instron 1185.

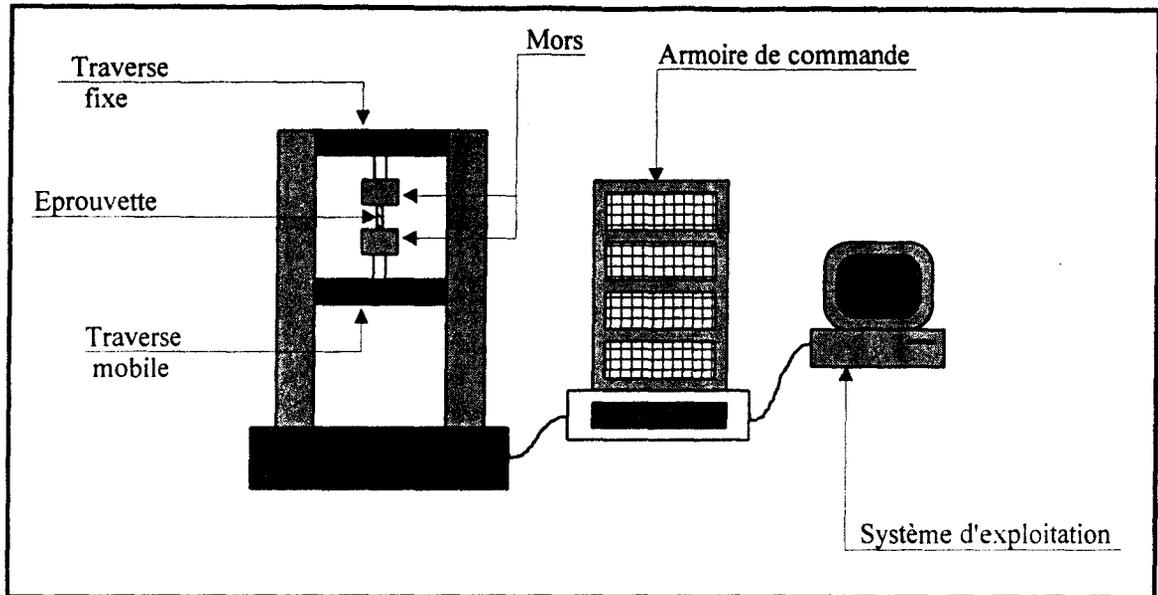


Figure 4.19: machine d'essais Instron 1185

4.2.4.3. Choc Charpy

Parce que les mélanges étudiés sont hétérogènes (présence d'inclusions dans une matrice), nous avons choisi d'utiliser le choc Charpy sur éprouvette non entaillée, ceci pour éviter qu'un défaut supplémentaire modélisé par l'entaille ne vienne masquer les défauts de structure représentés par les inclusions. Nous suivons la norme NF T 51-035. Les barreaux testés font 60 mm de longueur, pour une section de 10 mm × 4 mm. Le pendule utilisé possède une énergie intrinsèque de 7,5 J; l'énergie mesurée à vide, qui correspond aux frottements et autres pertes, est de 0,04 J, valeur qu'il faudra retirer à chaque mesure effectuée. On préparera 12 éprouvettes, et on éliminera les deux valeurs extrêmes. La figure 4.20 représente sommairement le dispositif d'essais de choc Charpy.

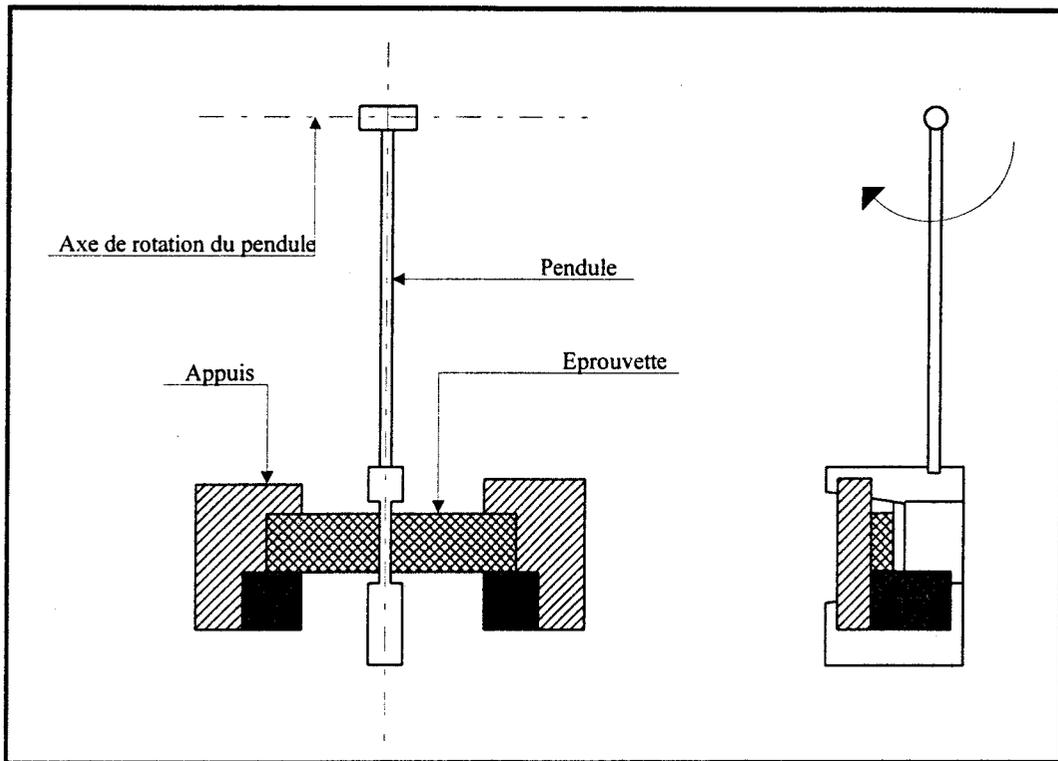


Figure 4.20: principe du choc Charpy

4.2.4.4. Choc Izod

Le choc Izod sur éprouvettes entaillées sera également expérimenté. La valeur de l'énergie de rupture est dans ce cas moins représentative de la résistance mécanique du matériau, mais rend plutôt compte de la plus ou moins grande facilité de propagation d'une entaille; le caractère de diffusion des interfaces, ou à l'inverse, absorbant des inclusions est alors révélé.

La procédure suivie est basée sur les normes ASTM D 256-81 et NF T 51-911.

Les éprouvettes sont également des barreaux de dimension $60 \times 10 \times 4$. L'entaille est effectuée à l'aide d'une fraise spéciale; on obtient le profil représenté sur la figure 4.21.

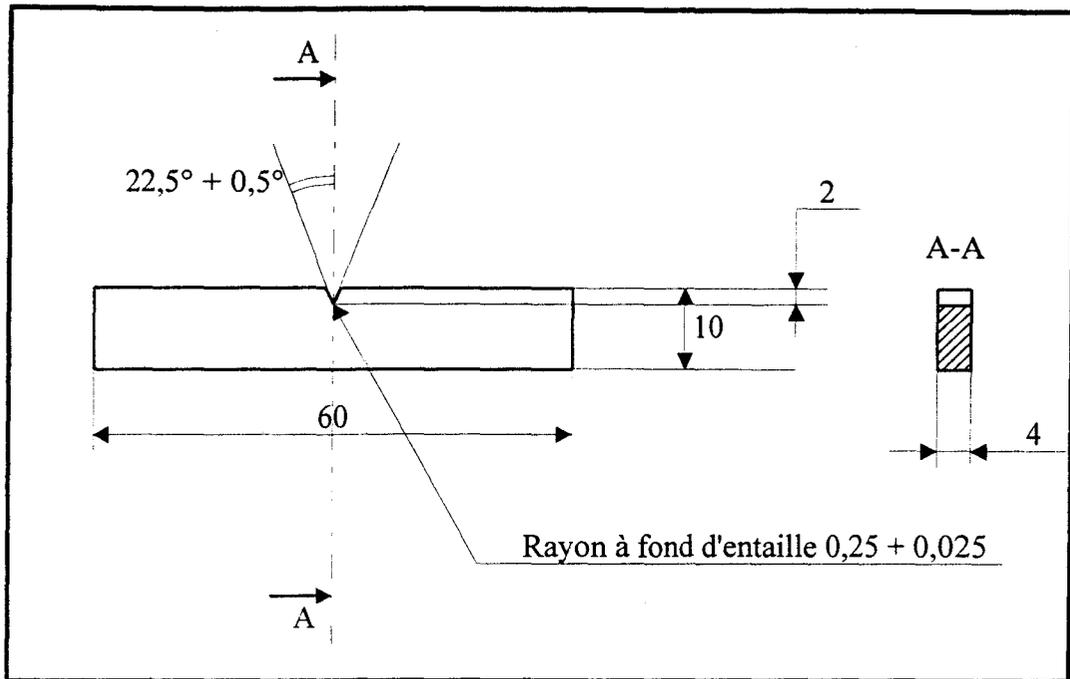


Figure 4.21: éprouvette entaillée pour essai de choc Izod (dimensions en mm)

La figure 4.22 représente le dispositif de choc Izod.

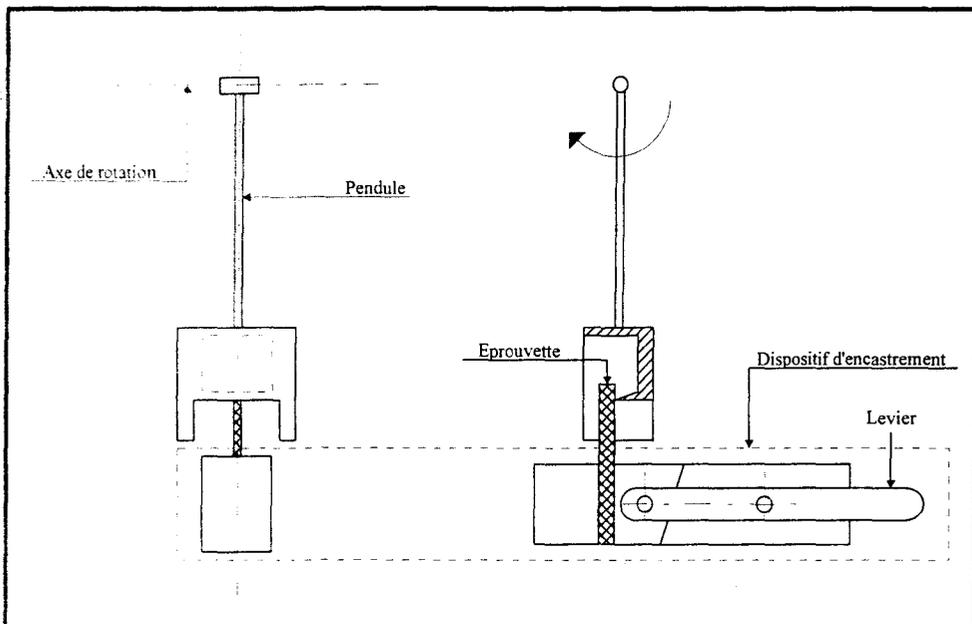


Figure 4.22: principe du choc Izod

Comme pour le choc Charpy, il faudra apporter une valeur corrective à la valeur effectivement mesurée lors de l'essai: l'énergie à vide du pendule percuteur est de 0,05 J, quantité que l'on retire de l'énergie mesurée lors d'un essai sur une éprouvette.

4.2.4.5. Choc traction

Enfin, des essais de choc traction seront également réalisés, dans le but d'appliquer une sollicitation voisine de celle appliquée lors des essais de traction, mais à une vitesse

bien supérieure. Les énergies mesurées pourront alors peut-être être comparées aux énergies de ruptures en traction à faible vitesse.

L'essai de choc traction répond à la norme NF T 51-111. C'est, comme le choc Charpy et le choc Izod, un choc pendulaire; on utilise d'ailleurs le même matériel de base. Les échantillons que nous testerons seront des éprouvettes haltères ISO 1/2. Là encore, il faut appliquer une correction pour éliminer l'influence de l'énergie absorbée à vide. Celle-ci dépend du dispositif d'encastrement utilisé. Soit U_v l'énergie absorbée lors d'un essai à vide, U l'énergie maximale disponible du pendule, et B_r l'énergie mesurée. On calcule l'énergie réelle B_i grâce à la formule

$$B_i = (B_r - U_v) \frac{U}{U - U_v} \quad (20)$$

L'appareillage utilisé est détaillé sur la figure 4.23.

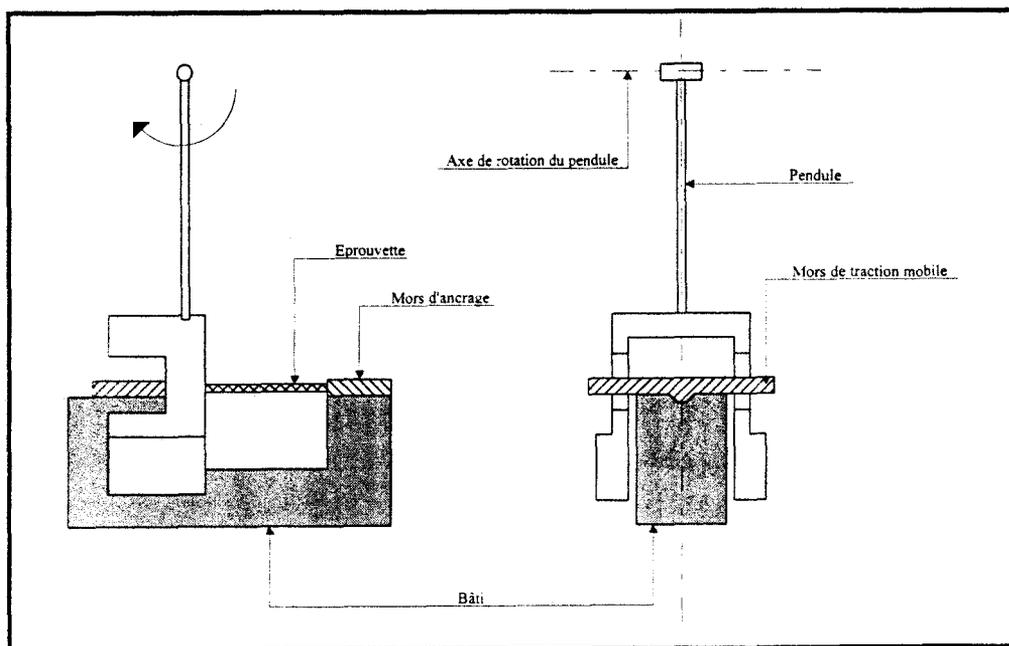


Figure 4.23: montage de choc traction

4.2.5. Vieillessement

Après l'absorption d'eau déjà évoquée plus haut, on réalisera également des essais de traction pour évaluer la perte occasionnée par un vieillissement accéléré. La norme suivie sera la NF T 51-029, sur la « détermination de l'action des agents chimiques, y compris l'eau ».

4.3. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET RHEOLOGIQUES

4.3.1. Analyses thermiques

La détermination des températures et des enthalpies de fusion et de cristallisation sera effectuée par DSC (Differential Scanning Calorimetry, ou Analyse calorimétrique différentielle).

Un échantillon du polymère à tester est serti dans une capsule en aluminium, et est placé dans un four. On chauffe cet échantillon, ainsi qu'une capsule vide -la référence- placée dans un four identique, selon une rampe de température. On détecte alors la différence d'énergie absorbée ou restituée par l'échantillon par rapport à la référence.

Une fusion se caractérise par un pic exothermique, une cristallisation par un pic endothermique; l'aire de ces pics est représentative de l'énergie absorbée ou restituée.

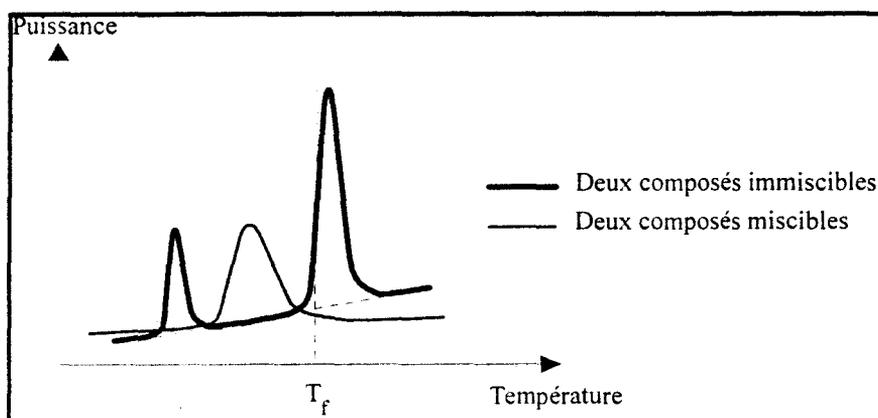


Figure 4.24: pics de fusion pour des mélanges de polymères miscibles ou non

Quant à la transition vitreuse, elle se caractérise par un échelon de puissance.

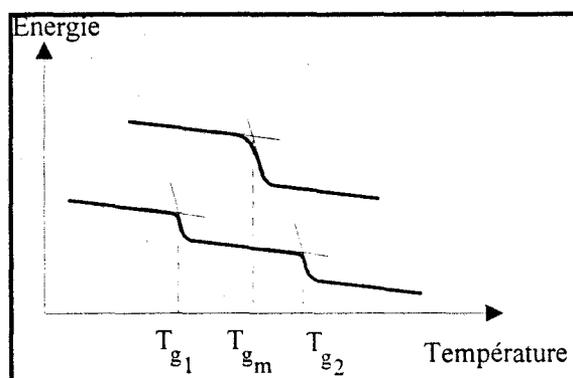


Figure 4.25: température de transition vitreuse

Des analyses thermiques mécaniques dynamiques seront également réalisées. Elles permettent également de détecter la transition vitreuse, mais par un moyen qui allie les effets de la température et d'une sollicitation mécanique. Le principe du procédé DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) consiste en l'application d'une contrainte

sinusoïdale et en la mesure de l'intensité et du déphasage -dû au caractère viscoélastique- de la réponse du matériau testé, par l'intermédiaire du module complexe $\underline{G}=G'+i.G''$ (le déphasage est alors donné par $\tan\delta = G''/G'$).

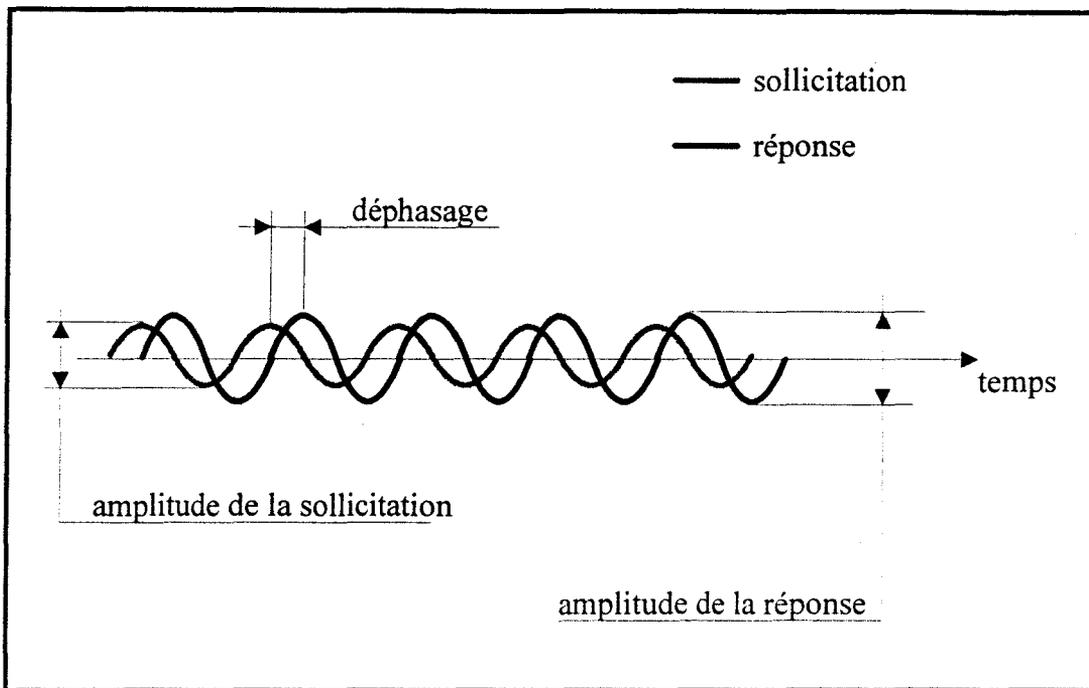


Figure 4.26: signaux appliqués et mesurés lors d'une analyse thermique mécanique dynamique

Les sollicitations peuvent s'effectuer en flexion 2 ou 3 points, en torsion, en traction ou en cisaillement. En ce qui nous concerne, c'est la sollicitation en flexion 3 points qui a été employée, comme le montre la figure 4.27.

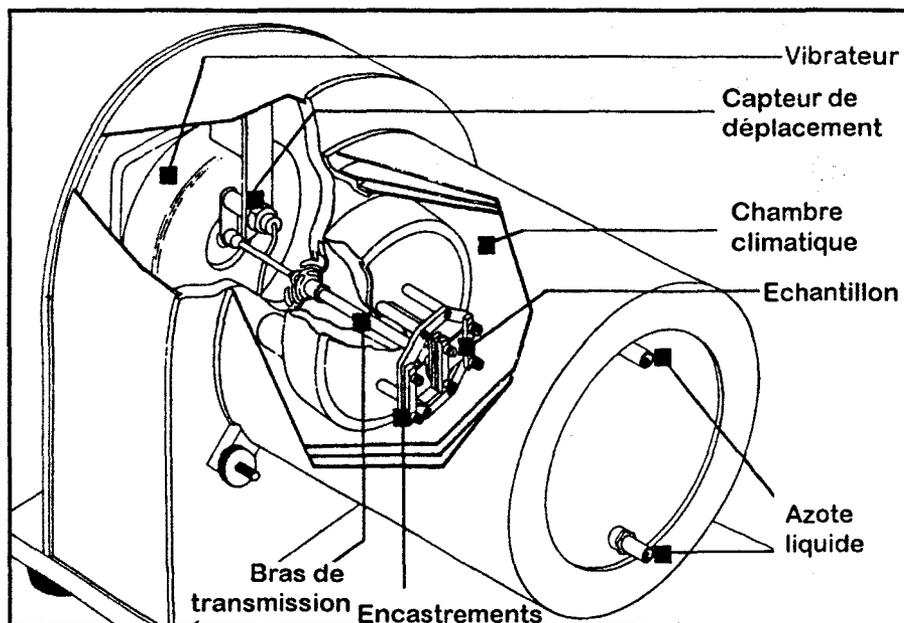


Figure 4.27: dispositif de flexion 3 points pour analyses thermiques mécaniques dynamiques

Le procédé de DMTA permet soit de faire varier la fréquence des sollicitations à une température donnée, soit de travailler à fréquence constante tout en appliquant à l'échantillon une rampe de température; c'est cette dernière procédure qui sera utilisée.

La représentation du module complexe en fonction de la température présente une inflexion au niveau de la transition vitreuse; parallèlement, le déphasage présente un pic à la même température, tel que sur la figure 4.28. Il est à noter que les variations observées sont liées au changement de comportement de la phase amorphe, ce qui rend l'étude des polymères très cristallins plus difficile, car les phénomènes à observer sont beaucoup moins intenses.

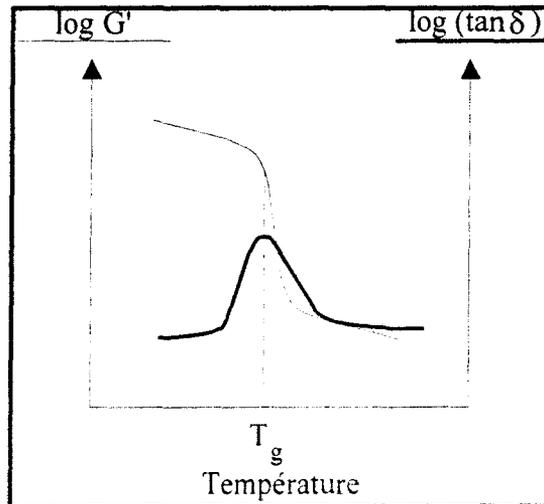


Figure 4.28: courbes issues d'une analyse thermique mécanique dynamique

4.3.2. Analyses viscosimétriques

4.3.2.1. Indice limite de viscosité

L'indice limite de viscosité (ILV) se détermine par l'analyse d'échantillon de polymères en solution. Lorsque quelques grammes du polymère sont dissous dans un solvant correctement choisi, on place cette solution dans un dispositif en verre, lui-même immergé dans un bain thermostaté d'huile de paraffine. Par aspiration, on fait monter la solution dans un capillaire jaugé, et, lorsqu'on relâche la pression, on mesure le temps mis par la surface libre du liquide pour passer entre deux repères gravés. Cette procédure suit la norme NF T 51-013. La figure 4.29 montre le dispositif de mesure schématisé.

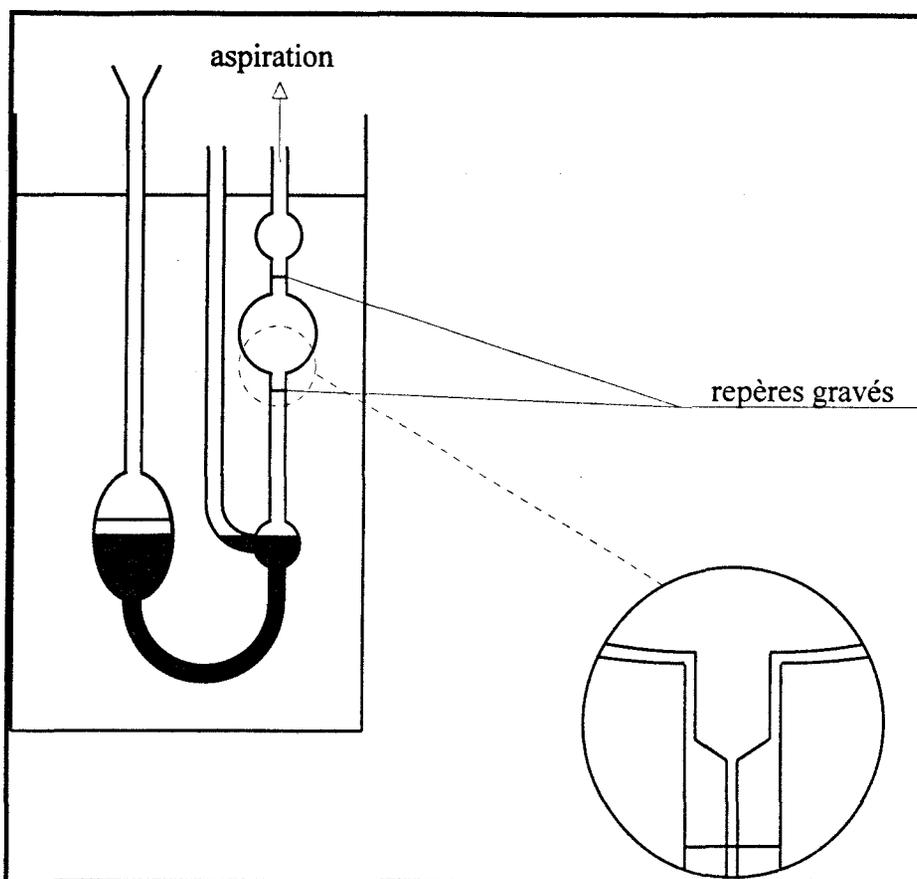


Figure 4.29: dispositif de mesure d'indice de viscosité

On mesure plusieurs indices de viscosité pour des concentrations de polymère dans le solvant fixées; ensuite, on trace une courbe représentant ces indices en fonction des concentrations. L'indice limite de viscosité est l'extrapolation de cette courbe (qui doit être linéaire) à concentration nulle.

On peut alors calculer une masse moléculaire équivalente, qui serait celle du polymère linéaire ayant l'ILV déterminé.

4.3.2.2. Indice de fluidité

L'indice de fluidité est plus connu sous l'appellation MFI (Melt Flow Index), et est souvent indiqué dans les documentations des fournisseurs de matières premières. Il est exprimé en g/10 min, est représenté donc la masse de polymère, soumis à une force appliquée selon l'axe du cylindre dans lequel il se trouve, qui s'écoule à travers une filière normalisée et régulée en température pendant un temps donné. Il exprime donc une notion inverse de la viscosité. La détermination du MFI suit la norme NF T 51-016.

La figure 4.30 représente le dispositif de mesure du MFI.

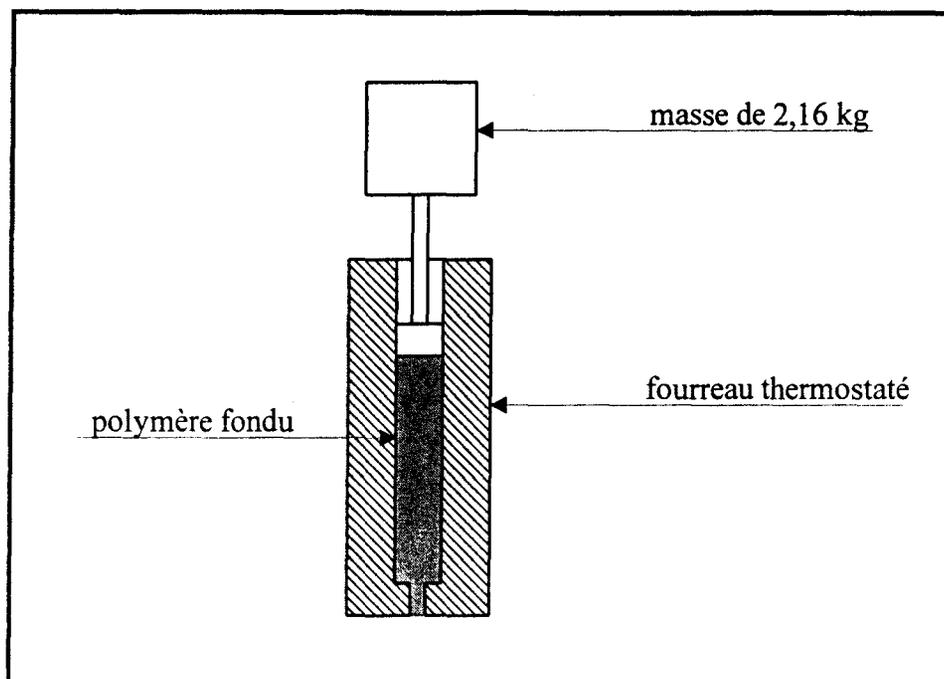


Figure 4.30: dispositif de mesure du MFI

Il existe plusieurs normes décrivant la procédure de détermination du MFI; elles dépendent des caractéristiques des polymères testés. Pour ce qui nous concerne, la masse déposée sur la colonne de matière sera de 2,16 kg. La température à laquelle est porté le polymère aura aussi bien entendu de l'influence sur le résultat final. Les normes proposent des températures pour les grandes familles de matières, mais on peut également choisir de tester les matériaux à d'autres températures, que l'on indique évidemment sur le procès verbal d'essai. En ce qui nous concerne, on choisit la température conseillée pour le polypropylène, à savoir 230°C.

CHAPITRE 5: ÉTUDE EXPERIMENTALE DE MELANGES A BASE DE POLYPROPYLENE ET DE POLYAMIDE

Ce chapitre est consacré à la caractérisation mécanique d'un polypropylène souillé par une impureté polyamide. La présence du polyamide altère les propriétés du polypropylène; nous verrons dans quelles proportions. Pour pallier la dégradation causée par le polyamide, on utilisera des compatibilisants, qui ont normalement pour vocation d'améliorer le comportement des mélanges de polymères incompatibles.

Dans un premier temps, le polypropylène pur sera étudié de manière assez large; pour cerner son comportement, des observations microscopiques seront réalisées, ainsi que des essais mécaniques dont les résultats serviront de référence.

Ensuite, différents taux de polyamide seront introduits dans le polypropylène. Nous évaluerons alors les pertes occasionnées ainsi que le taux de polyamide éventuellement tolérable. Nous examinerons l'influence de compatibilisants et déterminerons la mise en oeuvre et la composition qui aboutissent au produit dont les caractéristiques sont les plus proches de celles du polypropylène témoin.

5.1. CARACTERISATION DU POLYPROPYLENE

5.1.1. Propriétés mécaniques

Le polypropylène utilisé est produit par la société HOECHST sous l'appellation PPU 1752 S2. Il est classé dans la catégorie des polypropylènes, mais c'est en fait un copolymère d'éthylène et de propylène. Ses propriétés ont été développées en 4.1. Le tableau 5.1 en reprend les principales.

Propriété	Unité	Norme	Valeur
Contrainte au seuil	daN/mm ²	ISO 527, 50 mm/min	2,9
Allongement au seuil	%	ISO 527, 50 mm/min	9
Contrainte à la rupture	daN/mm ²	ISO 527, 50 mm/min	1,7
Module en flexion	daN/mm ²	ISO 178/A	105

Tableau 5.1: quelques caractéristiques mécaniques du polypropylène de base PPU 1752 S2 [documentation Hoechst]

Ce polypropylène a été mis en oeuvre de différentes façons. On verra que les résultats issus des essais mécaniques dépendent de ces mises en oeuvre. On en distingue cinq, détaillées dans le tableau 5.2; elles correspondent à celles utilisées pour des mélanges ultérieurs. Les résultats obtenus sur le polypropylène pur serviront ainsi d'étalons.

n°	Mélange	Matière à mettre en oeuvre	Mise en oeuvre	Remarques
1	extrusion contrarotative	-	compression de l'extrudât	avant extrusion, les granules ont été étuvés
2	3 extrusions corotatives	granulation	injection	prémélanges et dilutions pour aboutir aux concentrations voulues
3	extrusion contrarotative	broyage à froid de l'extrudât	injection	
4	extrusion corotative	granulation	injection	pas de prémélange
5	extrusion corotative	granulation	injection	idem n°4, températures différentes

Tableau 5.2: détail des mises en oeuvre appliquées au polypropylène et aux mélanges

Pour plus de détails sur les technologies employées, on pourra se référer au paragraphe 4.2, dans lequel elles ont été explicitées.

Les figures 5.1 à 5.5 donnent les caractéristiques mécaniques en traction du polypropylène pur, soumis à ces différentes mises en oeuvre. Les barres qui ont été référencées PP4 et PP5 donnent les propriétés du polypropylène seulement injecté, dans les conditions normalement prévues pour les mises en oeuvre n°4 et 5; on peut ainsi dégager l'influence des deux types d'extrusion.

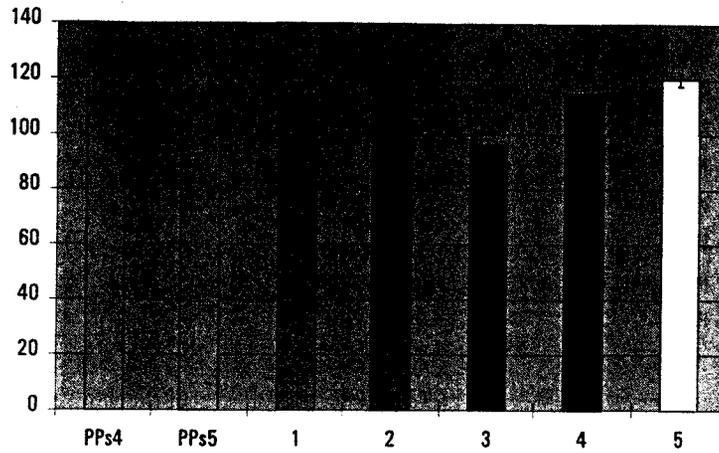


Figure 5.1: module d'Young en traction du polypropylène PPU 1752 S2 en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm²)

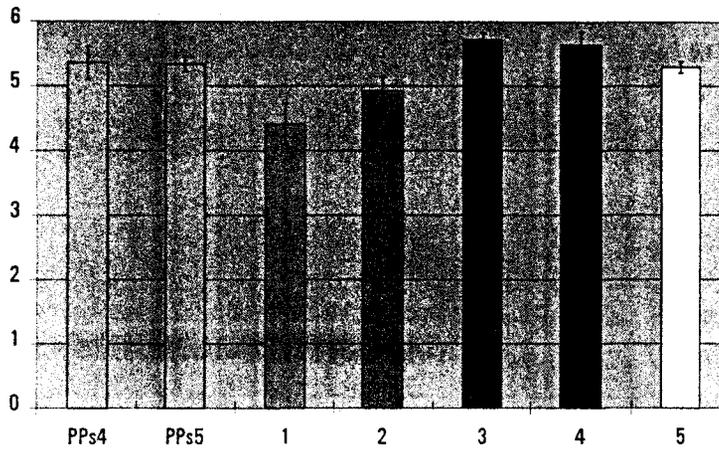


Figure 5.2: allongement au seuil en traction du polypropylène PPU 1752 S2 en fonction de la mise en oeuvre (%)

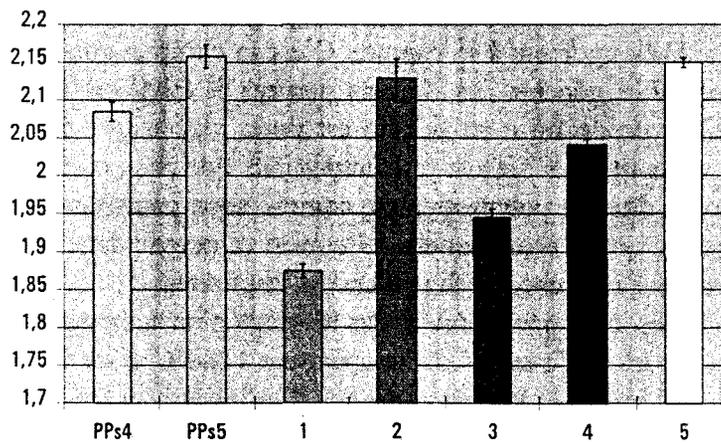


Figure 5.3: contrainte au seuil en traction du polypropylène PPU 1752 S2 en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm²)

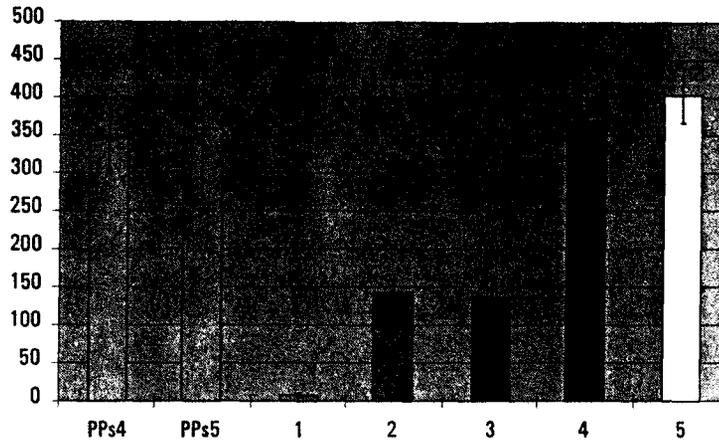


Figure 5.4: allongement à la rupture en traction du polypropylène PPU 1752 S2 en fonction de la mise en oeuvre (%)

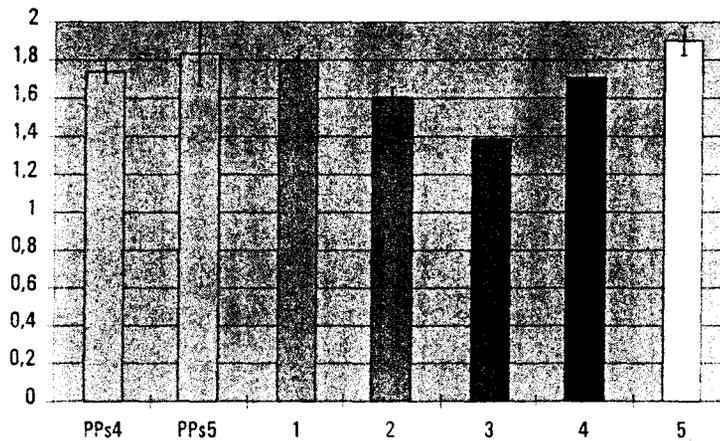


Figure 5.5: contrainte à la rupture en traction du polypropylène PPU 1752 S2 en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm²)

La mise en oeuvre n°1 donne des résultats qui paraissent aberrants, particulièrement en ce qui concerne l'allongement à la rupture. C'est la compression qui est probablement en cause, et qui semble générer des défauts propres à fragiliser le polypropylène, par essence ductile. Ce type de mise en oeuvre est donc mal adapté au problème qui nous occupe, puisqu'il engendre des défauts plus importants que ceux que provoque la présence de diverses impuretés dans le polypropylène, comme nous pourrions le constater plus loin. C'est pour cette raison qu'on abandonnera cette mise en oeuvre dans la suite de l'étude, du moins pour déterminer l'influence de la présence d'impuretés.

Les autres mises en oeuvre donnent des résultats plus homogènes.

Tout d'abord, les différences de température (280°C pour PPs4, 1, 2, 3 et 4, et 230°C pour PPs5 et 5) ont globalement assez peu d'influence sur les propriétés mécaniques du polypropylène. Les dérives importantes ne sont constatées que sur l'allongement à la rupture, et elles s'expliquent par d'autres phénomènes plus complexes.

L'allongement à la rupture prend en effet des valeurs plus faibles pour les mises en oeuvre n°2 et 3 (on n'évoque plus la mise en oeuvre n°1, dont on a parlé plus haut). Il est vrai que pendant les mises en oeuvre n°4 et 5, le polypropylène est extrudé puis injecté, alors que pendant les mises en oeuvre PPs4 et PPs5, il est seulement injecté: ce passage

dans l'extrudeuse ne semble cependant pas bouleverser la structure du polypropylène au point d'en modifier de manière substantielle les propriétés mécaniques.

En revanche, à l'issue des mises en oeuvre n°2 et 3, les allongements à la rupture ont subi une nette diminution. On peut alors penser que les trois extrusions successives (mise en oeuvre n°2) et l'extrusion suivie d'un broyage à froid (mise en oeuvre n°3) ont affecté les propriétés du polypropylène; sa structure macromoléculaire a probablement été modifiée. Nous reviendrons plus en détail sur les conséquences des différentes mises en oeuvre ultérieurement, en étudiant notamment plus précisément les effets du cisaillement intense induit par l'extrusion.

Ces remarques permettront, lors de l'étude de l'influence de la présence d'impuretés dans ce même polypropylène, de distinguer plus aisément l'effet de la mise en oeuvre sur les propriétés du polypropylène de celui des impuretés que l'on va volontairement introduire.

5.1.2. Morphologie

La morphologie du polypropylène isotactique est relativement bien connue. On peut facilement observer des sphérolites α , au microscope optique en transmission, par exemple.

Le polypropylène que nous utilisons est en fait, nous l'avons déjà dit, un copolymère de propylène et d'éthylène -avec cependant assez peu d'éthylène (environ 8%)- la phase éthylénique permettant d'améliorer les caractéristiques au choc. Parallèlement, pour ne pas perdre d'autres propriétés dues à un taux de cristallinité assez élevé, le PPU 1752 S2 contient également un agent nucléant, ce qui rend la présence d'éthylène difficilement soupçonnable, comme le montre la figure 5.6.



Figure 5.6: polypropylène PPU 1752 S2 après fusion et recristallisation

Il serait cependant bon de savoir où se trouve précisément cette phase éthylénique. Si le copolymère est statistique, les motifs d'éthylène sont dispersés et ne représentent que quelques défauts dans la succession des éléments de répétition de la chaîne polypropylène, susceptibles notamment de modifier un peu la cristallinité; si en revanche il est séquencé, il est possible que la dispersion du polyéthylène soit moins régulière et que l'on puisse le trouver sous forme de nodules.

La figure 5.7 est une fractographie d'une éprouvette de PPU 1752 S2, mise en oeuvre selon la procédure n°4, et testée en traction à 10 mm/min. L'aspect fibrillaire est

assez représentatif de la rupture des polypropylènes, mais on distingue des formes plus ou moins ovoïdes, qui pourraient être des inclusions d'éthylène.



Figure 5.7: fractographie du polypropylène PPU 1752 S2

Les entités indiquées sur la figure 5.7 semblent bien accrochées à la matrice polypropylène, et ont des formes assez irrégulières, ce qui semble confirmer l'hypothèse selon laquelle le copolymère est séquencé: les amas existent, et sont bien inclus dans les chaînes de polypropylène. Effectivement, lors des essais mécaniques, les éprouvettes de polypropylène ont tendance à blanchir dès le début de la sollicitation, ce qui semble concorder avec la présence d'inclusions propres à générer des décohésions locales, sans pour autant trop fragiliser le matériau.

L'observation au microscope optique en réflexion d'échantillons de polypropylène PPU 1752 S2, ayant séjourné dans du toluène à 60°C pendant 2 heures (pour extraire la phase éthylène/propylène amorphe) a permis de confirmer ce qui vient d'être avancé, et amène à penser que les nodules observés sont constitués en partie ou totalement de copolymère éthylène/propylène. Les figures 5.8 et 5.9 montrent le même échantillon avant et après l'attaque chimique au toluène. On voit sur la figure 5.9 que de petits trous régulièrement répartis sont apparus, ce qui semble conforme aux conclusions tirées des premières observations au MEB.

Nous y reviendrons lorsqu'il faudra expliquer les résultats des essais mécaniques observés sur les mélanges à base de polypropylène.

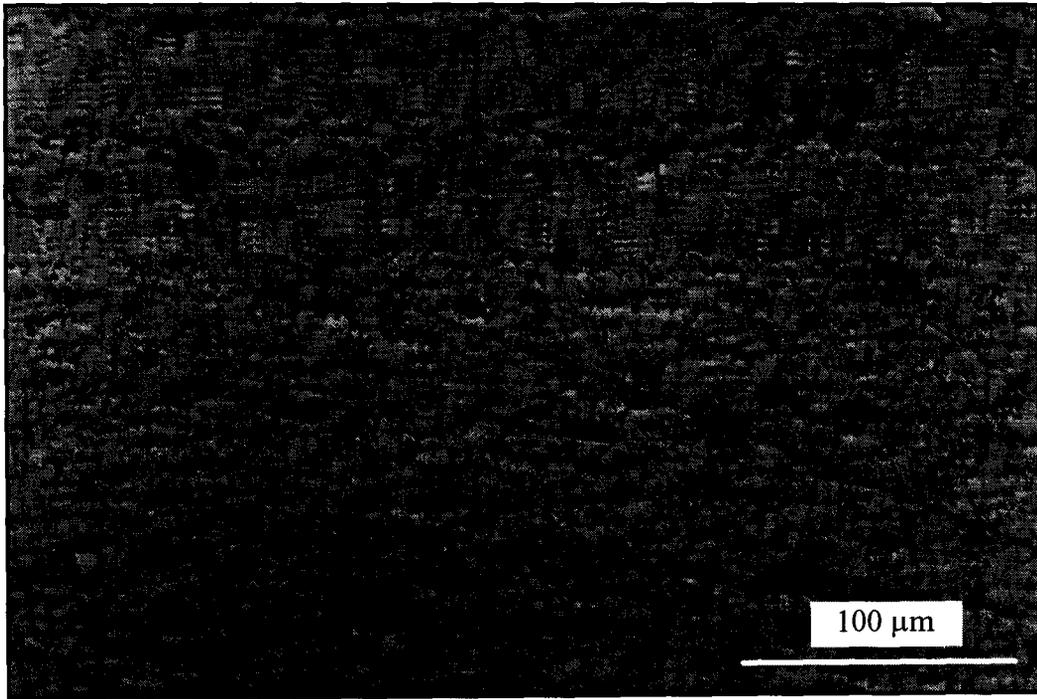


Figure 5.8: surface polie d'un échantillon de polypropylène PPU 1752 S2

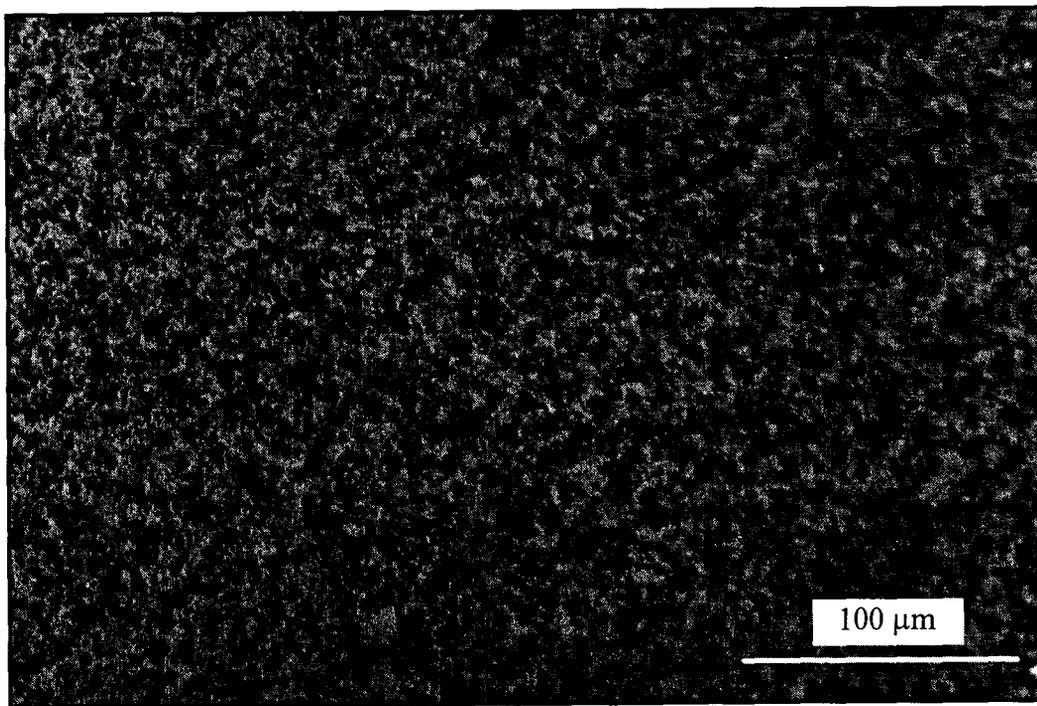


Figure 5.9: surface du même échantillon après séjour dans du toluène à 60°C

5.2. INFLUENCE DE « CORPS ETRANGERS » DANS LE POLYPROPYLENE

L'objectif de l'étude entreprise est double. Il faut tout d'abord déterminer l'influence de la présence de diverses quantités de polyamide dans le polypropylène, de manière à évaluer le seuil à partir duquel le polyamide nuit aux propriétés mécaniques du polypropylène. Il faudra ensuite rendre compatibles le polypropylène et le polyamide en introduisant des agents compatibilisants.

