



HAL
open science

Valorisation des polymères styréniques issus des déchets d'équipements électroniques et électriques

Céline Chevallier

► **To cite this version:**

Céline Chevallier. Valorisation des polymères styréniques issus des déchets d'équipements électroniques et électriques. Autre. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2012. Français. NNT : 2012STET4015 . tel-00969321

HAL Id: tel-00969321

<https://theses.hal.science/tel-00969321v1>

Submitted on 2 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre :

Année 2012

THESE

Présentée à

L'Université Jean Monnet, Saint Etienne

Ecole doctorale de Saint Etienne

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JEAN MONNET

Spécialité « **CHIMIE ET SCIENCE DES MATERIAUX** »

par

Céline CHEVALLIER

Valorisation des polymères styréniques issus des déchets d'équipements électroniques et électriques

Soutenance le 29 novembre 2012 devant la Commission d'Examen

Jury :	Mme	N. BAHLOULI	Rapporteur
	M.	M. DUMON	Rapporteur
	M.	F. BECQUART	Co-directeur de thèse
	M.	A. MAAZOUZ	Examineur
	M.	M. TAHA	Directeur de thèse

THESE

Présentée à
L'Université Jean Monnet, Saint Etienne
Ecole doctorale de Saint Etienne
Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JEAN MONNET
Spécialité « **CHIMIE ET SCIENCE DES MATERIAUX** »

par
Céline CHEVALLIER

Valorisation des polymères styréniques issus des déchets d'équipements électroniques et électriques

Soutenance le 29 novembre 2012 devant la Commission d'Examen

Jury :	Mme	N. BAHLOULI	Rapporteur
	M.	M. DUMON	Rapporteur
	M.	F. BECQUART	Co-directeur de thèse
	M.	A. MAAZOUZ	Examineur
	M.	M. TAHA	Directeur de thèse

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères de l'Université Jean Monnet, à Saint Etienne, l'IMP@UJM.

Après 3 années de thèse, il est temps pour moi de remercier tous les acteurs qui m'ont aidé, de toutes les manières possibles.

Tout d'abord, je tiens à remercier le professeur Mohamed Taha, mon directeur de thèse, pour m'avoir aidé de bien des manières tout au long de ces trois ans de thèse. Ces conseils scientifiques, mais aussi sa capacité à me pousser toujours plus loin dans mes réflexions m'ont beaucoup apporté.

Merci également au Docteur Frédéric Becquart, mon co-directeur de thèse. Nos longues conversations sur les questions fondamentales de cette thèse m'ont inspirée et son aide sur les questions scientifiques m'a été précieuse durant ces années.

Je remercie également le professeur Christian Carrot, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire, et pour sa disponibilité malgré un emploi du temps chargé.

Merci beaucoup aux professeurs Nadia Bahlouli et Michel Dumon pour avoir accepté le rôle de rapporteur de cette thèse, et donc pour avoir consacré du temps et de l'énergie à lire mon travail. Je remercie également le professeur Abderrahim Maazouz, qui a bien voulu participé au jury de cette thèse en tant qu'examineur. Merci à tous pour l'attention que vous avez porté à ce travail.

Je remercie également toute personne qui a contribué à l'avancement de mes travaux et en particulier Madame Isabelle Anselme-Bertrand, ingénieur d'étude au centre microscopie de la faculté de médecine de Saint Etienne pour sa contribution dans la réalisation des photos MEB et TEM. Merci également à Guilhem Quintard de l'IMP@INSA pour sa patience et sa disponibilité pour me former et répondre à mes questions, notamment pour les essais de traction.

Merci infiniment à tous les membres permanents de l'IMP@UJM qui m'ont aidée, soutenue, supportée avec bonne humeur durant ces trois années. Merci à Jean-Charles pour son aide précieuse, à Frédéric P. pour les discussions scientifiques (ou non) qui m'ont énormément

aidée, à Nathalie (pour m'avoir faite rire bien souvent), à Corinne, à Yvan, à Benoît et à Claude pour tout ce qu'ils ont pu faire pour moi.

Un merci spécial pour Gilles et Cyril, sans qui rien ne serait jamais possible. Merci d'avoir souvent (toujours) eu la réponse à mes questions, et d'avoir réparé mon aspirateur !

Egalement, merci à ma Rachida pour sa bonne humeur, son rire dans les couloirs, le thé et les gateaux, son réconfort... enfin pour tout quoi !

Merci également à tous les doctorants qui m'ont accompagnée pendant tout ou partie de cette thèse : Fred, Béa, Cédric, Yvong, Hichem, Imane, Nidhal, Méral, Yiping, Domenico, Amine, Benjamin, Kévin, Hang, Dalila. J'espère de tout cœur que je n'oublie personne ! Merci à tous en tout cas pour les bons moments passés ensemble.