5.2.1. Choix de la méthode d'étude

Avant de déterminer la quantité de polyamide admissible dans le polypropylène, et de trouver le moyen de compatibiliser ces deux matières incompatibles, il faut choisir les modes de mise en oeuvre et de caractérisation qui permettront de révéler le mieux possible les dérives engendrées par la présence du polyamide.

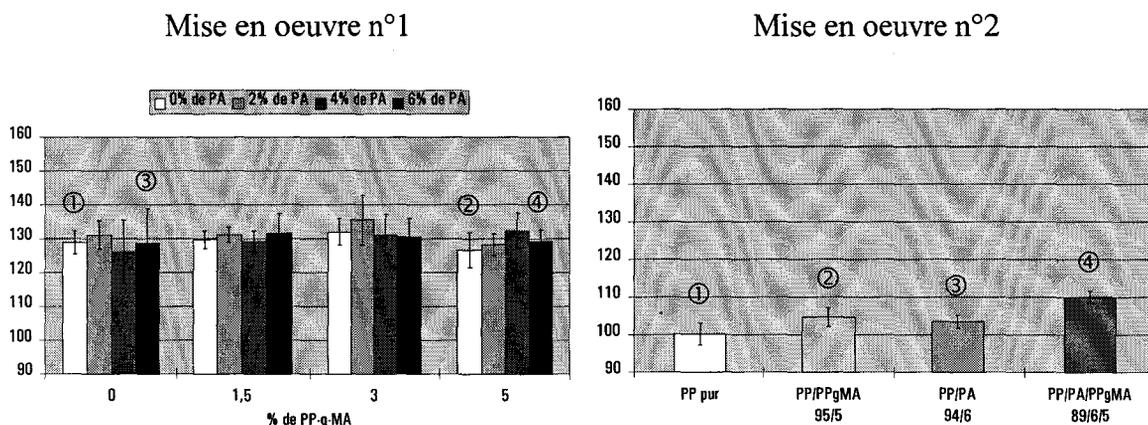
Nous allons donc analyser les comportements relatifs de plusieurs types de chargements mécaniques, réalisés sur des mélanges de diverses compositions, et mis en oeuvre de deux façons très différentes, non pour déjà estimer les évolutions des propriétés en fonction de tous ces paramètres, mais pour évaluer quels sont ceux qui vont le mieux permettre de révéler les phénomènes à observer.

Trois modes de chargement mécanique ont été appliqués, en flexion, choc et traction. A chaque fois, on a comparé les résultats obtenus après deux mises en oeuvre: l'une par extrusion contrarotative puis compression (n°1), l'autre par extrusion corotative puis injection (n°2).

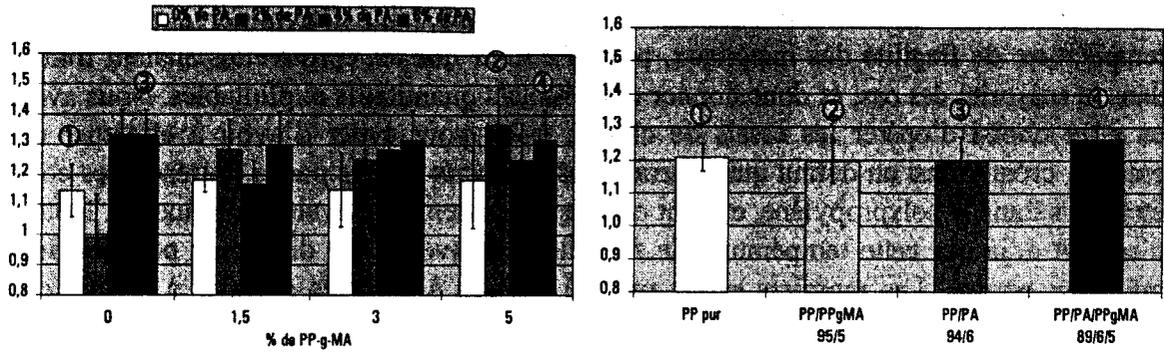
5.2.1.1. Comportements relatifs en flexion

Les figures 5.10 à 5.15 montrent les résultats d'essais de flexion réalisés dans les mêmes conditions sur des éprouvettes de même dimension issues des mises en oeuvre n°1 et 2.

Comme les compositions étudiées diffèrent selon la mise en oeuvre, nous avons repéré celles qui sont comparables sur les deux séries d'histogrammes.



Figures 5.10 et 5.11: modules d'Young en flexion (daN/mm²)



Figures 5.12 et 5.13: contraintes à la limite de linéarité (daN/mm²)

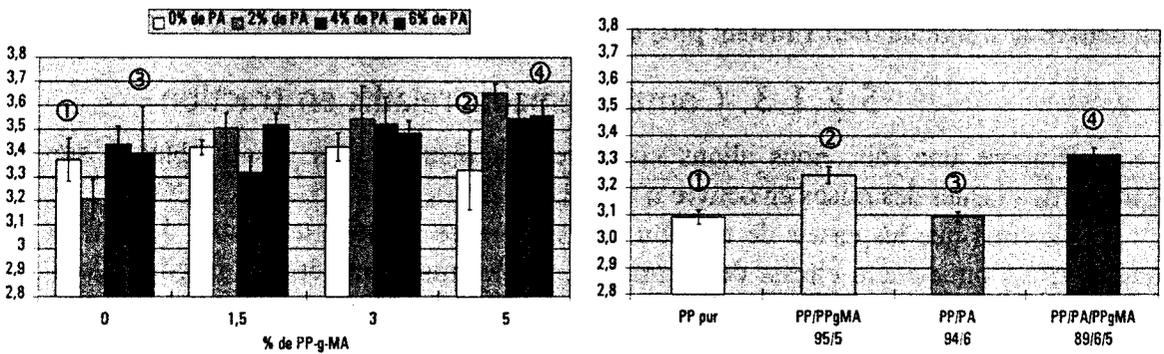


Figure 5.14 et 5.15: contraintes au maximum (daN/mm²)

Sans en analyser finement le contenu et les valeurs, on peut dire que ces résultats sont globalement assez peu significatifs. En effet, les écarts types sont souvent égaux voire supérieurs aux écarts observés entre les valeurs moyennes d'une composition à l'autre, notamment pour la mise en oeuvre n°1. Les seuls résultats éventuellement exploitables sont ceux des figures 5.11 et 5.15, où les écarts observés sont significatifs, bien que les écarts types soient encore relativement élevés. Il serait bon d'essayer de trouver des tests plus discriminants, qui permettraient de dégager plus clairement les tendances.

5.2.1.2. Comportements relatifs en choc

De la même façon, les figures 5.16 et 5.17 montrent les résultats d'essais de choc Charpy réalisés sur des éprouvettes non entaillées issues des mises en oeuvre n° 1 et 2.

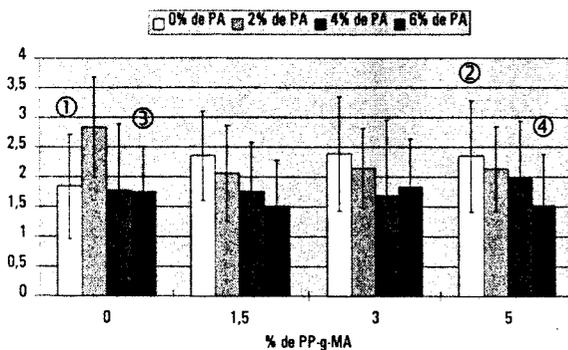


Figure 5.16: résistance au choc, mise en oeuvre n°1 (J/mm²)

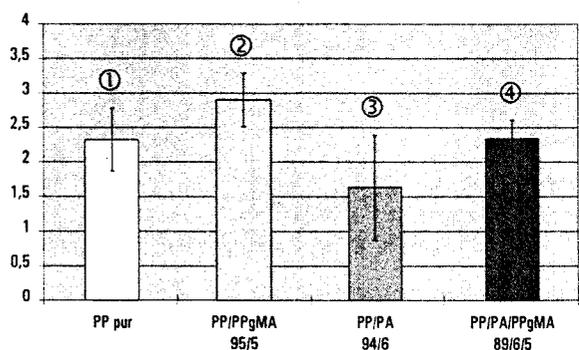


Figure 5.17: résistance au choc, mise en oeuvre n°2 (J/mm²)

Pour réaliser ces essais de choc, il a d'abord fallu déterminer quelle était la température de fragilité des matériaux, pour s'assurer que les éprouvettes allaient rompre dans la majorité des cas, et donc donner des résultats quantitatifs exploitables. Nous avons en effet choisi d'opérer les essais de choc à froid, pour éviter d'avoir à effectuer une entaille, créant ainsi un défaut qui pourrait masquer ceux induits par la présence des corps étrangers dans le polypropylène, et dont on cherche justement à évaluer l'influence. Notons d'ores et déjà que cette température de fragilité s'est avérée être différente pour les deux mises en oeuvre. Les premiers essais ont été réalisés à 5°C, les seconds à -20°C: ceci montre encore que la mise en oeuvre n°1 semble donner un matériau anormalement fragile.

Les écarts types mesurés pour la mise en oeuvre n°1 le confirment également: on ne peut absolument pas conclure à une quelconque influence, que ce soit du polyamide, du compatibilisant, ou des deux à la fois, sur la résistance au choc du polypropylène. La mise en oeuvre n°2 semble pour l'instant plus discriminante.

5.2.1.3. Comportements relatifs en traction

Encore une fois, nous allons comparer les résultats des essais obtenus sur les éprouvettes issues des mises en oeuvre n°1 et 2.

Notons que les essais de traction réalisés sur les éprouvettes issues de la mise en oeuvre n°1 l'ont été à la vitesse de 5 mm/min, tant les matériaux étaient fragiles, alors que pour la mise en oeuvre n°2, c'est la vitesse de 10 mm/min qui a été adoptée, pour des raisons évidentes de gain de temps, puisqu'on observait ici un comportement ductile, comme on pouvait l'attendre d'un polypropylène (des essais préliminaires avaient montré que ce changement de vitesse n'influe pas sur les conclusions que l'on pouvait tirer de ces essais).

Les figures 5.18 et 5.19 reproduisent des courbes représentant la contrainte mesurée en fonction de la déformation imposée, et sont effectivement typiques de matériaux respectivement fragile et ductile. On comprend donc pourquoi on voit figurer les allongements (et contraintes) « au maximum », et non « au seuil », dans les légendes des figures correspondant à la mise en oeuvre n°1; la nuance entre « maximum » et « rupture » est d'ailleurs dans ces cas précis souvent minime.

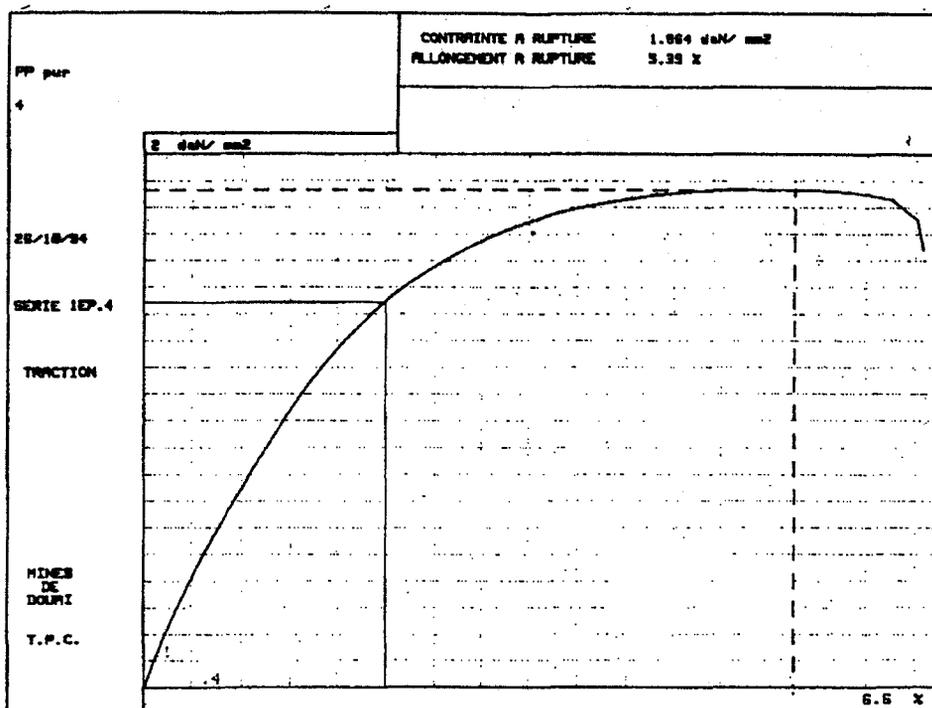


Figure 5.18: loi de comportement du polypropylène PPU 1752 S2, mise en oeuvre n°1

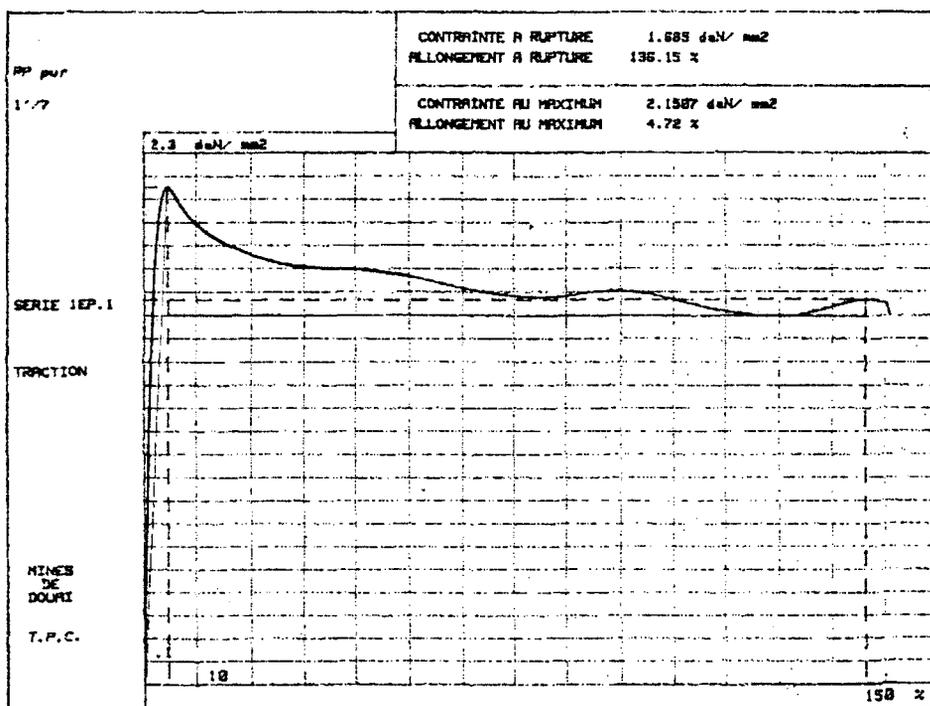
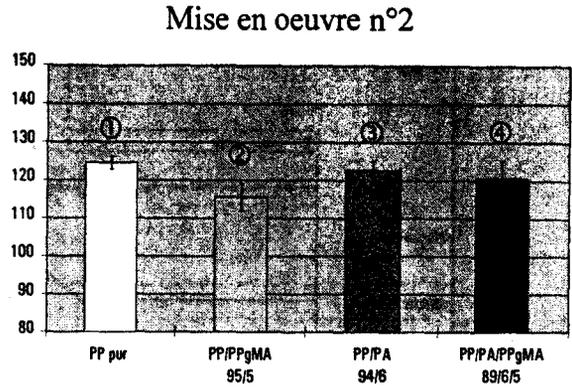
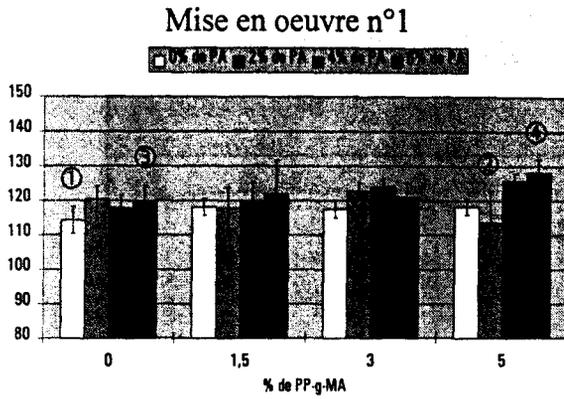


Figure 5.19: loi de comportement du polypropylène PPU 1752 S2, mise en oeuvre n°2

Les figures 5.20 à 5.29 reprennent les résultats comparés des essais de traction réalisés dans les conditions décrites plus haut.



Figures 5.20 et 5.21: modules d'Young en traction (daN/mm²)

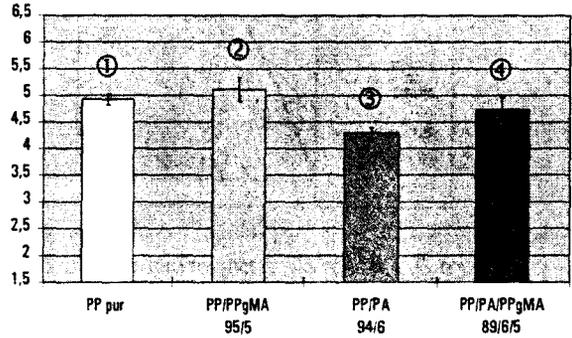
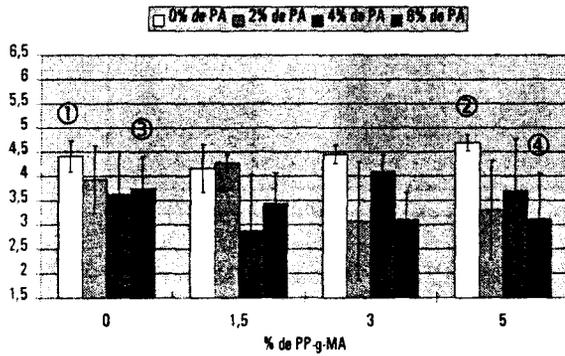


Figure 5.22: allongement au maximum (%)

Figure 5.23: allongement au seuil (%)

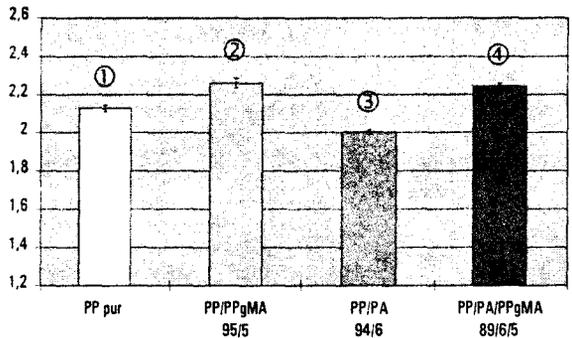
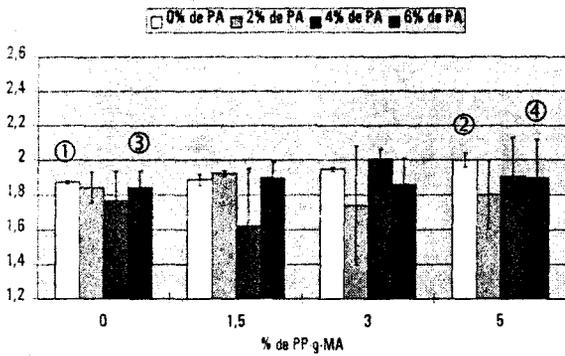
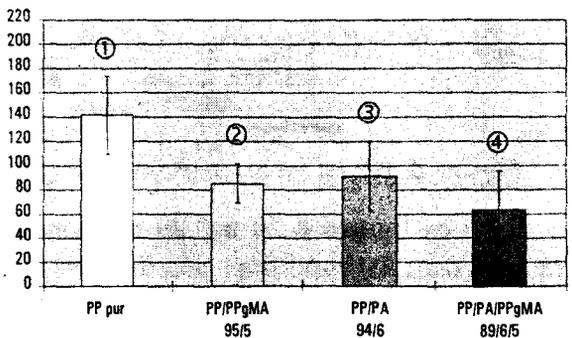
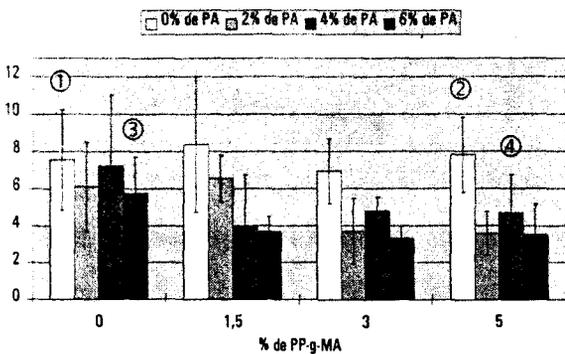
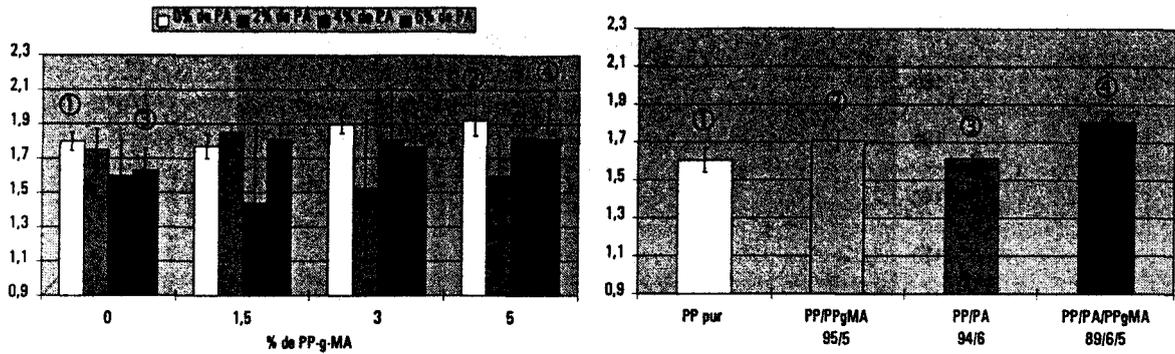


Figure 5.24: contrainte au maximum (daN/mm²)

Figure 5.25: contrainte au seuil (daN/mm²)



Figures 5.26 et 5.27: allongements à la rupture (%)



Figures 5.28 et 5.29: contraintes à la rupture (daN/mm²)

Les différences de valeurs mesurées entre ces deux mises en oeuvre sont assez importantes. Par l'intermédiaire des essais de traction, on se rend mieux compte des défauts générés par la mise en oeuvre n°1, notamment lorsqu'on analyse les valeurs des allongements à la rupture.

Il est maintenant tout à fait clair que pour révéler les différences engendrées par la présence du polyamide et/ou du compatibilisant, la mise en oeuvre par compression, telle qu'elle a été menée, est à proscrire.

L'observation des comportements sous ces différents modes de chargement mécanique permet également d'apporter une autre conclusion: les essais de traction sont plus discriminants que les essais de flexion. Même si les mêmes tendances sont observées dans les deux cas, l'essai de traction sera préféré, car les écarts types sont souvent plus faibles, et les caractéristiques mesurées sont plus diversifiées (contraintes, déformations, énergies). Quant à l'essai de choc Charpy, on peut également remarquer, en comparant les figures 5.17, 5.23 et 5.25, que les résultats qui en sont issus sont bien corrélés avec les caractéristiques au seuil mesurées en traction.

Les essais de traction sont donc les mieux adaptés à une analyse globale du comportement mécanique des mélanges à base de polypropylène et de polyamide, compatibilisés ou non.

5.2.2. Quantité admissible de polyamide

Dans le cadre du recyclage de grosses pièces en polypropylène polluées par du polyamide, le taux de polyamide rencontré n'excède pas 10%. Cependant, pour caractériser l'influence du polyamide dans le polypropylène, nous avons choisi une gamme assez large de compositions; les mélanges que nous avons testés contiennent de 2 à 50% de polyamide.

Les courbes présentées sur les figures 5.30 à 5.34 sont issues d'essais de traction réalisés à 10 mm/min (mise en oeuvre n°4). On remarquera que seul le module varie de façon linéaire en fonction du taux de polyamide, ce qui montre que la loi des mélanges n'est applicable que pour les très faibles déformations. Pour des déformations plus importantes (seuil d'écoulement et rupture), les variations sont plus complexes, et dépendent non seulement des fractions massiques des constituants en présence, mais aussi et surtout de leur cohésion.

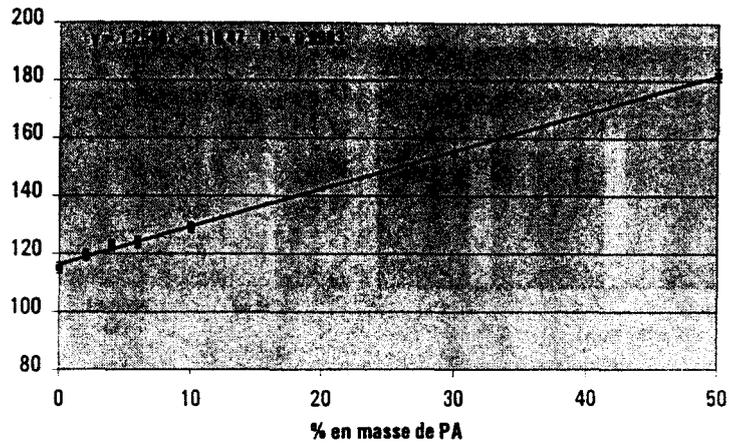


Figure 5.30: module d'Young en traction de mélanges PP/PA (daN/mm²)

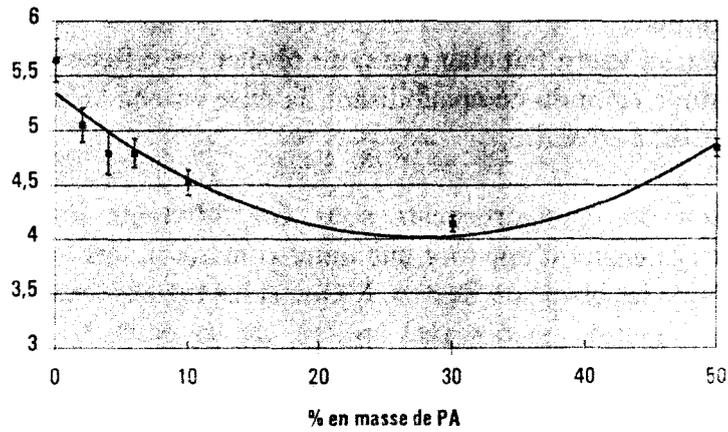


Figure 5.31: allongement au seuil de mélanges PP/PA (%)

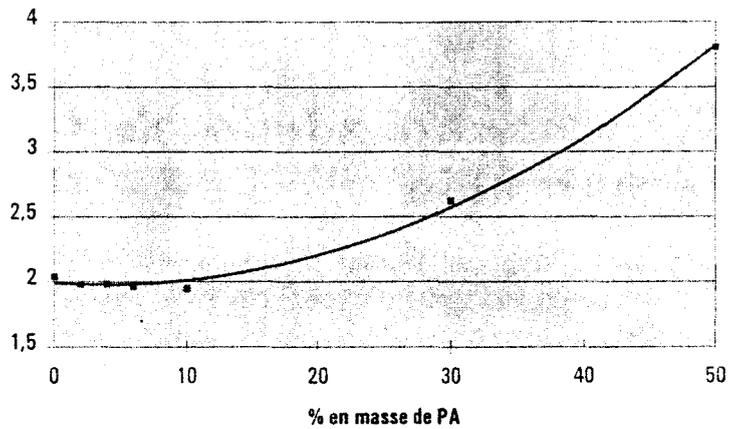


Figure 5.32: contrainte au seuil de mélanges PP/PA (daN/mm²)

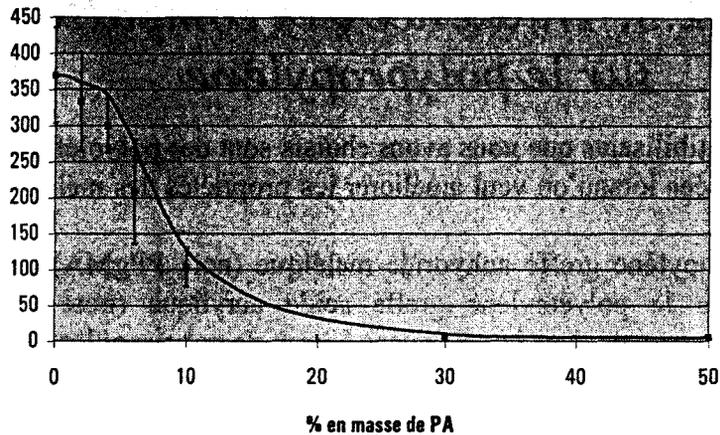


Figure 5.33: allongement à la rupture de mélanges PP/PA (%)

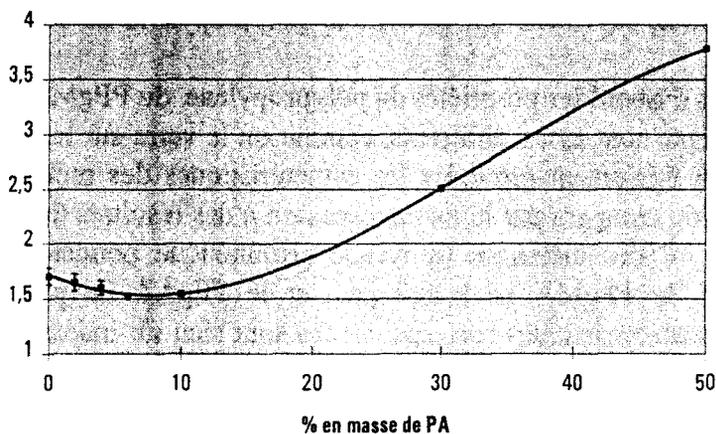


Figure 5.34: contrainte à la rupture de mélanges PP/PA (daN/mm²)

Le module varie donc effectivement de façon linéaire en fonction du taux de polyamide, ce qui n'est pas le cas pour les contraintes au seuil et à la rupture, qui sont quasiment constantes jusqu'à 10% de polyamide, et qui augmentent ensuite, comme si le polyamide commençait à prendre le dessus et imposer ses caractéristiques lorsqu'il devient majoritaire.

L'allongement au seuil diminue quant à lui dès l'introduction de 4% de polyamide, mais de manière relativement modérée; un minimum est atteint pour 30% de polyamide, taux pour lequel on constate une perte d'environ 25% sur la valeur initiale.

C'est l'allongement à la rupture qui est le plus affecté: il diminue de manière importante avec l'augmentation du taux de polyamide, mais en deçà de 10% de polyamide, les valeurs des allongements à la rupture restant supérieures à 100%, elles sont donc relativement tolérables.

Notons enfin que le taux de 6% semble être un taux critique, autour duquel l'allongement mesuré est particulièrement sensible, mettant ainsi en évidence une transition caractéristique d'un changement de comportement du polypropylène vis à vis du polyamide.

5.2.3. Influence des compatibilisants sur le polypropylène

Les compatibilisants que nous avons choisis sont des polyoléfinés fonctionnalisés, typiquement utilisés lorsqu'on veut améliorer les propriétés des mélanges de polyoléfinés et de polyamide.

Le polypropylène greffé anhydride maléique (noté PPgMA) a un comportement ductile, alors que le polyéthylène greffé acide acrylique (noté PEgAA) est plutôt caoutchoutique. Employés dans les mélanges à base de polypropylène et de polyamide, ils devraient permettre de renforcer l'interface entre les deux phases par l'intermédiaire d'une réaction chimique des fonctions anhydride maléique ou acide acrylique sur les fonctions amines terminales du polyamide, et donc d'assurer une meilleure cohésion, débouchant sur une amélioration des propriétés mécaniques.

Avant d'opérer la compatibilisation et d'observer ses effets, il faut distinguer l'influence du produit lui-même sur la matrice polypropylène de celle qu'il aura sur le mélange PP/PA.

Comparons d'abord les propriétés du polypropylène, du PPgMA et du PEgAA purs. Leurs comportements sont assez différents, comme on le verra sur les figures 5.35 à 5.39, sur lesquelles sont également reportées les caractéristiques des mélanges PP/PPgMA et PP/PEgAA, que l'on compare par la même occasion à des résultats théoriques obtenus par application de la loi des mélanges (moyenne arithmétique pondérée). lorsque cela est possible: en effet, le PPgMA ne rompt pas, et le PEgAA ne présente pas de seuil d'écoulement; les caractéristiques correspondantes sont bien sûr indéterminées.

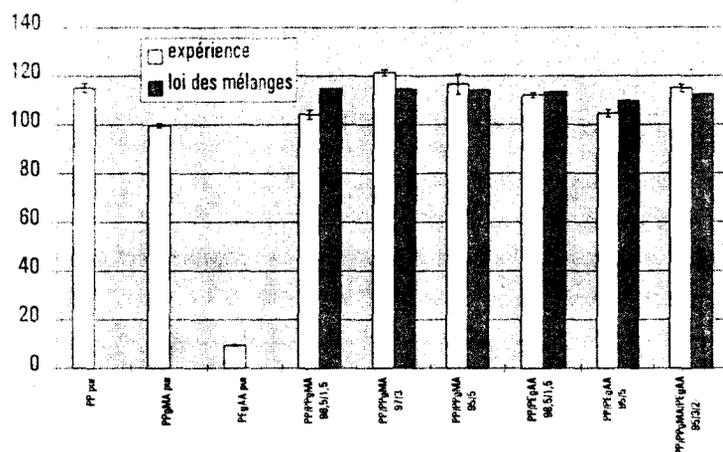


Figure 5.35: module d'Young du polypropylène, des compatibilisants et des mélanges PP/compatibilisant; comparaison entre expérience et loi des mélanges (daN/mm²)

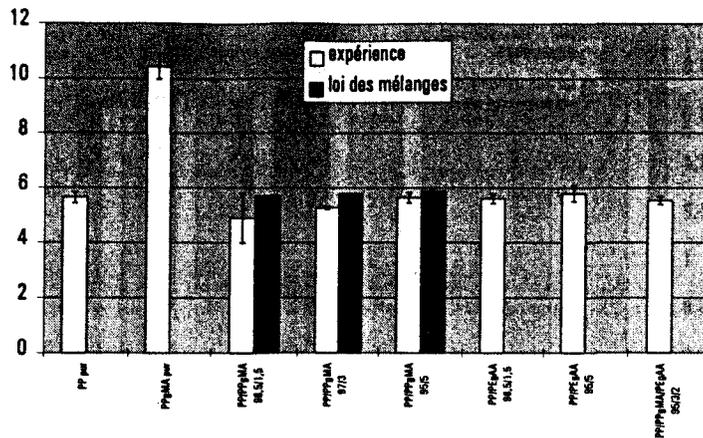


Figure 5.36: allongement au seuil du polypropylène, du PPgMA et des mélanges PP/compatibilisant; comparaison entre expérience et loi des mélanges (%)

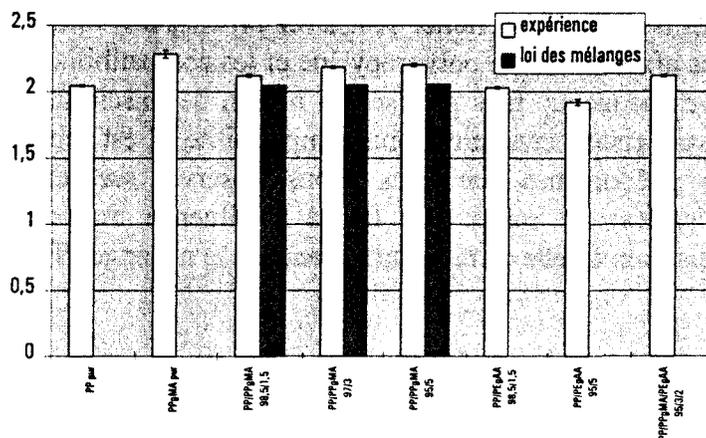


Figure 5.37: contrainte au seuil du polypropylène, du PPgMA et des mélanges PP/compatibilisant; comparaison entre expérience et loi des mélanges (daN/mm²)

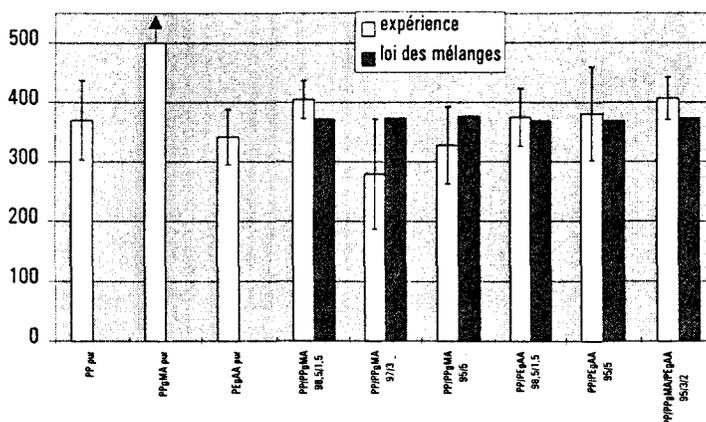


Figure 5.38: allongements à la rupture du polypropylène, du PEGAA et des mélanges PP/compatibilisant; comparaison entre expérience et loi des mélanges (%)¹

¹ le PPgMA ne casse pas dans les limites autorisées par le matériel d'essais; les valeurs données d'allongement et de contrainte à la rupture sont des valeurs minimales ou maximales symbolisées par une flèche.

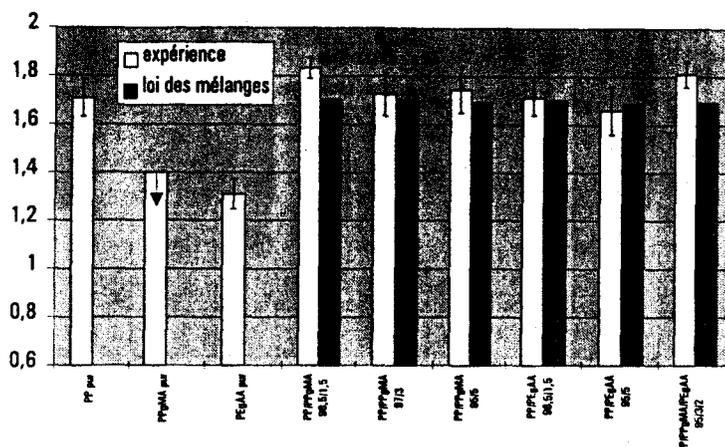


Figure 5.39: contraintes à la rupture du polypropylène, du PEGAA et des mélanges PP/compatibilisant; comparaison entre expérience et loi des mélanges (daN/mm^2)¹

Les résultats issus de l'expérience sont assez proches des valeurs estimées par la loi des mélanges. Sans affirmer que le polypropylène et les compatibilisants sont miscibles (il faudrait des preuves beaucoup plus précises, la notion de miscibilité étant très finement définie), on peut sans risque conclure à leur compatibilité. Il est tout à fait intéressant de s'assurer que les phénomènes que nous allons observer sur les mélanges ternaires PP/PA/compatibilisant(s) ne seront pas liés à l'influence du compatibilisant sur le polypropylène, mais bien à celle du compatibilisant sur le mélange PP/PA.

5.3. COMPATIBILISATION DU POLYPROPYLENE ET DU POLYAMIDE

La quantité de 6% de polyamide est un taux critique à deux titres.

D'abord, lorsqu'on démonte un véhicule hors d'usage, il reste souvent sur les grosses pièces des clips, agrafes, boutons... qu'il faudrait normalement ôter si l'on cherche à établir un tri par matière. Or, repérer et démonter ces petites pièces n'est possible qu'en partie; on estime qu'essayer d'enlever les 6% en masse restants n'est pas rentable.

D'autre part, nous avons vu dans la partie 5.1 que le taux de 6% situait une transition dans le comportement du polypropylène vis à vis de l'impureté polyamide qu'il contient.

C'est donc le mélange contenant 6% de polyamide qui va être particulièrement étudié quant à l'optimisation de ses caractéristiques par l'ajout de compatibilisants.

Les deux compatibilisants (PPgMA et PEgAA) ont été introduits, à différentes concentrations, dans le mélange à base de polypropylène et contenant 6% de polyamide. Sur les figures 5.40 à 5.44, les caractéristiques du polypropylène et du mélange PP/PA: 94/6 non compatibilisé figurent en rappel, à côté des caractéristiques des mélanges contenant à la fois 6% de polyamide et un (ou plusieurs) compatibilisant(s).

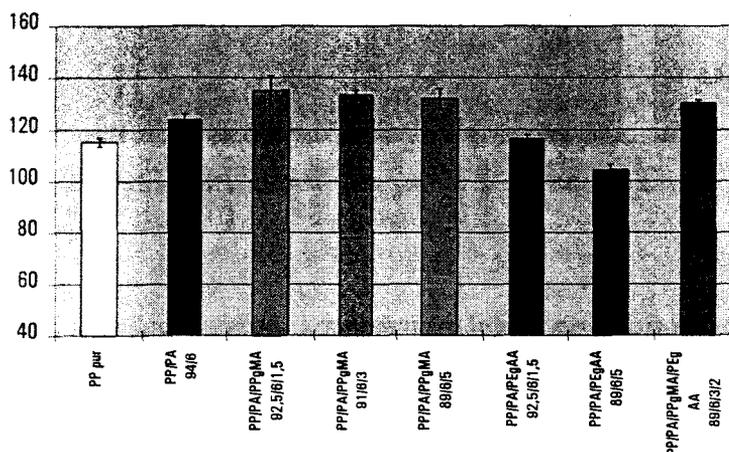


Figure 5.40: module d'Young du mélange à base de polypropylène et de 6% de polyamide, compatibilisé ou non (daN/mm²)

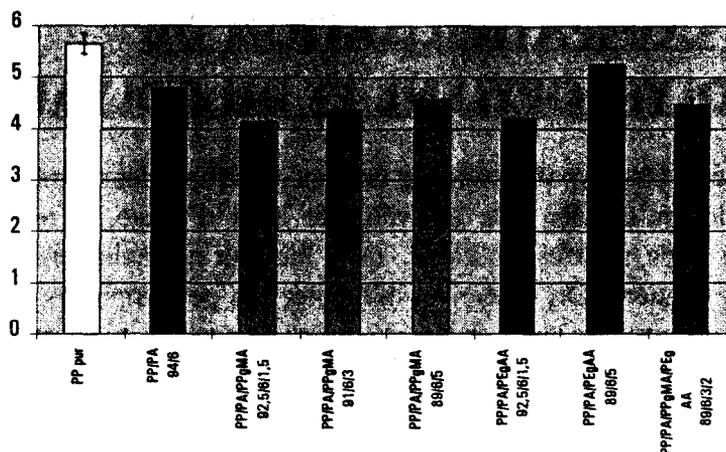


Figure 5.41: allongement au seuil du mélange à base de polypropylène et de 6% de polyamide, compatibilisé ou non (%)

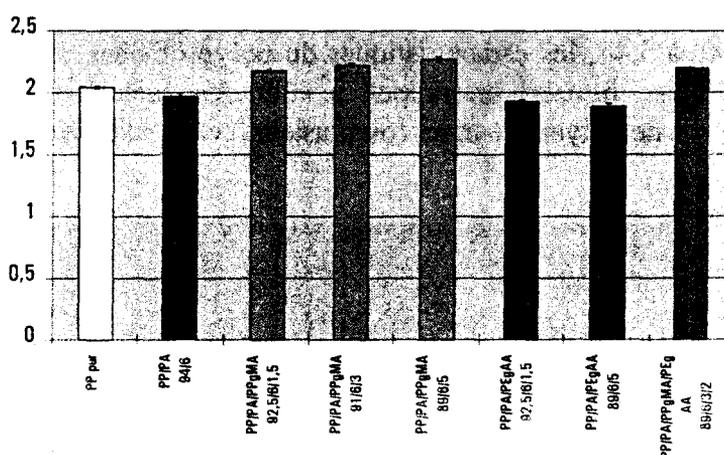


Figure 5.42: contrainte au seuil du mélange à base de polypropylène et de 6% de polyamide, compatibilisé ou non (daN/mm²)

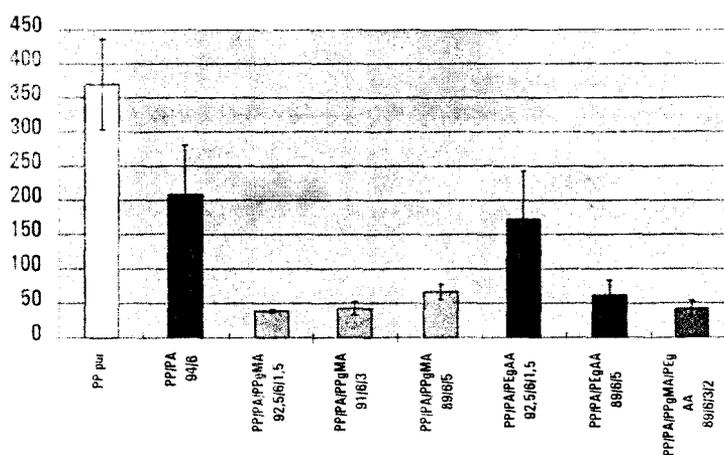


Figure 5.43: allongement à la rupture du mélange à base de polypropylène et de 6% de polyamide, compatibilisé ou non (%)

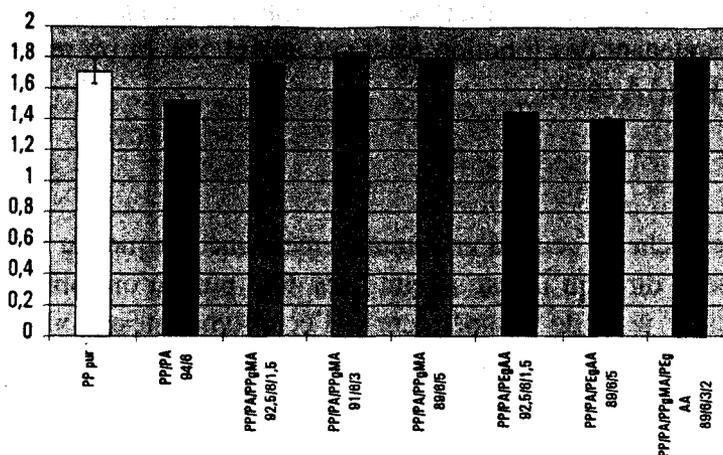


Figure 5.44: contrainte à la rupture du mélange à base de polypropylène et de 6% de polyamide, compatibilisé ou non (daN/mm²)

Quelle que soit la composition du mélange, les modules d'Young ont le même ordre de grandeur. On retrouve les tendances observées sur les mélanges PP/compatibilisants, à savoir une légère augmentation en présence de PPgMA, et une diminution un peu plus sensible en présence de PEgAA, qui a, rappelons-le, un module de seulement 9 daN/mm². Mais les valeurs restent proches les unes des autres, et comme on l'a vu plus haut à la fois pour les mélanges PP/PA et pour les mélanges PP/compatibilisants, l'évolution des caractéristiques, pour les petites déformations, se fait quasiment selon une loi des mélanges additive.