Je remercie particulièrement la Dream Team : merci Caroline (mais oui, elle va marcher cette GPC !), Tarik (je peux ajouter marocain à mon CV maintenant), Marie (pour toutes les fondues au chocolat), Rémi (la touche mauricienne du labo), Basak (merci d'avoir si bien ensoleillé le bureau) et Mélinda (pour les quizz, les fous rires, les discussions sans fin dans la voiture...). Vous m'avez tous tellement soutenue, supportée et faite rire... Merci pour tout !

Je souhaite remercier toute la bande des Musikettes de l'INSA, et spécialement Louise, Alex et Carbo qui ont aussi soutenu leur thèse cette année.

Merci aussi à Willy pour les mardi soirs (et pour les pannes du réseau) et à Gérald pour les discussions de chimie orga sur les bouts de table !

Merci à Valentin pour m'avoir fait à manger (...) et m'avoir soutenu de bien des manières ces derniers mois. Merci d'avoir été là dans les bons et les mauvais moments !

Merci à mon père, ma mère et mes frères et sœur pour votre soutien à toute épreuve. Sans vous, rien n'aurait été possible.

Publications et communications

Publications

C. CHEVALLIER, Y. NI, R. VERA, F. BECQUART et M. TAHA

Ionic nanocomposite networks in poly(styrene-co-methacrylic acid) copolymers with calcium carbonate. Sous presse *Journal of Applied Polymer Science*

C. CHEVALLIER, F. BECQUART, J.-C. MAJESTE et M. TAHA

Solvent free preparation, characterization and properties of SEBS-g-polycarbonate copolymers. Acceptée dans *Designed Monomers and Polymers*

C. CHEVALLIER, F. BECQUART, C. BENOIT, J.-C. MAJESTE et M. TAHA

Preparation, characterization and properties of SEBS-g-polycarbonate by reactive extrusion. Soumise

C. CHEVALLIER, F. BECQUART et M. TAHA

Polystyrene/polycarbonate blends compatibilization: Morphology, rheological and mechanical properties. Acceptée dans *Materials Chemistry and Physics*

Communications

Ionic Supramolecular Chemistry as a way for Styrenic Polymer Recycling

Frontiers in Polymer Science 29 - 31 mai 2011, Lyon, France (Poster)

La chimie supramoléculaire ionique appliquée au recyclage de polymères styréniques

JEPO 39ème Journées d'Etudes des Polymères 16 - 21 octobre 2011, Maubeuge, France

Supramolecular ionic chemistry as a way for styrenic polymers recycling

Polymer blends 26-28 mars 2012, San Sebastian, Espagne

Valorisation des polymères styréniques issus des déchets d'équipement électroniques et électriques

Résumé : L'objectif de cette thèse est de valoriser les polymères styréniques issus des déchets d'équipements électroniques et électriques. Les polymères considérés sont le polystyrène (PS), le polystyrène choc (HIPS), le poly(acrylonitrile-butadiène-styrène) (ABS), l'ABS couplé avec du polycarbonate (ABS/PC) et le poly(styrène-acrylonitrile) (SAN). Une étude préliminaire a permis de définir deux mélanges à compatibiliser : le mélange PS/ABS et le mélange PS/PC. Pour le mélange PS/ABS, la voie de compatibilisation ionique est étudiée. L'ajout d'un copolymère présentant une structure ionique et la création d'un réseau in-situ sont tentés. Ces deux voies n'ont pas donné de résultats concluants en termes d'amélioration des propriétés finales du mélange. Le mélange PS/PC est lui compatibilisé par ajout d'un copolymère polystyrène-bloc-poly(éthylène-butylène)-bloc-polystyrène greffé PC. Ce copolymère est tout d'abord créé en mélangeur interne, afin d'étudier différents catalyseurs susceptibles d'initier le greffage, puis l'extrusion réactive est utilisée pour synthétiser ce copolymère à grande échelle. Plusieurs taux de copolymère sont alors introduits dans le mélange PS/PC et l'amélioration des propriétés et des microstructures prouve son effet compatibilisant.

Mots clés : Mélange de polymère – Polystyrène – Polycarbonate – ABS - Réseau ionique - Greffage - Extrusion réactive - Compatibilisation

Recycling of styrenic polymers from waste of electric and electronic equipments

Abstract: The aim of this work consists in the recycling of the styrenic polymers coming from waste of electric and electronic equipments. Polystyrene (PS), high impact polystyrene (HIPS), poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS), its alloy with the polycarbonate (ABS/PC) and poly(styrene-acrylonitrile) (SAN) are considered. A preliminary study permits to choose two blends to study: PS/ABS and PS/PC. In the case of PS/ABS blend, the ionic way of compatibilization was studied. The addition of a copolymer containing an ionic structure and the creation of an ionic network in-situ are investigated. Both these attempts are not conclusive about the improvement of the final properties of the blend. The PS/PC blend is then compatibilized by adding a polystyrene-block-poly(ethylene-butylene)-block-polystyrene grafted polycarbonate. This copolymer is first created in an internal mixer, in order to study different catalysts able to initiate the grafting, and then the reactive extrusion is used to synthesize it on a large scale. Several amounts are introduced in the PS/PC blend and the improvement of the properties and microstructures proves its compatibilizing effect.