Les caractéristiques au seuil et la contrainte à la rupture varient assez peu. En revanche, l'allongement à la rupture subit des modifications importantes. En effet, comme la montre la figure 5.43, la perte occasionnée par la présence de 6% de polyamide dans le polypropylène n'est pas palliée par les compatibilisants, bien au contraire. L'effet recherché, à savoir l'amélioration des caractéristiques grâce aux agents compatibilisants, ne se produit absolument pas.

Prenons l'exemple du PPgMA. Sa présence dans le polypropylène n'a pas d'effet vraiment marqué, comme on l'avait vu sur les figures 5.35 à 5.39. Parallèlement, la figure 5.43 témoigne d'une perte d'environ 45% sur l'allongement à la rupture du polypropylène lorsqu'on lui ajoute 6% de polyamide, ce qui est assez important en valeur relative, mais la valeur résultante reste correcte (200%). C'est la présence simultanée du polyamide et du compatibilisant qui nuit à l'allongement à la rupture: en fonction du taux de compatibilisant introduit, l'allongement à la rupture varie de 40 à 60% environ, ce qui est cette fois-ci considérablement faible, par rapport à celui du polypropylène pur et du mélange PP/PA non compatibilisé. Rappelons que si l'on avait cherché à extrapoler des tendances observées sur des mélanges PP/PA compatibilisés, et contenant au moins 30% de polyamide, on se serait attendu à voir un allongement à la rupture pour le mélange PP/PA/PPgMA supérieur à celui du même mélange sans compatibilisant.

Quant au PEgAA, une faible dose (1,5%) n'est pas néfaste, voire même n'a pas d'influence nette, mais 5% ont une influence importante, mais pas dans le sens espéré. On a peut-être atteint un seuil, au-delà duquel un excès de fonctions réactives produit l'effet inverse. Mais là encore, ce qui se produit habituellement sur des mélanges plus équilibrés ne se produit pas ici.

Enfin, la raison pour laquelle on a essayé de mélanger les deux compatibilisants était que le PPgMA semblait améliorer les contraintes, et le PEgAA les allongements. On

pensait concilier les deux effets, mais cela n'a pas été le cas. La quantité globale de macromolécules contenant des fonction réactives atteint 5%, et on retrouve l'effet des 5% de PPgMA ou de PEGAA seuls.

Si l'on recherche le seuil d'endommagement mécanique du polypropylène par le polyamide, on peut dire qu'il est atteint très tôt, puisqu'on observe une différence significative (dans le sens de « supérieure à l'écart-type mesuré ») d'allongement à la rupture dès l'introduction de 4% de polyamide dans la matrice polypropylène.

En valeur absolue, les caractéristiques du mélange contenant 10% de polyamide pourraient encore satisfaire certains cahiers des charges, la limite étant à définir plus précisément.

D'autre part, si l'on cherche à pallier les effets du polyamide en utilisant un compatibilisant pour récupérer totalement les caractéristiques du polypropylène pur, on peut dire que 5% de polypropylène greffé anhydride maléique parviennent même à augmenter sensiblement les résistances mécaniques au seuil et à la rupture, mais font chuter fortement l'allongement à la rupture. Néanmoins, il « reste » encore environ 60% d'allongement, et c'est au concepteur d'estimer si cela suffit, sachant qu'en conception, le critère le plus souvent retenu est celui du seuil, au-delà duquel toute déformation est irréversible.

5.4. INFLUENCE DE LA MISE EN OEUVRE

Nous avons vu, lors de la caractérisation du polypropylène pur, que le type de mise en oeuvre influait sur les caractéristiques mécaniques, notamment sur l'allongement à la rupture.

Les variations que nous avons observées jusqu'à présent sur les mélanges l'ont été dans le cadre d'une unique mise en oeuvre. L'objectif de cette partie est de savoir si l'on peut aboutir aux mêmes conclusions en modifiant la mise en oeuvre des mélanges PP/PA/compatibilisants.

Il est à noter que 21 compositions mises en oeuvre selon la procédure n°4 ont été testées. Mais ces 21 mélanges n'ont pas tous fait l'objet des autres mises en oeuvre; c'est pourquoi certaines figures sembleront incomplètes.

5.4.1. Influence sur les mélanges non compatibilisés

Les figures 5.45 à 5.49 représentent l'évolution de caractéristiques issues d'essais de traction en fonction du taux de polyamide introduit dans le polypropylène. Chaque groupe de barres est représentatif d'une mise en oeuvre¹, et chaque barre d'une composition. Plus la barre est foncée, plus la concentration en polyamide est élevée.

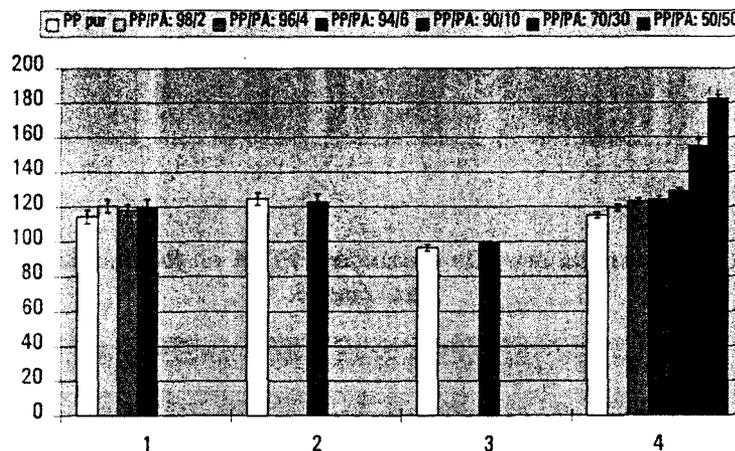


Figure 5.45: modules d'Young de mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm²)

¹ les mises en oeuvre sont explicitées en 4.2 et 5.1.

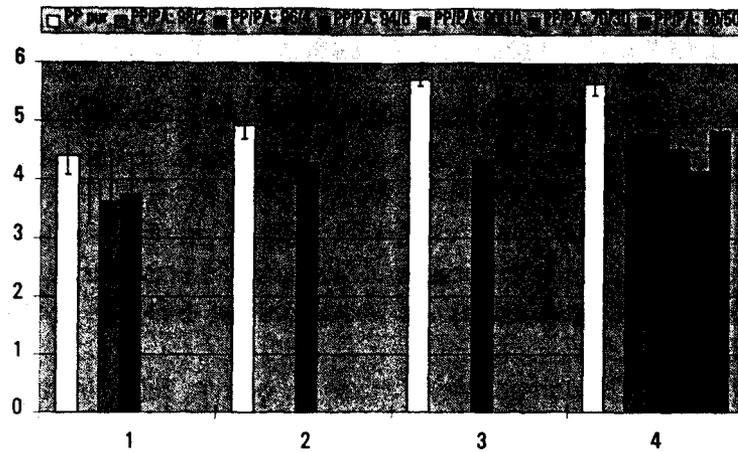


Figure 5.46: allongements au seuil de mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (%)

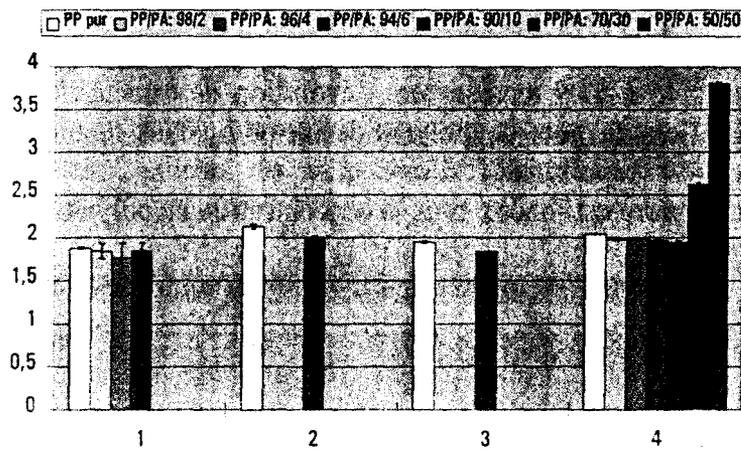


Figure 5.47: contraintes au seuil de mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm²)

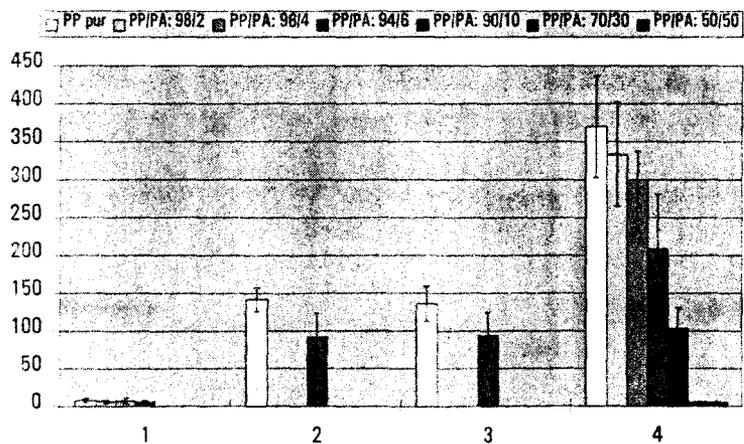


Figure 5.48: allongements à la rupture de mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (%)

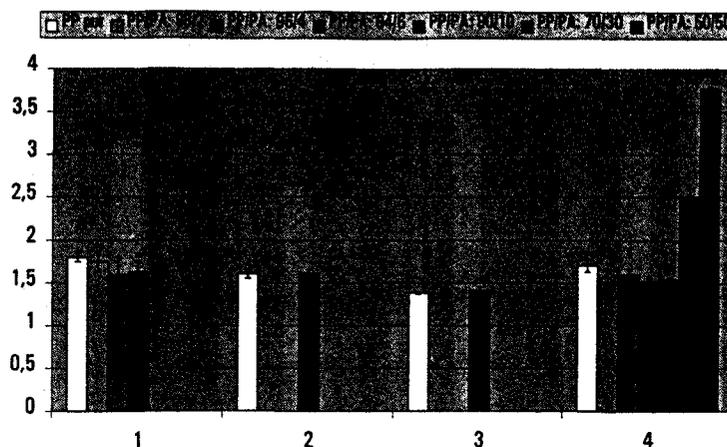


Figure 5.49: contraintes à la rupture de mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm²)

Pour chaque caractéristique mesurée, on retrouve, pour le polypropylène pur, les écarts observés sur les figures 5.1 à 5.5. De même, pour une composition donnée, (PP/PA: 94/6 est l'une de celles que l'on retrouve pour toutes les mises en oeuvre), on remarque des différences en fonction de la mise en oeuvre, qui s'expliquent peut-être par celles déjà observées sur le polypropylène pur, qui est, quelles que soient les compositions, nettement majoritaire dans les mélanges. Plus globalement, les sens de variation observés sont les mêmes quelle que soit la mise en oeuvre (nous excluons la mise en oeuvre n°1 pour des raisons déjà décrites en 5.1.1).

Donc, d'une mise en oeuvre à l'autre, on semble pouvoir aboutir aux mêmes conclusions quant à l'effet relatif du polyamide sur le polypropylène, mais les valeurs absolues mesurées doivent être exploitées avec précaution, vu les caractéristiques globalement plus élevées mesurées pour la mise en oeuvre n°4, notamment pour l'allongement à la rupture.

Le problème n'est donc pas différent de celui déjà évoqué en 5.1.1 à propos du polypropylène pur; il faudra s'attacher à savoir comment agit la mise en oeuvre sur la structure et les propriétés des matériaux testés, mélangés ou non.

5.4.2. Influence sur les mélanges compatibilisés

5.4.2.1. Compatibilisation de 6% de polyamide par le polypropylène greffé anhydride maléique

A présent, de la même façon qu'a été étudiée l'influence des compatibilisants sur le mélange contenant 6% de polyamide, voyons si le choix de la mise en oeuvre bouleverse les tendances déjà observées.

Sur les figures 5.50 à 5.54, comme précédemment, chaque groupe de barres correspond à une mise en oeuvre, et pour chacune d'entre elles, on a rappelé les propriétés du polypropylène pur et du mélange PP/PA: 94/6, pour les comparer à celles des mélanges PP/PPgMA: 95/5 et PP/PA/PPgMA: 89/6/5.

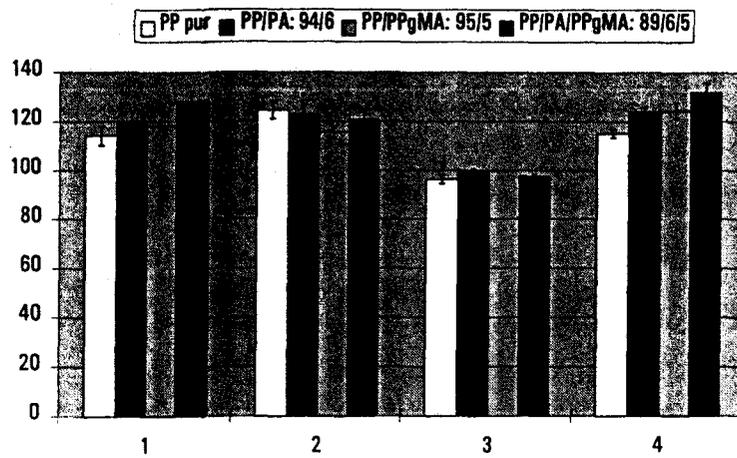


Figure 5.50: modules d'Young des mélanges contenant 6% de PA et/ ou 5% de PPgMA (daN/mm²)

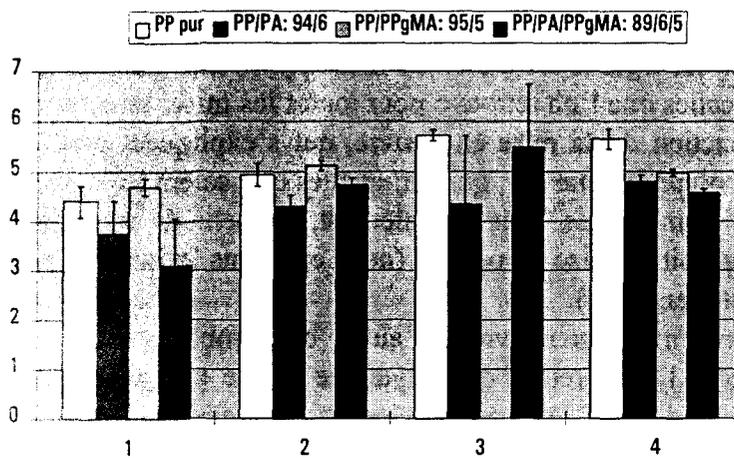


Figure 5.51: allongements au seuil des mélanges contenant 6% de PA et/ ou 5% de PPgMA (%)

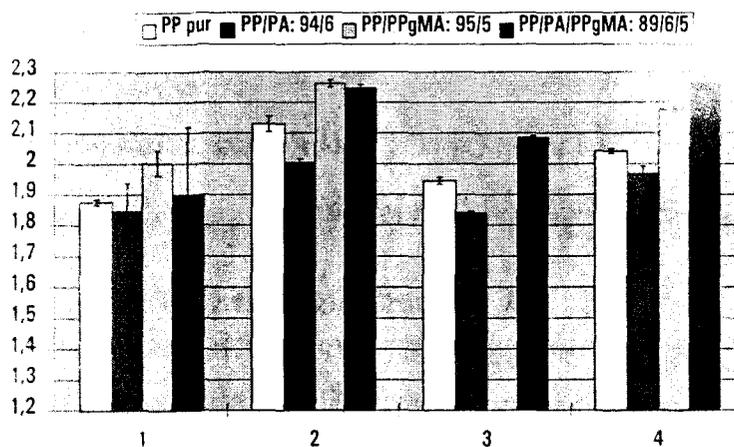


Figure 5.52: contraintes au seuil des mélanges contenant 6% de PA et/ ou 5% de PPgMA (daN/mm²)

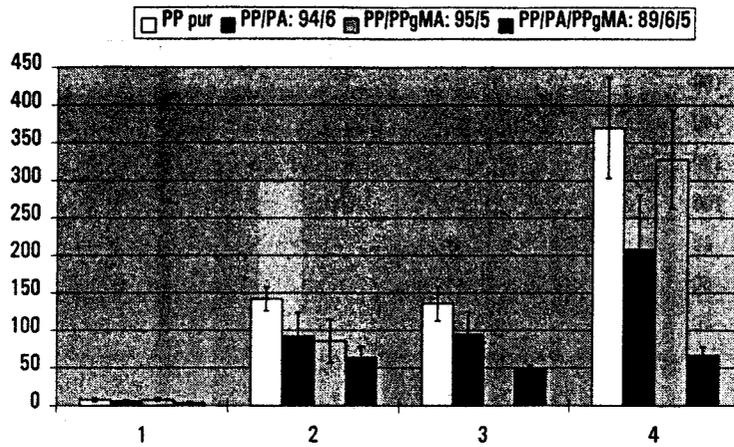


Figure 5.53: allongements à la rupture des mélanges contenant 6% de PA et/ou 5% de PPgMA (%)

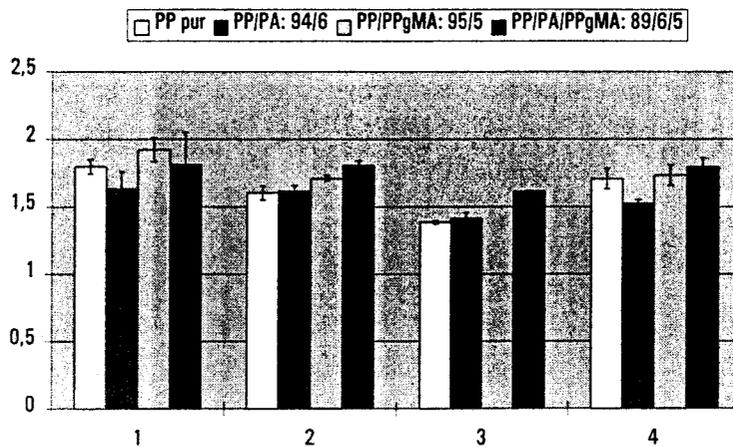


Figure 5.54: contraintes à la rupture des mélanges contenant 6% de PA et/ou 5% de PPgMA (daN/mm²)

On aboutit à des conclusions similaires à celles déjà formulées pour les mélanges PP/PA non compatibilisés: à part pour l'allongement à la rupture -pour les raisons déjà évoquées plus haut et que l'on expliquera plus loin-, les différences observées d'une mise en oeuvre à l'autre pour une composition donnée, restent assez peu significatives. D'autre part, les sens de variation de chacune des caractéristiques en fonction de la composition sont sensiblement les mêmes quelle que soit la mise en oeuvre.

5.4.2.2. Compatibilisation de 6% de polyamide par différentes doses de différents compatibilisants

Vu le nombre de mises en oeuvre et le nombre de compositions, des croisements sont possibles pour comparer les effets du polyamide et des compatibilisants simultanément. Les figures 5.55 à 5.59 permettent de comparer les effets à la fois de la quantité et de la nature du compatibilisant, sur deux mises en oeuvre a priori assez différentes; rappelons que la mise en oeuvre n°3 consistait en une extrusion contrarotative, un broyage à froid et une injection, et la mise en oeuvre n°4 en une extrusion corotative et une injection.

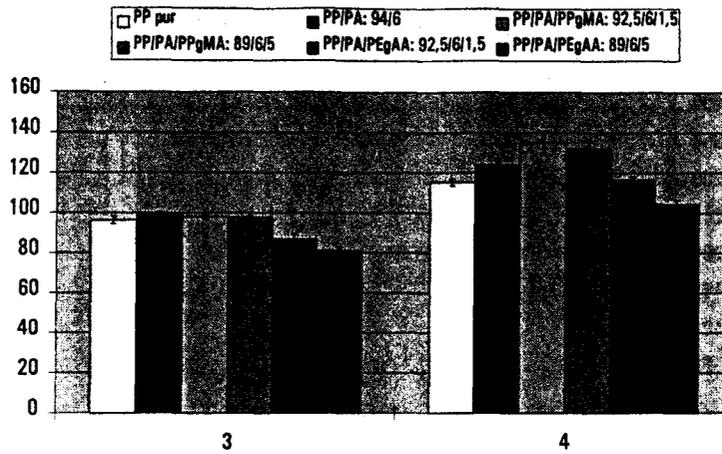


Figure 5.55: modules d'Young de mélanges contenant 6% de PA et diverses doses de compatibilisants (daN/mm²)

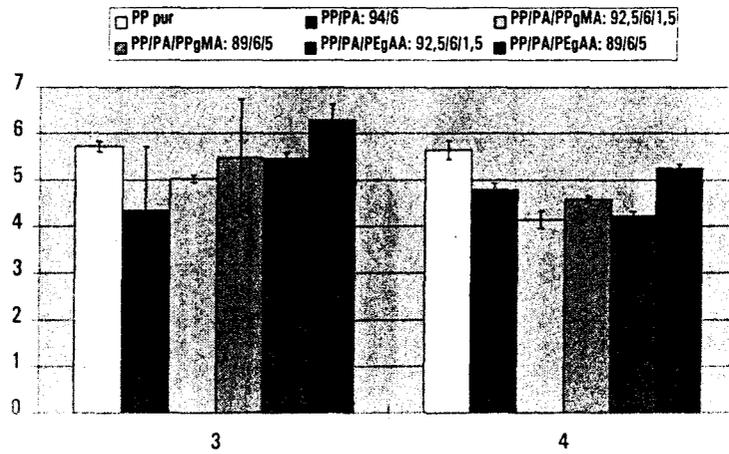


Figure 5.56: allongements au seuil de mélanges contenant 6% de PA et diverses doses de compatibilisants (%)

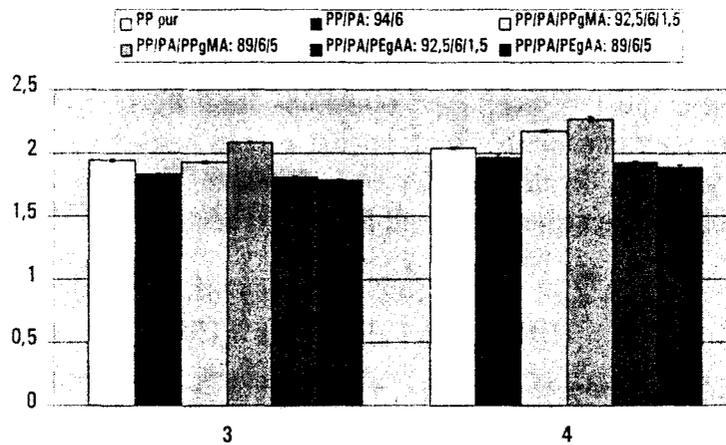


Figure 5.57: contraintes au seuil de mélanges contenant 6% de PA et diverses doses de compatibilisants (daN/mm²)

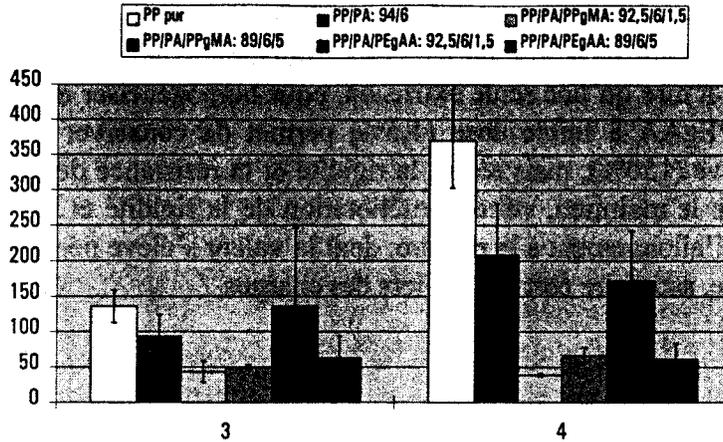


Figure 5.58: allongements à la rupture de mélanges contenant 6% de PA et diverses doses de compatibilisants (%)

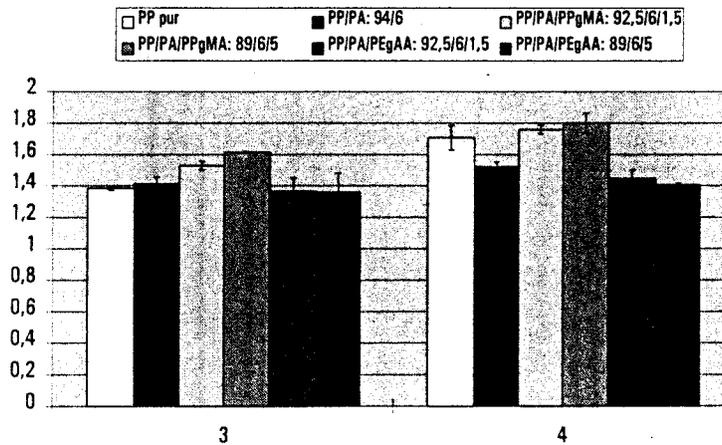


Figure 5.59: contraintes à la rupture de mélanges contenant 6% de PA et diverses doses de compatibilisants (daN/mm²)

Pour une composition donnée, on constate les différences dont on a déjà parlé, notamment en allongement à la rupture.

Ce qu'il est plus important d'observer ici, c'est l'allure générale des groupes de barres: quelle que soit la caractéristique, on constate la même évolution en fonction de la composition du mélange. Comme on l'avait conclu au paragraphe précédent pour les mélanges compatibilisés par le PPgMA, il semble que la mise en oeuvre, même si elle a une influence sur les valeurs absolues des caractéristiques mesurées, n'en a pas sur les sens de variation en fonction de la composition.

Dans l'analyse de seuils d'endommagement mécanique des mélanges PP/PA en fonction de la technologie de mise en oeuvre utilisée, on peut donc conclure que le choix d'une mise en oeuvre spécifique aura certes de l'influence sur les valeurs des caractéristiques mesurées (parce qu'elle en a sur celles du polypropylène pur, qui compose les mélanges étudiés à hauteur de 90 à 95%), mais pas sur l'évolution de ces mêmes caractéristiques en fonction de la composition des mélanges, qu'ils soient compatibilisés ou non.

En ce qui concerne maintenant le choix de la technologie et de la composition qui permettra à un polypropylène souillé par 6% de polyamide de recouvrer au maximum ses propriétés, on peut dire qu'une seule extrusion, pour homogénéiser au maximum, suffit, et que l'ajout de PEgAA à faible dose (1,5%) permet de conserver un allongement à la rupture assez élevé (150%), mais réduit la rigidité et la résistance des mélanges, alors que le PPgMA assure le maintien, voire l'amélioration de la rigidité et de la résistance, mais réduit fortement l'allongement à la rupture, dont la valeur s'élève néanmoins à 60%, ce qui peut, rappelons-le, satisfaire certains cahiers des charges.

5.5. CONCLUSION

Ce chapitre 5 était consacré à l'analyse du comportement mécanique de mélanges à base de polypropylène et de polyamide, compatibilisés ou non, afin d'identifier les phénomènes qui apparaissent, notamment lorsque la quantité de polyamide est faible.

On peut en fait classer les observations effectuées en deux catégories: dans la première, on peut faire figurer les résultats qui confirment ce que l'on peut déjà trouver dans une littérature abondante sur les mélanges de polymères incompatibles, compatibilisés ou non.

L'incompatibilité entre polypropylène et polyamide a en effet été une fois de plus mise en évidence. De nombreux auteurs ont étudié ce genre de mélange, et on retrouve les pertes de propriétés mécaniques substantielles occasionnées par la présence de plus de 20% de polyamide dans le polypropylène.

Lorsque le polyamide se trouve en plus petite quantité, les pertes s'avèrent être moins importantes, voire même quasiment inexistantes pour certaines propriétés mécaniques. On aurait pu effectivement s'attendre à ce qu'un taux plus faible de polyamide ait un effet moins marqué.

Enfin, on a également constaté une bonne compatibilité entre le polypropylène et les compatibilisants, tous les deux à base de polyoléfine. C'est également ce qui a souvent été décrit dans la littérature, à savoir que le mélange de deux espèces dont les structures chimiques sont voisines donne une cohésion et des propriétés relativement satisfaisantes.

Dans la deuxième catégorie d'observations, du fait de l'étude plus précise des mélanges contenant 6% de polyamide, on trouve une série de résultats plutôt imprévisibles: il n'existe en effet pratiquement pas de références bibliographiques faisant allusion à des mélanges de polymères dont l'un est à l'état d'impureté, et l'on imagine sans peine que, le comportement des mélanges équimassiques étant déjà difficilement modélisable, l'interpolation de ces comportements à des mélanges contenant de petites quantités de polyamide est hasardeuse. Et effectivement, certains résultats obtenus sur les mélanges PP/PA: 94/6 ne ressemblent en rien à ce qui aurait pu se produire si le polyamide s'était retrouvé en plus grande quantité.

Quelques auteurs ont étudié les mélanges de polymères sur toute la gamme de compositions, mais pas particulièrement les petites quantités. En ce qui nous concerne, nous avons justement affiné l'étude autour de la concentration critique de 6%; et effectivement, l'allongement à la rupture du mélange PP/PA est particulièrement sensible autour de ce taux. Nous essayerons de voir s'il existe une transition caractéristique d'un changement de comportement du mélange, dû peut-être au fait qu'avant 6%, le polyamide est si dispersé qu'il se comporte plutôt comme une charge, et qu'après cette limite, on retrouve un comportement plus caractéristique d'un mélange de deux polymères incompatibles, avec les interactions, dues à leurs natures chimiques respectives, qui peuvent exister entre les différentes phases en présence, comme cela a été décrit par ailleurs.

En outre, et c'est peut-être lié au même phénomène, l'ajout d'un agent compatibilisant n'améliore pas les propriétés mécaniques du mélange PP/PA: 94/6; au contraire, l'allongement à la rupture voit sa valeur nettement diminuer. Rappelons que, conformément à ce que l'on peut trouver sur le sujet dans la littérature, on utilise habituellement les compatibilisants pour pallier les pertes occasionnées par la mise en présence de deux polymères incompatibles: pour reprendre précisément l'exemple de l'allongement à la rupture, de nombreux auteurs observent une perte conséquente lorsqu'on introduit 30% de polyamide dans du polypropylène, et parallèlement, l'ajout d'une quantité relativement faible de compatibilisant permet de récupérer en partie la valeur de l'allongement à la rupture.

En résumé, on part d'une propriété mécanique totalement altérée, et on parvient à pallier partiellement la perte, alors que de notre côté, la perte occasionnée par la présence de 6% de polyamide n'est pas aussi catastrophique que pour des taux plus élevés. Donc, quand on ajoute un compatibilisant, il se produit probablement d'autres phénomènes que ceux qui ont lieu avec des taux élevés, et qui conduisent à l'effet inverse de celui que l'on espérait.

Le chapitre 6 a pour objet d'interpréter les résultats qui viennent d'être présentés, et d'expliquer les phénomènes imprévus que nous avons observés.

CHAPITRE 6: INTERPRETATIONS

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les caractéristiques mécaniques des mélanges à base de polypropylène et de polyamide, compatibilisés ou non. Ces résultats ont permis de retrouver des tendances déjà connues à propos des mélanges de polymères incompatibles:

- la présence de polyamide dans une matrice majoritaire de polypropylène provoque des pertes de propriétés mécaniques dépendant du taux de polyamide;
- des mises en oeuvre différentes affectent les propriétés des mélanges de manière différente, mais ne bouleversent pas les sens de variation des caractéristiques en fonction des compositions.

D'autres phénomènes moins prévisibles ont également été révélés, notamment au sujet de l'effet du compatibilisant sur le mélange PP/PA: 94/6.

Dans la littérature, les mélanges PP/PA ne contiennent que très rarement moins de 20% de polyamide. Lorsqu'on les compatibilise, les améliorations ne sont pas systématiques et dépendent de la caractéristique mesurée. Vouloir extrapoler aux faibles concentrations en polyamide des phénomènes déjà difficiles à prévoir à concentrations élevées est délicat. C'est pourquoi l'effet inattendu du compatibilisant sur certaines des propriétés du mélange PP/PA: 94/6 pourra peut-être s'expliquer par d'autres phénomènes, plus liés à la faible concentration du polyamide qu'à sa propre nature chimique.

Ce chapitre est donc consacré à l'interprétation de ces résultats plus ou moins surprenants. Nos outils seront assez divers, afin de confirmer des hypothèses par des preuves suffisamment différentes dans la forme comme dans le fond pour permettre de valider les hypothèses formulées.

6.1. EFFET DE LA MISE EN OEUVRE

6.1.1. Mise en évidence

L'étude des mélanges à base de polypropylène et de polyamide, compatibilisés ou non, a nécessité l'utilisation de quatre mises en oeuvre. Le tableau 6.1 en rappelle les étapes principales.

n°	Mélange	Conditionnement	Confection des éprouvettes
1	extrusion contrarotative		compression
2	3 extrusions corotatives	granulation	injection
3	extrusion contrarotative	broyage à froid	injection
4	1 extrusion corotative	granulation	injection

Tableau 6.1: rappel des mises en oeuvre utilisées

La quantité de polyamide a varié de 0 à 50% en masse, et pour le mélange PP/PA: 94/6, les compatibilisants ont été introduits à hauteur de 1,5 à 5%.

Rappelons également que toutes les compositions n'ont pas fait l'objet des quatre mises en oeuvre; les tendances générales d'évolution des caractéristiques ont cependant pu être dégagées. Si l'on se reporte au paragraphe 5.4, concernant la mise en évidence de l'influence de la technologie sur les propriétés mécaniques des mélanges PP/PA compatibilisés ou non, on parvient en effet à croiser compositions et mises en oeuvre pour effectuer des comparaisons significatives.

La figure 6.1 est extraite des graphiques déjà présentés dans ce paragraphe; nous la reportons ici, car elle est assez significative de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la mise en oeuvre utilisée, et elle montre effectivement que, pour chacune d'elles, les sens de variations en fonction de la composition sont respectés.

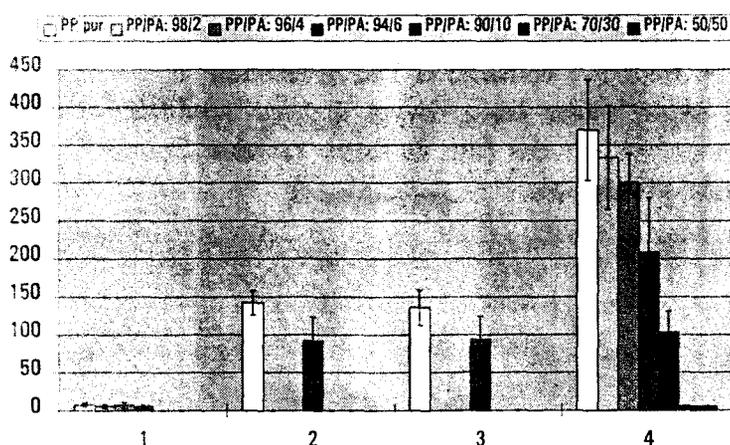


Figure 6.1: allongements à la rupture des mélanges PP/PA non compatibilisés, soumis à différentes mises en oeuvre

On note effectivement la même perte lorsqu'on passe du polypropylène pur au mélange PP/PA: 94/6. Mais on remarque surtout les différences importantes de comportement du polypropylène pur, dont les valeurs d'allongement à la rupture sont quant

à elles très dépendantes de la mise en oeuvre utilisée. On pourrait donc penser que le polypropylène, subissant une histoire thermomécanique différente selon la mise en oeuvre, pourrait être responsable des dérives observées sur les mélanges dont il est à la base.

Avant d'étudier la répercussion de la technologie adoptée pour la mise en oeuvre du polypropylène sur ses caractéristiques, assurons-nous que la mise en oeuvre ne perturbe pas les variations relatives des caractéristiques mécaniques. Les figures 6.2 à 6.11 sont basées sur des résultats déjà présentés en 5.4; pour chaque mise en oeuvre, les caractéristiques des mélanges sont exprimées en valeur relative par rapport à celles du polypropylène pur.

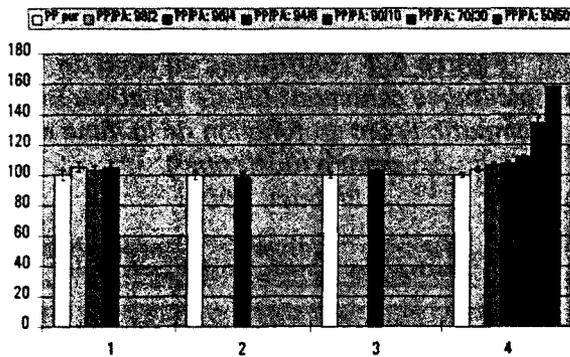


Figure 6.2: modules d'Young des mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm²) - PP base 100 -

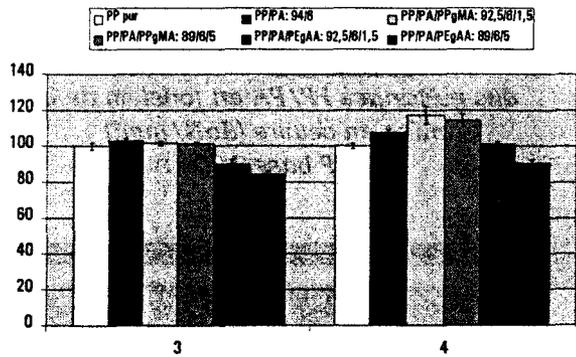


Figure 6.3: modules d'Young de mélanges contenant 6% de PA et/ou un compatibilisant en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm²) - PP base 100 -

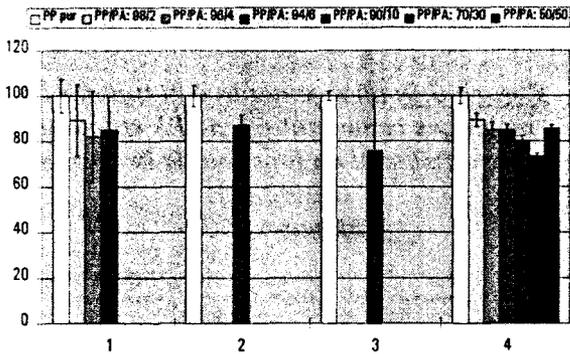


Figure 6.4: allongements au seuil des mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (%) - PP base 100 -

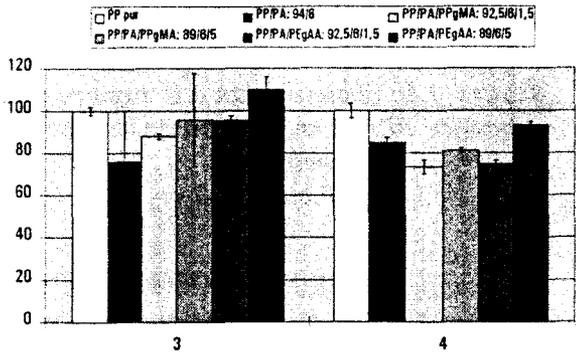


Figure 6.5: allongements au seuil de mélanges contenant 6% de PA et/ou un compatibilisant en fonction de la mise en oeuvre (%) - PP base 100 -

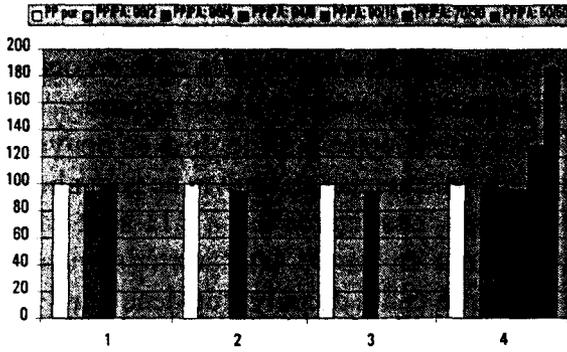


Figure 6.6: contraintes au seuil des mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm²) - PP base 100 -

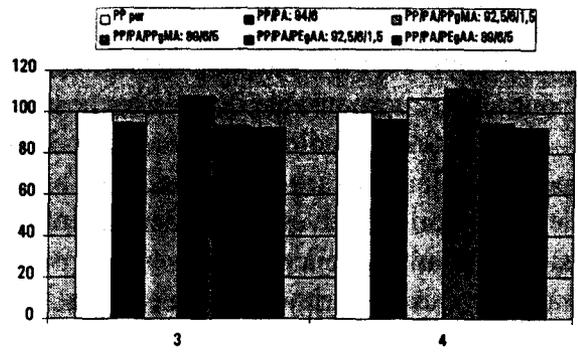


Figure 6.7: contraintes au seuil de mélanges contenant 6% de PA et/ou un compatibilisant en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm²) - PP base 100 -

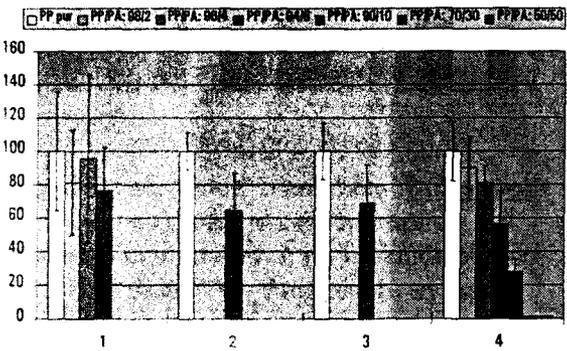


Figure 6.8: allongements à la rupture des mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (%) - PP base 100 -

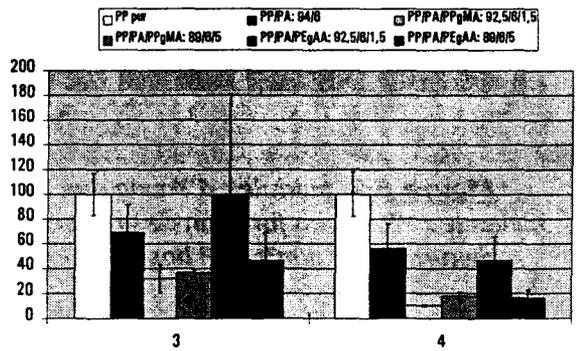


Figure 6.9: allongements à la rupture de mélanges contenant 6% de PA et/ou un compatibilisant en fonction de la mise en oeuvre (%) - PP base 100 -

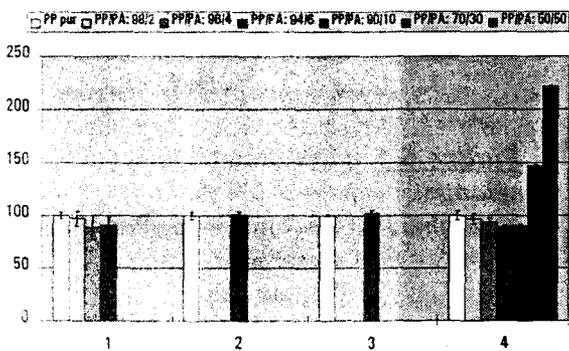


Figure 6.10: contraintes à la rupture des mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm²) - PP base 100 -

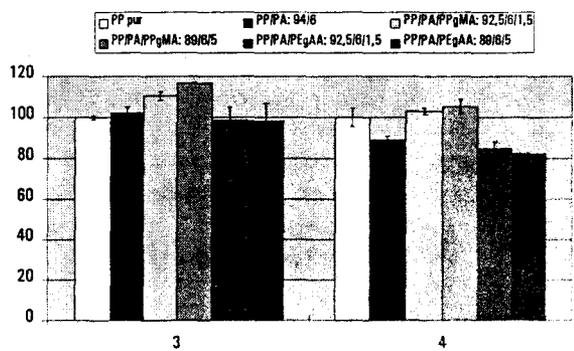


Figure 6.11: contraintes à la rupture de mélanges contenant 6% de PA et/ou un compatibilisant en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm²) - PP base 100 -

Une telle présentation de résultats, plus comparative, permet de mieux mettre en évidence le fait que l'évolution relative des caractéristiques en fonction de la composition des mélanges est la même quelle que soit la mise en oeuvre employée.

Les variations des caractéristiques des mélanges par rapport à celles du polypropylène pur sont en effet du même ordre de grandeur pour toutes les mises en oeuvre: on peut considérer les valeurs des modules et caractéristiques au seuil comme égales à 10% près; en ce qui concerne les caractéristiques à la rupture, les écarts observés pour la mise en oeuvre n°3 sont plutôt de 15 à 20% supérieurs à ceux correspondant à la mise en oeuvre n°4. Rappelons cependant que pour la mise en oeuvre n°3, on partait d'un polypropylène déjà affecté, probablement par le cisaillement intense du broyage à froid: les pertes alors occasionnées par une impureté, compatibilisée ou non, sont peut-être, en valeur relative, moins importantes.

On peut alors effectivement conclure de ces remarques que si des différences existent en fonction des mises en oeuvre, elles sont probablement plus dues au comportement du polypropylène pur qu'à la façon dont s'opère le mélange et/ou la compatibilisation.

Nous allons donc examiner plus en détail la façon dont le polypropylène réagit face à ces quatre mises en oeuvre.

6.1.2. Analyses viscosimétriques

Les caractéristiques mécaniques du polypropylène dépendent du mode de mise en oeuvre employé, particulièrement pour l'allongement à la rupture: pour une vitesse de traction constante de 10 mm/min, on observe des valeurs qui peuvent varier de 140 à 400%. L'histoire thermomécanique subie est probablement en cause: des cisaillements successifs peuvent provoquer des modifications de structure macromoléculaire et entraîner des changements de comportement macroscopique.

L'analyse de caractéristiques viscosimétriques permet d'évaluer l'ampleur des dégradations provoquées par les différentes mises en oeuvre.

Le tableau 6.2 présente un état comparé des indices de fluidité (MFI) et indices limites de viscosité (ILV), mesurés sur les matériaux avant leur injection, avec les allongements à la rupture déterminés lors des essais de traction.

Mise en oeuvre	PPs4	PPs5	2	3	4	5
A% rupture	346	359	142	136	370	404
MFI (230°C, 2,16 kg, g/10 min)	14,2	14,2	22,7	46	19,7	16,9
ILV (ml/g)	146	146	134	105	154	142
Masse molaire (g/mol) ¹	151 056	151 056	128 667	100 224	152 117	145 926

Tableau 6.2: comparaison des allongements à la rupture et des caractéristiques viscosimétriques en fonction de la mise en oeuvre

PPs4 et PPs5 sont les mises en oeuvre de polypropylène non extrudé et seulement injecté aux températures correspondant respectivement aux mises en oeuvre n°4 et 5, à savoir 280 et 230°C.

Pour comprendre l'effet de l'extrusion corotative, on peut comparer les mises en oeuvre PPs4, 2 et 4, comprenant respectivement 0, 3 et 1 extrusion(s), et la même procédure d'injection. Les MFI représentatifs de la fluidité à l'état fondu et les ILV de la

¹ masse molaire moléculaire équivalente correspondant à un polymère linéaire, calculée à partir de l'indice limite de viscosité.

viscosité en solution (leurs sens de variation sont donc inverses) indiquent une gradation: une seule extrusion ne semble pas faire évoluer beaucoup la viscosité: l'ILV augmente très légèrement, et le diminue un peu, mais ces variations sont relativement faibles, et on peut les considérer comme négligeables (comparaison PPs4/4). En revanche, une succession de trois extrusions a une influence beaucoup plus marquée, aussi bien sur le MFI que sur l'ILV: le premier augmente de 60%, et le deuxième diminue d'environ 30%. La tendance est donc à une nette diminution de la viscosité: le cisaillement intense et répété produit par les trois extrusions a altéré le polypropylène, en réduisant probablement la longueur des chaînes macromoléculaires. La valeur de l'allongement à la rupture est par la même occasion affectée, et il est possible que ce soit pour la même raison. Pour comparer les évolutions des paramètres représentatifs de la viscosité et de l'allongement à la rupture en fonction de la mise en oeuvre appliquée au polypropylène, on peut se reporter à la figure 6.12, où l'on a inversé les valeurs des MFI pour une meilleure lisibilité.

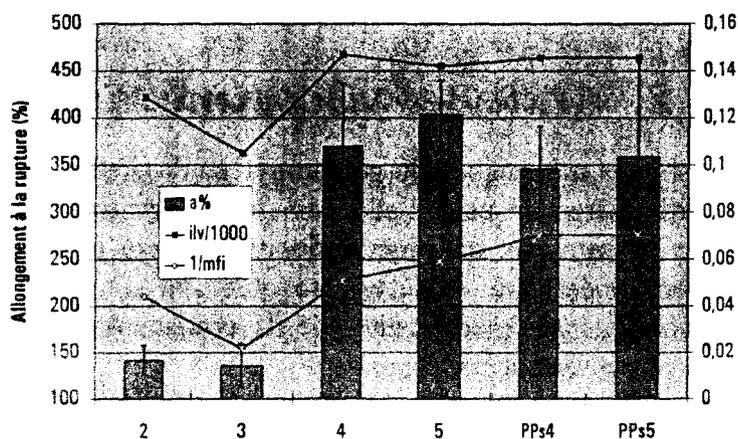


Figure 6.12: évolution relative des indices de viscosité (ILV) et de fluidité (MFI) et de l'allongement à la rupture en fonction de la mise en oeuvre

La mise en oeuvre n°3 conduit quant à elle à une diminution encore plus nette de l'ILV, et parallèlement à une augmentation (logique) du MFI: c'est sans doute plus le broyage à froid que l'extrusion contrarotative (qui de toute façon, par essence, cisaille moins que l'extrusion corotative) qui est responsable de la dégradation importante du polypropylène. La masse molaire moléculaire équivalente montre que la longueur des chaînes diminue de 30%. Par rapport à la mise en oeuvre n°2, l'allongement à la rupture a assez peu diminué, bien que la longueur des chaînes soit plus faible; on n'a cependant pas d'évolution linéaire entre l'allongement à la rupture et la viscosité, mais le sens de variation est assez net: une augmentation de la viscosité va de pair avec une augmentation de l'allongement à la rupture.

L'observation des caractéristiques viscosimétriques du polypropylène en fonction de la mise en oeuvre utilisée révèle des différences assez nettes: un cisaillement intense provoque des ruptures de chaînes macromoléculaires entraînant une diminution marquée de l'allongement à la rupture. Dans les mélanges composés d'au moins 90% de polypropylène, les dégradations subies sont les mêmes, ce qui explique les différences de caractéristiques mécaniques observées sur des mélanges de même composition mis en oeuvre selon des procédés différents.

6.2. MORPHOLOGIE DU MELANGE PP/PA: 94/6

Nous avons vu dans le chapitre 5 que les propriétés du polypropylène étaient finalement assez peu affectées par la présence de 6% de polyamide. C'est l'allongement à la rupture qui met le mieux en évidence les différences: celui-ci diminue de 46%, mais conserve une valeur absolue encore acceptable (200%). On peut penser que le polyamide est suffisamment dispersé pour ne pas créer de défaut susceptible de fragiliser de manière importante la matrice polypropylène, bien que les deux polymères en présence soient fortement incompatibles.

Sur la page suivante sont présentées des fractographies du polypropylène pur (figure 6.13) et du mélange PP/PA: 94/6 (figure 6.14) après un essai de traction opéré à une vitesse de 10 mm/min.

La fracture du polypropylène pur est caractéristique d'un matériau ductile: des filaments ont été largement étirés avant de rompre. En revanche, on note la présence de nodules, ce qui est un peu plus original. Rappelons que le polypropylène que nous utilisons est en réalité un copolymère d'éthylène et de propylène, contenant 8% de phase éthylénique. Lors de la caractérisation du polypropylène (chapitre 5), on avait déclaré que ces nodules bien accrochés à la matrice étaient probablement constitués de polyéthylène, ce qui implique que le copolymère éthylène/propylène que nous utilisons doit être séquencé. Le cliché de la figure 6.13 a d'ailleurs déjà été exploité à cet effet.

La fracture du mélange PP/PA: 94/6 représentée sur la figure 6.14 présente des similitudes avec celle du polypropylène pur: on retrouve les filaments de polypropylène étirés, caractéristiques d'une rupture ductile. Une observation plus attentive permet de mettre en évidence la présence de nodules, différents des ceux que l'on vient d'évoquer. En effet, ceux que nous voyons ici ont des formes plus régulières, et ne sont pas solidaires de la matrice polypropylène. L'aspect sphéroïdal et les interfaces larges témoignent d'une incompatibilité certaine et de tensions interfaciales élevées: ce sont vraisemblablement des nodules de polyamide.

Ces nodules (tels que ceux qui sont encerclés sur la figure 6.14) étant relativement peu nombreux et de petite taille (quelques microns de diamètre), on comprend que leur présence soit peu préjudiciable à l'allongement à la rupture du polypropylène. Même s'ils représentent des défauts qui finissent par provoquer une rupture prématurée, le polypropylène parvient néanmoins à atteindre en allongement de 200% avant de rompre.

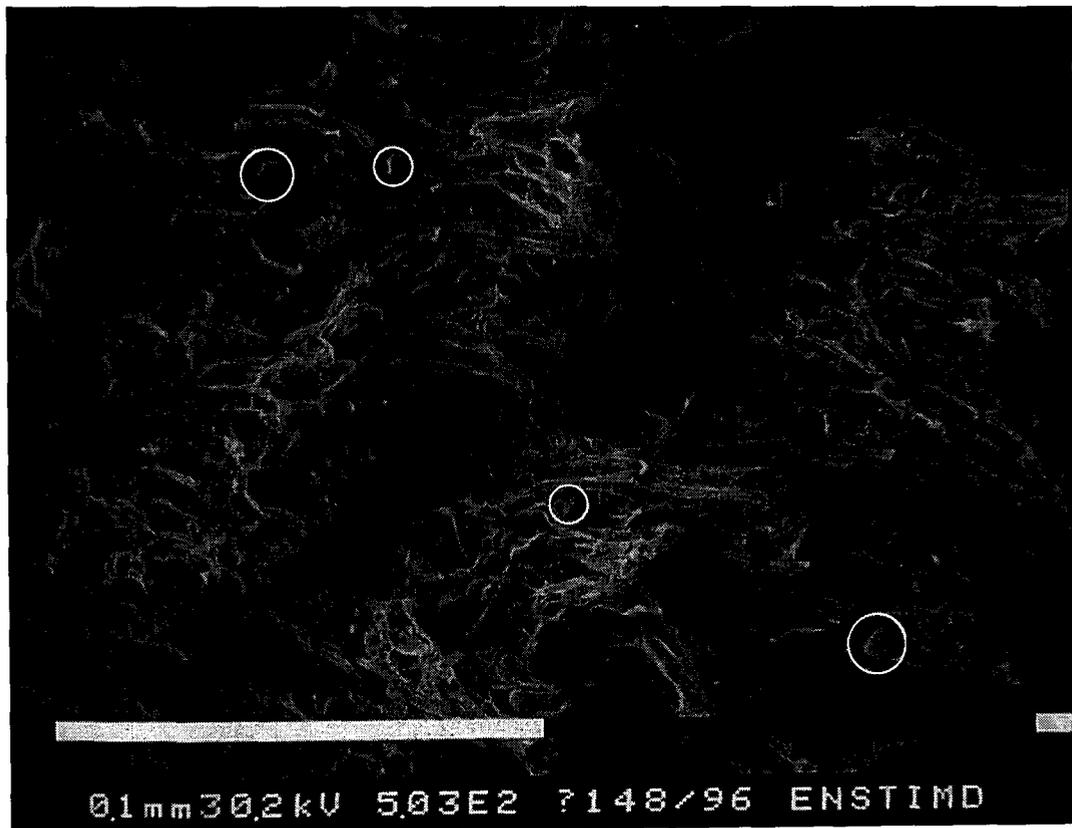


Figure 6.13: fractographie du polypropylène PPU 1752 S2

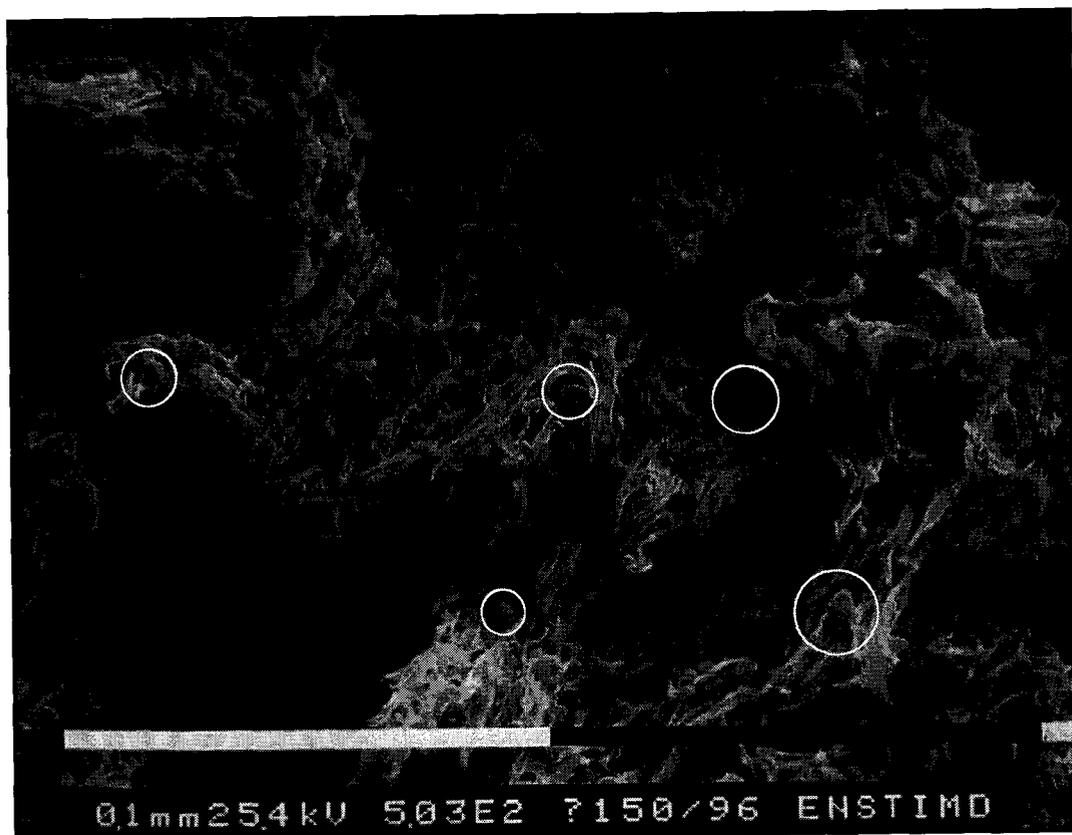


Figure 6.14: fractographie du mélange PP/PA: 94/6

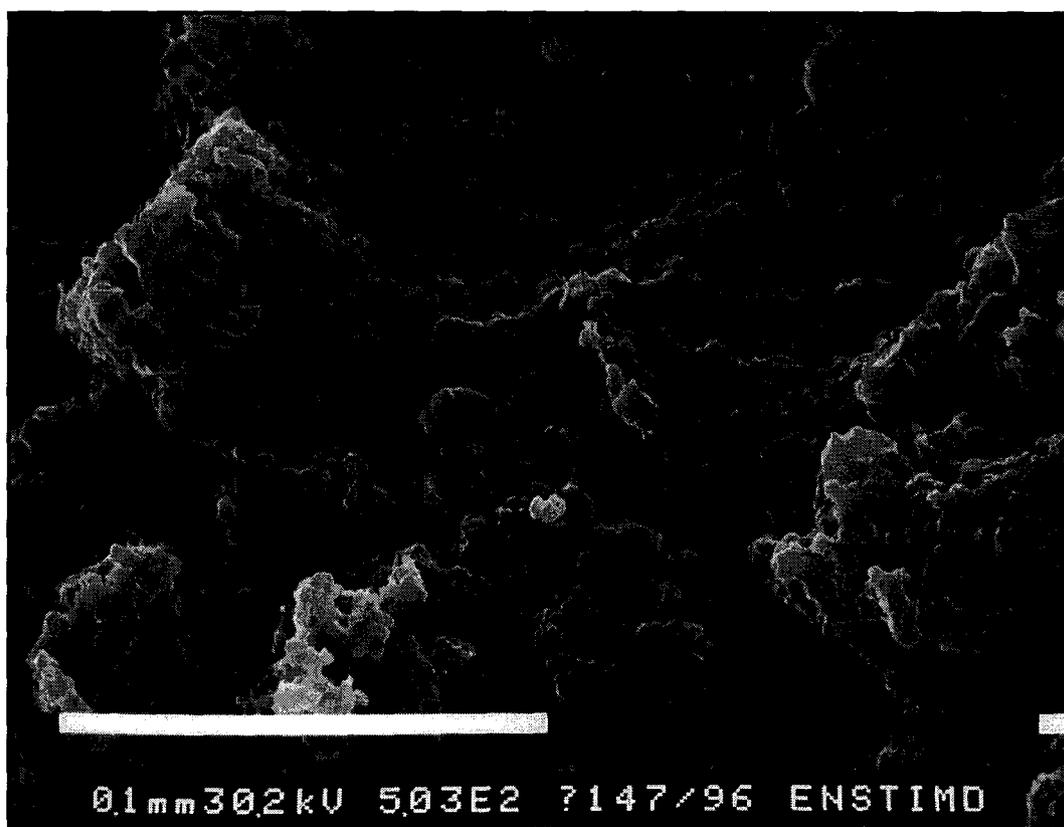


Figure 6.15: périphérie de la fracture du polypropylène PPU 1752 S2

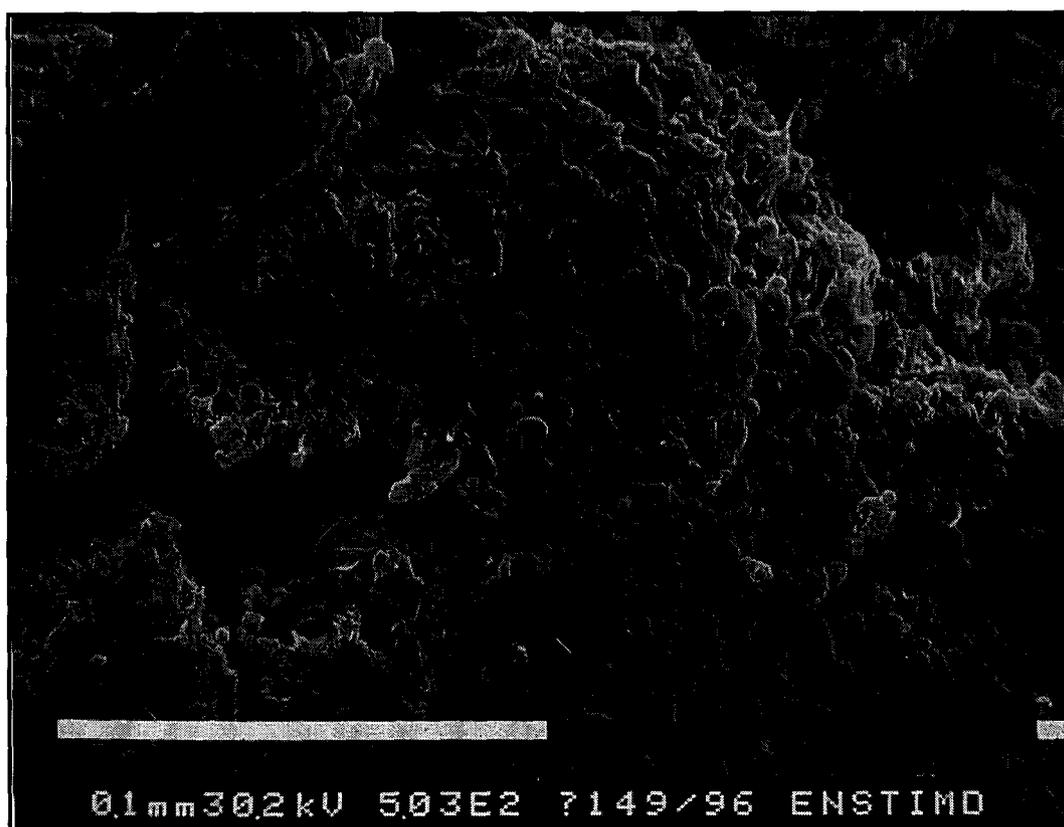


Figure 6.16: périphérie de la fracture du mélange PP/PA: 94/6

Les figures 6.15 et 6.16 sont des clichés des mêmes échantillons, mais pris au niveau de leur périphérie. Ici, les différences de structure sont mieux mises en évidence.

Sur la figure 6.15, on voit que la fracture a créé une structure d'aspect spongieux. Ici, en revanche, on ne distingue pas la phase propylénique de la phase éthylénique: on a affaire à une structure d'apparence homogène.

La figure 6.16 est très différente. Le faciès est beaucoup plus granuleux, et on constate également la présence de nodules, dont certains apparaissent nettement, et qui donnent cet aspect d'émulsion.

L'image de la fracture du mélange PP/PA: 94/6 en coeur comme en peau permet de confirmer que la présence de nodules, bien dispersés, mais présentant une cohésion assez faible avec le polypropylène, est à l'origine de la fragilisation qui conduit à la diminution de l'allongement à la rupture.

Pour confirmer la nature des nodules détectés sur les fractographies du mélange PP/PA: 94/6, on a procédé à des attaques chimiques sur des surfaces polies. La figure 6.17 représente en échantillon du mélange PP/PA: 94/6 duquel sont extraites les inclusions de polyamide par attaque à l'acide formique.

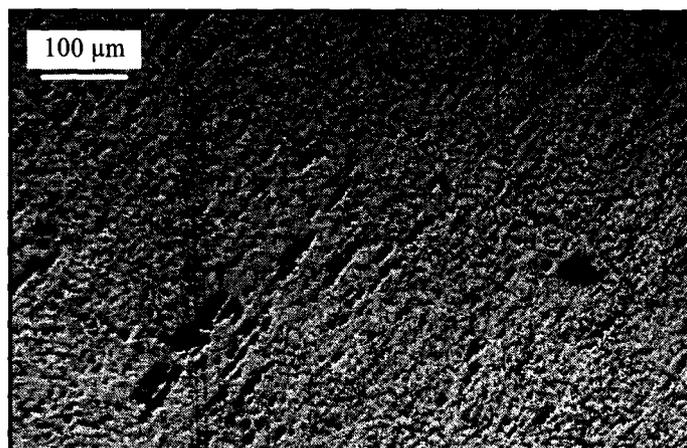


Figure 6.17: surface polie d'un échantillon du mélange PP/PA: 94/6 attaquée à l'acide formique

Rappelons qu'une attaque au toluène à chaud avait permis de mettre en évidence la nature éthylénique des nodules présents dans le polypropylène pur, en laissant des cavités très régulièrement réparties, de petite taille, et de forme sphérique. L'attaque acide a montré en revanche que le polyamide est moins bien réparti, et plutôt orienté dans la direction d'injection; les inclusions sont très étirées au niveau de la surface de l'éprouvette injectée.

L'observation d'un barreau injecté dans d'autres zones, notamment plus à coeur, permet de reconstituer la répartition volumique et la forme des inclusions de polyéthylène et de polyamide. La forme des nodules de polyéthylène est indépendante de la position volumique: on trouve très régulièrement réparties des inclusions de petite taille, de forme plus ou moins sphéroïdale, non influencée par le cisaillement plus intense en surface. En revanche, les inclusions de polyamide sont plutôt étirées sur les parois, et sphériques en coeur d'échantillon. Cette différence de comportement s'explique peut-être par le fait que, même si le polyamide et le polyéthylène ont des viscosités voisines à 280°C, le polyéthylène, qui est en fait l'une des phases du copolymère éthylène - propylène, est très solidaire du polypropylène, alors que pour le polyamide, fortement incompatible avec le

polypropylène, les possibilités de déformation sont beaucoup plus importantes, puisqu'il n'existe aucun lien chimique ou physique entre le polyamide et le polypropylène.

La figure 6.18 schématise la répartition et la forme des inclusions de polyamide dans la partie centrale d'un barreau injecté (hors effets d'extrémités).

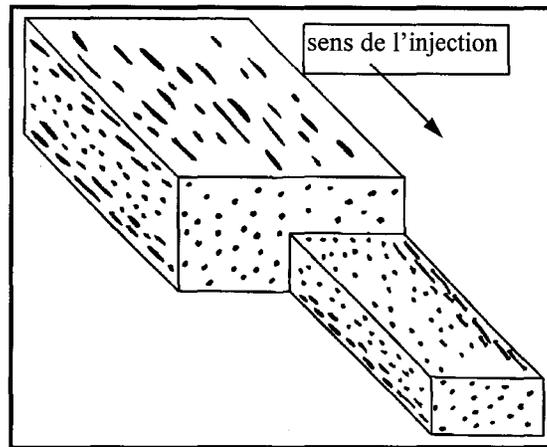


Figure 6.18: répartition des inclusions de polyamide dans un barreau injecté

On peut comparer cette configuration à celle que l'on obtient lors de l'injection d'un polymère chargé de fibres de verre courtes: l'effet fontaine, décrit sur la figure 6.19, provoque une orientation des fibres dans le sens de l'injection en peau, et perpendiculairement à la direction d'injection en coeur d'échantillon. Dans notre cas, les contraintes de cisaillement ont également étiré les inclusions de polyamide au niveau de la surface du barreau; quant au polyamide se trouvant en coeur, les contraintes élongationnelles qui ont tendance à orienter les inclusions perpendiculairement à la direction de l'écoulement sont plus faibles que les contraintes de cisaillement, et même si les nodules en coeur ont été légèrement étirés, le temps de refroidissement, plus long en coeur, leur a probablement permis de se relaxer, ce qui explique la répartition volumique décrite sur la figure 6.18.

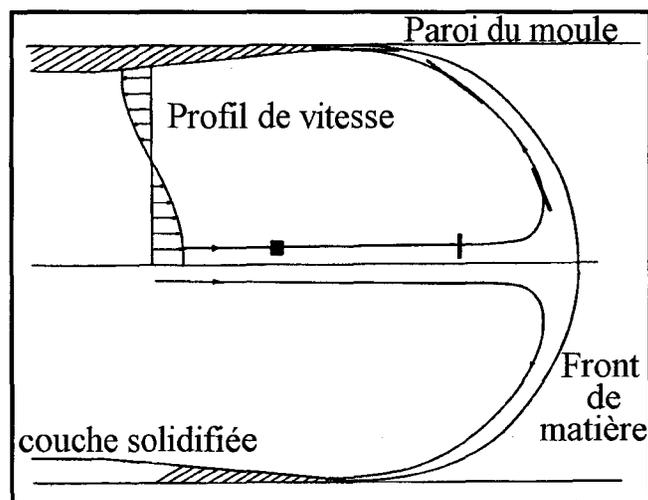


Figure 6.19: schématisation de l'effet fontaine lors de l'injection d'un polymère entre deux plaques

Il est à noter que, pour établir cette « topographie » d'un barreau injecté, les attaques acides n'ont pas forcément été nécessaires, car le polyamide, très peu solidaire de la matrice, a été arraché lors des opérations de polissage, si bien qu'il ne reste sur les surfaces que les cavités dans lesquelles se trouvaient les inclusions: la figure 6.20 représente la surface polie de l'échantillon de PP/PA: 94/6, en coeur d'éprouvette. Les nodules ne subissent pas l'effet du cisaillement, et sont ici de forme beaucoup plus régulière.

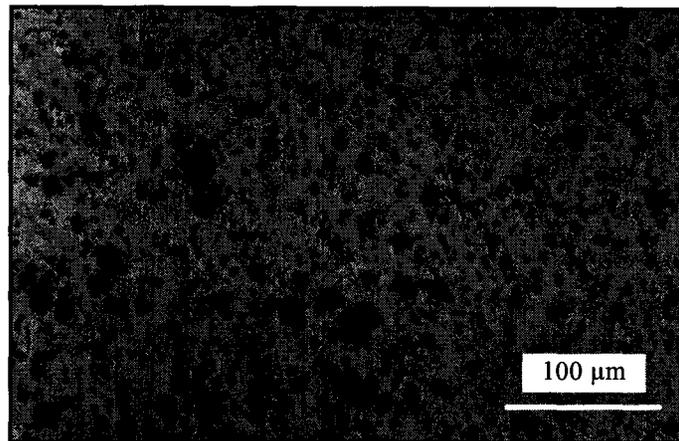


Figure 6.20: mélange PP/PA: 94/6: coeur de l'échantillon, surface polie

Ces observations microscopiques, réalisées sur des échantillons de polypropylène et de mélange PP/PA: 94/6, sont en accord avec les résultats des essais mécaniques présentés plus haut; rappelons en effet que le mélange PP/PA: 94/6 s'allonge de 200%, alors que le polypropylène pur s'allonge de 400% sous l'effet d'une sollicitation en traction à la vitesse de 10 mm/min. On remarque effectivement dans le mélange PP/PA: 94/6 la présence de nodules de polyamide, peu solidaires de la matrice polypropylène, et donc source de fragilité, ce qui explique la diminution de la valeur de l'allongement à la rupture. Vu la relativement faible quantité de polyamide, on comprend que la présence de ces nodules soit finalement assez peu préjudiciable: même si l'allongement est divisé par 2, ce qui est bien révélateur de la présence de défauts, sa valeur toutefois élevée témoigne d'un caractère ductile: la morphologie générale n'est que peu bouleversée, tout comme le comportement macroscopique.

6.3. EFFET DES COMPATIBILISANTS

6.3.1. Stoechiométrie

Dans la littérature, la majorité des mélanges PP/PA compatibilisés contiennent au moins 20% de polyamide. Lorsque cela est évoqué, les allongements à la rupture, réduits du fait de l'incompatibilité des polymères mélangés, recouvrent une valeur supérieure en présence d'un compatibilisant. En règle générale, la dose de compatibilisant introduit est relativement faible par rapport à la quantité de polymère minoritaire: on relève des taux qui vont de 2 à 10% en masse [128, 130].

A l'inverse, les mélanges que nous voulons compatibiliser contiennent 6% de polyamide, et on introduit de 1,5 à 5% de PPgMA ou de PEgAA, ce qui peut sembler disproportionné. Il faut donc vérifier que la valeur de l'allongement à la rupture, anormalement faible, n'est pas due à cette disproportion.

Nous allons comparer les doses réelles de fonctions réactives introduites dans des mélanges évoqués dans la littérature à celles que nous avons choisies. On devra donc également calculer le nombre de fonctions NH_2 contenues dans les mélanges.

Le tableau 2.13 de l'étude bibliographique avait montré que le rapport entre le nombre de fonctions NH_2 et le nombre de fonctions réactives des compatibilisants était en fait très variable d'une étude à l'autre, alors qu'idéalement, si l'on voulait respecter la stoechiométrie, il devrait être égal à 1. Mais il est vrai que compte tenu de l'accessibilité variable des fonctions NH_2 , qui dépend entre autres du volume occupé par le polyamide dans le mélange, on conçoit que ce rapport puisse varier sans nuire à la qualité de la compatibilisation; le rapport optimal ne peut être déterminé que par l'expérience, ce qui n'est que rarement entrepris [104], car de nombreux facteurs entrent en jeu.

Le tableau 6.3 reprend des mélanges évoqués dans la littérature, et pour lesquels nous avons eu suffisamment d'éléments pour mener à bien les calculs, avec:

- M_{PA} : masse molaire moléculaire du polyamide;
- [PA]: pourcentage de polyamide dans le mélange PP/PA;
- c: quantité de compatibilisant utilisée (% en masse du mélange);
- y: quantité d'anhydride maléique greffée sur le polypropylène (pourcentage en masse);
- M_{F} : masse molaire moléculaire du motif de la fonction réactive (anhydride maléique ou acide acrylique).

$\frac{n_{\text{NH}_2}}{\mathcal{N}} = \frac{[\text{PA}]}{M_{\text{PA}}}$ donne le nombre de moles de polyamide, donc le nombre de moles de fonction NH_2 .

$\frac{n_{\text{F}}}{\mathcal{N}} = a \cdot \frac{c \cdot y}{M_{\text{F}}}$ donne le nombre de moles de motifs de fonctions réactives¹, avec $a = 1$ pour l'acide acrylique, et $a = 2$ pour l'anhydride maléique, qui, une fois hydraté, donne deux fonctions acides.

Le mélange que nous étudions est reporté dans les dernières lignes.

¹ l'anhydride maléique a une masse molaire de 99 g/mol, l'acide acrylique de 73 g/mol.

Fonction	M _{PA}	[PA]	c	y	M _F	n _{NH₂} /N	n _F /N	n _F /n _{NH₂}	Réf.
AM	62000	80	4	5	99	1,29E-03	2,02E-03	3,14	439
AM	62000	20	4	5	99	3,23E-04	2,02E-03	12,52	439
AM	71000	25	2,5	0,2	99	3,52E-04	5,05E-05	0,28	450
AM	71000	25	3,75	0,2	99	3,52E-04	7,58E-05	0,44	450
AM	71000	25	15	0,2	99	3,52E-04	3,03E-04	1,62	450
AM	71000	25	25	0,2	99	3,52E-04	5,05E-04	2,86	450
AM	71000	25	0,8	2,7	99	3,52E-04	2,18E-04	1,24	450
AM	71000	25	7,5	2,7	99	3,52E-04	2,05E-03	11,62	450
AM	71000	25	11,25	2,7	99	3,52E-04	3,07E-03	17,42	450
AM	54000	80	10	2	99	1,48E-03	2,02E-03	2,72	456
AM	54000	20	10	2	99	3,70E-04	2,02E-03	10,9	456
AM	54000	80	5	2	99	1,48E-03	1,01E-03	1,36	456
AM	54000	20	5	2	99	3,70E-04	1,01E-03	5,46	456
AM	20000	75	10	0,2	99	3,75E-03	2,02E-04	0,1	508
AM	9000	75	10	0,2	99	8,33E-03	2,02E-04	0,04	508
AM	30000	80	4	6	99	2,67E-03	2,42E-03	1,82	517
AM	17500	75	5	3	99	4,29E-03	1,52E-03	0,7	556
AM	17500	25	5	3	99	1,43E-03	1,52E-03	2,12	556
AM	32000	30	2,5	0,6	99	9,38E-04	1,52E-04	0,32	571
AM	32000	30	5	0,6	99	9,38E-04	3,03E-04	0,64	571
AM	32000	30	10	0,6	99	9,38E-04	6,06E-04	1,3	571
AM	32000	30	15	0,6	99	9,38E-04	9,09E-04	1,94	571
AM	32000	30	20	0,6	99	9,38E-04	1,21E-03	2,58	571
AM	32000	30	5	2,06	99	9,38E-04	1,04E-03	2,22	571
AM	32000	30	20	2,06	99	9,38E-04	4,16E-03	8,88	571
AM	17000	30	0,2	2	99	1,76E-03	4,04E-05	0,04	573
AM	17000	30	2,5	2	99	1,76E-03	5,05E-04	0,58	573
AM	17000	30	3	2	99	1,76E-03	6,06E-04	0,68	573
AA	62000	80	4	2	73	1,29E-03	1,10E-03	0,85	439
AA	62000	20	4	2	73	3,23E-04	1,10E-03	3,40	439
AA	62000	80	4	6	73	1,29E-03	3,29E-03	2,55	439
AA	62000	60	4	6	73	9,68E-04	3,29E-03	3,40	439
AA	62000	40	4	6	73	6,45E-04	3,29E-03	5,10	439
AA	62000	20	4	6	73	3,23E-04	3,29E-03	10,19	439
AA	9000	75	10	6	73	8,33E-03	8,22E-03	0,99	508
AA	30000	80	4	5	73	2,67E-03	2,74E-03	1,03	517
AM	18000	6	5	0,2	99	3,33E-04	1,01E-04	0,6	*
AM	18000	6	3	0,2	99	3,33E-04	6,06E-05	0,36	*
AM	18000	6	1,5	0,2	99	3,33E-04	3,03E-05	0,18	*
AA	18000	6	5	4	73	3,33E-04	2,74E-03	8,22	*
AA	18000	6	1,5	4	73	3,33E-04	8,22E-04	2,47	*

Tableau 6.3: étude de la stoechiométrie de la réaction entre les fonctions réactives du compatibilisant et l'amine du polyamide

Le polypropylène greffé anhydride maléique que nous avons utilisé est très peu fonctionnalisé; même lorsqu'il est introduit dans le mélange dans des proportions très proches de celles du polyamide, le nombre de fonctions réactives n'est en théorie pas suffisant par rapport au nombre de fonctions amines, comme le montrent les rapports

$\frac{n_F}{n_{NH_2}}$ calculés dans le tableau 6.3. Mais ce qu'il est plus important de constater, c'est que

les valeurs de ces rapports sont du même ordre de grandeur que ceux rencontrés dans la littérature: ils sont compris entre 0,04 et 20,38, qui sont les valeurs extrêmes calculées à partir de mélanges sur lesquels l'action de compatibilisation a conduit à une amélioration des caractéristiques à tous niveaux.

On peut donc éliminer l'hypothèse selon laquelle les doses que nous avons choisies sont disproportionnées: elles correspondent à des quantités qui ont donné des résultats satisfaisants par ailleurs. Mais on ne peut cependant pas affirmer que la quantité de compatibilisant correspondant aux proportions stoechiométriques soit la dose optimale. Certains auteurs ont en effet expliqué des mécanismes de compatibilisation d'une façon qui remet en question l'hypothèse selon laquelle une dispersion optimale passe par la réduction des tensions interfaciales [137], notamment par l'intermédiaire d'agents compatibilisants. L'étude a été entreprise sur les mélanges PA/PS: 99/1 et PA/PS: 80/20. En fait, il s'avère que le compatibilisant permet de réduire la taille des inclusions non pas en réduisant les tensions interfaciales mais plutôt en empêchant la coalescence après une dispersion obtenue mécaniquement par exemple, ce qui concorde avec l'hypothèse de la diminution globale de la mobilité des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres. Notons au passage que pour les mélanges très déséquilibrés, la probabilité de rencontre entre deux nodules étant très faible, la bonne dispersion de la phase minoritaire est assurée par le cisaillement induit par la mise en oeuvre; l'éventuelle adjonction de compatibilisant n'apporterait donc rien au niveau de la morphologie, mais impliquerait en revanche une réticulation au niveau des interfaces, avec les conséquences que l'on connaît.

6.3.2. Propriétés mécaniques

On a vu dans le chapitre 5 que les compatibilisants semblaient avoir un effet plutôt négatif sur les propriétés du mélange PP/PA: 94/6, en particulier et dans des proportions plus importantes sur l'allongement à la rupture. La figure 6.21 reprend un des histogrammes déjà présentés précédemment; on voit effectivement que la présence des compatibilisants fait considérablement chuter l'allongement à la rupture.

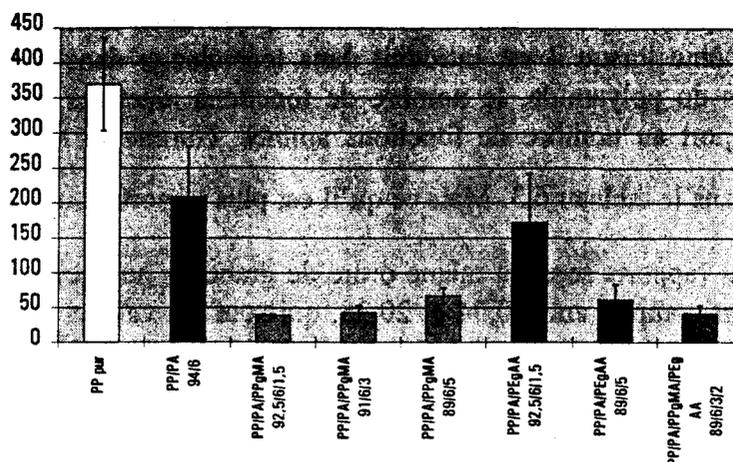


Figure 6.21: allongements à la rupture du polypropylène pur et de mélanges contenant 6% de polyamide, compatibilisés ou non; mise en oeuvre n°4 (%)

Dans la littérature, on voit plus souvent l'effet inverse se produire: l'allongement à la rupture du polypropylène, très affecté par la présence du polyamide, lorsque celui-ci occupe au moins 20% en volume dans le mélange, est amélioré par l'ajout d'un compatibilisant destiné à augmenter la cohésion générale et les caractéristiques mécaniques qui lui sont associées. En ce qui concerne les mélanges que nous avons étudiés, la seule différence avec ceux rencontrés dans la littérature réside dans la concentration en polyamide: d'un côté, la concentration élevée affecte l'allongement à la rupture de manière importante, et la présence des compatibilisants pallie cette forte diminution; de l'autre, la faible quantité de polyamide n'affecte qu'assez peu l'allongement à la rupture du polypropylène, et l'adjonction de compatibilisant le fait encore diminuer. Comme on l'a déjà évoqué, le comportement du mélange PP/PA contenant au moins 20% de polyamide n'est donc pas du tout extrapolable aux mélanges dans lesquels le polyamide se retrouve à l'état d'impureté.

La réaction chimique entre les fonctions réactives des compatibilisants et les amines du polyamide conduit à une réticulation au niveau des interfaces, entraînant une augmentation globale de la rigidité pouvant expliquer la fragilisation des mélanges compatibilisés.

Le comportement plus fragile des mélanges aux interfaces renforcées fait plus penser à un polymère chargé qu'à un mélange de deux thermoplastiques dans lequel chacun apporterait sa contribution, à condition que le couplage mécanique soit correct. En effet, la taille des particules dispersées, l'évolution des propriétés mécaniques qu'elle engendre et le couplage chimique que l'on impose par l'intermédiaire de la compatibilisation se rapprochent plutôt d'un contexte de renforcement que de celui d'un mélange au sens « alliage » du terme.

Pour tenter de faire une analogie entre les mélanges PP/PA dans lesquels le polyamide est nettement minoritaire et les mélanges PP/charges minérales, on va comparer le comportement des mélanges PP/PA à celui d'un polypropylène chargé carbonate de calcium vis à vis d'une sollicitation; on aura l'occasion de revenir sur les caractéristiques de ce mélange plus loin. Les particules de carbonate de calcium (CaCO_3 , ou craie) sont plutôt sphéroïdales, et peuvent donc mieux modéliser les nodules de polyamide, rendus sphériques par l'incompatibilité et les tensions de surface élevées. La diminution d'allongement à la rupture que l'on trouvait étrange l'est un peu moins si l'on prolonge l'analogie. Certains auteurs ont effectivement montré qu'un mélange PP/ CaCO_3 dans

lequel les charges sont soigneusement couplées chimiquement à la matrice polypropylène était plus fragile qu'un mélange dans lequel la cohésion entre charge et polypropylène était médiocre. Ce phénomène est expliqué par une différence dans le mode de propagation des contraintes. Quand le couplage est de bonne qualité, la contrainte de traction induit un phénomène de crazing autour de la particule bien solidaire de la matrice perpendiculairement à la direction de sollicitation. En revanche, lorsque la particule de charge n'est pas couplée à la matrice, la déformation s'effectue autour de la particule, et la cavité dans laquelle elle se trouve s'étire dans le sens de la sollicitation. Il y a certes un défaut volumique autour de la particule, mais la matrice peut s'écouler sans résistance particulière. Les figures 6.22 et 6.23 montrent ces deux cas de figure [138].

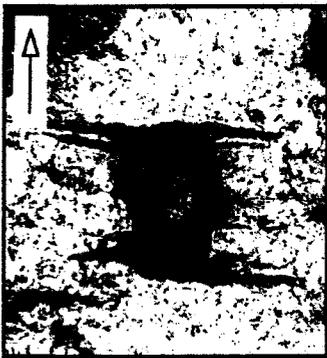


Figure 6.22: endommagement autour d'une particule de CaCO_3 parfaitement couplée à la matrice polypropylène [138]



Figure 6.23: décohésion et déformation de la matrice polypropylène autour d'une particule de CaCO_3 mal couplée [138]

L'explication de la diminution de l'allongement à la rupture en présence de compatibilisants est donc peut-être dans cette analogie entre nodule de polyamide et particule de charge minérale, dont le couplage, plus ou moins efficace, conditionne les propriétés des mélanges.

6.3.3. Analyses thermiques

La compatibilisation que nous utilisons est de type réactif; c'est-à-dire que le compatibilisant introduit est censé réagir avec au moins l'une des deux espèces à compatibiliser. Ici, en l'occurrence, les fonctions réactives anhydride maléique ou acide acrylique du PPgMA ou du PEgAA doivent réagir avec les fonctions amines terminales du polyamide. On peut alors imaginer que se forment de nouveaux polymères diblocs PP-b-PA ou PE-b-AA. En fonction du nombre relatif de ces nouvelles molécules, il peut se produire des changements au niveau des caractéristiques thermiques du mélange. C'est ce qu'ont observé certains auteurs: la présence d'agents compatibilisants dans un mélange de polymères incompatibles conduit parfois à de légers décalages des températures caractéristiques, que nous avons partiellement évoqués dans le chapitre 2.

Nous allons donc voir si ce phénomène se produit également sur les mélanges PP/PA compatibilisés, tout en étant conscient que la faible dose de polyamide conduira sans doute à des écarts très faibles, si tant est qu'ils existent.

Deux types d'analyses ont été réalisés. Pour évaluer les déviations des températures de fusion et de cristallisation des mélanges PP/PA éventuellement compatibilisés par 5% de PPgMA ou de PEgAA, des analyses calorimétriques différentielles ont été menées. On a alors pu mesurer les températures de fusion et de cristallisation, ainsi que les enthalpies

correspondantes. Les figures 6.24 à 6.27 montrent l'évolution de ces caractéristiques thermiques en fonction de la composition de l'échantillon testé, en précisant que les mesures ont été faites sur les pics de fusion et de cristallisation du polypropylène, celui du polyamide étant difficilement identifiable. Notons également que ce que l'on appelle « PP sac » correspond à du polypropylène qui n'a subi aucune mise en oeuvre.

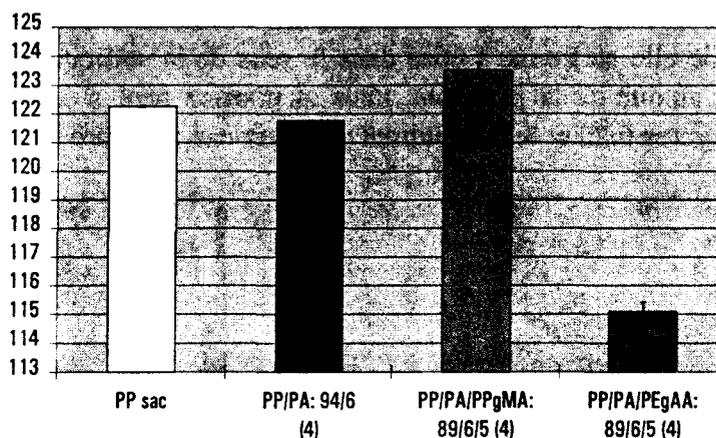


Figure 6.24: températures de cristallisation du polypropylène dans différents mélanges

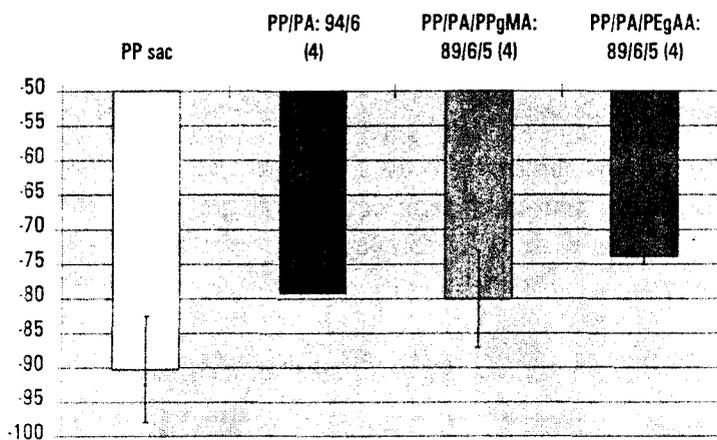


Figure 6.25: enthalpie de cristallisation du polypropylène dans différents mélanges

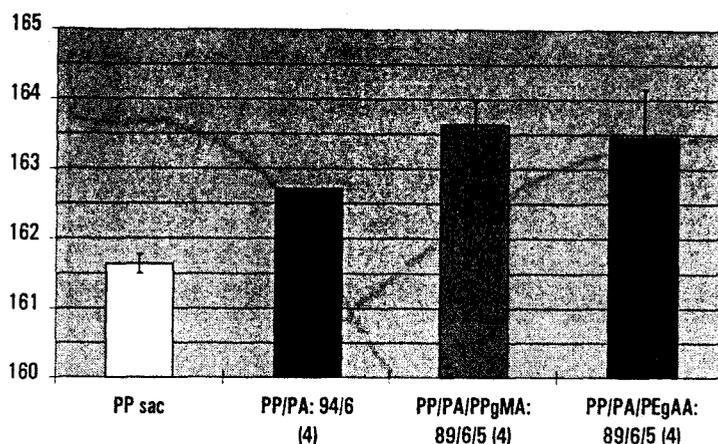


Figure 6.26: températures de fusion du polypropylène dans différents mélanges

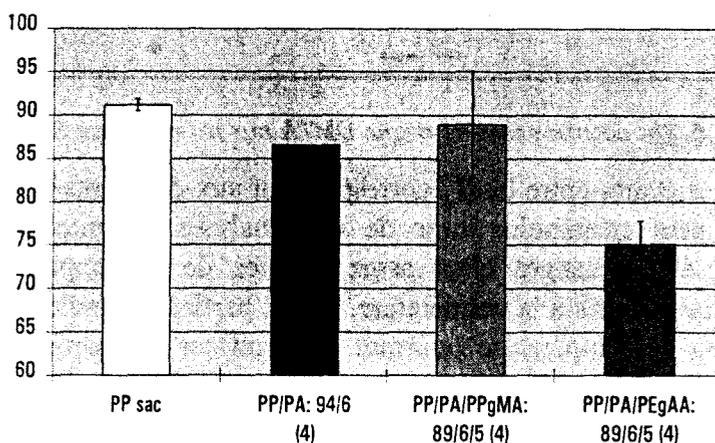


Figure 6.27: enthalpie de fusion du polypropylène dans différents mélanges

La seule donnée qui semble exploitable se trouve sur la figure 6.24: le mélange PP/PA/PEgAA: 89/6/5 présente une température de cristallisation de 7°C inférieure à celle du polypropylène pur: celui-ci contenant 8% d'éthylène, l'ajout de 5% du compatibilisant PEgAA amène la quantité totale d'éthylène dans le mélange à 13%, soit une augmentation de plus de 60%, alors que le fait d'ajouter 5% de PPgMA ne change pas beaucoup la part totale de polypropylène, et ne bouleverse donc pas le comportement thermique du mélange.

Outre l'analyse des fusions et cristallisations, nous pouvons également examiner les températures de transition vitreuse, par l'intermédiaire de l'analyse thermique mécanique dynamique (DMTA). Le pic de $\tan \delta$ n'est pas très intense, et la détermination précise de la T_g n'est pas aisée. L'imprécision liée à la méthode de détermination est trop importante pour que soient révélées des différences significatives d'une composition à l'autre. La seule conclusion que l'on puisse apporter est que les T_g du polypropylène et des mélanges, compatibilisés ou non, se situent entre 17 et 21°C environ. La figure 6.28 donne un exemple de courbe issue d'une analyse thermique mécanique dynamique.

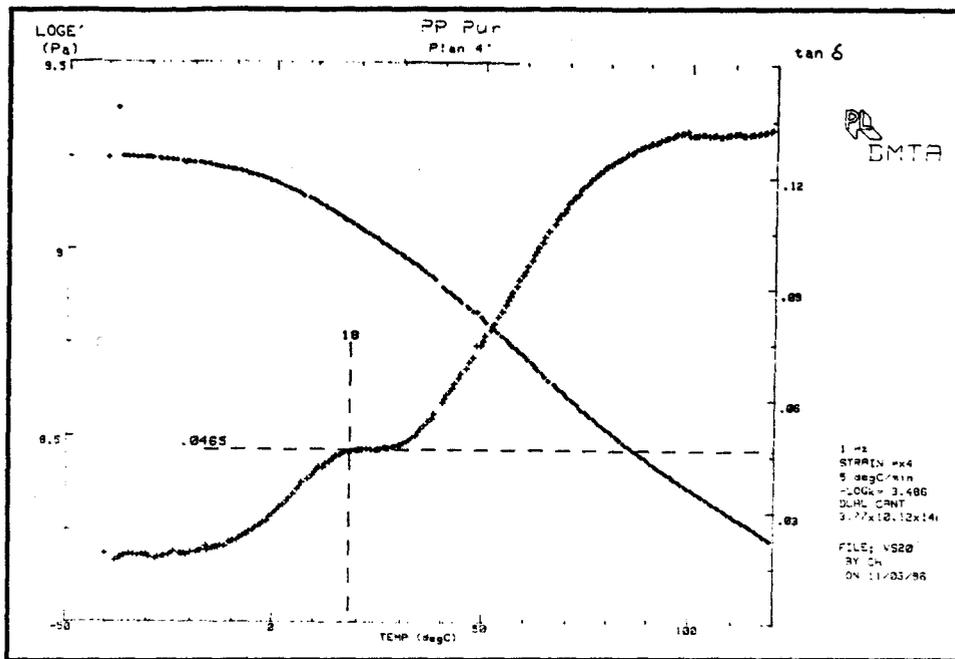


Figure 6.28: courbes issues d'une DMTA sur un mélange PP/PA: 94/6

Même si les écarts entre les T_g correspondant aux différents mélanges ne sont pas significatifs, on peut néanmoins tirer de ces analyses thermiques que, les T_g du polypropylène et des mélanges étant assez proches de la température ambiante, les propriétés mécaniques, liées à la température, seront particulièrement sensibles; des écarts de composition ou de température pourront donc influencer de manière importante sur le comportement général des matériaux. Nous y reviendrons plus précisément dans une partie spécialement consacrée aux phénomènes de transition et à leurs conséquences sur les caractéristiques mécaniques.

6.3.4. Morphologie

Nous avons vu que la présence de 6% de polyamide dans le polypropylène avait une incidence certaine sur la morphologie (voir les figures 6.13 et suivantes): des nodules de polyamide peu solidaires de la matrice polypropylène apparaissent, et semblent être indépendants des nodules de polyéthylène plus petits et mieux insérés, déjà présents dans le polypropylène pur.

L'action des compatibilisants sur le mélange PP/PA: 94/6 n'a pas encore été complètement interprétée; les propriétés mécaniques évoluent, mais pas dans le sens attendu. D'autres observations microscopiques devraient permettre de savoir si la réaction chimique que l'on attend de la compatibilisation, a vraiment lieu, et si elle a une action dispersive ou distributive.

Les figures 6.29 à 6.32 montrent successivement les fractures en coeur des mélanges contenant 6% de polyamide et 1,5 ou 5% de PPgMA ou de PEGAA.



Figure 6.29: fracture du mélange PP/PA/PPgMA: 92,5/6/1,5 (coeur)

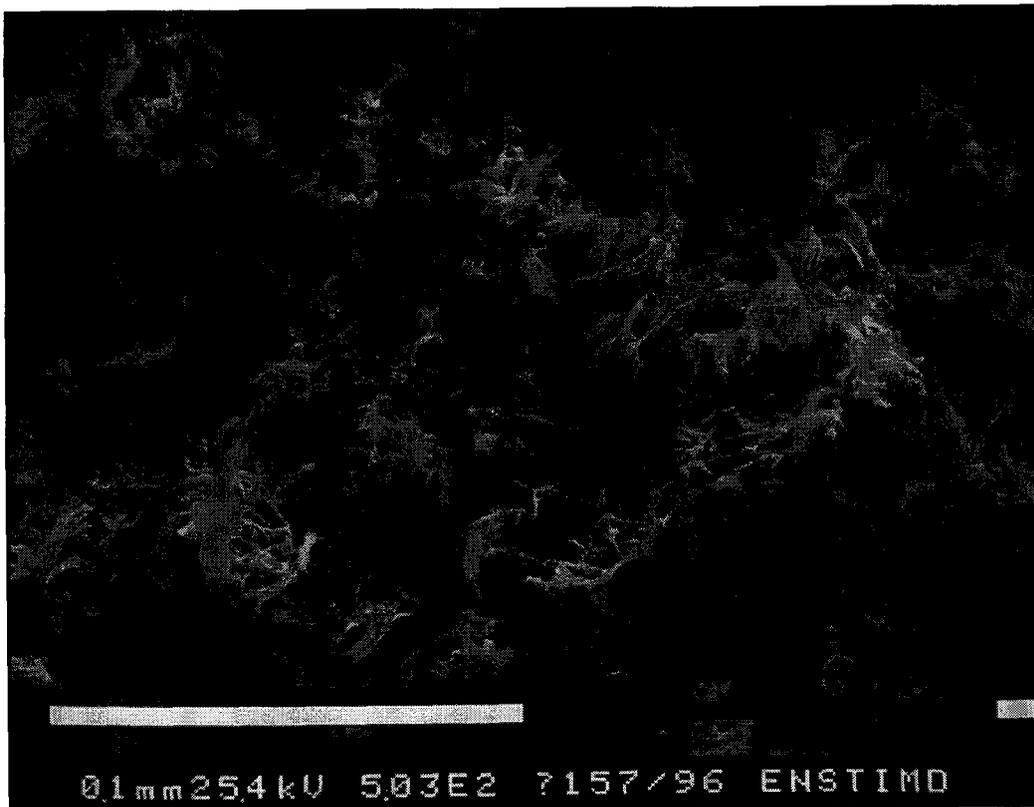


Figure 6.30: fractographie du mélange PP/PA/PPgMA: 89/6/5 (coeur)



Figure 6.31: fractographie du mélange PP/PA/PEgAA: 92,5/6/1,5
(coeur)

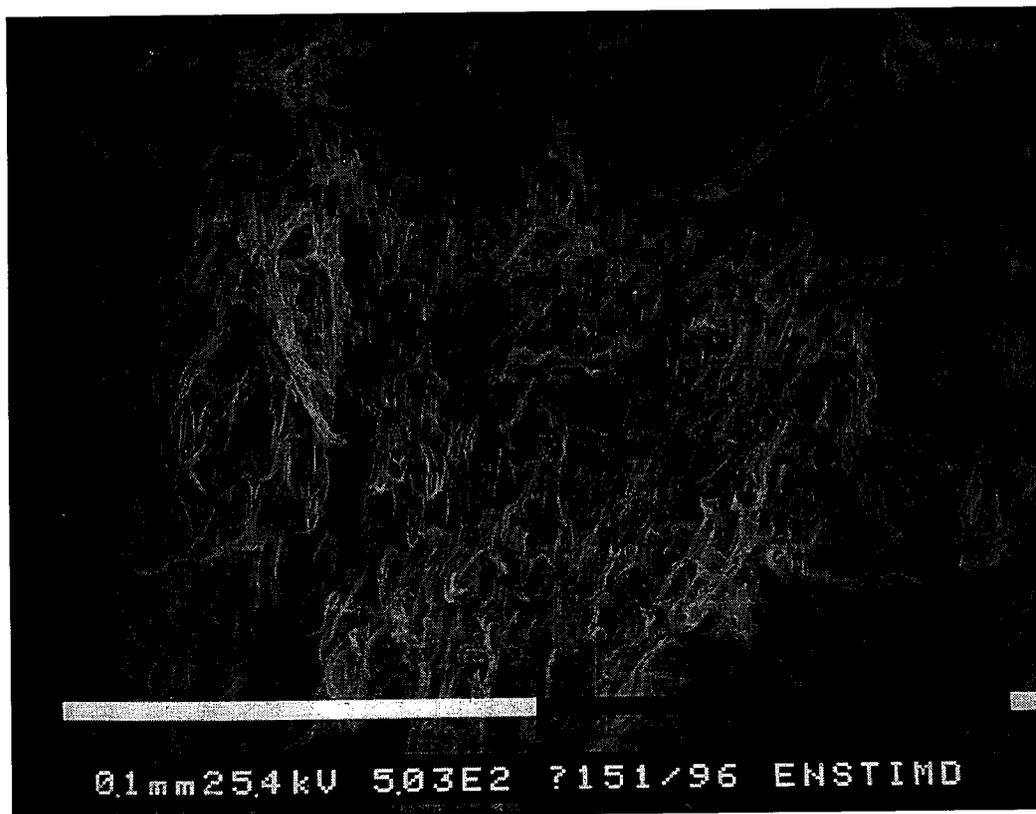


Figure 6.32: fractographie du mélange PP/PA/PEgAA: 89/6/5
(coeur)

Sur les figures 6.29 et 6.30, on voit beaucoup moins de nodules complètement détachés de la matrice; la présence du compatibilisant a permis de réduire leur taille et de les disperser suffisamment pour qu'on ne les distingue plus aussi nettement.

D'autre part, la différence entre ces deux fractographies est assez peu évidente. La dose de PPgMA n'influe qu'assez peu sur la morphologie: la compatibilisation semble se produire dans les deux cas.

Sur les figures 6.31 et 6.32 où l'on peut voir les mélanges PP/PA compatibilisés par le PEgAA, les nodules du polyamide se distinguent également beaucoup moins bien que dans le mélange non compatibilisé: il reste des nodules, mais ils présentent une bonne adhésion aux filaments de polypropylène.

Cependant, la figure 6.32 est différente des trois premières: des amas de nodules assez inégalement répartis sont apparus. Ils ressemblent plutôt aux nodules de polyéthylène visibles sur la figure 6.13, comme si les 5% de PEgAA venaient doper la phase éthylénique du polypropylène. Mais les nodules de polyamide, tels qu'ils étaient dans le mélange non compatibilisé, à savoir de forme régulière et peu liés à la matrice, ont également disparu.

Si l'on rapproche ces clichés des résultats des essais mécaniques, et particulièrement des allongements à la rupture qui présentaient les variations les plus nettes, on remarque effectivement que 1,5% de PPgMA, 5% de PPgMA, ou 5% de PEgAA conduisent à peu près aux mêmes résultats, alors qu'avec 1,5% de PEgAA l'allongement est meilleur, et est d'ailleurs assez proche de celui du mélange PP/PA: 94/6 non compatibilisé.

On peut alors émettre une hypothèse concernant l'action du compatibilisant sur la morphologie et les propriétés mécaniques du mélange PP/PA: 94/6. En supposant qu'une dose de 1,5% de PEgAA est insuffisante pour agir, on peut penser que le PPgMA réagit effectivement comme on l'attendait: la partie polypropylène se noie dans la matrice majoritaire, alors que la fonction anhydride se lie avec les fonctions amines terminales du polyamide, ce qui peut être cohérent avec les morphologies observées: la compatibilisation conduisant à une réduction des tensions interfaciales, les particules de polyamide, dorénavant liées chimiquement à du polypropylène ou du polyéthylène, deviennent alors plus petites et mieux dispersées. Dans ce cas, le fait de lier chimiquement les deux phases en présence donne au mélange une nouvelle rigidité, une cohésion qui empêche l'ensemble de s'étirer autant que lorsque les interfaces laissaient la matrice polypropylène libre de se déformer. Autrement dit, lorsque les 6% de polyamide ne sont pas compatibilisés, la matrice polypropylène se déforme sous l'action de la contrainte de traction autour des inclusions de polyamide; en revanche, lorsque celles-ci sont liées à la matrice, la rupture a lieu plus tôt car il se produit des décohésions importantes. Quant à l'action du PEgAA, elle a peut-être lieu de la même façon dans la phase éthylénique du polypropylène de base, mais dans ce cas, la morphologie est forcément très différente, vue la disproportion entre les deux parties du copolymère: l'augmentation du nombre de nodules constatée sur la figure 6.32 en est peut-être la conséquence.

L'observation des mêmes fractures, mais au niveau de la périphérie des échantillons montre également que la nature et la quantité de compatibilisant agissent de manière différente sur les morphologies des mélanges. Les figures 6.33 à 6.36 présentent ces fractographies.

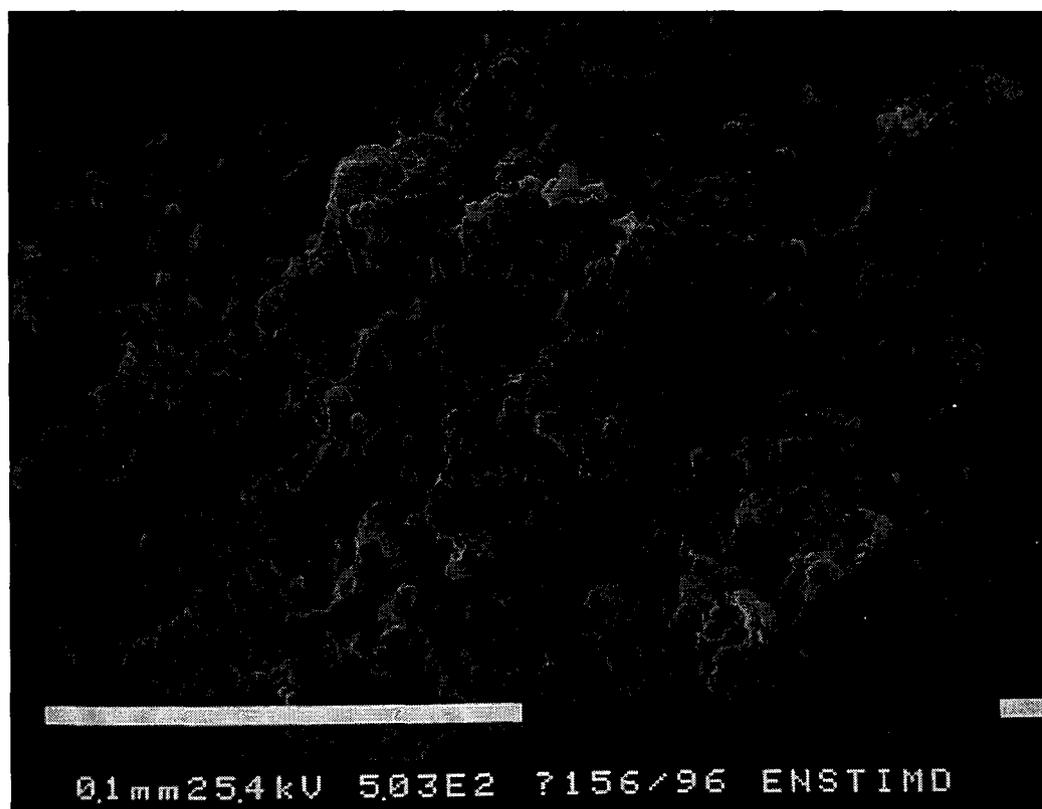


Figure 6.30: fractographie du mélange PP/PA/PPgMA: 92,5/6/1,5 (peau)

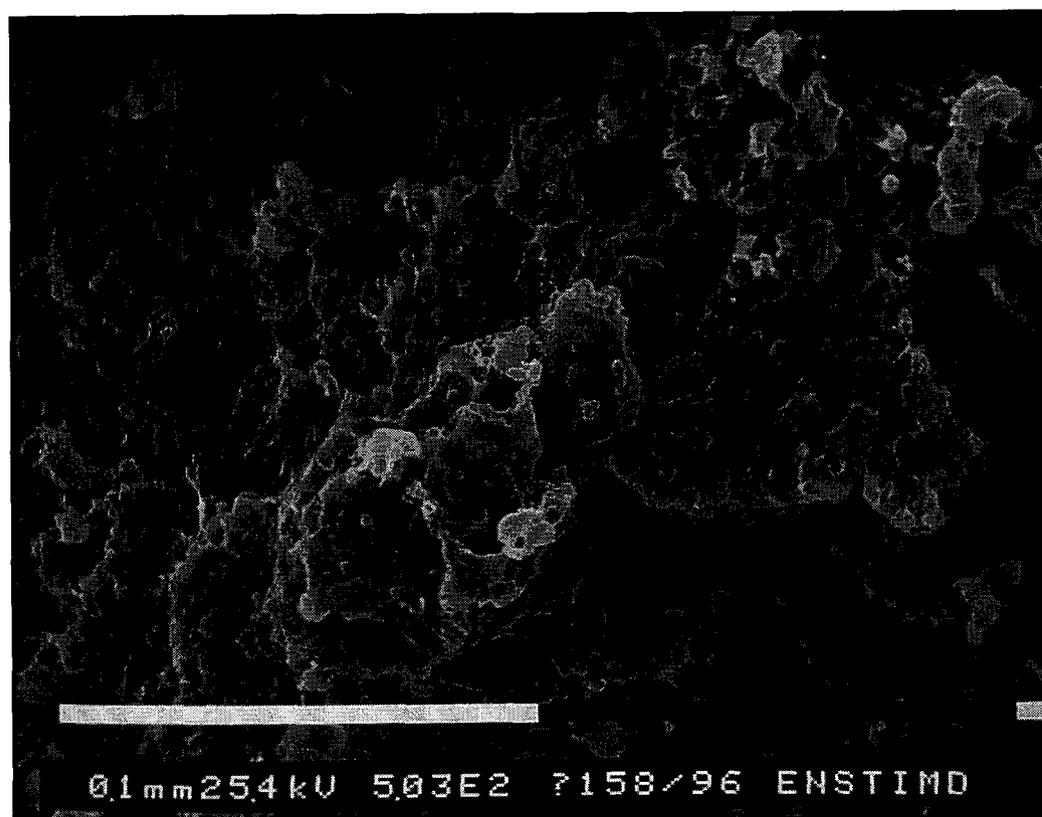


Figure 6.31: fractographie du mélange PP/PA/PPgMA: 89/6/5 (peau)

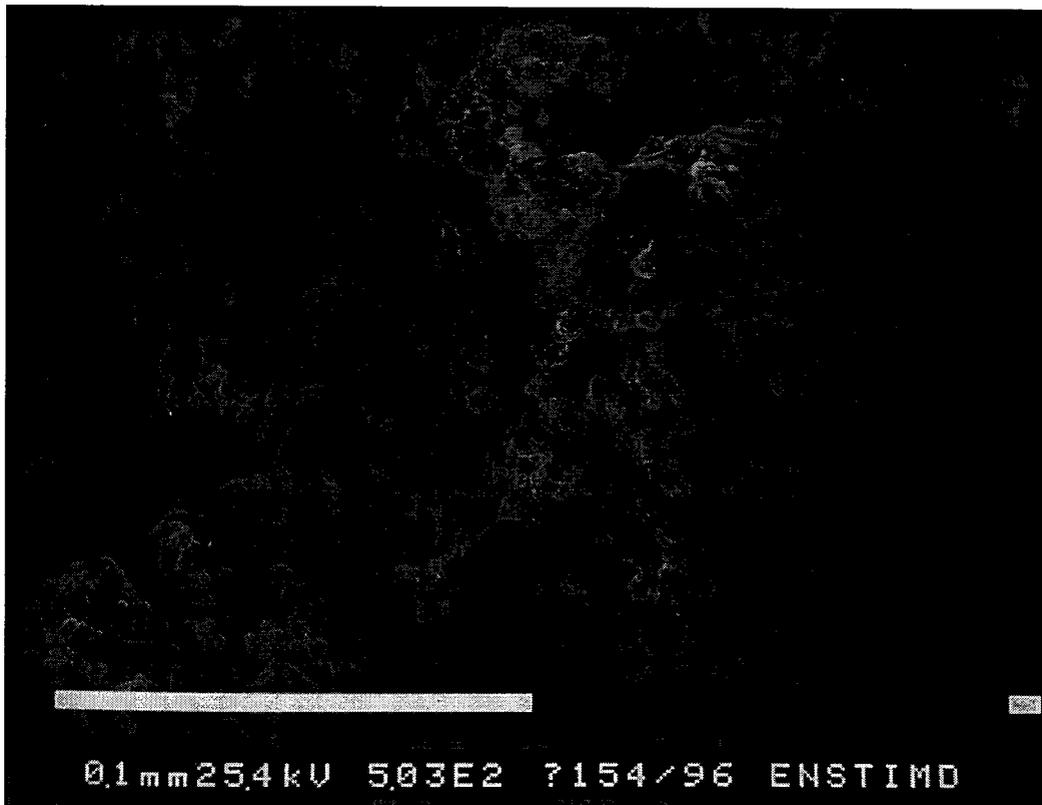


Figure 6.35: fractographie du mélange PP/PA/PEgAA: 92,5/6/1,5 (peau)

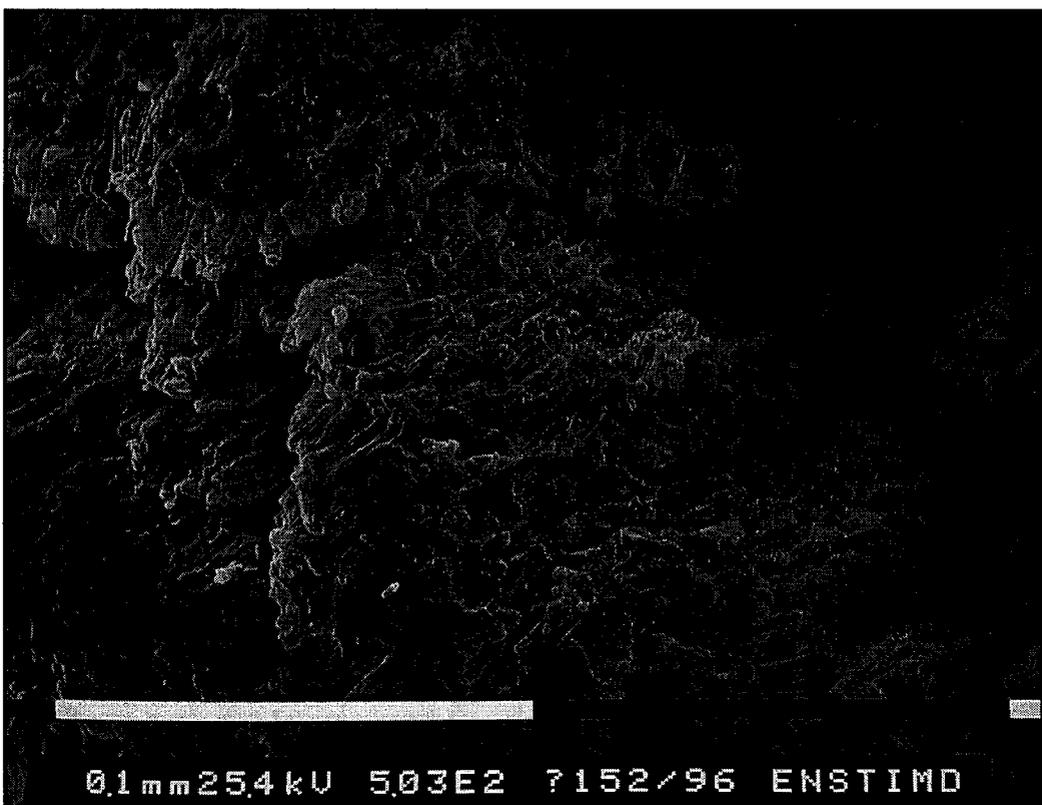


Figure 6.36: fractographie du mélange PP/PA/PEgAA: 89/6/5 (peau)

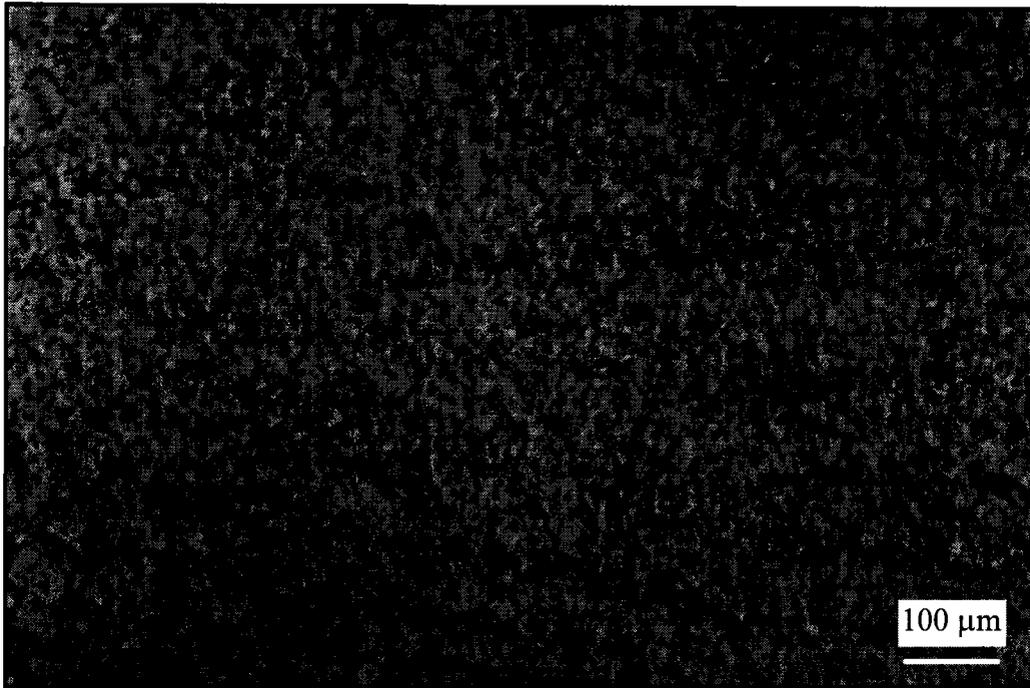


Figure 6.37: surface polie d'un échantillon de polypropylène pur (pas d'attaque chimique)



Figure 6.38: surface polie d'un échantillon du mélange PP/PA/PPgMA: 89/6/5 (pas d'attaque chimique)

Le mélange PP/PA/PEgAA: 89/6/5 semble effectivement se comporter différemment. Sa morphologie rappelle celle du mélange PP/PA: 94/6 non compatibilisé. A l'inverse, les trois autres compositions présentent des faciès de rupture assez similaires. On peut supposer que les deux compatibilisants agissent de manière différente, et que des causes diverses aboutissent à des phénomènes semblables: si le PPgMA a une action renforçante, telle qu'on l'a décrite plus haut, alors, quelle que soit la dose, on observe une morphologie améliorée mais des propriétés mécaniques faibles. Comment alors expliquer l'allongement à la rupture plus élevé du mélange PP/PA/PEgAA: 92,5/6/1,5, et la morphologie différente du mélange PP/PA/PEgAA: 89/6/5?

Des observations au microscope optique en réflexion permettent de compléter celles effectuées ci dessus.

Rappelons que nous avons préalablement établi la répartition volumique et la forme des inclusions de PA dans le mélange PP/PA: 94/6: au coeur de l'échantillon, les nodules sont de forme sphérique, alors qu'en surface, le cisaillement induit par l'injection a étiré le polyamide et on observe des filaments relativement allongés, qui présentent un facteur de forme d'environ 1/10.

Les figures 6.37 et 6.38 montrent respectivement le polypropylène pur et le mélange PP/PA/PPgMA: 89/6/5, sans attaque chimique.

On ne distingue plus d'inclusions comparables aux nodules de polyamide non compatibilisé. Le PPgMA a apparemment permis de disperser le polyamide de manière assez régulière, ce qui indique que les tensions interfaciales ont été réduites: la compatibilisation a bien produit l'effet attendu, du moins sur la morphologie, en diminuant notamment la quantité de vide consécutive à la formation des interfaces. Pour vérifier que cette quantité de vide a effectivement décréu, on a mesuré la reprise de masse d'échantillons de polypropylène pur ou de mélanges après immersion dans l'eau. La figure 6.39 montre l'évolution relative des masses en fonction du temps et de la composition des échantillons.

On remarque tout d'abord que d'une manière générale la masse du polypropylène pur augmente moins que celle des mélanges, compatibilisés ou non. Voyons en premier lieu si cette différence est due à la seule présence du polyamide, particulièrement hydrophile.

Dans les documentations des fournisseurs du polypropylène et du polyamide sont indiquées les pourcentages de reprise d'humidité à saturation; le polypropylène reprend environ 0,15%, alors que le polyamide reprend quant à lui un peu plus de 8%. Compte tenu des proportions qui sont celles des mélanges que nous étudions, la reprise globale des mélanges contenant 6% de polyamide devrait être de 0,6%. Or ici, la prise de masse est au maximum de 0,25%. Il est vrai qu'il faut tenir compte du fait que, le polyamide se trouvant en relativement faible quantité, l'eau ne parvient probablement pas à migrer dans tout le volume de l'éprouvette -d'autant plus que le polypropylène est particulièrement hydrophobe- et n'atteint donc pas la totalité du polyamide. De plus, l'eau a peut-être également tendance à se loger d'abord au niveau des interfaces formées entre la matrice polypropylène et les nodules de polyamide; on a déjà évoqué la résistance médiocre de cette interface lorsqu'on avait remarqué que le polissage de la surface des échantillons de mélanges suffisait à arracher la phase polyamide peu solidaire de la matrice.

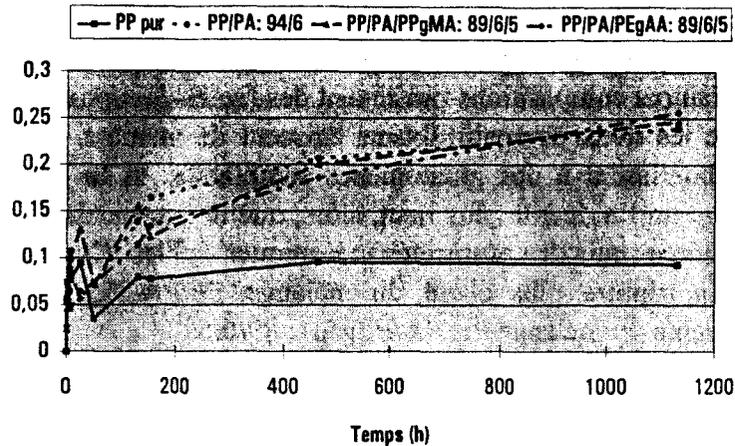


Figure 6.39: prise de masse relative du polypropylène et de mélanges en fonction de temps, après immersion dans l'eau à 23°C

D'autre part, les courbes de la figure 6.39 montrent que la prise de masse est la même, que le mélange contienne ou non un compatibilisant. Cela montrerait a priori que ce dernier ne parvient pas à limiter les vides, autrement dit à combler les interfaces; le raisonnement est un peu plus complexe. On a vu qu'en présence des compatibilisants le polyamide se dispersait de manière relativement importante (les nodules de polyamide nettement visibles sur des clichés pris au microscope optique « disparaissent » dès l'introduction de PPgMA ou de PEgAA). Si le volume de polyamide présent dans le mélange est bien évidemment resté constant, le nombre de nodule a forcément augmenté, et parallèlement le rayon moyen des inclusions a fortement diminué. La surface de contact totale entre matrice et inclusions a donc augmenté. En effet, si on considère qu'un nodule de polyamide non compatibilisé de rayon R se retrouve à l'état de petits nodules de rayon r lorsqu'on a introduit un compatibilisant dans le mélange, le volume global reste le même, c'est à dire que

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = a \cdot \frac{4}{3}\pi r^3, \text{ et donc} \quad (28)$$

$$r = a^{1/3}R. \quad (29)$$

Si on appelle S la surface du nodule initial et s la somme des surfaces des nodules résultants de la compatibilisation, on a alors $S = 4\pi R^2$,

$$\text{et } s = 4\pi r^2 = 4a^{1/3}\pi R^2 > S. \quad (31)$$

Ceci signifie que, tout en ayant augmenté la surface de contact entre le polyamide et le polypropylène, la prise de masse reste constante. La présence du compatibilisant a donc au moins permis de combler une partie des vides provoqués par l'incompatibilité entre le polypropylène et le polyamide.

L'observation à la fois de fractures et de surfaces polies ainsi que les résultats des essais de reprise d'humidité permettent effectivement de penser que la réaction chimique de compatibilisation entre les fonctions anhydride maléique ou acide acrylique et les terminaisons aminées du polyamide a bien eu lieu. Il en résulte une meilleure dispersion du polyamide, et une cohésion probablement renforcée par la création des liaisons covalentes au niveau des interfaces, provoquant une diminution globale de la déformabilité. Ce greffage, que l'on peut qualifier de pseudo-réticulation, est peut-être l'une des causes de la brusque diminution de l'allongement à la rupture mise en évidence précédemment.

6.4. ADAPTATION A D'AUTRES IMPURETES

Pour mieux comprendre la façon dont agit le polyamide sur la matrice polypropylène, nous avons choisi d'étudier l'influence d'autres impuretés. Un autre thermoplastique, le polyoxyméthylène (POM), a été introduit dans le polypropylène à des taux allant de 0 à 50% en masse. D'autre part, pour ne considérer que l'aspect volumique de l'impureté et éliminer l'influence de la structure chimique, une charge minérale, le carbonate de calcium (craie, ou CaCO_3) a été introduite comme matière polluante dans le polypropylène, à des taux volumiques voisins de ceux qui correspondaient aux pourcentages en masse de polyamide et de polyoxyméthylène déjà utilisés.

6.4.1. *Le mélange polypropylène / polyoxyméthylène*

Au même titre que le polyamide, le polyoxyméthylène (POM) peut aussi représenter une impureté que l'on trouve sur des grosses pièces en polypropylène, lors du démontage d'un véhicule hors d'usage. De la même façon qu'à été étudié l'effet du polyamide en faible quantité sur le polypropylène, nous allons estimer l'influence du polyoxyméthylène sur les propriétés du polypropylène.

Contrairement aux mélanges PP/PA, le mélange PP/POM n'est pas abordé dans la littérature, même pour des taux de polyoxyméthylène élevés. Il n'existe en outre que très peu de références évoquant des mélanges à base de POM. Les publications les plus proches de nos préoccupations évoquent le couple POM/PEbd: 90/10 [139], mais seulement d'un point de vue morphologique. On constate d'ailleurs un phénomène d'encapsulation de POM dans des nodules de PE minoritaires; l'évocation de ces nodules tend à montrer que POM et PE ne sont pas miscibles, et on peut donc penser que le polypropylène, en tant que polyoléfine, se mélangera probablement assez mal avec le POM. Par voie de conséquence, aucune référence ne fait allusion à un éventuel compatibilisant.

Avant de commencer l'étude des mélanges PP/POM, rappelons la structure chimique de cette nouvelle impureté.

L'unité de répétition du POM est $(\text{CH}_2\text{-O})$. Sa structure régulière en fait un polymère très cristallin, aux caractéristiques mécaniques excellentes.

Le POM que nous allons mélanger au polypropylène est qualifié de POM-copolymère: entre les unités de répétition que nous venons de décrire viennent parfois s'insérer des séquences de type $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$, avec n au moins égal à 4. Cela confère à ce copolymère un caractère un peu plus élastique, pour des caractéristiques de rigidité toujours élevées. Le tableau 6.4 donne un aperçu des caractéristiques du POM C9021R.

Propriété	Unité	Valeur	Propriété	Unité	Valeur
Densité	-	1,14	Contrainte à la rupture en traction	daN/mm ²	6,4
MFI (190°C, 2,16 kg)	g/10 min	9	Allongement à la rupture (50 mm/min)	%	30
hdt	°C	104	Module d'Young	daN/mm ²	295
Température de fusion	°C	164-167	Résistance au choc entaillé (23°C)	J/m ²	6
Contrainte maximale en flexion	daN/mm ²	9,7	Résistance au choc entaillé (-40°C)	J/m ²	5

Tableau 6.4: propriétés du polyoxyméthylène copolymère C9021R [documentation Hoechst]

Comme pour le couple PP/PA, nous avons étudié l'évolution des caractéristiques mécaniques en traction du polypropylène en fonction de la concentration en polyoxyméthylène introduite en tant qu'impureté jusqu'à un taux de 50%, pour mieux cerner les tendances des variations. La mise en oeuvre adoptée a été décrite précédemment en 4.2; rappelons qu'elle consistait en une extrusion corotative et une injection (température maximale de 240°C, à cause de la plus grande sensibilité du polyoxyméthylène). Les figures 6.40 à 6.44 représentent ces caractéristiques.

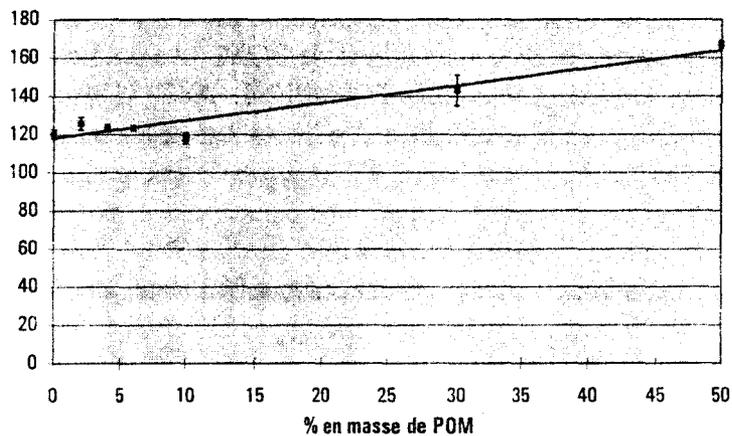


Figure 6.40: module d'Young des mélanges PP/POM en fonction du pourcentage en masse de POM (daN/mm²)

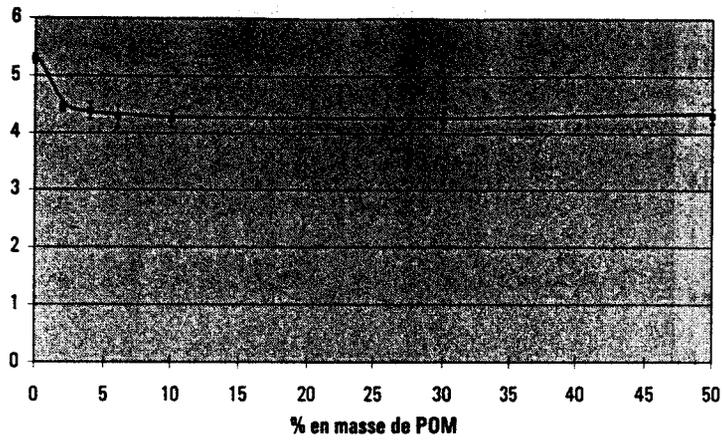


Figure 6.41: allongement au seuil des mélanges PP/POM en fonction du pourcentage en masse de POM (%)

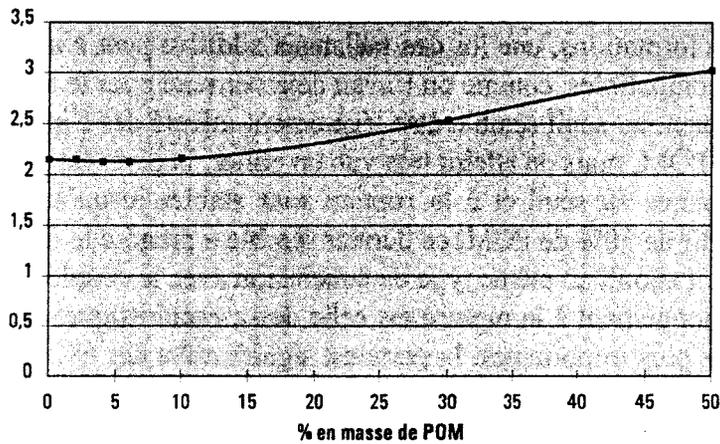


Figure 6.42: contrainte au seuil des mélanges PP/POM en fonction du pourcentage en masse de POM (daN/mm²)

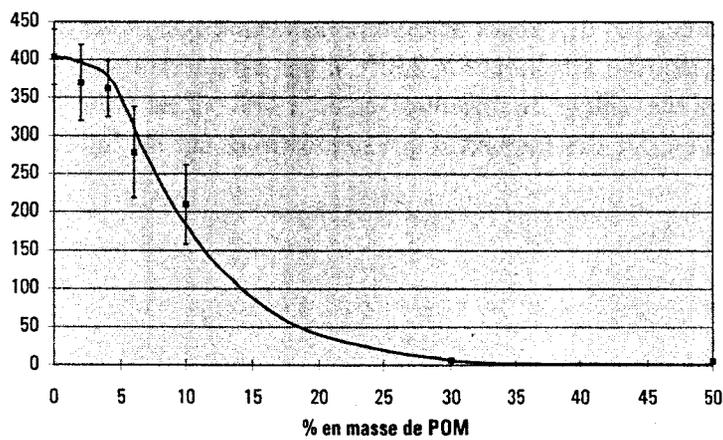


Figure 6.43: allongement à la rupture des mélanges PP/POM en fonction du pourcentage en masse de POM (%)

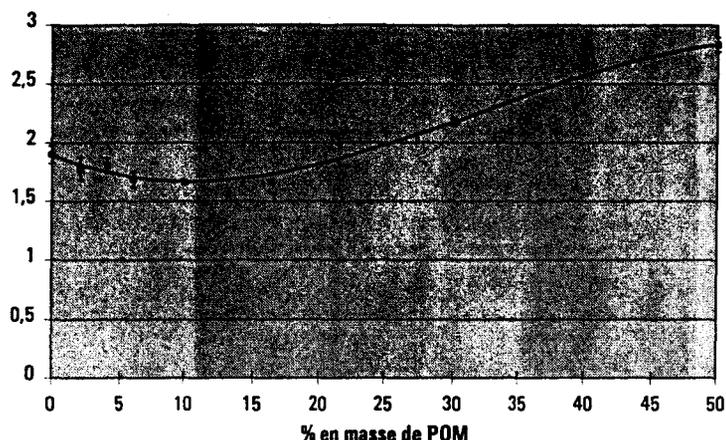


Figure 6.44: contrainte à la rupture des mélanges PP/POM en fonction du pourcentage en masse de POM (daN/mm²)

Le module d'Young présente une évolution linéaire en fonction du taux de POM; pour les faibles déformations, une loi des mélanges additive peut s'appliquer, même pour des polymères incompatibles, comme on l'avait déjà constaté pour le mélange PP/PA.

L'allongement au seuil semble être légèrement affecté dès l'introduction d'une très faible quantité de POM, mais on atteint très vite un palier; la perte est peu importante.

Les contraintes au seuil et à la rupture sont stables jusqu'à 10% de POM, puis augmentent: à partir de 30% de POM, ce dernier semble « prendre le dessus » et imposer sa résistance. On avait abouti au même type de conclusion avec le couple PP/PA.

Enfin, l'allongement à la rupture est celle des caractéristiques qui est affectée dans les proportions les plus importantes: la perte est significative dès 6% de POM, et des taux dépassant 30% conduisent à un mélange qui ne présente plus aucune cohésion, comme peuvent en témoigner les valeurs d'allongement à la rupture extrêmement faibles.

Globalement, l'influence de la présence du polyoxyméthylène sur les caractéristiques du polypropylène ressemble à celle du polyamide. Pour comparer les évolutions des caractéristiques du polypropylène pollué par ces deux impuretés, nous avons regroupé les caractéristiques des deux types de mélanges; et afin de ne pas être perturbé par les dérives engendrées par des mises en oeuvre différentes (le POM ne peut pas être mis en oeuvre à une température supérieure à 230°C), les caractéristiques du polypropylène pur ont été affectées d'une valeur de référence égale à 100. C'est donc bien les écarts relatifs engendrés par la présence des impuretés qui sont évalués sur les figures 6.45 à 6.49.

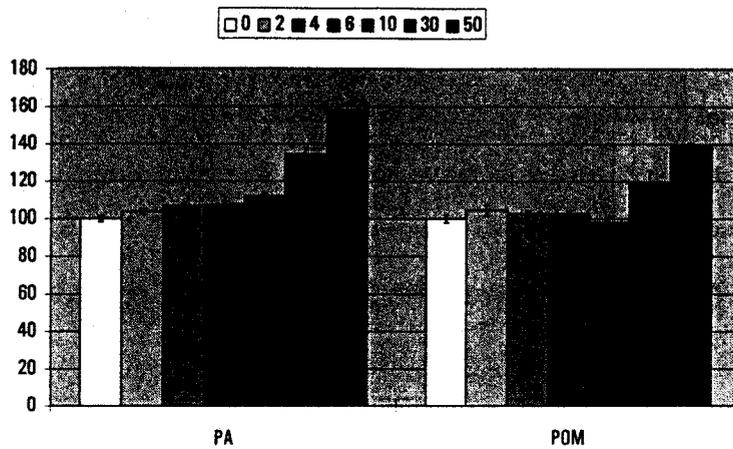


Figure 6.45: modules d'Young des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en masse de PA ou de POM (daN/mm²)

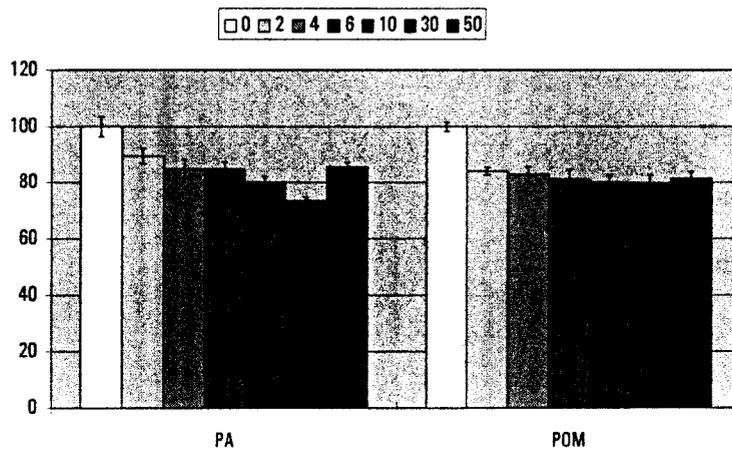


Figure 6.46: allongements au seuil des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en masse de PA ou de POM (%)

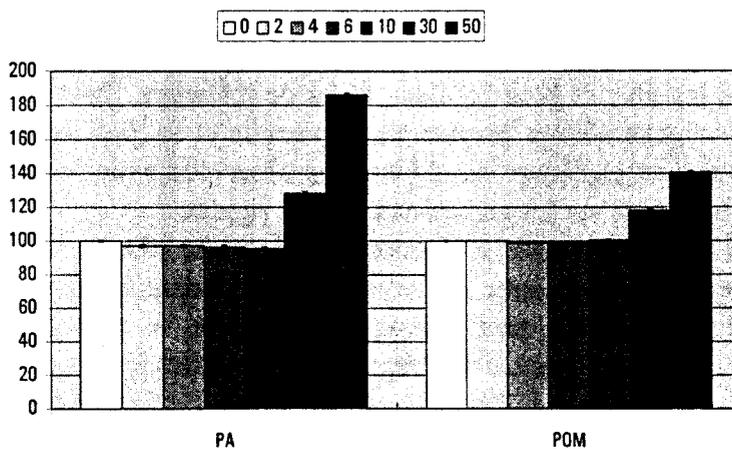


Figure 6.47: contraintes au seuil des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en masse de PA ou de POM (daN/mm²)

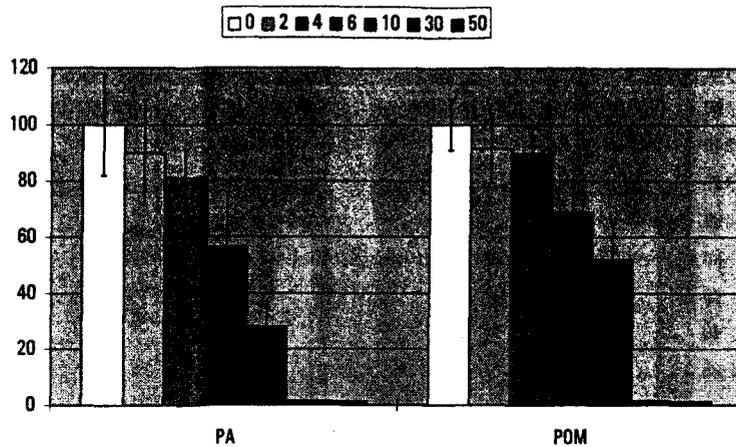


Figure 6.48: allongements à la rupture des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en masse de PA ou de POM (%)

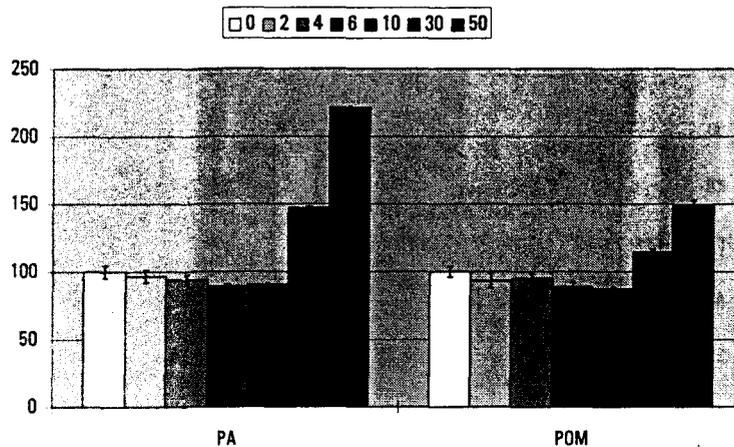


Figure 6.49: contraintes à la rupture des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en masse de PA ou de POM (daN/mm²)

On voit que les évolutions des caractéristiques par rapport à celles du polypropylène sont les mêmes: jusqu'à 10% en masse de polyamide ou de polyoxyméthylène, les valeurs sont sensiblement les mêmes pour les deux types de mélanges. Pour des taux plus élevés (30 et 50%), les caractéristiques propres au polyamide et au polyoxyméthylène ont plus d'influence, ce qui peut expliquer les différences observées entre les mélanges PP/PA et PP/POM, particulièrement sur les caractéristiques de rigidité.

Enfin, c'est l'allongement à la rupture qui est le plus sensible à la nature de l'impureté, bien que les écarts entre les valeurs correspondant à chaque type de mélanges restent relativement faibles: à taux massique équivalent, le polyoxyméthylène semble affecter un peu moins l'allongement à la rupture. Les densités jouent probablement un rôle non négligeable (rappelons que le PA a une densité de 1,14 et le POM de 1,41). En effet, si on convertit les pourcentages en masse en pourcentages en volume, les évolutions des caractéristiques sont presque superposables, comme le montrent les figures 6.50 à 6.54.

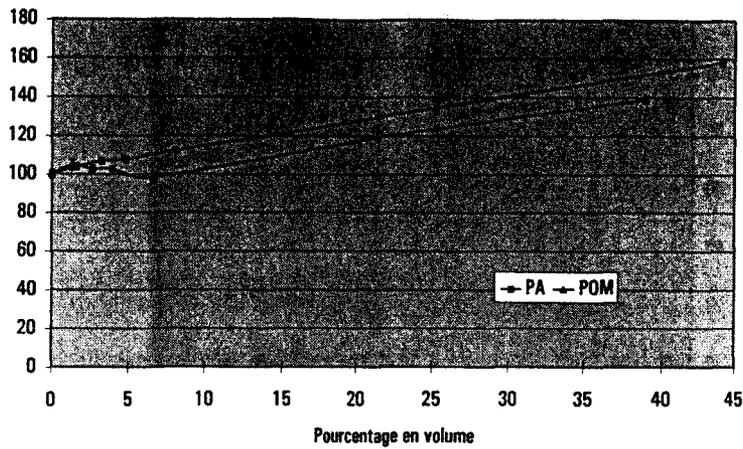


Figure 6.50: évolution des modules d'Young des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en volume (daN/mm²)

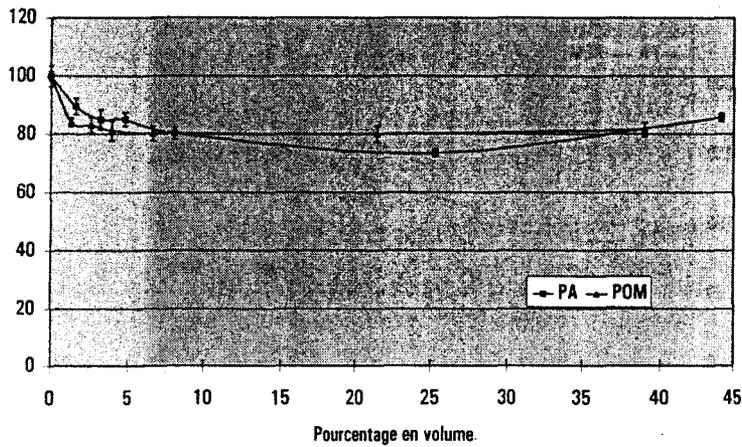


Figure 6.51: évolution des allongements au seuil des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en volume (%)

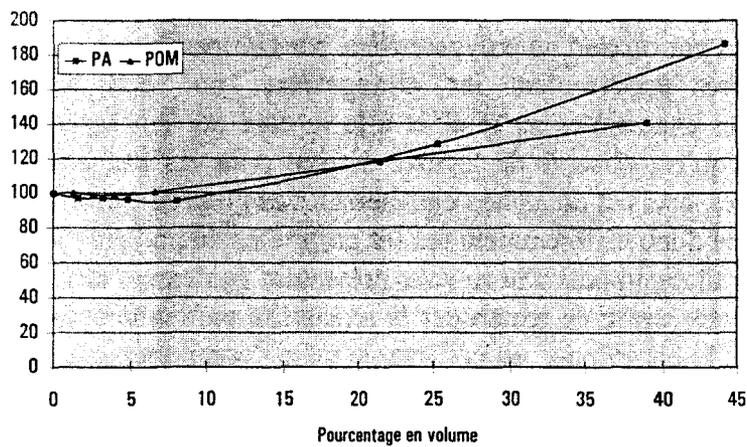


Figure 6.52: évolution des contraintes au seuil des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en volume (daN/mm²)

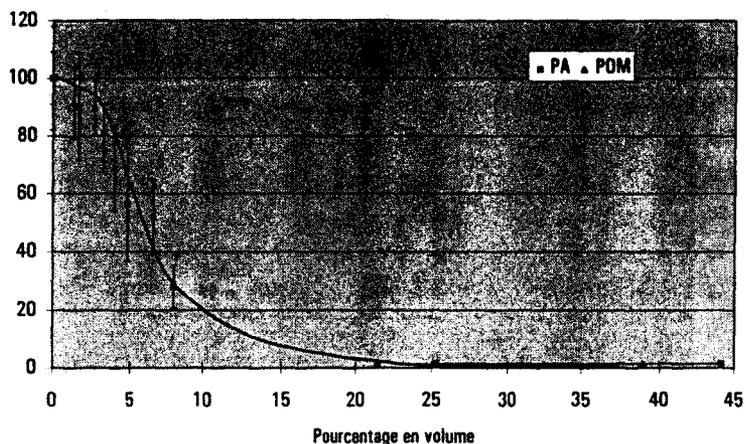


Figure 6.53: évolution des allongements à la rupture des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en volume (%)

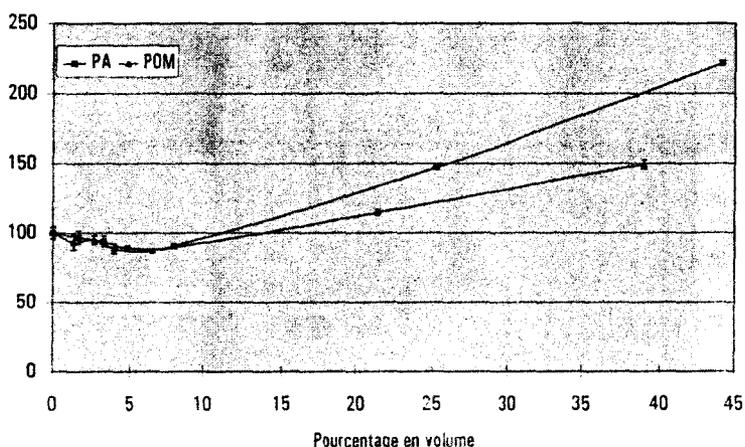


Figure 6.54: évolution des contraintes à la rupture des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en volume (daN/mm²)

Les modules d'Young suivent tous les deux une évolution linéaire, avec des variations relatives par rapport au polypropylène pur comparables.

Les courbes représentant les allongements au seuil relatifs sont presque superposables. Les contraintes au seuil et à la rupture suivent également des évolutions semblables, bien qu'on observe de légères dérives pour les concentrations en PA et en POM assez élevées; ceci est dû à leurs caractéristiques propres, qui sont différentes, et dont les valeurs agissent donc différemment sur les propriétés du polypropylène.

Enfin, les allongements à la rupture présentent également des évolutions tout à fait similaires. Il est intéressant de remarquer la sensibilité particulière de cette caractéristique autour d'environ 5% en volume: on constate le même comportement du polypropylène vis à vis des deux impuretés, ce qui tend à confirmer l'hypothèse de l'influence plus volumique que chimique de l'impureté introduite.

Pour distinguer l'effet de la structure physico-chimique de l'impureté polymère de celle du volume qu'elle occupe, nous allons étudier un dernier type de mélange à base de polypropylène. On va y introduire une troisième impureté, de forme plus ou moins sphérique, de granulométrie voisine des nodules de polyamide détectés, et dont les propriétés sont, cette fois-ci, bien différentes de celles du polyamide et du

polyoxyméthylène (quelques microns de diamètre), notamment en rigidité, puisqu'il s'agit de poudre de carbonate de calcium.

6.4.2. Le mélange PP/CaCO₃

La charge de carbonate de calcium (ou craie, ou CaCO₃) va faire office d'impureté; on va évaluer les caractéristiques du mélange PP/CaCO₃ en fonction du taux volumique de craie introduit.

La craie que nous utilisons, référencée sous l'appellation Micronic O, est fournie par les Blancs Minéraux de Paris. Cette craie est broyée en particules de 3 microns de diamètre, en moyenne. Aucun traitement chimique ne lui a été appliqué, de sorte qu'aucune interaction particulière, autre que « naturelle », n'aura lieu avec le polypropylène. Par analogie, on peut dire que l'on va réaliser des mélanges non compatibilisés.

La littérature sur les mélanges PP/charge est assez abondante, mais reste toutefois assez discrète sur l'évolution des propriétés en fonction de taux volumiques faibles, et en particulier sur celle de l'allongement à la rupture, qui est le critère le plus discriminant.

En effet, la vocation première des charges isotropes est surtout d'occuper du volume sans affecter les propriétés, ce qui est rentable, vu leur faible coût.

Mais, à partir du moment où l'on effectue une opération de mélange, on se heurte au problème de la miscibilité et de la compatibilité. Une charge non traitée, qui aurait une mauvaise cohésion avec la matrice, pourrait entraîner des pertes importantes sur certaines caractéristiques mécaniques, et ne pas assurer leur fonction. Certaines solutions envisagées pour améliorer les mélanges polymère/charge ressemblent parfois aux techniques de compatibilisation des mélanges polymère/polymère; on trouve effectivement certains agents de couplage à base d'anhydride maléique.

Comme l'évolution des caractéristiques des mélanges polypropylène/charge a été assez peu abordée dans la littérature, surtout du point de vue de l'allongement à la rupture, nous allons donc déterminer celles du mélange PP/CaCO₃ en traction. Pour introduire des pourcentages volumiques voisins de ceux du PA et du POM, les pourcentages en masse seront ici très différents. Si les densités du PA et du POM étaient respectivement de 1,14 et 1,41, celle de la craie est de 2,7. Si l'on veut aboutir à un pourcentage volumique Φ , le pourcentage massique w à introduire est fonction de Φ selon la formule (32):

$$w = \frac{300 \cdot \Phi}{100 + 2\Phi} \quad (32)$$

Les pourcentages en masse sont donnés dans le tableau 6.5, en fonction des pourcentages en volume désirés.

Φ recherché	0	2	4	6	10	30
w	0	5,77	11,11	16,07	25	56,25
w corrigé ¹	0	6	10	15	25	50
Φ	0	2,08	3,57	5,56	10	25

Tableau 6.5: pourcentages de craie en masse et en volume introduits dans le polypropylène

¹ w a été arrondi pour plus de commodité lors de la préparation; Φ est donc recalculé, par l'expression inverse de la formule (32): $\Phi = \frac{100 \cdot w}{300 - 2w}$ (33)

En ce qui concerne les caractéristiques de mise en oeuvre, on reprendra celles qui avaient été utilisées pour le mélange PP/POM (voir § 4.2). Les températures d'extrusion et d'injection, atteignant au maximum 240°C, correspondent mieux aux mises en oeuvre habituelles du polypropylène seul.

Contrairement aux mélanges polymère/polymère, le mélange PP/CaCO₃ est plus difficile à doser avec précision. En effet, la craie, mélangée manuellement au polypropylène avant l'opération d'extrusion, a tendance à s'agglomérer au fond du doseur d'alimentation de la trémie de l'extrudeuse. Pour conserver un dosage régulier tout au long de la mise en oeuvre, le fond du doseur n'est pas extrudé, de sorte que la quantité initiale de craie introduite devient plus faible. Après l'opération d'injection, nous avons donc procédé à des pesées pour déterminer la dose réelle de craie présente dans chaque type d'éprouvette. Le tableau 6.6 présente un état comparatif des pourcentages en masse initiaux et de ceux calculés à la fin de la procédure de mise en oeuvre, ainsi que des pourcentages en volume correspondants.

pourcentage en masse initial	0	6	10	15	25	50
pourcentage en masse calculé	0	3,3	5,0	9,1	17,3	31,0
pourcentage en volume	0	1,1	1,7	3,2	6,5	13,0

Tableau 6.6: évaluation des pertes de craie lors de la mise en oeuvre

Les figures 6.55 à 6.59 représentent les caractéristiques en traction du polypropylène chargé CaCO₃.

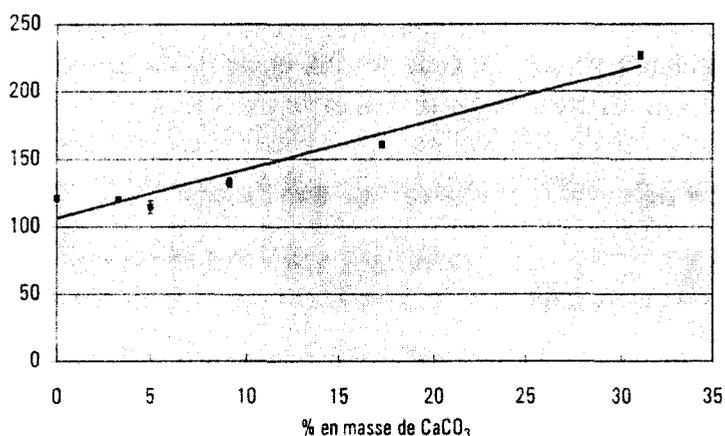


Figure 6.55: module d'Young des mélanges PP/CaCO₃ en fonction du taux de CaCO₃ (daN/mm²)

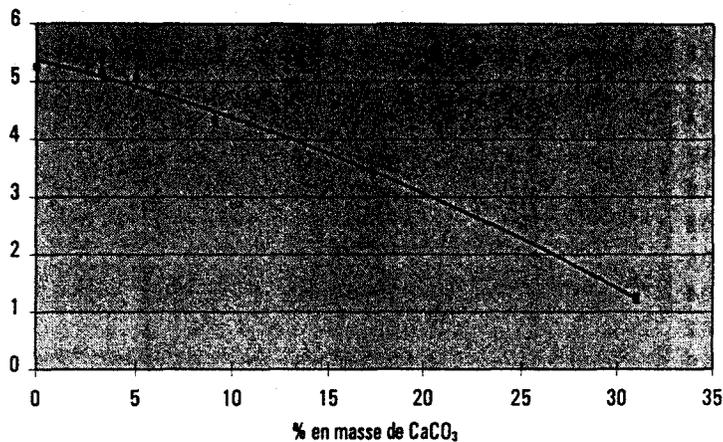


Figure 6.56: allongement au seuil des mélanges PP/CaCO₃ en fonction du taux de CaCO₃ (%)

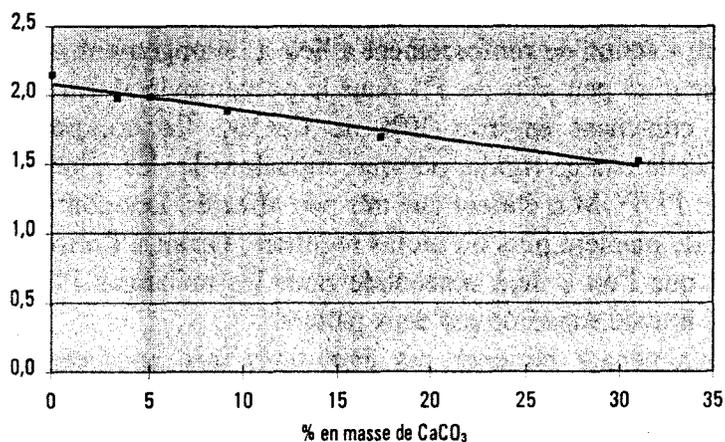


Figure 6.57: contrainte au seuil des mélanges PP/CaCO₃ en fonction du taux de CaCO₃ (daN/mm²)

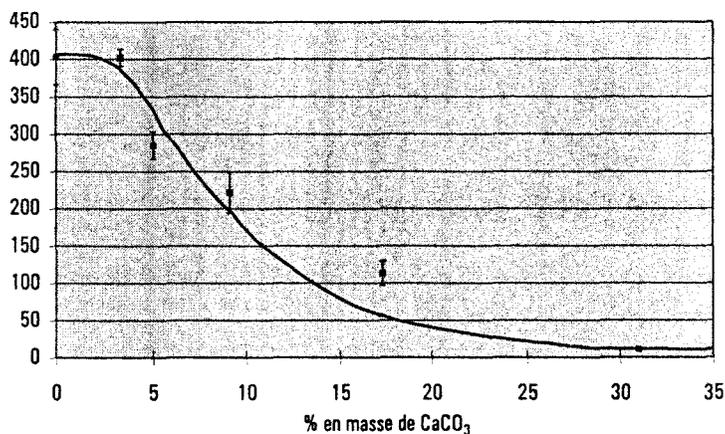


Figure 6.58: allongement à la rupture des mélanges PP/CaCO₃ en fonction du taux de CaCO₃ (%)

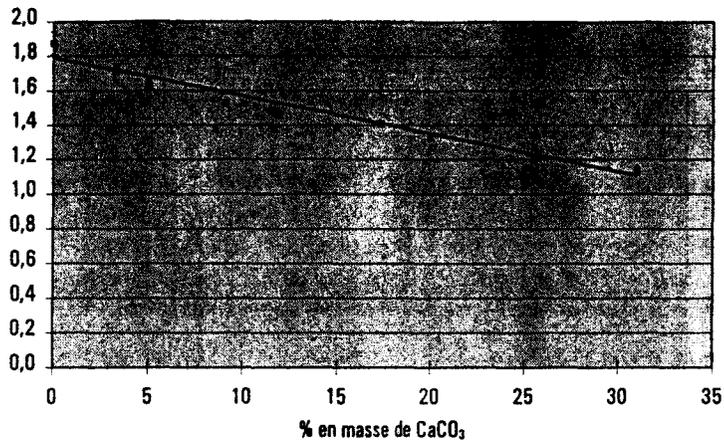


Figure 6.59: contrainte à la rupture des mélanges PP/CaCO₃ en fonction du taux de CaCO₃ (daN/mm²)

Le module d'Young suit une fois de plus une évolution linéaire en fonction du taux de charge introduit; l'action de renforcement a lieu. L'allongement au seuil est affecté par la charge: on passe d'un peu plus de 5% pour le polypropylène pur à un peu plus de 1% pour le mélange contenant environ 30% de CaCO₃. Ce comportement semble être caractéristique de cette charge rigide, puisque, rappelons-le, les allongements au seuil des mélanges PP/PA et PP/POM n'étaient que très peu affectés. Les contraintes au seuil et à la rupture diminuent de manière plus ou moins régulière. Quant à l'allongement à la rupture, il suit l'évolution que l'on a déjà rencontrée pour les mélanges PP/PA et PP/POM: on retrouve une chute brutale encadrée par deux paliers.

On peut maintenant ramener ces évolutions aux pourcentages volumiques de CaCO₃, et comparer à celles des mélanges PP/PA et PP/POM. Les figures 6.60 à 6.64 présentent les caractéristiques des trois mélanges étudiés, en fonction des taux volumiques d'impuretés introduites.

Comme précédemment, on a affecté au polypropylène pur une valeur de référence égale à 100, pour comparer les évolutions relatives.

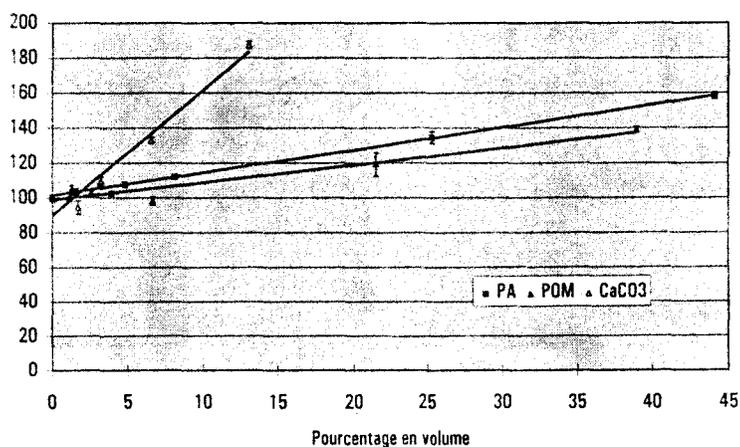


Figure 6.60: modules d'Young des mélanges à base de polypropylène et de polyamide, de polyoxyméthylène et de carbonate de calcium (daN/mm²)

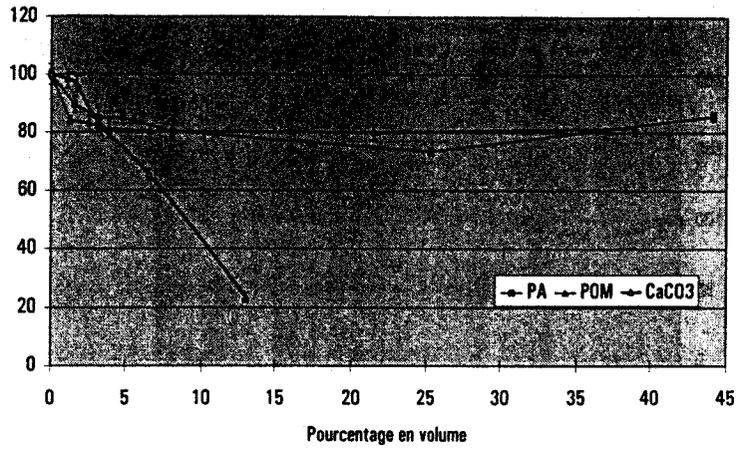


Figure 6.61: allongements au seuil des mélanges à base de polypropylène et de polyamide, de polyoxyméthylène et de carbonate de calcium (%)

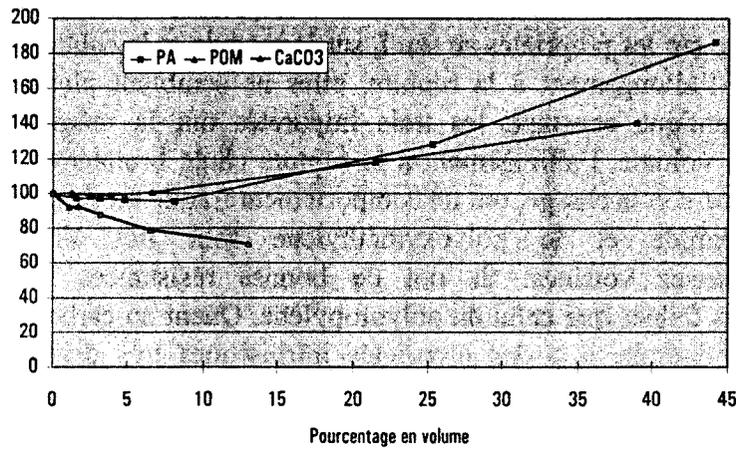


Figure 6.62: contraintes au seuil des mélanges à base de polypropylène et de polyamide, de polyoxyméthylène et de carbonate de calcium (daN/mm²)

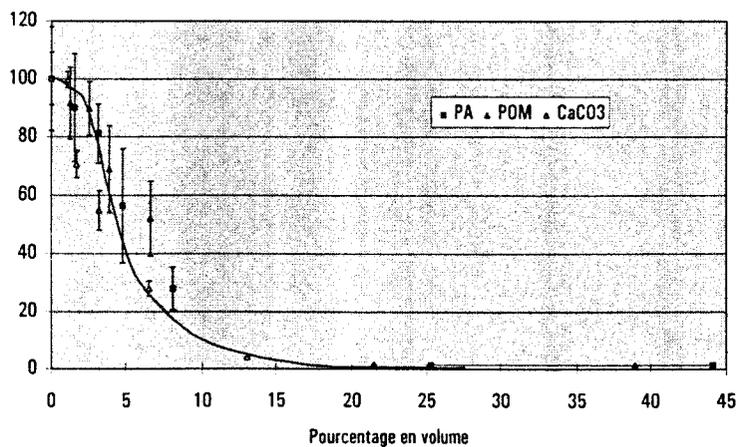


Figure 6.63: allongements à la rupture des mélanges à base de polypropylène et de polyamide, de polyoxyméthylène et de carbonate de calcium (%)

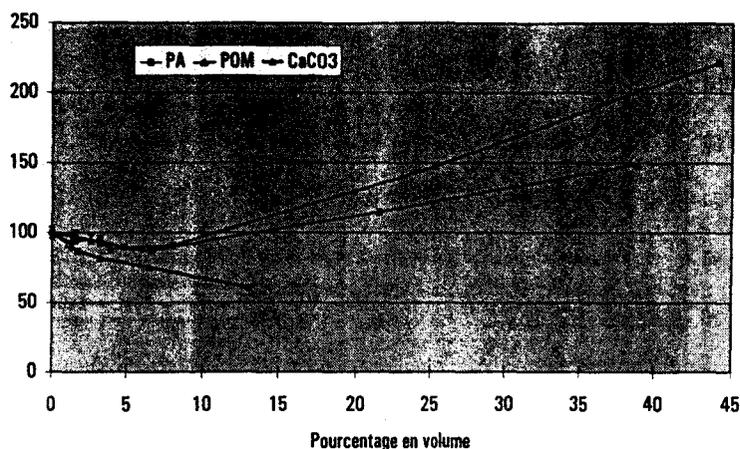


Figure 6.64: contraintes à la rupture des mélanges à base de polypropylène et de polyamide, de polyoxyméthylène et de carbonate de calcium (daN/mm²)

Les caractéristiques intrinsèques de chacune des charges introduites agissent de manière différente sur les propriétés au seuil, sur le module et la contrainte à la rupture. En ce qui concerne l'allongement à la rupture, elles ne semblent plus influencer, puisque, à pourcentage volumique constant, les trois impuretés ont la même influence. Autour d'environ 5% en volume, l'allongement à la rupture chute brutalement, et les matériaux chargés, quelle que soit la charge, ont un comportement fragile au-delà de cette limite.

Le polyamide et le polyoxyméthylène sont des thermoplastiques aux caractéristiques assez voisines: ils ont de bonnes résistances en traction, et des allongements plus faibles que celui du polypropylène. Quant au carbonate de calcium, qui est une charge minérale, il a des propriétés intrinsèques très différentes: il n'est pas question de comportement ductile. Pourtant, son action sur l'allongement à la rupture du polypropylène est la même que celles du polyamide et du polyoxyméthylène. Cela montre qu'au moins pour cette caractéristique, la structure physico-chimique de l'impureté n'est pas primordiale. Dans le cas où la matrice polypropylène et les impuretés sont incompatibles, c'est plus le volume occupé qui provoque la diminution de l'allongement à la rupture et induit une transition ductile-fragile du mélange autour de 5% en volume.

6.5. LA TRANSITION DUCTILE-FRAGILE

6.5.1. Les transitions ductile-fragile du polypropylène

Un matériau fragile se caractérise par un allongement à la rupture faible et une absence de seuil d'écoulement lors d'une sollicitation en traction. Par extension, on parle également de fragilisation lorsqu'on constate une diminution de l'allongement à la rupture, même si celui-ci reste caractéristique d'un matériau plutôt ductile.

Pour un matériau donné, le passage d'un comportement ductile à un comportement fragile peut avoir des origines diverses [140]. La capacité à s'étirer étant liée à une plus ou moins importante déformabilité, nous allons étudier quelques origines possibles des variations de cette déformabilité.

6.5.1.1. La température

On sait que la température a une influence importante sur la mobilité des chaînes macromoléculaires: une température faible a tendance à figer les chaînes, et implique donc une plus faible capacité à se déformer; à l'inverse, une augmentation de température augmente la liberté de déformation et retarde la rupture. On sait également que l'effet de la vitesse de sollicitation est sensiblement le même, à savoir qu'une augmentation de la vitesse équivaut à une diminution de température: le matériau a un comportement plus fragile, car dans le premier cas les macromolécules sont figées, et dans l'autre la vitesse de sollicitation est telle que les chaînes n'ont pas le temps de s'organiser et de s'orienter.

Au niveau des caractéristiques mécaniques, une diminution de température s'accompagne donc d'une diminution de l'allongement à la rupture et d'une augmentation de la rigidité. Si l'on représente ces deux caractéristiques en fonction de la température à laquelle a lieu la sollicitation, on détecte une sensibilité particulière autour d'une température qualifiée de température de transition vitreuse: elle marque effectivement le passage, relativement brusque, d'un état vitreux, donc fragile, à un état plus ductile. La figure 6.65 illustre cet état de fait, par la représentation de l'évolution de l'allongement à la rupture d'un polypropylène en fonction de la température.

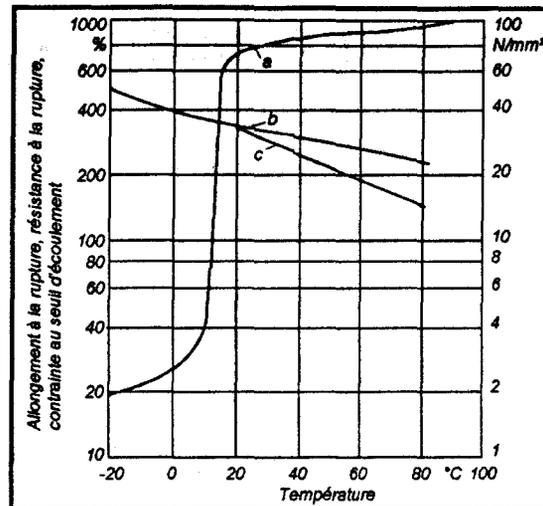


Figure 6.65: mise en évidence d'une transition du polypropylène. a: allongement à la rupture; b: résistance à la rupture; c: contrainte au seuil [documentation Hoechst]

Dans ce cas précis, on situe la température de transition autour de 10°C.

Ce type de transition a également été mise en évidence lors d'une étude sur la caractérisation de polypropylènes chargés ou non de fibres de verre courtes [141]. Deux matrices ont été employées: un polypropylène homopolymère et un polypropylène copolymère contenant une certaine dose d'élastomère (EPR: ethylene propylene rubber, ou copolymère d'éthylène et de propylène, amorphe et au comportement caoutchoutique). Pour le polypropylène homopolymère, la transition ductile-fragile est visible sur l'évolution du module d'Young en fonction de la température: on voit sur la figure 6.66 qu'entre -20 et 0°C, le module chute de manière assez brutale. De même, on remarque que l'on passe d'un comportement ductile à un comportement fragile par le fait qu'au-dessus de 0°C la rupture a lieu nettement après le passage par le seuil d'écoulement. En revanche, le copolymère se comporte de manière différente. Ses caractéristiques mécaniques sont représentées sur la figure 6.67. Outre l'inflexion de la courbe du module entre, cette fois-ci, 0 et 20°C, il existe une autre transition, vers -60°C, où le module présente également une chute sensible: on l'attribue à la température de transition vitreuse de la phase EPR du polypropylène copolymère. De plus, sauf pour les températures inférieures à -70°C, on détecte un comportement toujours ductile. L'auteur a également remarqué, dès le début de la sollicitation, un blanchiment uniforme de l'éprouvette, probablement dû à la présence des nodules d'EPR. Il est à noter que ce même type de blanchiment a été constaté sur les éprouvettes que nous étudions ici; l'origine en est probablement similaire, puisque le matériau que nous utilisons est aussi un copolymère d'éthylène et de propylène.

On remarquera que la transition vitreuse est systématiquement accompagnée d'une inflexion de la courbe représentant le module, mais le même type de phénomène n'est pas toujours constaté pour l'allongement à la rupture.

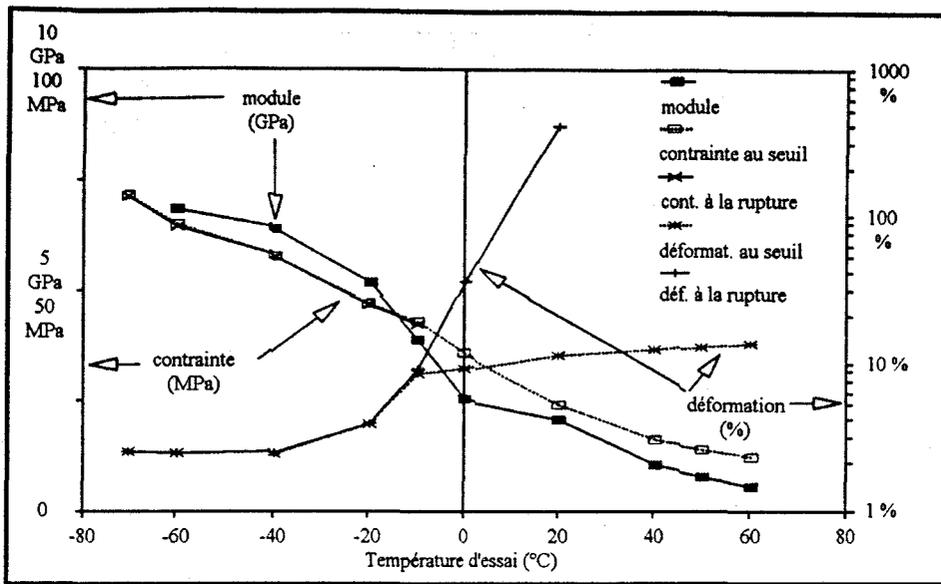


Figure 6.66: caractéristiques mécaniques en traction et à différentes températures d'un homopolymère de polypropylène [141]

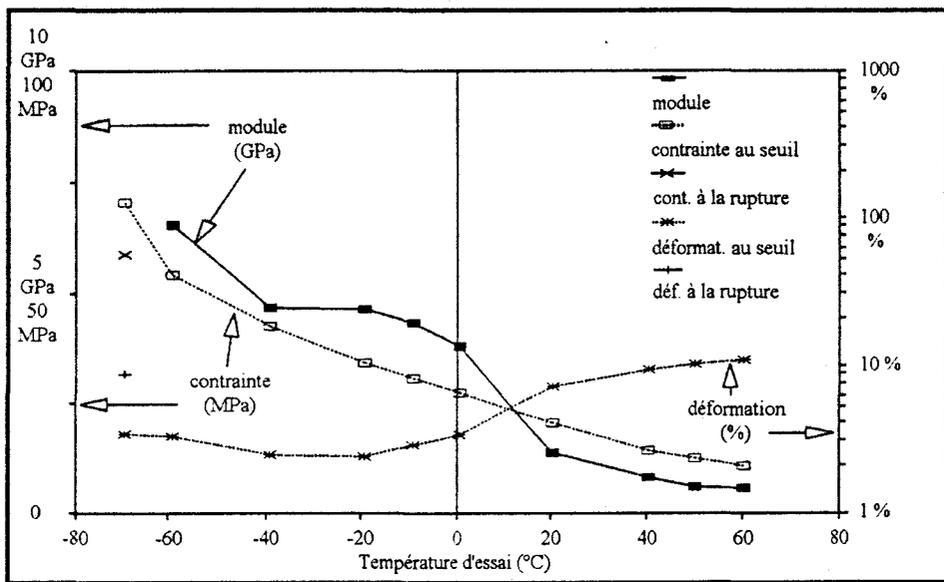


Figure 6.67: caractéristiques mécaniques en traction et à différentes températures d'un copolymère d'éthylène et de polypropylène [141]

Dans un matériau donné, lorsqu'il se produit une légère modification de structure, la mobilité moléculaire peut être par la même occasion légèrement modifiée, et donc conduire à un décalage de la température de transition vitreuse. Les figures 6.66 et 6.67 montrent bien cet effet: la présence d'éthylène dans le copolymère a modifié la température de transition de la phase propylène du copolymère: celle-ci passe en effet de -10 à 10°C: cela n'est pas dû à un phénomène de loi des mélanges quelconque, puisque la transition vitreuse de la phase éthylénique est visible d'autre part vers -60°C (si on appliquait une loi des mélanges, la température de transition vitreuse du copolymère serait inférieure à celle du polypropylène). C'est donc bien la présence de la phase éthylénique qui gêne probablement les mouvements des macromolécules de polypropylène et entraîne donc une augmentation de la température de transition vitreuse de ce même polypropylène.

6.5.1.2. Morphologie

On vient d'évoquer le fait qu'un changement dans la structure d'un matériau pouvait conduire à une dérive de sa température de transition vitreuse. Mais un changement de structure similaire, provoqué par la présence d'inclusions, l'induction d'une réaction chimique ou d'une réticulation, peut également conduire à la mise en évidence d'une transition ductile fragile.

Les deux matériaux (polypropylènes homopolymère et copolymère) que l'on vient d'évoquer ont ensuite été chargés avec 30% de fibres de verre courtes; deux types d'ensimages ont été utilisés: l'un contenant un agent de couplage favorisant la liaison fibre-matrice, l'autre ne contenant aucun agent de couplage. Les quatre mélanges présentent la même transition au niveau du module, entre 0 et 20°C: celle de l'homopolymère semble donc avoir été légèrement décalée vers les températures supérieures, alors que celle du copolymère se produit toujours à la même température.

L'adjonction des 30% de fibres de verre confère au mélange un caractère fragile, quelle que soit la température, à condition que la liaison entre les fibres et la matrice soit correctement opérée: les contraintes augmentent de manière sensible (c'est ce que l'on cherche à obtenir lors d'une opération de renforcement), et la rupture est systématiquement fragile (elle se produit avant un éventuel seuil d'écoulement). C'est l'agent de couplage qui permet d'assurer cette adhérence: lorsque l'interface a une résistance mécanique élevée, provoquée par la réaction chimique, les décohésions entre fibres et matrice n'ont pas lieu dès le début de la sollicitation. Mais lorsqu'elles se produisent, la contrainte est souvent supérieure à la contrainte admissible, et ces décohésions brutales entraînent la rupture du matériau. Quand l'ensimage des fibres ne contient pas d'agent de couplage, les décohésions se font dès le début de la sollicitation, car les interfaces ont une résistance mécanique très faible, puisqu'elles ne sont qu'une limite physique entre les fibres et la matrice, cette dernière semblant « glisser » autour des fibres pour se déformer. On a déjà évoqué ce phénomène plus haut, à propos d'un mélange PP/CaCO₃, dans lequel la qualité de l'interface conditionnait également le mode de rupture.

Les caractéristiques en traction du copolymère chargé de 30% de fibres de verre, avec ou sans agent de couplage, sont représentées sur les figures 6.68 et 6.69. Les résultats de ces essais effectués à différentes températures montrent que la transition ductile-fragile de ce composite PP/fibres de verre semble plus nette, quelle que soit la matrice, lorsque l'ensimage des fibres de verre ne contient pas d'agent de couplage, comme si dans ce cas de figure la matrice polypropylène, moins bien accrochée aux fibres, était plus libre de se déformer: en présence d'un agent de couplage, la cohésion entre matrice et fibres plus rigides bloque la morphologie et empêche le composite de se déformer.

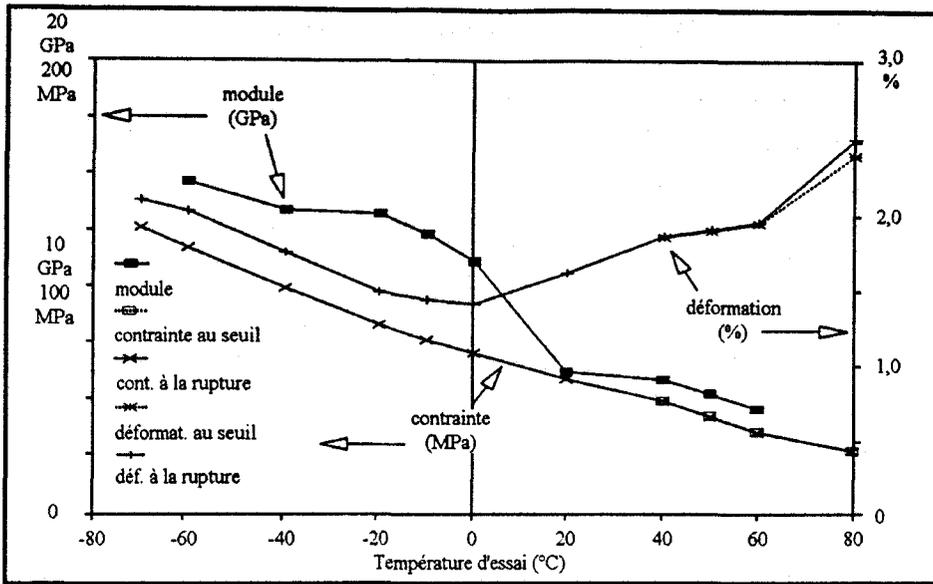


Figure 6.68: caractéristiques mécaniques en traction et à différentes températures d'un copolymère d'éthylène et de polypropylène chargé de 30% de fibres de verre, avec agent de couplage [141]

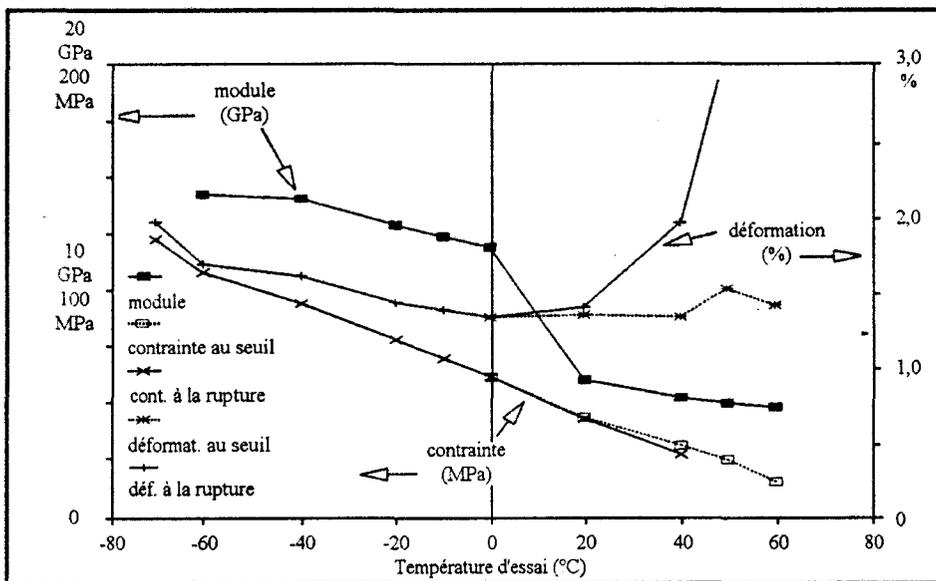


Figure 6.69: caractéristiques mécaniques en traction et à différentes températures d'un copolymère d'éthylène et de polypropylène chargé de 30% de fibres de verre, sans agent de couplage [141]

La présence de l'ensimage permet donc de révéler une autre transition ductile-fragile, la qualité du couplage conditionnant alors le comportement du matériau: la réticulation qui se produit au niveau de l'interface lorsque la fibre est couplée chimiquement à la matrice implique une mobilité moléculaire réduite et une liberté de formation moins importante, ce qui conduit à la fragilisation observée.

Cependant, même sans réaction chimique, on peut induire une transition ductile-fragile par introduction de charges ou d'un autre polymère dans une matrice majoritaire. Ce phénomène a été constaté pour différents matériaux. Deux exemples seront exploités ici:

celui d'un polyéthylène chargé carbonate de calcium, et celui d'un polyamide modifié par un élastomère.

Dans les deux cas, on constate effectivement un passage relativement brusque d'un comportement ductile à un comportement fragile, lors d'essais de choc Izod sur éprouvettes entaillées.

Ainsi, le renforcement d'un polyamide par des nodules d'élastomère n'est plus efficace si l'on dépasse un seuil dépendant à la fois de la quantité d'élastomère utilisé et de la taille des particules, comme le montre la figure 6.70 [142].

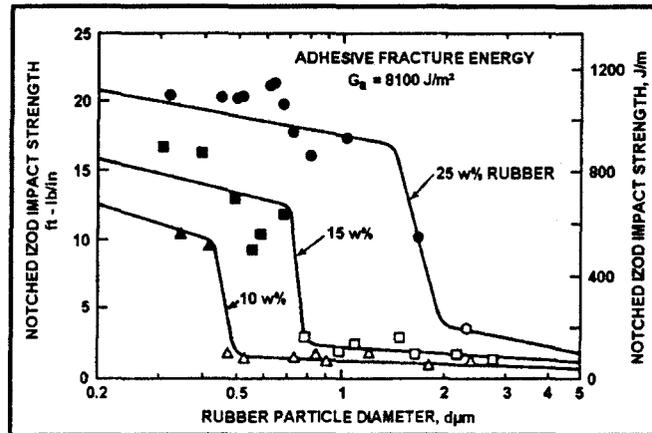


Figure 6.70: résistance au choc Izod entaillé en fonction de la composition de mélanges PA/élastomère et de la température [142]

De la même façon, même si, dans l'exemple qui suit, on a affaire à un matériau plutôt ductile chargé de particules de CaCO_3 rigides, on observe le même type de phénomène. Les figures 6.71 et 6.72 sont des clichés montrant des particules de CaCO_3 plus ou moins bien insérées dans la matrice polypropylène; pour une même taille moyenne de particules, on voit qu'à 10 ou à 50% en masse de CaCO_3 , le mélange est très différent: les interfaces sont beaucoup plus larges dans le premier cas.



Figure 6.71: PEhd chargé avec 10% de CaCO_3 [143]



Figure 6.72: PEhd chargé avec 50% de CaCO_3 [143]

Parallèlement, l'énergie de rupture représentée sur la figure 6.73 présente une transition, dépendant du taux massique de CaCO_3 et de la taille des particules: le mélange contenant 50% de CaCO_3 a une morphologie plus homogène, et semble conduire à une énergie de rupture plus importante, c'est-à-dire à un comportement plus ductile.

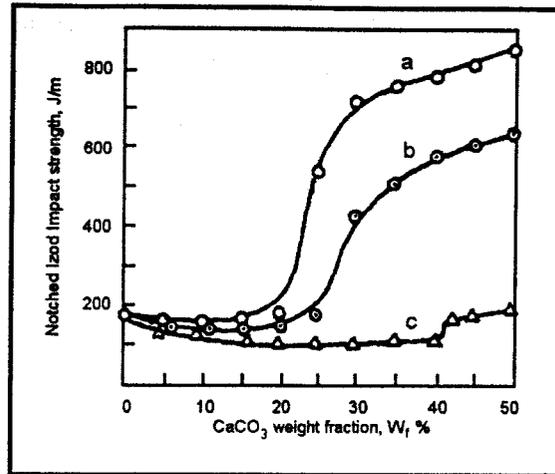


Figure 6.73: évolution de la résistance au choc en fonction de la fraction massique et du diamètre d des particules de CaCO_3 dans le polyéthylène: a: $d=6,66 \mu\text{m}$; b: $d=7,44 \mu\text{m}$; c: $d=15,9 \mu\text{m}$ [143]

Remarquons que, contrairement à ce à quoi l'on pouvait s'attendre, la présence de CaCO_3 permet d'améliorer la résistance au choc. Notons au passage qu'il est assez délicat de prévoir le comportement d'un polymère chargé, car la façon dont se propagent les fissures autour des charges peut conduire soit à une rupture beaucoup plus rapide et plus facile, soit à une propagation gênée et donc à une augmentation de l'énergie de rupture.

Les deux transitions mises en évidence ici semblent a priori dépendre d'au moins deux paramètres: la quantité de composant minoritaire introduit et la taille des particules. Cependant, WU [142] a permis de ramener cette transition à un seul paramètre. En effet, si on reprend les courbes des figures 6.70 et 6.73 en les représentant en fonction de la distance interparticule (ou épaisseur des ligaments), on s'aperçoit que la transition se produit pour une distance interparticule fixe, indépendante de la taille des particules mais aussi des fractions volumiques des constituants en présence. Les figures 6.74 et 6.75 montrent ces résultats.

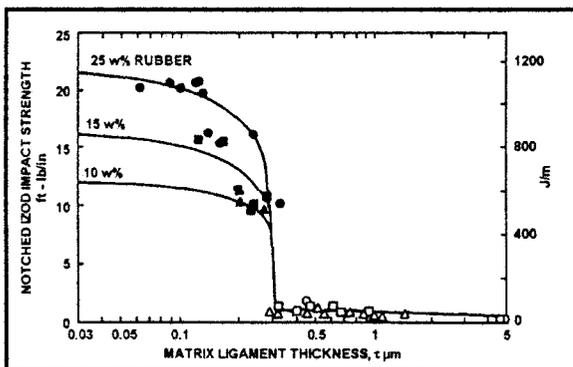


Figure 6.74: mise en évidence d'une distance interparticule critique dans un polyamide contenant des nodules d'élastomère [142]

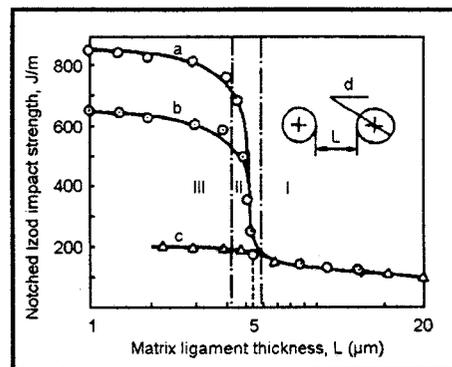


Figure 6.75: mise en évidence d'une distance interparticule critique dans un PEhd chargé CaCO_3 , en fonction de la taille des particules: a: $d=6,66 \mu\text{m}$; b: $d=7,44 \mu\text{m}$; c: $d=15,9 \mu\text{m}$ [143]

Ce critère de la distance interparticule critique est alors plus facilement utilisable. Il « suffit » en effet de mesurer la taille des inclusions dans les mélanges de composition connue, et on peut passer à la distance interparticule par la formule

$$L = D \left[K \left(\frac{\pi}{6\Phi} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (34)$$

avec D: diamètre des inclusions

Φ : fraction volumique des inclusions

$K = 1$ pour un réseau cubique

$K = 2^{1/3}$ pour un réseau cubique centré

$K = 4^{1/3}$ pour un réseau cubique à faces centrées

Plus concrètement, il semblerait, dans les cas que nous avons cités, qu'une faible distance interparticule favorise un comportement plutôt ductile.

On a vu dans le paragraphe précédent qu'un changement de structure du matériau pouvait conduire à un décalage de la température de transition vitreuse. On pourrait légitimement se demander si, à l'inverse, une modification de la température de sollicitation peut conduire à une dérive de la distance interparticule critique.

Après avoir identifié deux paramètres qui peuvent conduire à une transition ductile-fragile, nous allons tenter de comprendre les phénomènes que nous avons observés sur les mélanges PP/PA, compatibilisés ou non: il s'agit dans un premier temps de comprendre pourquoi l'allongement à la rupture des mélanges PP/PA en fonction du taux de PA présente une inflexion nette autour de 6% de PA en masse, et dans un deuxième temps d'expliquer pourquoi la présence du compatibilisant n'améliore pas les caractéristiques du mélange non compatibilisé.

6.5.2. Adaptation du critère de WU

6.5.2.1. Hypothèse de départ

Le critère de WU est basé sur des résultats issus d'essais de choc Izod sur éprouvettes entaillées. De notre côté, on a vu que c'était l'allongement à la rupture du polypropylène en fonction du taux volumique de polyamide, de polyoxyméthylène ou de carbonate de calcium qui présentait une transition brutale pour un taux proche de 5%, comme l'a montré la courbe de la figure 6.63.

On va donc dans un premier temps essayer d'établir qu'il existe une analogie entre l'allongement à la rupture et la résistance au choc, pour tenter d'appliquer la théorie de WU aux mélanges que nous avons étudiés jusqu'à présent. Le rapport entre allongement à la rupture et résistance au choc a été établi pour un mélange de polyéthylène haute densité et de polystyrène [144], et on a pu montrer que les courbes représentant l'élongation et la résilience avaient la même allure. Les résultats issus de cette étude sont regroupés sur la figure 6.76.

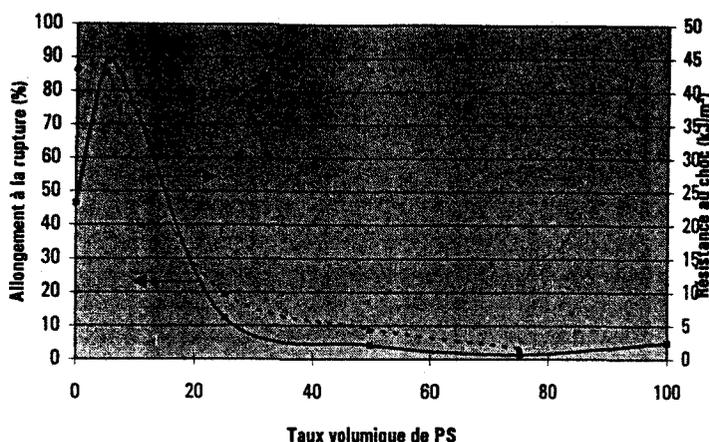


Figure 6.76: allongement à la rupture (%) et résistance au choc (kJ/m^2) Izod entaillé de mélanges PEhd/PS [144]

Il est également tout à fait intéressant de constater d'une part que des mélanges contenant des taux de polystyrène relativement faibles ont été étudiés, et d'autre part que les courbes de la figure 6.76 ressemblent beaucoup à celles que nous avons établies à l'issue des essais de traction réalisés sur les mélanges PP/PA.

Des essais de choc Izod sur éprouvettes entaillées ont donc été entrepris, pour tenter de vérifier que l'hypothèse selon laquelle on pouvait assimiler l'allongement à la rupture et la résistance au choc était fondée. Les résultats obtenus sont repris sur la figure 6.77.

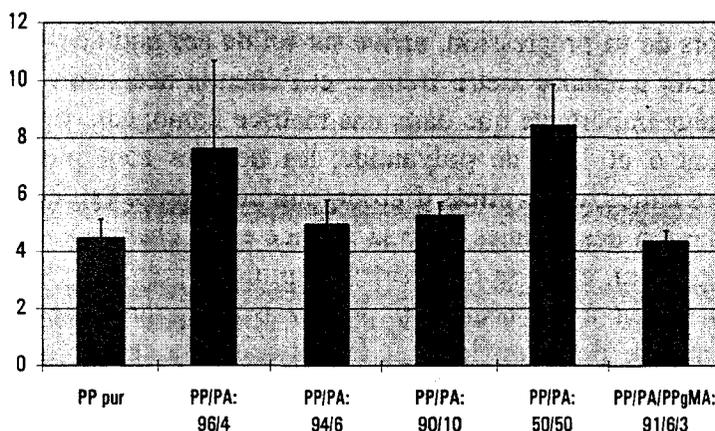


Figure 6.77: résistances au choc Izod sur éprouvettes entaillées de mélanges PP/PA compatibilisés ou non (J/m^2)

L'évolution de la résistance au choc Izod entaillé n'est apparemment pas la même que celle de l'allongement à la rupture. La figure 6.78 regroupe ces deux caractéristiques, pour les mélanges PP/PA non compatibilisés.

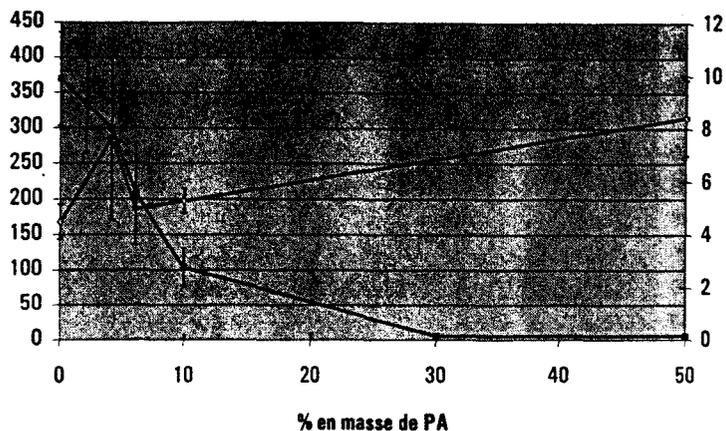


Figure 6.78: allongement à la rupture (%) et résistance au choc (kJ/m^2) de mélanges PP/PA

Les différences observées peuvent cependant s'expliquer. Tout d'abord, le mode de sollicitation appliqué n'est pas le même: d'une part, on exerce une traction, de l'autre une flexion. De plus, on a vu plus haut que la répartition des inclusions de polyamide n'était pas uniforme au sein de l'éprouvette, du moins jusqu'à 10% en masse de polyamide. Pour ces mélanges, le fait de pratiquer une entaille annihile les éventuels effets de peau, et la fissure initiée se propage alors directement dans une structure nodulaire. On peut alors un peu mieux comprendre l'évolution des valeurs de la résistance au choc des mélanges contenant peu de polyamide: si l'on observe la figure 6.77, on voit que le mélange contenant 4% de polyamide est plus résistant que le polypropylène pur. La très faible quantité de polyamide fait que les nodules sont relativement espacés les uns des autres, et une fissure qui, lors de sa progression, arrive sur un de ces nodules -mal lié à la matrice, rappelons-le- a plutôt tendance à être freinée, et l'énergie nécessaire à la poursuite de la rupture est alors plus importante que dans une matrice homogène. En ce qui concerne les mélanges contenant 6 et 10% de polyamide, les nodules sont plus nombreux et plus proches les uns des autres, et les effets d'absorption et de propagation, dus respectivement à la mauvaise cohésion des nodules avec la matrice et au cheminement privilégié par les interfaces se compensent, et ils se comportent comme le polypropylène pur. Le mélange PP/PA: 50/50 est quant à lui beaucoup plus résistant pour d'autres raisons: la forte incompatibilité entre le polypropylène et le polyamide a donné aux échantillons une structure lamellaire, en couches concentriques, certes mal liées, mais fortement orientées qui empêchent la progression de la fissure perpendiculairement à la direction d'injection. Enfin, dans le mélange compatibilisé, dans lequel les nodules sont certes beaucoup plus petits, mais mieux liés à la matrice, la fissure n'est ni vraiment absorbée par les nodules, ni propagée par les interfaces réduites; la meilleure homogénéité rend ce matériau plus proche du polypropylène pur.

Sur la figure 6.79, on a schématisé les différents cas de figure qui viennent d'être décrits.

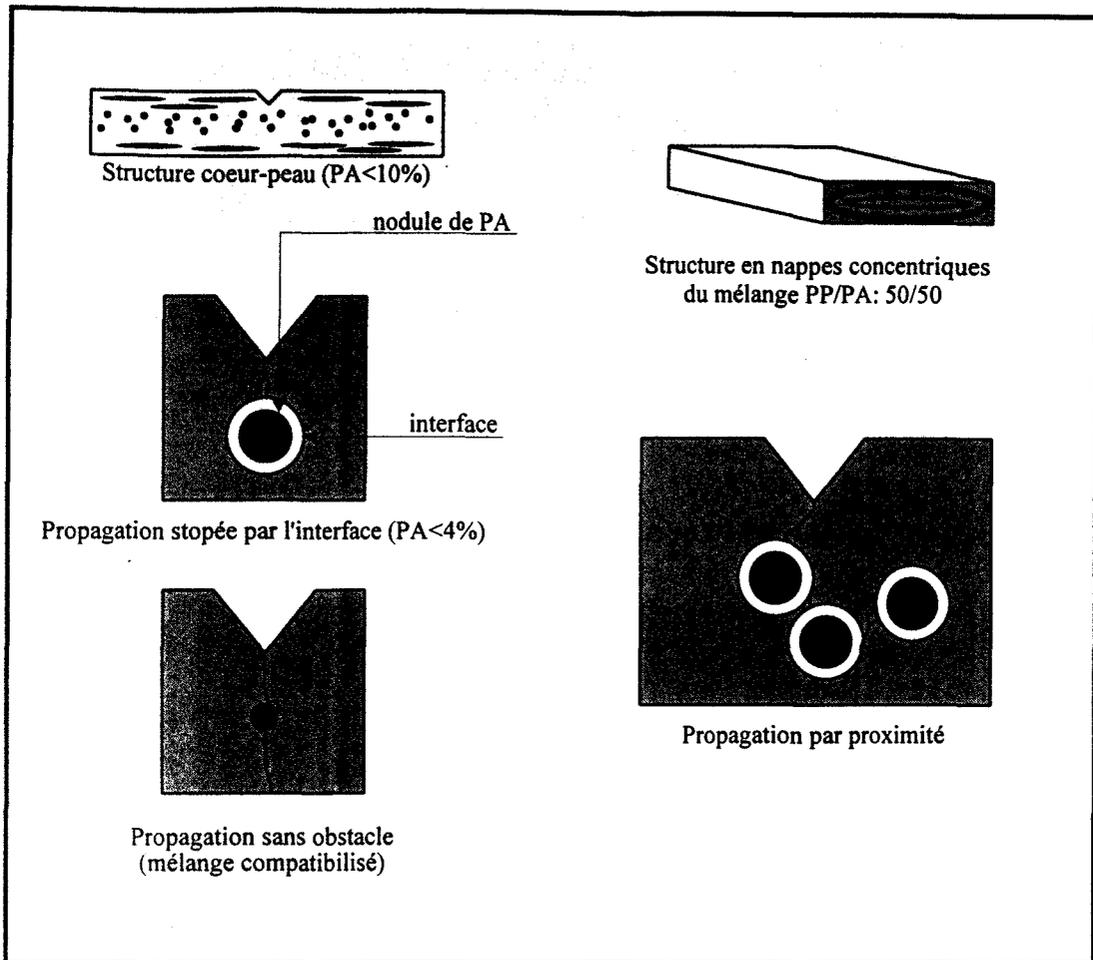


Figure 6.79: structure de mélanges PP/PA et mode de propagation des fissures

Pour faire l'analogie entre énergie de rupture et allongement, il faudrait appliquer le même type de sollicitation. Il est d'ailleurs intéressant de constater que, lors de l'essai de traction à 10 mm/min, les allongement et énergie à la rupture varient de la même façon, ce qui montre que l'allongement apporte une contribution plus importante que la contrainte dans l'énergie (qui dépend du produit de ces deux caractéristiques). Les figures 6.80, 6.81 et 6.82 reprennent respectivement les contrainte, allongement et énergie à la rupture des mélanges PP/PA non compatibilisés. On voit effectivement que, si la contrainte varie assez peu, les courbes représentant l'allongement et l'énergie sont similaires.

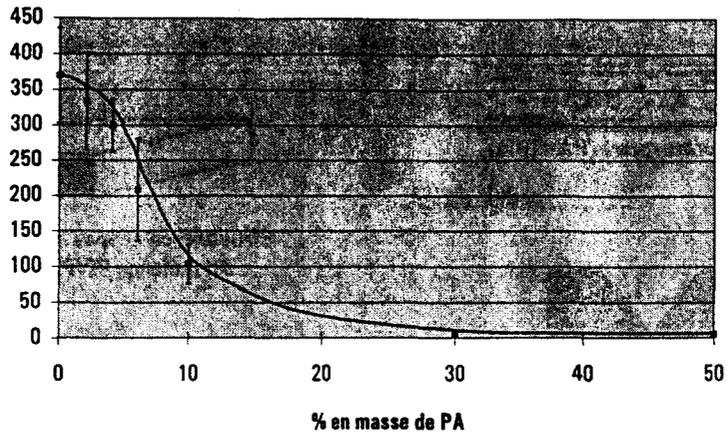


Figure 6.80: allongement à la rupture de mélanges PP/PA non compatibles (%)

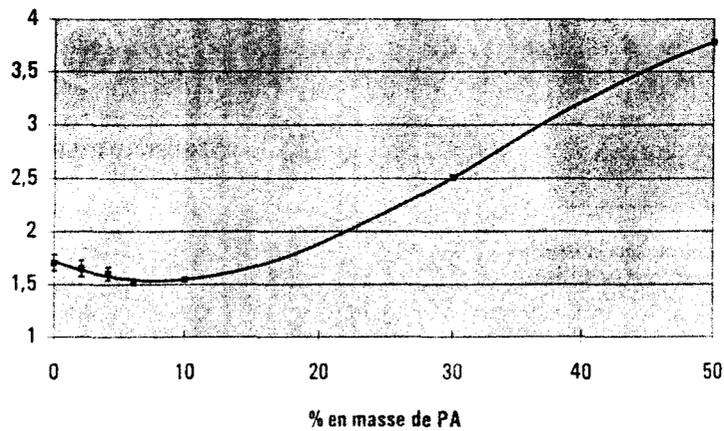


Figure 6.81: contrainte à la rupture de mélanges PP/PA non compatibles (daN/mm²)

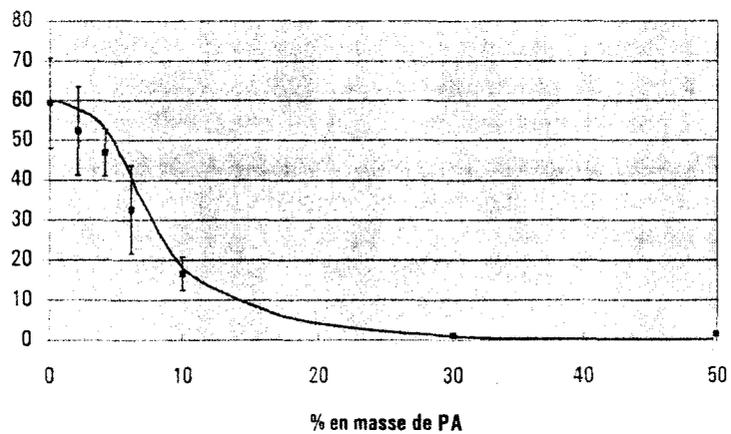


Figure 6.82: énergie de rupture de mélanges PP/PA non compatibles (J/cm³)

Les résultats des essais de choc traction sont représentés sur la figure 6.83.

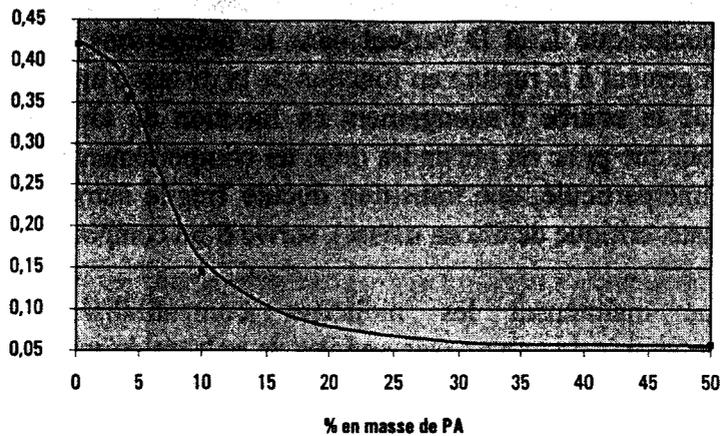


Figure 6.83: résistance au choc traction de mélanges PP/PA compatibilisés ou non

Effectivement, lorsqu'on applique le même type de sollicitation, l'évolution est similaire, même si la vitesse est très différente. On peut donc plus légitimement essayer d'appliquer le critère de Wuen utilisant l'évolution de l'allongement à la rupture.

6.5.2.2. Transposition

Pour transposer la courbe représentant l'allongement à la rupture, il faut passer des fractions volumiques à la distance interparticule, grâce à la formule (34). Il faudrait donc mesurer la taille des nodules de polyamide pour chaque composition. Pour plus de facilité, on pourra effectuer cette mesure sur les nodules se trouvant en coeur d'échantillons et observés au microscope optique en réflexion selon la direction z (la surface observée est perpendiculaire à la direction d'injection).

A chaque diamètre moyen D correspond une fraction volumique Φ , déduite de la fraction massique par la relation:

$$\Phi = \frac{w}{w + \frac{\rho_{PA}}{\rho_{PP}}(1-w)} \quad (35)$$

avec w : fraction massique

ρ_{PA} : masse volumique du polyamide (= 1,14 g/cm³)

ρ_{PP} : masse volumique du polypropylène (= 0,9 g/cm³)

En connaissant donc D et Φ , on peut calculer les distances interparticules en fonction du paramètre K représentatif de la forme théorique du réseau formé par les inclusions. On affectera les trois valeurs citées plus haut à K , et, comme on ne connaît pas la façon dont sont disposés les nodules, on choisira la valeur de K qui semble le mieux correspondre à la distance interparticule observée.

En observant la forme de l'équation (34), on voit que L dépend effectivement à la fois du diamètre des nodules D et de la fraction volumique Φ . Cependant, une certaine mise en oeuvre étant fixée, la taille des nodules dépend elle aussi de la fraction volumique: vu l'incompatibilité entre le polypropylène et l'impureté, la taille des nodules a tendance à augmenter avec la fraction volumique. Or, L varie comme $D \cdot \Phi^{-1/3}$. On peut vérifier sur quelques points si l'augmentation de la valeur de d peut pallier celle de Φ . Sur des clichés d'échantillons contenant respectivement 2, 6 et 10% en masse de polyamide, on a mesuré approximativement la taille des particules, qui croît avec le taux de polyamide. En

appliquant la formule (34) avec $K = 4^{1/3}$, on obtient des valeurs de L d'environ 25, 30 et 35 μm , ce qui montre que L et D varient dans le même sens. L'allure de la courbe représentant l'allongement à la rupture en fonction de la distance interparticule sera donc la même que celle de la courbe d'allongement en fonction du taux de polyamide, à un coefficient homothétique près: on obtiendra donc un comportement plutôt ductile pour les faibles distances interparticule, une transition ductile fragile autour de 30 μm (distance correspondant au taux critique de 6% en masse), suivie d'un comportement fragile au-delà.

Considérons maintenant les mélanges compatibilisés. Des observations microscopiques ont permis de voir que les nodules de polyamide semblaient s'être dispersés sous l'action du compatibilisant: au grossissement maximum du microscope optique, on ne les distingue plus. La taille de ces particules a donc diminué. Si on la majore à une valeur de 1 μm et que l'on applique la formule (34) avec cette valeur (la fraction volumique étant celle correspondant à la fraction massique de 6%), on obtient une distance interparticule théorique inférieure à 2 μm , ce qui nous situe sur la courbe d'allongement dans la zone ductile. Or, les essais de traction réalisés sur les mélanges compatibilisés contenant 6% de polyamide témoignaient d'un comportement beaucoup plus fragile (on passe de 200% pour le mélange PP/PA: 94/6 non compatibilisé à 60% pour le mélange PP/PA/PPgMA: 89/6/5).

La figure 6.84 représente l'allongement à la rupture en fonction de la distance interparticule pour les mélanges non compatibilisés; Le point isolé correspond au mélange PP/PA/PPgMA: 89/6/5; on voit qu'il n'est pas du tout dans la tendance générale de la courbe.

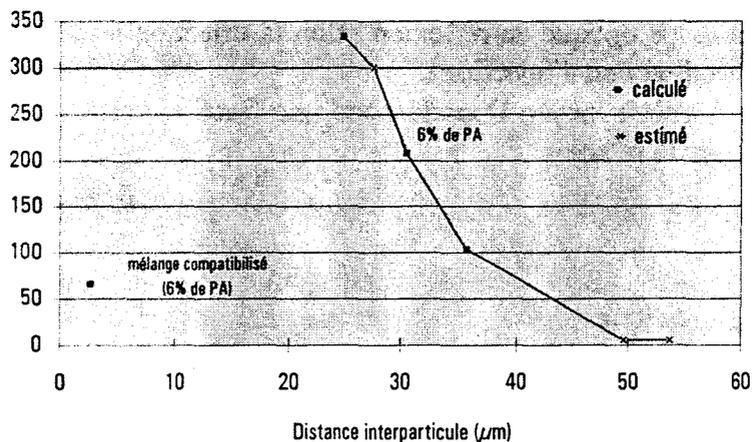


Figure 6.84: allongement à la rupture des mélanges PP/PA en fonction de la distance interparticule (%)

Le critère de WU semble donc avoir trouvé ici une limite. Le fait d'avoir modifié un paramètre supplémentaire peut expliquer cette inadéquation. En effet, les mélanges sur lesquels le critère de WU peut s'appliquer sont des mélanges biphasés dont les interfaces ont des caractéristiques constantes. Dans les mélanges que nous étudions, l'ajout d'un compatibilisant modifie les propriétés intrinsèques des interfaces, car la réaction chimique qui s'y produit entraîne des greffages probablement responsables d'une réduction de la mobilité moléculaire. La diminution de la taille des nodules étant provoquée par cette modification des propriétés interfaciales, et non par une opération purement mécanique de dispersion, le critère de WU ne semble plus pouvoir s'appliquer.

La fragilisation due à la présence du compatibilisant n'entre donc pas dans le cadre de cette transition ductile-fragile, mais le fait de tenter de compatibiliser un mélange dont le taux d'impureté correspond précisément à cette transition pourra peut-être expliquer cette inversion de tendance.

6.5.3. Les transitions du polypropylène

Considérons donc le polypropylène PPU 1752 S2; on va faire varier la température de sollicitation et la structure (adjonction de 6% de polyamide, avec ou sans compatibilisant). La courbe de la figure 6.85 montre les allongements à la rupture en fonction de la composition du matériau et de la température.

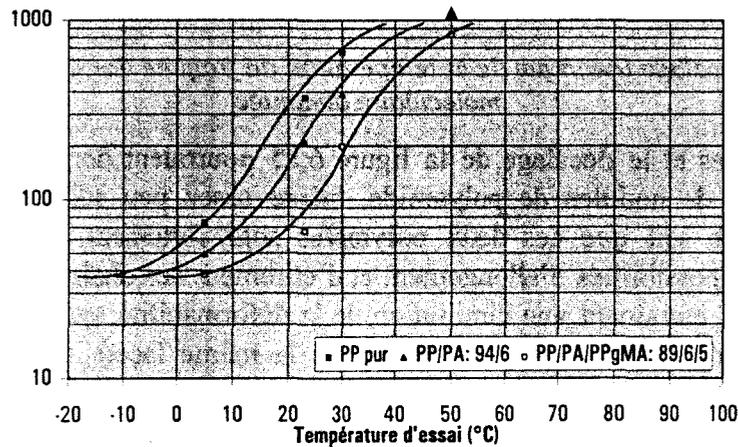


Figure 6.85: allongements à la rupture en fonction de la composition et de la température (%)

A 50°C, aucune des éprouvettes testées ne rompt. C'est ce qu'indique la flèche sur la figure 6.85 (la valeur arbitraire de 830% correspond à la course maximale de la machine d'essais). C'est également la raison pour laquelle les courbes en S ne sont pas achevées.

L'allure de ces courbes ressemble fortement à la mise en évidence du décalage connu observé sur les transitions vitreuses de matériaux dont on fait varier les mobilités moléculaires. La figure 6.86 montre théoriquement le phénomène qui se produit.

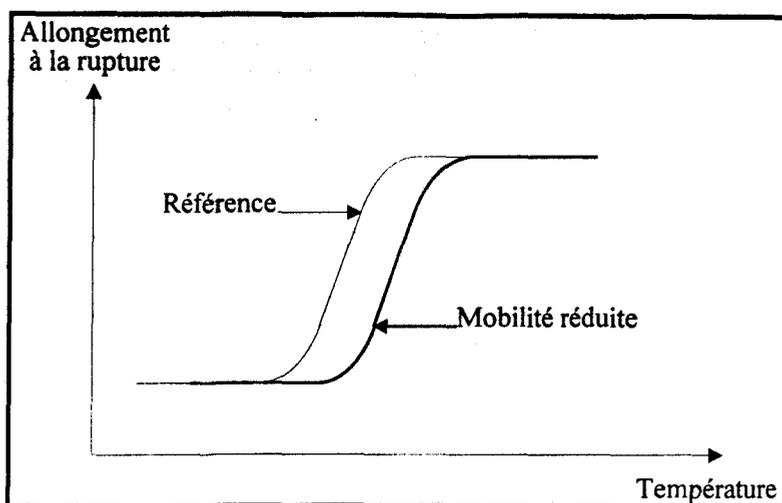


Figure 6.86: décalage théorique de la température de fragilité dans le cas d'une mobilité moléculaire diminuée

Les courbes et le décalage de la figure 6.85 pourraient donc s'expliquer comme suit: la présence de nodules de polyamide, même assez peu solidaires de la matrice polypropylène (on sait que ces deux polymères sont fortement incompatibles) limite probablement les possibilités d'allongement et d'étirement des chaînes macromoléculaires de polypropylène, entraînant une diminution de la déformabilité, qui peut être palliée par une température de sollicitation plus élevée. De la même façon, mais de manière plus intense, la réaction chimique de compatibilisation qui se produit dans le mélange PP/PA/PPgMA crée une réticulation au niveau des interfaces et réduit encore plus la mobilité moléculaire, ce qui provoque une diminution encore plus marquée de la température de transition ductile-fragile.

Il reste à identifier un peu plus clairement la nature de cette transition; des mesures issues d'analyses thermiques mécaniques dynamiques permettent d'identifier les températures de transition vitreuse des matériaux concernés; La figure 6.87 présente les températures de transition vitreuse mesurées. Les écarts observés sont relativement peu significatifs, et sont beaucoup plus faibles que ceux révélés par les essais de traction en température.

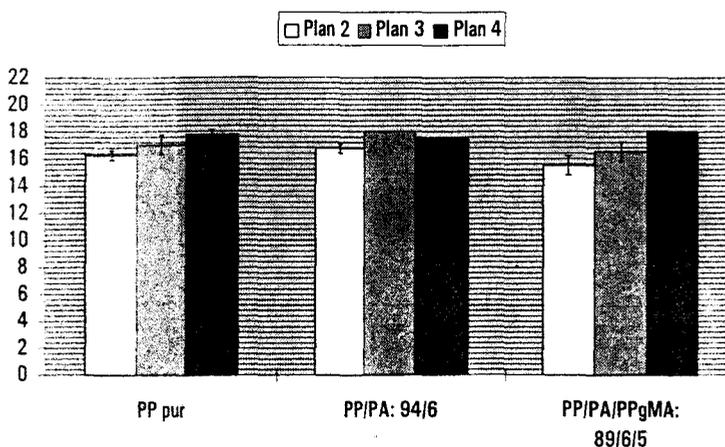


Figure 6.87: températures de transition vitreuse mesurées par DMTA (°C)

La transition que nous avons observée n'est donc pas la transition vitreuse, bien qu'elle en soit très proche au niveau des températures, car elle traduit plutôt des différences de déformabilité observées sur des déformations de grande amplitude, autorisant des mouvements de glissement entre les chaînes macromoléculaires, alors que la transition vitreuse est plus caractéristique de différences de rigidité observées sur des déformations de faible amplitude.

6.6. CONCLUSION

Cette étude a permis de révéler des phénomènes assez inattendus, liés à la faible concentration d'impureté introduite dans une matrice polypropylène.

D'abord, il semble que la nature de l'impureté importe peu sur le comportement à la rupture des mélanges: que l'on ajoute au polypropylène du polyamide, du polyoxyméthylène, ou même une charge minérale, une transition se produit pour un taux d'impureté de 5% en volume, au-delà duquel les mélanges n'ont plus de cohésion et deviennent fragiles.

D'autre part, la compatibilisation du polyamide et du polypropylène a paradoxalement elle aussi conduit à une fragilisation: la réaction chimique entre le compatibilisant et le polyamide semble avoir rigidifié les interfaces et bloqué la mobilité du mélange.

Pour des faibles concentrations de polyamide, le comportement du mélange est alors plus proche de celui d'un polymère chargé.

CONCLUSION

Le contexte général de cette étude est celui du recyclage de pièces plastiques issues de véhicules hors d'usage. L'ABS étant de moins en moins utilisé dans la conception des pièces automobiles, c'est le polypropylène qui a représenté la matière de base.

Lorsqu'on récupère sur les carcasses des véhicules automobiles de grands ensembles en polypropylène, tels que des pare-chocs ou des planches de bord, il reste très souvent d'autres pièces de plus petite taille agrafées, clipsées ou collées. Celles-ci sont constituées d'autres matériaux polymères, comme le polyéthylène, le polyamide, le polyoxyméthylène, le polycarbonate...

Le recyclage de tels ensembles n'est rentable que si l'on accepte de les exploiter pratiquement tels quels, c'est-à-dire sans opérer de tri par matière particulièrement minutieux.

Le problème est donc d'étudier la façon dont le polypropylène -matière majoritaire- se comporte lorsqu'il se trouve en présence d'un autre polymère à l'état d'impureté.

Dans un premier temps, les caractéristiques mécaniques du mélange polypropylène/polyamide ont été étudiées; il a été constaté qu'une quantité de polyamide supérieure à 5% en volume commençait à être préjudiciable aux propriétés en traction du polypropylène. Des compatibilisants ont alors été ajoutés aux différents mélanges, pour tenter de reproduire l'effet positif souvent décrit par ailleurs dans la littérature, sur des mélanges contenant néanmoins des quantités équivalentes de polypropylène et de polyamide. Si l'effet de dispersion du polyamide s'est bien produit -la morphologie des mélanges est beaucoup plus fine en présence des compatibilisants-, il s'est opéré parallèlement une fragilisation relativement surprenante: la réaction chimique consécutive à la compatibilisation a probablement provoqué une réticulation entraînant une diminution de la déformabilité du matériau. C'est l'utilisation future du matériau recyclé et l'adéquation à un cahier des charges qui décidera de l'emploi des compatibilisants dans le processus de régénération, conditionnant ainsi l'obtention d'un matériau plutôt ductile ou plutôt résistant.

Dans un deuxième temps, les méthodes d'investigation engagées pour l'étude du couple polypropylène/polyamide ont été partiellement adaptées à d'autres couples de compositions similaires, dans l'objectif de généraliser les comportements de mélanges à base de polypropylène et d'une impureté minoritaire. Le taux de 5% en volume s'avère être un taux critique, quelle que soit la nature de l'impureté introduite dans le polypropylène. C'est effectivement le cas pour le polyoxyméthylène, et çà l'est également pour un matériau pourtant très différent des thermoplastiques: le carbonate de calcium. Il a en effet été ajouté au polypropylène pour vérifier que, au moins pour les faibles taux, des impuretés de nature diverses avaient la même influence sur les propriétés du polymère majoritaire.

Ce taux critique de 5% en volume semble marquer une transition de type ductile-fragile observée lors de la sollicitation en traction. La sensibilité particulière des caractéristiques autour de ce taux volumique, la proximité de la température de transition vitreuse du polypropylène et la modification de la mobilité moléculaire due à la réaction chimique de compatibilisation font que l'allongement à la rupture, notamment, présente un comportement difficilement prévisible, et expliquent les valeurs a priori surprenantes mesurées sur certains allongements à la rupture.

De plus, il est intéressant de constater que, contrairement à ce que l'on peut lire par ailleurs dans la littérature concernant les mélanges équilibrés de polymères incompatibles, l'adjonction de compatibilisants n'est ici pas nécessaire, voire même préjudiciable. Cette différence de tendance s'explique également par la conjonction des facteurs que l'on vient d'évoquer, sans laquelle cette transition ductile-fragile, autre que la transition vitreuse, n'aurait pas été mise en évidence.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] « Quelle seconde vie pour les plastiques? », D. SAVOSTIANOFF, *Caoutchoucs et plastiques*, (722), 1993, p. 45-49
- [2] « Compounding 1992 », N. ALLBEE, *Plastics compounding*, **15** (1), 1992, p. 24-30
- [3] « Livre blanc sur le recyclage des matières plastiques », Y. PIETRASANTA, 1994, 227 p.
- [4] « Valorisation des déchets de matières plastiques mélangées: état de l'art, développements et exemples de procédés », JJ. ROBIN, 18/10/1993
- [5] « Développement de la valorisation des déchets plastiques renforcés », GFG. MAUEL, *Composites*, 01/10/1993
- [6] « Le recyclage des déchets de polymères réticulés », M. DELMAS, *Caoutchoucs et plastiques*, 15/11/1993
- [7] « Processing effects on poly(ethylene terephthalate) from bottle scraps », G. GIANOTTA R. PO N. CARDI E. TAMPELLINI E. OCCHIELLO F. GARBASSI L. NICOLAIS, *Polymer Engineering and Science*, **34** (15), 15/08/1994, p. 1219-1223
- [8] « Basis and technology of plastics recycling », G. MENGES, *International polymer science and technology*, (4), 15/10/1993, p. 10-15
- [9] « Per i polimeri si avvera il sogno di Faust », C. PERRONE, *Poliplasti e plastici rinforzati*, **38** (390), 01/05/1990, p. 58-66
- [10] « Mixed plastics recycling by thermal cracking », JH. BROPHY, *Plastics, rubber and composites. Processing and applications*, **21** (1), 1994, p. 1-4
- [11] « Hydrolysis of waste PET by sulfuric acid at 150°C for a chemical recycling », T. YOSHIOKA T. SATO A. OQUWAKI, *Journal of applied polymer science*, **52** (9), 31/05/1994, p. 1353-1355
- [12] « La filière plastique s'organise », *Caoutchoucs et plastiques*, (734), 01/09/1994, p. 58-60

- [13] « Plastics recycling: back to fuels and feedstocks », D. ROTMAN E. CHYNOWETH, *Chemicalweek*, 02/03/1994, p. 20-22
- [14] « Environnement: incinération de déchets industriels », *Informations chimie*, (355), 01/02/1994, p. 53-55
- [15] « La loi n° 95-101 du 2 février 1995 relative au renforcement de la protection de l'environnement », Conseil National du Patronat Français, 01/03/1995, p. 1-34
- [16] « Emballages industriels: le décret qui impose la récupération », *Usine nouvelle*, (2454), 28/04/1994, p. 14-18
- [17] « Enquête sur le recyclage des plastiques en France », ADEME, 01/09/1992, p. 1-26
- [18] « Recycling of polymers », WL. HAWKINS, *Conservation and recycling*, **10** (1), 1987, p. 15-19
- [19] « Recycling of heterogeneous plastics wastes. I: Blends with low-density polyethylene », FP. LA MANTIA, *Polymer degradation and stability*, **37** (2), 1992, p. 145-148
- [20] « Blend structure of commingled plastics from recycled polyethylene and polystyrene », T. LI S. HENRY MS. SILVERSTEIN A. HILTNER E. BAER, *Journal of applied polymer science*, **52** (2), 11/04/1994, p. 301-314
- [21] « Mechanical properties of commingled plastic from recycled polyethylene and polystyrene », T. LI MS. SILVERSTEIN A. HILTNER E. BAER, *Journal of applied polymer science*, **52** (2), 11/04/1994, p. 315-328
- [22] « Plastics recycling. Is it good business? », M. MOSKOWITZ, *Plastics world*, **50** (6), 1992, p. 69-72
- [23] « Spécial récupération-recyclage », *L'usine nouvelle*, (2443), 10/02/1994, p. 39-53
- [24] « Recycling of waste PVC leather and PVC urethane in the automobile industry », S. MIYAMA, *Conservation and recycling*, **10** (4), 1987, p. 265-272
- [25] « Le recyclage des matières plastiques dans l'industrie automobile: politiques des constructeurs et des organismes publics », F. LEDRU C. GERBOLLET, *Etude Bibliographique deuxième année (Ecole des Mines de Douai)*, 01/04/1993,
- [26] « Emballages: le PET fait reculer le verre et attaque la boîte boisson », JP. GAUDARD, *L'usine nouvelle*, (2464), 07/07/1994, p. 20-21
- [27] « PP/ABS: entre concurrence et complémentarité », E. LAFOND, *Caoutchoucs et plastiques*, (737), 01/12/1994, p. 60-66

- [28] « Les alliages de polymères », P. MAZET S. GHORIS, *Etude Bibliographique alternance (Ecole des Mines de Douai)*, 09/12/1993, p. 1-63
- [29] « Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires », GFP: ouvrage collectif, *GFP*, 01/12/1985, 300 p.
- [30] « Blend rules for homogeneous and heterogeneous systems », J. FURUKAWA, *Journal of applied polymer science*, **51** (1), 03/01/1994, p. 187-192
- [31] « Polymer alloys and blends », LA. UTRACKI, 1989, 356 p.
- [32] « Properties of polymers: their estimation and correlation with chemical structure », DW. VAN KREVELEN, 1976, 620 p.
- [33] « Polymer-polymer phase behaviour », FS. BATES, *Science*, **251** (4996), 1991, p. 898-905
- [34] « The effect of end groups on thermodynamics of immiscible polymer blends. 1: interfacial tension », CA. FLEISHER JT. KOBERSTEIN V. KRUKONIS PA. WETMORE, *Macromolecules*, **26** (16), 1993, p. 4172-4178
- [35] « Miscibility: effect of chemical and configurational sequence distribution on the miscibility of polymer blends. I: blends of monotactic homopolymers », HJ. CANTOW O. SCHULZ, *Polymer bulletin*, **15** (5), 1986, p. 449-453
- [36] « The estimation of mechanical properties of polymers from molecular structure », JT. SEITZ, *Journal of applied polymer science*, **49** (8), 01/08/1993, p. 1331-1351
- [37] « Polymer blends », DR. PAUL S. NEWMAN, 1978, vol. 1: 501 p.; vol. 2: 435 p.
- [38] « Phase behaviour of polymer blends », HW. KAMMER, *Journal of macromolecular science*, **27** (13), 1990, p. 1713-1732
- [39] « Miscibilities in binary copolymer systems », T. HINO SM. LAMBERT DS. SOANE JM. PRAUSNITZ, *Polymer*, **34** (22), 01/11/1993, p. 4756-4761
- [40] « The determination of the thermodynamic interaction parameter chi », R. RIEDL RE. PRUD'HOMME, *Polymer Engineering and Science*, 01/12/1984
- [41] « Validity of the swelling method for the determination of the interaction parameter », SP. MALONE C. VOSBURGH C. COHEN, *Polymer*, **34** (24), 01/12/1993, p. 5149-5153
- [42] « An approximate method for the determination of polymer-polymer interaction parameters of incompatible polymers in solution », V. NARASIMHAN RYM. HUANG CM. BURNS, *Journal of applied polymer science*, **37** (7), 1989, p. 1909-1919

- [43] « Blends of polycarbonate and poly(methyl methacrylate) and the determination of the polymer-polymer interaction parameter of the two polymers », KI. WOO NYON CM. BURNS, *Macromolecules*, **20** (8), 1987, p. 1876-1882
- [44] « Chemical derivatization as a mean to improve contact angle goniometry of chemically heterogeneous surfaces », A. HOLLANDER J. BEHNISCH H. ZIMMERMANN, *Journal of polymer science Part A: polymer chemistry*, **32** (4), 01/03/1994, p. 699-710
- [45] « Interfacial tension of immiscible polymer blends: temperature and molecular weight dependence », SH. ANASTASIADIS I. GANCARZ JT. KOBERSTEIN, *Macromolecules*, **21** (10), 1988, p. 2980-2987
- [46] « The measurement of interfacial tension in polymer/polymer systems: the breaking thread method », PHM. ELEMANS JMH. JANSSEN HEH. MEIJER, *Journal of rheology*, **34** (8), 1990, p. 1311-1325
- [47] « Interfacial tension in incompatible homopolymer blends with added block copolymer », J. NOOLANDI, *Die Makromolekulare Chemie*, **12** (8), 1991, p. 517-521
- [48] « Interfacial agents for multiphase polymer systems: recent advances », M. XANTHOS, *Polymer Engineering and Science*, **28** (21), 15/11/1988, p. 1392-1400
- [49] « The compatibilizing effect of diblock copolymer on the morphology of immiscible polymer blends », SG. BUCKNALL JS. HIGGINS S. ROSTAMI, *Polymer*, **33** (20), 1992, p. 4419-4422
- [50] « Enthalpic effects on interfacial adhesion of immiscible polymers compatibilized with block copolymers », A. ADEDEJI AM. JAMIESON, *Polymer*, **34** (24), 01/12/1993, p. 5038-5047
- [51] « The MG&PC software: miscibility guide and phase calculator », JF. GRAF MM. COLEMAN PC. PAINTER, (logiciel), 1991
- [52] « Compatibilizing agents in polymer blends: interfacial tension, phase morphology, and mechanical properties ». CC. CHEN JL. WHITE, *Polymer Engineering and Science*, **33** (14), 01/06/1993, p. 923-930
- [53] « Brochure "SOLVANTS" », MELLE-BEZONS, *Documentation technique commerciale*
- [54] « Some considerations on equation of state and phase relations: polymer solutions and blends », H. XIE E. NIES A. STROEKS R. SIMHA LA. UTRACKI, *Polymer Engineering and Science*, **32** (22), 01/11/1992, p. 1654-1665
- [55] « The importance of enthalpic interactions in polymeric systems », JW. BARLOW DR. PAUL, *Polymer Engineering and Science*, **27** (20), 15/11/1987, p. 1482-1494

- [56] « An extension of the Painter-Coleman miscibility guide to ternary polymer blends », E. ESPI MJ. FERNANDEZ-BERRIDI JJ. IRUIN, *Polymer Engineering and Science*, **34** (17), 15/09/1994, p. 1314-1318
- [57] « Etude de l'influence d'une impureté (polymère) à faible concentration », P. DUTHERAGE G. MARCHWIAK, *Projet de Fin d'Etudes (Ecole des Mines de Douai)*, 30/06/1992
- [58] « Le recyclage des matière plastiques dans l'industrie automobile », S. CODRON, *DEA, Université de Lille I*, 05/07/1993
- [59] « Polymer blends and alloys », MJ. FOLKES PS. HOPE, 1993, 262 p.
- [60] « Morphology development in polymer blends », U. SUNDARARAJ C W. MACOSKO R.J. ROLANDO H.T. CHAN, *Polymer Engineering and Science*, **32** (24), 01/12/1992, p. 1814-1823
- [61] « Interfacing polypropylene/poly (BPA carbonate) blend phases with grafts copolymers: thermal and dynamic mechanical analysis », Z. LIAN H. LEVERNE WILLIAMS, *Journal of applied polymer science*, **43** (2), 1991, p. 379-392
- [62] « Enthalpic interaction of diblock copolymers with immiscible polymer blend components », H. BRAUN B. RUDOLF HJ. CANTOW, *Polymer bulletin*, **32** (2), 01/02/1994, p. 241
- [63] « Crystallization kinetics of high-density polyethylene/linear-low density polyethylene blend », AK. GUPTA SK. RANA BL. DEOPURA, *Journal of applied polymer science*, **51** (2), 10/01/1994, p. 231-240
- [64] « The application of DSC in identification of LDPE/LLDPE blends mulching film », W. XIAOBING CHE. JIAQI ZEN. XINGRONG, *Die Angewandte makromolekulare Chemie*, (189), 1991, p. 183-193
- [65] « Observations on compatibility of nylon66/polyethylene mixtures », TA. OROFINO RL. MCNEELY, *Journal of macromolecular science*, **27** (1), 1988, p. 31-39
- [66] « Effects of compatibilization on fractionated crystallisation of PA6/PP blends », OT. IKKALA RM. HOLSTI-MIETTINEN J. SEPPALA, *Journal of applied polymer science*, **49** (7), 01/08/1992, p. 1165-1174
- [67] « Les différentes microscopies au service de la science et du génie des matériaux », E. BAUER-GROSSE, *Groupe français de génie des procédés*, 26/05/1993, p. 85-92
- [68] « Analyse d'images appliquée à la morphologie des mélanges de polymères », P. BROCHETTE, *Groupe français de génie des procédés*, 29/03/1993, p. 39-52
- [69] « Analyse morphologique sur images binaires », A. HAZOTTE, *Groupe français de génie des procédés*, 26/05/1993

- [70] « Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder », LA. UTRACKI ZH. SHI LA. UTRACKI, *Polymer Engineering and Science*, **32** (24), 01/12/1992, p. 1824-1856
- [71] « Morphological changes of a polymer blend into a twin screw extruder », A. DE LOOR P. CASSAGNAU A. MICHEL B. VERGNES, *International polymer processing*, **9** (3), 01/09/1994, p. 211-218
- [72] « Interfacial activity of polycarbonate/PMMA graft copolymers in polycarbonate/PMMA blends: effect of copolymer concentration », SAKELLARIOU EASTMOND MILES, *Polymer*, **32** (13), 1991, p. 2351-2362
- [73] « Effects of diblock copolymer on adhesion between immiscible polymers. 1:PS-PMMA copolymer between PS and PMMA », HR. BROWN K. CHAR VR. DELINE PF. GREEN, *Macromolecules*, **26** (16), 01/08/1993, p. 4155
- [74] « Effects of diblock copolymer on adhesion between immiscible polymers. 2:PS-PMMA copolymer between PPO and PMMA », HR. BROWN K. CHAR VR. DELINE PF. GREEN, *Macromolecules*, **26** (16), 01/08/1993, p. 4164-4171
- [75] « Theory of homopolymer block-copolymer blends. The search for a universal compatibilizer », TA. VIGILIS J. NOOLANDI, *Macromolecules*, **23** (11), 1990, p. 2941-2947
- [76] « Interfacial activity of graft copolymers in blends: effect of homopolymer molecular weight », P. SAKELLARIOU GC. EASTMOND IS. MILES, *Polymer*, **33** (21), 1992, p. 4493-4504
- [77] « Compatibilizing effect of block copolymers added to the polymer/polymer interface », SH. ANASTASIADIS I. GANCARZ JT. KOBERSTEIN, *Macromolecules*, **22** (3), 1989, p. 1449-1453
- [78] « Compatibilizing effect of block copolymers in heterogeneous polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends », S. THOMAS RE. PRUD'HOMME, *Polymer*, **33** (20), 1992, p. 4260-4268
- [79] « Interfacial behaviour of compatibilizers in polymer blends », T. TANG B. HUANG, *Polymer*, **35** (2), 1994, p. 281-285
- [80] « Study and control of polymer blends morphology and related properties », P. TEYSSIE R. FAYT R. JEROME, *Die Makromolekulare Chemie*, **16**, 1988, p. 41-56
- [81] « Mechanical properties of blends of nylon with chemically modified ABS », TJ. NELSON N. SUBRAMANIAN, *Polymer International*, **32** (4), 1993, p. 343-348
- [82] « Compatibilized blends of polyamide 6 and polyethylene », AR. PADWA LA. UTRACKI, *Polymer Engineering and Science*, **32** (22), 01/11/1992, p. 1703-1710

- [83] « Morphology-properties relationship in ternary polyamide 6/LDPE/modified LDPE blends: part II », H.RAVAL YP. SINGH MH. MEHTA S. DEVI, *Polymer international*, **26** (2), 1991, p. 105-113
- [84] « Mechanical properties of blends of nylon 6 with chemically modified polypropylene », N. SUBRAMANIAN TJ. NELSON, *Polymer plastics technology and engineering*, **32** (6), 1993, p. 635-646
- [85] « Modification of polypropylene by maleic anhydride », JMG. MARTINEZ J. TARANCO O. LAGUNA EP. COLLAR, *International polymer processing*, **9** (3), 01/09/1994, p. 246-251
- [86] « Ternary blends of nylon12/polypropylene/modified polypropylene: influence of functional groups of the modified polypropylene », A. VALENZA D. ACIERNO, *European polymer journal*, **30** (10), 01/10/1994, p. 1121-1126
- [87] « Morphology of ethylene-co-propylene rubber-modified nylon 66 blends », LL. BAN MJ. DOYLE MM. DISKO GR. SMITH, *Polymer communications*, **29** (6), 1988, p. 163-166
- [88] « Ternary nylon-6/rubber/modified rubber blends: effect of the mixing procedure on morphology, mechanical and impact properties », S. CIMMINO F. COPPOLA L. D'ORAZIO R. GRECO G. MAGLIO M. MALINCONICO C. MANCARELLA E. MARTUSCELLI G. RAGOSTA, *Polymer*, **27** (12), 1986, p. 1874-1884
- [89] « Impact behaviour of nylon-rubber blends. 4: effect of the coupling agent, maleic anhydride », RJM. BORGGREVE RJ. GAYMANS, *Polymer*, **30** (1), 1989, p. 63-70
- [90] « Effects of reactive functional groups in the compatibilizer on mechanical properties of compatibilized blends », CJ. WU JF. KUO CY. CHEN E. WOO, *Journal of applied polymer science*, **52** (12), 20/06/1994, p. 1695-1706
- [91] « An investigation of instability of blends of nylons with polyethylenes and polystyrenes and effects of compatibilizing agents », C. C. CHEN E. FONTAN K. MIN JL. WHITE, *Polymer Engineering and Science*, **28** (2), 1988, p. 69-80
- [92] « Interfacial effects produced by crystallization of polypropylene with polypropylene-g-maleic anhydride compatibilizers », J. DUVALL C. SELLITTI C. MYERS A. HILTNER E. BAER, *Journal of applied polymer science*, **52** (2), 11/04/1994, p. 207-216
- [93] « The effect of addition of bismaleimide and maleated PP wax on the crystallization and mechanical properties of PP/NR blends », S. NORZALIA H. HANIM MY. AHMAD FUAD, *Plastics, rubber and composites*, **22** (3), 21/03/1994, p. 185-193
- [94] « Morphological, thermal and rheological properties of the blends polypropylene/nylon6, polypropylene/nylon6/(maleic anhydride-g-polypropylene) and

(maleic anhydride-g-polypropylene)/nylon6 », SJ. PAR BK. KI HM. JEON, *European polymer journal*, **26** (2), 1990, p. 131-136

[95] « Rubber toughened polyamide 6: the influences of compatibilizer on morphology and impact properties », CJ. WU JF. KUO CY. CHEN, *Polymer Engineering and Science*, **33** (20), 01/10/1993, p. 1329-1335

[96] « Effects of extruder type on the properties and morphology of reactive blends based on polyamide », B. MAJUMDAR H. KESKKULA DR. PAUL, *Journal of applied polymer science*, **54** (3), 1994, p. 339-354

[97] « Ellipsometric analysis on the in situ reactive compatibilization of immiscible polymer blends », S. YUKIOKA T. INOUE, *Polymer*, **35** (6), 1994, p. 1182-1186

[98] « Compatibilizer-aided toughening in polymer blends consisting of brittle particles dispersed in a ductile polymer matrix », JC. ANGOLA Y. FUJITA T. SAKAI T. INOUE, *Journal of polymer science*, **26** (4), 1988, p. 807-816

[99] « Structure and properties of compatibilized blends of polyamide-6 and ABS », A. MISRA G. SAWHNEY E. BAYRAMLI, *Journal of applied polymer science*, **50** (7), 15/11/1993, p. 1179-1186

[100] « Model experiments for the interfacial reaction between polymers during reactive polymer blending », C. SCOTT C. MACOSKO, *Journal of polymer science Part B: polymer physics*, **32** (2), 30/01/1994, p. 205-214

[101] « Enhancement of interfacial adhesion between amorphous polyamide and polystyrene by in-situ copolymer formation at the interface », Y. LEE K. CHAR, *Macromolecules*, **27** (9), 1994, p. 2603-2606

[102] « Morphology of nylon 6/ABS blends compatibilized by a styrene/maleic anhydride copolymer », B. MAJUMDAR H. KESKKULA DR. PAUL, *Polymer*, **35** (15), 1994, p. 3164-3172

[103] « Pour modifier et recycler les thermoplastiques: le Kraton G », *Caoutchoucs et plastiques*, (683), 01/12/1988, p. 87-93

[104] « Etude de la mise en oeuvre de mélanges de polymères vierges ou de déchets plastiques émulsifiés par des copolymères greffés », B. LESEUR, *Thèse*, 30/01/1992, 173 p.

[105] « Effect of polycarbonate molecular weight on polymer blends of polycarbonate and ABS », JS. WU SC. SHEN FC. CHANG, *Journal of applied polymer science*, **50** (8), 20/11/1993, p. 1379-1390

[106] « Effect of E/P ratio and VA content on flow behaviour of EPDM and EVA blends », MK. GHOSH CK. DAS, *Journal of applied polymer science*, **51** (4), 24/01/1994, p. 643-650

- [107] « Effect of diblock copolymer on dynamic mechanical properties of polyethylene/polystyrene blends », B. BRAHIMI A. AIT-KADI A. AJJI R. FAYT, *Journal of polymer science*, **29** (8), 1991, p. 945-961
- [108] « Factors influencing the formation of elongated morphology in immiscible polymer blends during melt processing », R. GONZALES-NUNEZ P.J. CARREAU C. LAVALLEE, *Polymer Engineering and Science*, **33** (13), 15/06/1993, p. 851-859
- [109] « Particle size distribution in rubber modified polyamides 6 », L. D'ORAZIO C. MANCARELLA E. MARTUSCELLI, *Journal of materials science*, **23** (1), 1988, p. 161-167
- [110] « Structure-property relationship in polyamide/acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends », DV. HOWE MD. WOLKOWICZ, *Polymer Engineering and Science*, **27** (21), 01/11/1987, p. 1582-1590
- [111] « Roll-casting of block copolymers and block copolymer-homopolymer blends », RJ. ALBALAK EL. THOMAS, *Journal of polymer science Part B: Polymer physics*, **32** (2), 30/01/1994, p. 341-350
- [112] « Orgalloy », ELF ATOCHEM
- [113] « The separate roles of phase structure and interfacial adhesion in toughening a brittle polymer », NC. LIU WE. BAKER LA. UTRACKI, *Polymer Engineering and Science*, **32** (22), 1992, p. 1695-1702
- [114] « Polypropylene: structure, blends and composites », J. KARGER-KOCSIS, 1995, 3 vol.
- [115] « Hostalen PP », HOECHST
- [116] « A contribution to understanding of polyethylene/ionomer/polyamide-6 blends », G. FAIRLEY RE. PRUD'HOMME, *Polymer Engineering and Science*, **27** (20), 15/11/1987, p. 1495-1503
- [117] « Interfacial grafting and cross-linking by free radical reactions », M. LAMBLA M. SEADAN LA. UTRACKI, *Polymer Engineering and Science*, **32** (22), 01/11/1992, p. 1687-1694
- [118] « The effects of processing on the mechanical properties of a polyolefin blend », V. FLARIS ZH. STACHURSKI, *Polymer international*, **27** (3), 1992, p. 267-273
- [119] « Morphology and rheological properties of polyethylene-linear low density polyethylene blends », M. LEVIJ FHJ. MAURER, *Polymer Engineering and Science*, **28** (10), 01/05/1988, p. 670-678

- [120] « Rubber-filler interaction effects on the solid state dynamic mechanical properties of polyethylene/EPDM/calcium carbonate composites », C. SCOTT H. ISHIDA FHJ. MAURER, *Polymer composites*, **13** (3), 01/06/1992, p. 237-243
- [121] « Interfacial effects on the melt state behaviour of polyethylene-EPDM-calcium carbonate composites », C. SCOTT H. ISHIDA FHJ. MAURER, *Rheologica acta*, **27** (3), 1988, p. 273-278
- [122] « Compatibilizers: the secret "glue" binding new alloys », K. KREISHER, *Plastics technology*, **35** (2), 01/02/1989, p. 67-75
- [123] « Influence of electron beam irradiation on the microrheology of incompatible polymer blends: thread break-up and coalescence », JGM. VAN GISBERGEN HEH. MEIJER, *Journal of rheology*, **35** (1), 1991, p. 63-87
- [124] « Effect of mixing history on phase morphology of a polyalloy and a polyblend », AP. PLOCHOCKI SS. DAGLI JE. CURRY J. STARITA, *Polymer Engineering and Science*, **29** (10), 01/05/1989, p. 617-624
- [125] « On the comaptibilization of polymer blends », TA. VIGILIS J. NOOLANDI, *Die Makromolekulare Chemie*, **16**, 1988, p. 225-234
- [126] « Rheological response of polyamide/polypropylene blends. 3.Solid state behaviour », LA. UTRACKI P. SAMMUT, *Plastics rubber and composites processing and applications*, **16** (4), 1991, p. 221-229
- [127] « The effect of viscosity ratio on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends during processing », BD. FAVIS JP. CHALIFOUX, *Polymer Engineering and Science*, **27** (21), 01/11/1987, p. 1591-1600
- [128] « Blends of polypropylene and nylon 6: influence of the compatibilizer, molecular weight, and processing conditions », FP. LA MANTIA, *Advances in polymer technology*, **21** (1), 1993, p. 47-59
- [129] « Functionalized elastomeric compatibilizer in PA/PP blends and binary interactions between compatibilizer and polymer », RM. HOLSTI-MIETTINEN JV. SEPPALA OT. IKKALA IT. REIMA, *Polymer Engineering and Science*, **34** (5), 15/03/1994, p. 395-404
- [130] « Effect of compatibilization on the properties of polypropylene/polyamide66 (75/25/wt/wt) blends », J. DUVALL C. SELLITTI C. MYERS A. HILTNER E. BAER, *Journal of applied polymer science*, **52** (2), 11/04/1994, p. 195-206
- [131] « Effects of molecular weights and compatibilizing agents on the morphology and properties of blends containing polypropylene and nylon-6 », JY. WU WC. LEE WF. KUO HC. KAO MS. LEE JL. LIN, *Advances in polymer technology*, **14** (1), 01/03/1995, p. 47-58

- [132] « The effect of viscosity ratio on the phase inversion of polyamide 66/polypropylene blends », PT. HIETAOJA RM. HOLSTI MIETINEN JV. SEPPALA OT. IKKALA, *Journal of applied polymer science*, **54** (11), 12/12/1994, p. 1613-1624
- [133] « Kinetic studies and process analysis of reactive compatibilization of nylon-6/polypropylene blends », SS. DAGLI M. XANTHOS JA. BIESENBERGER, *Polymer Engineering and Science*, **34** (23), 15/12/1994, p. 1720-1730
- [134] « Polyarylamide/polypropylene blends », A. HADDOUT J. VILLOUTREIX G. VILLOUTREIX, *International polymer processing*, **10**, 1995, p. 68-73
- [135] « The effect of extruder temperature and maleated polypropylene on polypropylene/nylon-6,6 blend: a small angle X-ray scattering study », JS. LIN EY. SHEN YHR. JOIS, *Journal of applied polymer science*, **55** (5), 31/01/1995, p. 655-666
- [136] « Une nouvelle gamme d'alliages PA/PP recyclés », *Caoutchoucs et plastiques*, (740), 01/04/1995
- [137] « How copolymers promote mixing of immiscible homopolymers », ST. MILLER H. XI, *Journal of rheology*, **40** (4), 01/08/1996, p. 663-687
- [138] « The mechanical properties of chalked-filled polypropylene: a preliminary investigation », PHT. VOLLENBERG D. HEIKENS, *Journal of materials science*, **25**, 1990, p. 3089-3095
- [139] « Morphology of polyoxymethylene-based alloys », S. TAKAMATSU T. KOBAYASHI T. KOMOTO M. SUGIURA K. OHARA, *Polymer*, **35** (17), 1994, p. 3598-3603
- [140] « Matrices organiques de composites », J. VERDU, *JNC 94*, 1994, p. 1-11
- [141] « Contribution à l'étude de la fragilité de composites polypropylène-fibres de verre courtes moulés par injection », JP. TANCREZ, *Thèse, Université de Lille I*, 18/01/1994
- [142] « A generalized criterion for rubber toughening: the critical matrix ligament thickness », S. WU, *Journal of applied polymer science*, **35**, 1988
- [143] « PE toughened by CaCO₃ particles: brittle-ductile transition of CaCO₃-toughened HDPE », Q. FU G. WANG J. SHEN, *Journal of applied polymer science*, **49**, 1993, p. 673-677
- [144] « Mélanges composites PEhd/PS/talc; application au recyclage », S. KARRAD, *Thèse*, 14/03/1995

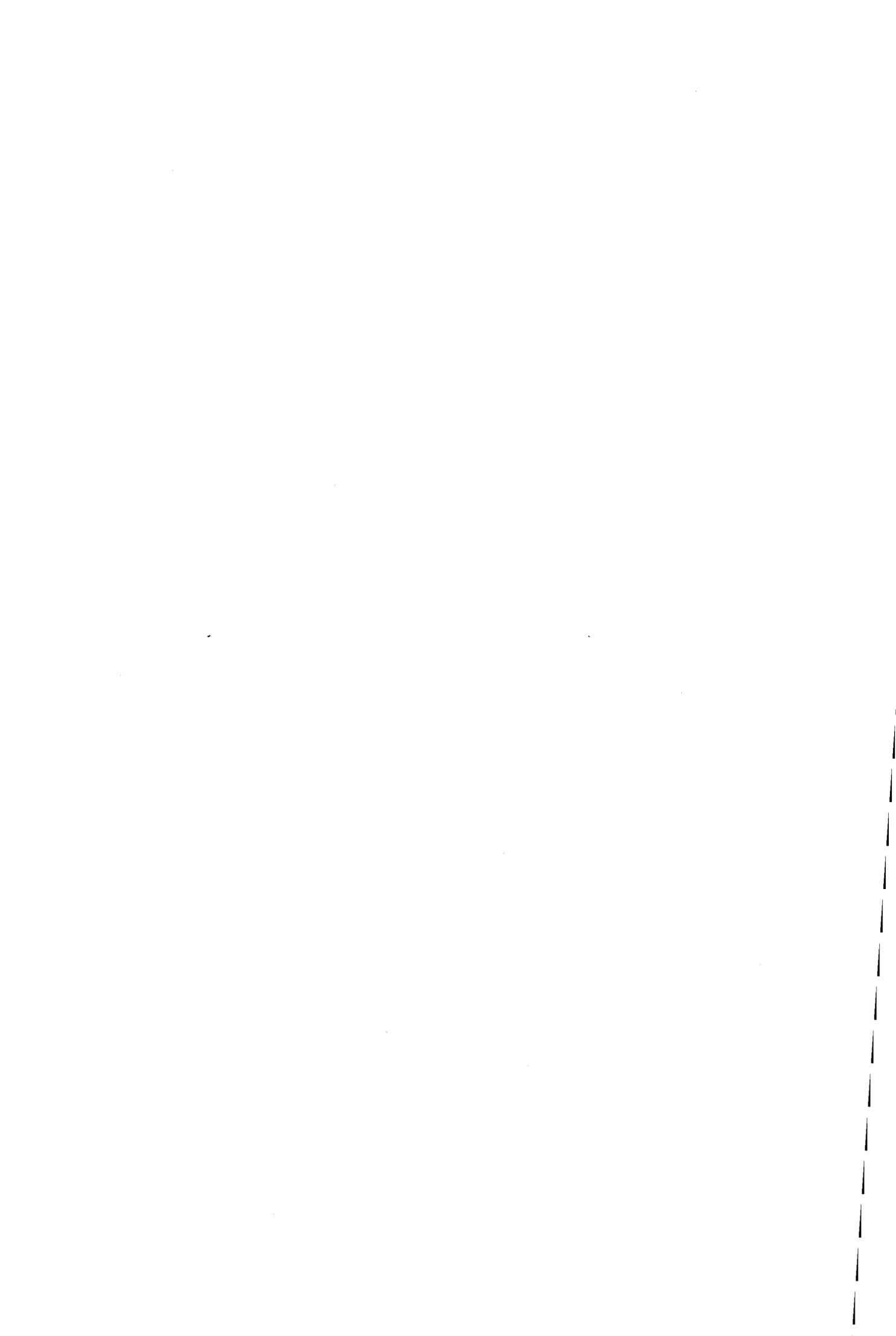


TABLE DES FIGURES

Chapitre 1

Figure 1.1: production et consommation des plastiques en 1991 [3].....	16
Figure 1.2: production française en 1991 [3].....	16
Figure 1.3: principales matières plastiques récupérées	17
Figure 1.4: capacités calorifiques de quelques hydrocarbures.....	19
Figure 1.5: véhicule Hors d'Usage dépollué et démonté sur le site d'Athis-Mons	23
Figure 1.6: matières récupérées dans les Véhicules Hors d'Usage.....	23
Figure 1.7: évolution de la masse de matières plastiques dans les véhicules automobiles depuis 1965 [25]	24

Chapitre 2

Figure 2.1: mélange homogène de deux composants "simples"	29
Figure 2.2: mélange de deux polymères	30
Figure 2.3: diagramme de phases.....	37
Figure 2.4: diagramme de phase avec binodale et spinodale [33].....	38
Figure 2.5: différents types de diagrammes de phase [37].....	39
Figure 2.6: spinodales de différents mélanges à base de polystyrène et de polyvinylméthyléther [54].....	39
Figure 2.7: diagramme de phase du mélange PMMA/PVDF.....	39
Figure 2.8: diagramme ternaire.....	40
Figure 2.9: diagramme ternaire du système polystyrène / polybutadiène / tétrahydrofurane [42]	40
Figure 2.10: appareillage pour prémélange en masse [59]	44
Figure 2.11: mélangeur à disques.....	44
Figure 2.12: mélangeur interne [59].....	45
Figure 2.13: partie de vis d'extrusion.....	45
Figure 2.14: sens de rotation des vis pour une extrudeuse corotative.....	46
Figure 2.15: sens de rotation des vis pour une extrudeuse contrarotative.....	46
Figure 2.16: écoulement de matière au niveau des éléments de malaxage dans une extrudeuse baxis corotative.....	46
Figure 2.17: parcours de la matière dans un mélangeur à recirculation.....	47
Figure 2.18: températures de transition vitreuse pour un mélange homogène et un mélange hétérogène.....	49
Figure 2.19: thermogrammes des mélanges PC/PMCHM et PC/PMMA [62].....	49
Figure 2.20: courbes résultant d'une analyse mécanique dynamique.	50
Figure 2.21: pics de fusion détectés par analyse calorimétrique différentielle	50
Figure 2.22: pics de recristallisation d'un mélange PEhd/PEbdl pour différentes vitesses de refroidissement [63]	51

Figure 2.23: courbes de fusion de différents mélanges à base de PEbd et de PEbdl. (a): 0/100; (b): 10/90; (c): 30/70; (d): 50/50; (e): 70/30; (f): 90/10; (g): 100/0 [64].....	51
Figure 2.24: thermogrammes de fusion du PP, du PA6, et de mélanges à base de 80% de PP et 20% de PA6, non compatibilisé, et compatibilisé avec 10% de I: EBAgFA; II: PPgMA; III: SEBSgMA; IV: E-EA-GMA [66].....	53
Figure 2.25: sphérolites de polypropylène observés au microscope optique en lumière polarisée avec une lentille λ	54
Figure 2.26: polystyrène choc observé au microscope électronique à transmission [29].....	55
Figure 2.27: mélange polypropylène/polyamide observé au microscope électronique à balayage [documentation Elf Atochem].....	56
Figure 2.28: mélange de polypropylène et d'élastomère (phase minoritaire) extrudé et refroidi à l'air libre [71].....	59
Figure 2.29: même mélange et même mise en oeuvre; refroidissement par trempe dans de l'eau [71].....	59
Figure 2.30: copolymère greffé.....	60
Figure 2.31: profils de densité au niveau de l'interface du mélange PMMA/PC (65%/35%); —: PMMA; ----: PC;: copolymère PC-g-PMMA à faible concentration; xxxx: copolymère PC-g-PMMA à forte concentration [72].....	60
Figure 2.32: copolymère étoilé.....	60
Figure 2.33: copolymère tribloc.....	61
Figure 2.34: copolymères diblocs à l'interface de deux polymères incompatibles.....	61
Figure 2.35: copolymère tribloc à l'interface de deux polymères incompatibles.....	61
Figure 2.36: micelle.....	62
Figure 2.37: anhydride maléique.....	63
Figure 2.38: compatibilisation réactive par l'anhydride maléique.....	63
Figure 2.39: courbe contrainte-déformation pour un essai en traction.....	64
Figure 2.40: allongements à la rupture observés sur des mélanges PET/PEhd en fonction de la quantité de compatibilisant (S-EB-S) introduite [103].....	65
Figure 2.41: résistance au choc Izod de mélanges à base d'ABS et de PC [105].....	67
Figure 2.42: résistance au choc du mélange ABS/PA en fonction de la quantité de PA [81]68	
Figure 2.43: viscosité de mélanges d'ABS et de polycarbonate [105].....	70
Figure 2.44: viscosité du mélange ABS/PC en fonction de la composition, à 200 s ⁻¹ [105].....	71
Figure 2.45: mélange PP/PA [112].....	72
Figure 2.46: évolution de la taille des particules d'élastomère en fonction de la quantité d'agent compatibilisant [113].....	72
Figure 2.47: propylène.....	73
Figure 2.48: addition de deux radicaux propylènes.....	73
Figure 2.49: positions possibles des groupements CH ₃	74
Figure 2.50: addition isotactique.....	74
Figure 2.51: addition syndiotactique.....	74
Figure 2.52: polypropylène isotactique.....	75
Figure 2.53: polypropylène syndiotactique.....	75
Figure 2.54: polypropylène atactique.....	75
Figure 2.55: maille cristalline α	76
Figure 2.56: sphérolites de polypropylène.....	76
Figure 2.57: copolymères blocs à l'interface de deux homopolymères incompatibles.....	82
Figure 2.58: compatibilisation réactive du polypropylène et du polyamide par réaction du polypropylène greffé anhydride maléique sur le polyamide.....	83
Figure 2.59: module en flexion de mélanges PP/PC, compatibilisés ou non [61].....	84
Figure 2.60: allongement au seuil de mélanges PP/PC compatibilisés ou non [61].....	84
Figure 2.61: contrainte et allongement à la rupture d'un mélange PP/PEbdl [119].....	85
Figure 2.62: résistance au choc Izod entaillé d'un mélange PP/PEbdl [119].....	85
Figure 2.63: (1): diacide; (2): diamine; (3): acide aminé.....	86
Figure 2.64: réaction entre une fonction acide et une fonction amine.....	87
Figure 2.65: structure d'un polyamide à deux chiffres.....	87

Figure 2.66: structure d'un polyamide à un chiffre.....	87
Figure 2.67: modules d'Young du mélange PP/PA en fonction de la quantité de PA [128]	89
Figure 2.68: contrainte à la rupture du mélange PP/PA en fonction de la quantité de PA [128].....	90
Figure 2.69: allongement à la rupture du mélange PP/PA en fonction de la quantité de PA [128].....	90
Figure 2.70: courbes contrainte = f(déformation) pour un PP, un PA66 et le mélange PP/PA66 75/25.....	91
Figure 2.71: mélange PP/PA (25% PP) [131].....	92
Figure 2.72: mélange PP/PA (30% PP) [134].....	92
Figure 2.73: matrice PA dont les nodules de PP ont été extraits (15% PP); mise en oeuvre par extrusion, cisaillement faible [133].....	92
Figure 2.74: matrice PA dont les nodules de PP ont été extraits (15% PP); mise en oeuvre par extrusion, cisaillement plus intense [133].....	92
Figure 2.75: réaction entre la fonction du polypropylène greffé anhydride maléique et le groupement amine du polyamide.....	93
Figure 2.76: évolution de la taille des nodules de polyamide dans un mélange PP/PA (25% PA) compatibilisé par du PP-g-MA en fonction de la quantité d'anhydride [450].....	95
Figure 2.77: mélange PP/PA (20% PP) sans compatibilisant [66].....	96
Figure 2.78: même mélange, compatibilisé par 10% d'EBA-g-FA [66].....	96
Figure 2.79: même mélange, compatibilisé par 10% de SEBS-g-AM [66].....	96
Figure 2.80: viscosité de différents mélanges PP/PA, compatibilisés ou non [86].....	97
Figure 2.81: couple nécessaire au mélange de polypropylène et de polyamide, avec ou sans compatibilisant (230°C, 50 tr/min) [131].....	97
Figure 2.82: courbe contrainte-déformation pour un mélange PP/PA compatibilisé par un PP-g-MA faiblement fonctionnalisé [130].....	98
Figure 2.83: courbe contrainte-déformation pour un mélange PP/PA compatibilisé par un PP-g-MA fortement fonctionnalisé [130].....	98

Chapitre 4

Figure 4.1: structure chimique du polypropylène greffé anhydride maléique	107
Figure 4.2: structure chimique du polyéthylène greffé acide acrylique	107
Figure 4.3: schématisation du dispositif d'extrusion contrarotative (Rheocord).....	109
Figure 4.4: schéma de l'installation d'extrusion bivis corotative.....	110
Figure 4.5: code d'identification des éléments modulaires	110
Figure 4.6: profil des vis adopté pour les mises en oeuvre	111
Figure 4.7: disposition des malaxeurs sur l'arbre cannelé.....	111
Figure 4.8: moulage de plaques	113
Figure 4.9: matrice	113
Figure 4.10: poinçon	113
Figure 4.11: plaque inférieure (sous la matrice).....	113
Figure 4.12: sphérolites de polypropylène en cours de croissance.....	115
Figure 4.13: polypropylène à température ambiante.....	115
Figure 4.14: polypropylène à température ambiante avec filtre λ	115
Figure 4.15: éprouvette de contrôle de température.....	117
Figure 4.16: plans de coupe pour observations à coeur.....	118
Figure 4.17: montage de flexion trois points (dimensions en mm).....	118
Figure 4.18: éprouvette haltère ISO 1 (dimensions en mm).....	119
Figure 4.19: machine d'essais Instron 1185.....	120
Figure 4.20: principe du choc Charpy.....	121
Figure 4.21: éprouvette entaillée pour essai de choc Izod (dimensions en mm).....	122
Figure 4.22: principe du choc Izod.....	122

Figure 4.23: montage de choc traction.....	123
Figure 4.24: pics de fusion pour des mélanges de polymères miscibles ou non	124
Figure 4.25: température de transition vitreuse.....	124
Figure 4.26: signaux appliqués et mesurés lors d'une analyse thermique mécanique dynamique.....	125
Figure 4.27: dispositif de flexion 3 points pour analyses thermiques mécaniques dynamiques	125
Figure 4.28: courbes issues d'une analyse thermique mécanique dynamique.....	126
Figure 4.29: dispositif de mesure d'indice de viscosité	127
Figure 4.30: dispositif de mesure du MFI	128

Chapitre 5

Figure 5.1: module d'Young en traction du polypropylène PPU 1752 S2 en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm ²)	131
Figure 5.2: allongement au seuil en traction du polypropylène PPU 1752 S2 en fonction de la mise en oeuvre (%)	131
Figure 5.3: contrainte au seuil en traction du polypropylène PPU 1752 S2 en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm ²)	131
Figure 5.4: allongement à la rupture en traction du polypropylène PPU 1752 S2 en fonction de la mise en oeuvre (%)	132
Figure 5.5: contrainte à la rupture en traction du polypropylène PPU 1752 S2 en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm ²)	132
Figure 5.6: polypropylène PPU 1752 S2 après fusion et recristallisation	133
Figure 5.7: fractographie du polypropylène PPU 1752 S2	134
Figure 5.8: surface polie d'un échantillon de polypropylène PPU 1752 S2	135
Figure 5.9: surface du même échantillon après séjour dans du toluène à 60°C	135
Figures 5.10 et 5.11: modules d'Young en flexion (daN/mm ²)	136
Figures 5.12 et 5.13: contraintes à la limite de linéarité (daN/mm ²).....	137
Figure 5.14 et 5.15: contraintes au maximum (daN/mm ²).....	137
Figure 5.16: résistance au choc, mise en oeuvre n°1 (J/mm ²).....	137
Figure 5.17: résistance au choc, mise en oeuvre n°2 (J/mm ²).....	137
Figure 5.18: loi de comportement du polypropylène PPU 1752 S2, mise en oeuvre n°1 ...	139
Figure 5.19: loi de comportement du polypropylène PPU 1752 S2, mise en oeuvre n°2 ...	139
Figures 5.20 et 5.21: modules d'Young en traction (daN/mm ²).....	140
Figure 5.22: allongement au maximum (%).....	140
Figure 5.23: allongement au seuil (%).....	140
Figure 5.24: contrainte au maximum (daN/mm ²).....	140
Figure 5.25: contrainte au seuil (daN/mm ²).....	140
Figures 5.26 et 5.27: allongements à la rupture (%).....	140
Figures 5.28 et 5.29: contraintes à la rupture (daN/mm ²).....	141
Figure 5.30: module d'Young en traction de mélanges PP/ PA (daN/mm ²)	142
Figure 5.31: allongement au seuil de mélanges PP/ PA (%).....	142
Figure 5.32: contrainte au seuil de mélanges PP/ PA (daN/mm ²).....	142
Figure 5.33: allongement à la rupture de mélanges PP/ PA (%).....	143
Figure 5.34: contrainte à la rupture de mélanges PP/ PA (daN/mm ²).....	143
Figure 5.35: module d'Young du polypropylène, des compatibilisants et des mélanges PP/compatibilisant; comparaison entre expérience et loi des mélanges (daN/mm ²)..	144
Figure 5.36: allongement au seuil du polypropylène, du PPgMA et des mélanges PP/compatibilisant; comparaison entre expérience et loi des mélanges (%).....	145
Figure 5.37: contrainte au seuil du polypropylène, du PPgMA et des mélanges PP/compatibilisant; comparaison entre expérience et loi des mélanges (daN/mm ²)..	145

Figure 5.38: allongements à la rupture du polypropylène, du PEGAA et des mélanges PP/compatibilisant; comparaison entre expérience et loi des mélanges (%).....	145
Figure 5.39: contraintes à la rupture du polypropylène, du PEGAA et des mélanges PP/compatibilisant; comparaison entre expérience et loi des mélanges (daN/mm ²) ¹	146
Figure 5.40: module d'Young du mélange à base de polypropylène et de 6% de polyamide, compatibilisé ou non (daN/mm ²).....	147
Figure 5.41: allongement au seuil du mélange à base de polypropylène et de 6% de polyamide, compatibilisé ou non (%)	148
Figure 5.42: contrainte au seuil du mélange à base de polypropylène et de 6% de polyamide, compatibilisé ou non (daN/mm ²).....	148
Figure 5.43: allongement à la rupture du mélange à base de polypropylène et de 6% de polyamide, compatibilisé ou non (%)	148
Figure 5.44: contrainte à la rupture du mélange à base de polypropylène et de 6% de polyamide, compatibilisé ou non (daN/mm ²).....	149
Figure 5.45: modules d'Young de mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm ²)	151
Figure 5.46: allongements au seuil de mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (%)	152
Figure 5.47: contraintes au seuil de mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm ²)	152
Figure 5.48: allongements à la rupture de mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (%).....	152
Figure 5.49: contraintes à la rupture de mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm ²)	153
Figure 5.50: modules d'Young des mélanges contenant 6% de PA et/ou 5% de PPgMA (daN/mm ²)	154
Figure 5.51: allongements au seuil des mélanges contenant 6% de PA et/ou 5% de PPgMA (%)	154
Figure 5.52: contraintes au seuil des mélanges contenant 6% de PA et/ou 5% de PPgMA (daN/mm ²)	154
Figure 5.53: allongements à la rupture des mélanges contenant 6% de PA et/ou 5% de PPgMA (%)	155
Figure 5.54: contraintes à la rupture des mélanges contenant 6% de PA et/ou 5% de PPgMA (daN/mm ²)	155
Figure 5.55: modules d'Young de mélanges contenant 6% de PA et diverses doses de compatibilisants (daN/mm ²).....	156
Figure 5.56: allongements au seuil de mélanges contenant 6% de PA et diverses doses de compatibilisants (%).....	156
Figure 5.57: contraintes au seuil de mélanges contenant 6% de PA et diverses doses de compatibilisants (daN/mm ²).....	156
Figure 5.58: allongements à la rupture de mélanges contenant 6% de PA et diverses doses de compatibilisants (%).....	157
Figure 5.59: contraintes à la rupture de mélanges contenant 6% de PA et diverses doses de compatibilisants (daN/mm ²).....	157

Chapitre 6

Figure 6.1: allongements à la rupture des mélanges PP/PA non compatibilisés, soumis à différentes mises en oeuvre	162
Figure 6.2: modules d'Young des mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm ²) - PP base 100 -	163
Figure 6.3: modules d'Young de mélanges contenant 6% de PA et/ou un compatibilisant en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm ²) - PP base 100 -	163

Figure 6.4: allongements au seuil des mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (%) - PP base 100 -.....	163
Figure 6.5: allongements au seuil de mélanges contenant 6% de PA et/ou un compatibilisant en fonction de la mise en oeuvre(%) - PP base 100 -	163
Figure 6.6: contraintes au seuil des mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm ²) - PP base 100 -	164
Figure 6.7: contraintes au seuil de mélanges contenant 6% de PA et/ou un compatibilisant en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm ²) - PP base 100 -	164
Figure 6.6: contraintes au seuil des mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm ²) - PP base 100 -	164
Figure 6.7: contraintes au seuil de mélanges contenant 6% de PA et/ou un compatibilisant en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm ²) - PP base 100 -	164
Figure 6.8: allongements à la rupture des mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre - PP base 100 -	164
Figure 6.9: allongements à la rupture de mélanges contenant 6% de PA et/ou un compatibilisant en fonction de la mise en oeuvre (%) - PP base 100 -	164
Figure 6.10: contraintes à la rupture des mélanges PP/PA en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm ²) - PP base 100 -	164
Figure 6.11: contraintes à la rupture de mélanges contenant 6% de PA et/ou un compatibilisant en fonction de la mise en oeuvre (daN/mm ²) - PP base 100 -	164
Figure 6.12: évolution relative des indices de viscosité (ILV) et de fluidité (MFI) et de l'allongement à la rupture en fonction de la mise en oeuvre.....	166
Figure 6.13: fractographie du polypropylène PPU 1752 S2	168
Figure 6.14: fractographie du mélange PP/PA: 94/6	168
Figure 6.15: périphérie de la fracture du polypropylène PPU 1752 S2.....	169
Figure 6.16: périphérie de la fracture du mélange PP/PA: 94/6	169
Figure 6.17: surface polie d'un échantillon du mélange PP/PA: 94/6 attaquée à l'acide formique.....	170
Figure 6.18: répartition des inclusions de polyamide dans un barreau injecté.....	171
Figure 6.19: schématisation de l'effet fontaine lors de l'injection d'un polymère entre deux plaques	171
Figure 6.20: mélange PP/PA: 94/6: coeur de l'échantillon, surface polie.....	172
Figure 6.21: allongements à la rupture du polypropylène pur et de mélanges contenant 6% de polyamide, compatibilisés ou non; mise en oeuvre n°4 (%).....	176
Figure 6.22: endommagement autour d'une particule de CaCO ₃ parfaitement couplée à la matrice polypropylène [138].....	177
Figure 6.23: décohésion et déformation de la matrice polypropylène autour d'une particule de CaCO ₃ mal couplée [138]	177
Figure 6.24: températures de cristallisation du polypropylène dans différents mélanges.....	178
Figure 6.25: enthalpie de cristallisation du polypropylène dans différents mélanges	178
Figure 6.26: températures de fusion du polypropylène dans différents mélanges	179
Figure 6.27: enthalpie de fusion du polypropylène dans différents mélanges	179
Figure 6.28: courbes issues d'une DMTA sur un mélange PP/PA: 94/6	180
Figure 6.29: fracture du mélange PP/PA/PPgMA: 92,5/6/1,5 (coeur)	181
Figure 6.30: fracture du mélange PP/PA/PPgMA: 89/6/5 (coeur).....	181
Figure 6.31: fracture du mélange PP/PA/PEgAA: 92,5/6/1,5 (coeur).....	182
Figure 6.32: fracture du mélange PP/PA/PEgAA: 89/6/5 (coeur).....	182
Figure 6.33: fracture du mélange PP/PA/PPgMA: 92,5/6/1,5 (peau)	184
Figure 6.34: fracture du mélange PP/PA/PPgMA: 89/6/5 (peau)	184
Figure 6.35: fracture du mélange PP/PA/PEgAA: 92,5/6/1,5 (peau)	185
Figure 6.36: fracture du mélange PP/PA/PEgAA: 89/6/5 (peau).....	185
Figure 6.37: surface polie d'un échantillon de polypropylène pur (pas d'attaque chimique).....	186
Figure 6.38: surface polie d'un échantillon du mélange PP/PA/PPgMA: 89/6/5 (pas d'attaque chimique).....	186
Figure 6.39: prise de masse relative du polypropylène et de mélanges en fonction de temps, après immersion dans l'eau à 23°C.....	188

Figure 6.40: module d'Young des mélanges PP/POM en fonction du pourcentage en masse de POM (daN/mm ²).....	190
Figure 6.41: allongement au seuil des mélanges PP/POM en fonction du pourcentage en masse de POM (%).....	191
Figure 6.42: contrainte au seuil des mélanges PP/POM en fonction du pourcentage en masse de POM (daN/mm ²).....	191
Figure 6.43: allongement à la rupture des mélanges PP/POM en fonction du pourcentage en masse de POM (%).....	191
Figure 6.44: contrainte à la rupture des mélanges PP/POM en fonction du pourcentage en masse de POM (daN/mm ²).....	192
Figure 6.45: modules d'Young des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en masse de PA ou de POM (daN/mm ²).....	193
Figure 6.46: allongements au seuil des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en masse de PA ou de POM (%).....	193
Figure 6.47: contraintes au seuil des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en masse de PA ou de POM (daN/mm ²).....	193
Figure 6.48: allongements à la rupture des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en masse de PA ou de POM (%).....	194
Figure 6.49: contraintes à la rupture des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en masse de PA ou de POM (daN/mm ²).....	194
Figure 6.50: évolution des modules d'Young des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en volume (daN/mm ²).....	195
Figure 6.51: évolution des allongements au seuil des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en volume (%).....	195
Figure 6.52: évolution des contraintes au seuil des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en volume (daN/mm ²).....	195
Figure 6.53: évolution des allongements à la rupture des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en volume (%).....	196
Figure 6.54: évolution des contraintes à la rupture des mélanges PP/PA et PP/POM en fonction des pourcentages en volume (daN/mm ²).....	196
Figure 6.55: module d'Young des mélanges PP/CaCO ₃ en fonction du taux de CaCO ₃ (daN/mm ²).....	198
Figure 6.56: allongement au seuil des mélanges PP/CaCO ₃ en fonction du taux de CaCO ₃ (%).....	199
Figure 6.57: contrainte au seuil des mélanges PP/CaCO ₃ en fonction du taux de CaCO ₃ (daN/mm ²).....	199
Figure 6.58: allongement à la rupture des mélanges PP/CaCO ₃ en fonction du taux de CaCO ₃ (%).....	199
Figure 6.59: contrainte à la rupture des mélanges PP/CaCO ₃ en fonction du taux de CaCO ₃ (daN/mm ²).....	200
Figure 6.60: modules d'Young des mélanges à base de polypropylène et de polyamide, de polyoxyméthylène et de carbonate de calcium (daN/mm ²).....	200
Figure 6.61: allongements au seuil des mélanges à base de polypropylène et de polyamide, de polyoxyméthylène et de carbonate de calcium (%).....	201
Figure 6.62: contraintes au seuil des mélanges à base de polypropylène et de polyamide, de polyoxyméthylène et de carbonate de calcium (daN/mm ²).....	201
Figure 6.63: allongements à la rupture des mélanges à base de polypropylène et de polyamide, de polyoxyméthylène et de carbonate de calcium (%).....	201
Figure 6.64: contraintes à la rupture des mélanges à base de polypropylène et de polyamide, de polyoxyméthylène et de carbonate de calcium (daN/mm ²).....	202
Figure 6.65: mise en évidence de la transition ductile-fragile du polypropylène. a: allongement à la rupture; b: résistance à la rupture; c: contrainte au seuil [documentation Hoechst].....	204
Figure 6.66: caractéristiques mécaniques en traction et à différentes températures d'un homopolymère de polypropylène [141].....	205

Figure 6.67: caractéristiques mécaniques en traction et à différentes températures d'un copolymère d'éthylène et de polypropylène [141].....	205
Figure 6.68: caractéristiques mécaniques en traction et à différentes températures d'un copolymère d'éthylène et de polypropylène chargé de 30% de fibres de verre, avec agent de couplage [141].....	207
Figure 6.69: caractéristiques mécaniques en traction et à différentes températures d'un copolymère d'éthylène et de polypropylène chargé de 30% de fibres de verre, sans agent de couplage [141].....	207
Figure 6.70: résistance au choc Izod entaillé en fonction de la composition de mélanges PA/élastomère et de la température [142].....	208
Figure 6.71: PEhd chargé avec 10% de CaCO ₃ [143].....	208
Figure 6.72: PEhd chargé avec 50% de CaCO ₃ [143].....	208
Figure 6.73: évolution de la résistance au choc en fonction de la fraction massique et du diamètre d des particules de CaCO ₃ dans le polyéthylène: a: $d=6,66 \mu\text{m}$; b: $d=7,44 \mu\text{m}$; c: $d=15,9 \mu\text{m}$ [143].....	209
Figure 6.74: mise en évidence d'une distance interparticule critique dans un polyamide contenant des nodules d'élastomère [142].....	209
Figure 6.75: mise en évidence d'une distance interparticule critique dans un PEhd chargé CaCO ₃ , en fonction de la taille des particules: a: $d=6,66 \mu\text{m}$; b: $d=7,44 \mu\text{m}$; c: $d=15,9 \mu\text{m}$ [143].....	209
Figure 6.76: allongement à la rupture (%) et résistance au choc (kJ/m ²) Izod entaillé de mélanges PEhd/PS [144].....	211
Figure 6.77: résistances au choc Izod sur éprouvettes entaillées de mélanges PP/PA compatibilisés ou non (J/m ²).....	211
Figure 6.78: allongement à la rupture (%) et résistance au choc (kJ/m ²) de mélanges PP/PA.....	212
Figure 6.79: structure de mélanges PP/PA et mode de propagation des fissures.....	213
Figure 6.80: allongement à la rupture de mélanges PP/PA non compatibilisés (%).....	214
Figure 6.81: contrainte à la rupture de mélanges PP/PA non compatibilisés (daN/mm ²).....	214
Figure 6.82: énergie de rupture de mélanges PP/PA non compatibilisés (J/cm ³).....	214
Figure 6.83: résistance au choc traction de mélanges PP/PA compatibilisés ou non.....	215
Figure 6.84: allongement à la rupture des mélanges PP/PA en fonction de la distance interparticule (%).....	216
Figure 6.85: décalage théorique de la température de fragilité dans le cas d'une mobilité moléculaire diminuée.....	217
Figure 6.86: allongements à la rupture en fonction de la composition et de la température (%).....	218
Figure 6.87: températures de transition vitreuse mesurées par DMTA (°C).....	218

TABLE DES TABLEAUX

Chapitre 1

Tableau 1.1: identification des principaux gisements au niveau national (valeurs en kt).. 17

Chapitre 2

Tableau 2.1: paramètres de solubilité de quelques polymères ($J^{1/2}/cm^{3/2}$) [32] 33

Tableau 2.2: tensions de surface de quelques polymères (mJ/m^2) [32] 34

Tableau 2.3: valeurs théoriques et expérimentales de tensions de surface de quelques polymères (mJ/m^2) [32] 35

Tableau 2.4: températures de fusion détectées lors de l'analyse thermique de mélanges à base de polyéthylène basse densité et de polyamide 66 [65] 52

Tableau 2.5: caractéristiques des différents types de microscopes 56

Tableau 2.6: taux d'eau bouillante absorbé à saturation (%) [104] 65

Tableau 2.7: caractéristiques mécaniques d'un mélange PA/PE (traction, 5 mm/min) [83] 69

Tableau 2.8: propriétés mécaniques de divers polypropylènes [115] 79

Tableau 2.9: mélanges à base de polyéthylène 80

Tableau 2.10: mélanges à base de polypropylène 81

Tableau 2.11: caractéristiques de quelques polyamides [112] 88

Tableau 2.12: caractéristiques mécaniques d'un PP, d'un PA6 et de mélanges PP/PA6 [128] 90

Tableau 2.13: nombres de fonctions NH_2 et anhydride maléique dans quelques mélanges PP/PA issus de la littérature 94

Chapitre 4

Tableau 4.1: propriétés générales du PPU 1752 S2 104

Tableau 4.2: propriétés mécaniques du PPU 1752 S2 (mesurées sous les conditions normales: 23°C, 50% d'humidité relative, sauf mention contraire) 104

Tableau 4.3: caractéristiques thermiques du PPU 1752 S2 105

Tableau 4.4: caractéristiques électriques du PPU 1752 S2 105

Tableau 4.5: propriétés mécaniques du Zytel E101 L 106

Tableau 4.6: caractéristiques thermiques du Zytel E101 L 106

Tableau 4.7: caractéristiques électriques du Zytel E101 L 106

Tableau 4.8: autres propriétés du Zytel E101 L 106

Tableau 4.9: caractéristiques en traction des compatibilisants 108

Tableau 4.10: consignes de température pour les quatre zones de l'extrudeuse contrarotative, en fonction des matériaux mis en oeuvre 112

Tableau 4.11: consignes de température pour les neuf zones de l'extrudeuse corotative, en fonction des matériaux mis en oeuvre	112
Tableau 4.12: consignes de température pour les cinq zones de la presse, en fonction des matériaux à injecter	114
Tableau 4.13: décomposition de la phase d'injection	114

Chapitre 5

Tableau 5.1: quelques caractéristiques mécaniques du polypropylène de base PPU 1752 S2 [documentation Hoechst].....	130
Tableau 5.2: détail des mises en oeuvre appliquées au polypropylène et aux mélanges.	130

Chapitre 6

Tableau 6.1: rappel des mises en oeuvre utilisées	162
Tableau 6.2: comparaison des allongements à la rupture et des caractéristiques viscosimétriques en fonction de la mise en oeuvre	165
Tableau 6.3: étude de la stoechiométrie de la réaction entre les fonctions réactives du compatibilisant et l'amine du polyamide	174
Tableau 6.4: propriétés du polyoxyméthylène copolymère C9021R [documentation Hoechst]	190
Tableau 6.5: pourcentages de craie en masse et en volume introduits dans le polypropylène	197
Tableau 6.6: évaluation des pertes de craie lors de la mise en oeuvre.....	198