Keywords: Polymer blend – Polystyrene – Polycarbonate – ABS – Ionic network – Grafting reaction – Reactive extrusion - Compatibilization

Abréviations

ABS	Poly(acrylonitrile-butadiène-styrène) / Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)
AIBN	2,2-azobis(2-méthyl-propionitrile)
CaCO ₃	Carbonate de calcium/Calcium carbonate
DEEE	Déchets d'Équipement Électriques et Électroniques
η^*	Viscosité complexe/Complex viscosity
G'	Module de conservation/Storage modulus
G''	Module de perte/Loss modulus
HiPS	Polystyrène choc/High impact polystyrene
Luperox 101	2,5-bis (tertbutylperoxy)- 2,5- diméthylhexane
MAA	Acide méthacrylique/Methacrylic acid
MAAM	Méthacrylamide / Methacrylamide
MAP	2-méthacrylamidopyridine
MBS	Poly (méthacrylate de méthyle-butadiène-styrène) / Poly (methyl-methacrylate butadiene styrene)
PA	Polyamide
PAA	Poly(acide acrylique) / Poly(acrylic acid)
PAMP	Poly (N-acryloyl-N'-méthylpiperazine)
PBA	Polyacrylate de butyle / Poly (butyl acrylate)
PBMA	Polyméthacrylate de n-butyle / Poly(n-butyl methacrylate)
PBT	Polybutylène téréphtalate / Poly(butylene terephtalate)
PC	Polycarbonate
PCHMA	Polyméthacrylate de cyclohexyl / Poly(cyclohexyl methacrylate)
PE	Polyéthylène / Polyethylene
PEMA	Polyméthacrylate d'éthyle / Poly(ethyl methacrylate)
PEOx	Poly(2-éthyl-2-oxazoline)
PET	Poly(éthylène téréphtalate) / Poly(ethylene terephtalate)
PHB	Poly(3-hydroxybutyrate)
PHV	Poly (3-hydroxyvalérate) / Poly (3-hydroxyvalerate)
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle / Poly(methyl methacrylate)
POM	Polyoxyméthylène / Polyoxymethylene
PP	Polypropylène / polypropylene

PPE	Polyphénylène ether / Polyphenyl ether
PS	Polystyrène / Polystyrene
PU	Polyuréthanes / Polyurethanes
PVA	Polyacétate de vinyle / Poly(vinyl acetate)
PVAL	Alcool polyvinylique / Poly(vinyl alcohol)
PVC	Polychlorure de vinyle / Polyvinyl choride
PVME	Polyvinyle méthyle ether / Poly(vinyl methyl ether)
PVPh	Poly(4-vinyle phénol) / Poly(4-vinyl phenol)
PVPy	Poly(4-vinyle pyridine) / Poly(4-vinylpyridine)
SAN	Poly(styrène-acrylonitrile) / Poly(styrene-acrylonitrile)
SBS	Polystyrène-bloc-polybutylène-bloc-polystyrène / Polystyrene-block-polybutylene-block-polystyrene
SEBS	Polystyrène-bloc-poly(éthylène-butylène)-bloc-polystyrène / Polystyrene-block-poly(ethylene-butylene)-block-polystyrene
SEPS	Polystyrène-bloc-poly(éthylène-propylène)-bloc-polystyrène / Polystyrene-block-poly(ethylene-propylene)-block-polystyrene
SHBS	4-hydroxybenzenesulfonate de sodium dihydraté / Sodium 4-hydroxybenzenesulfonate dihydrate
SnOct ₂	Octanoate d'étain / Tin (II) bis(2-ethylhexanoate)
TBD	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene
Ti(BuO) ₄	Tétrabutoxyde de titane/ Titanium tetrabutoxyde
T _g	Température de transition vitreuse / Glass temperature
T _α	Température de transition alpha / Alpha temperature
THF	Tétrahydrofurane / Tetrahydrofuran
UPy	Uréidopyrimidinones / Ureido pyrimidinones

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	10
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	13
1. LES DEEE ET LE PROJET VALEEE.....	14
1.1. Introduction.....	14
1.2. Le cadre réglementaire ²	15
1.2.1. Le cadre Européen ²	15
1.2.2. Le cadre Français.....	17
1.3. La filière DEEE en France.....	18
1.4. Les chiffres clés de la récupération des DEEE.....	19
1.5. La composition des DEEE.....	20
1.6. Le sous-projet VALEEE.....	21
1.7. Conclusion.....	22
2. LE MELANGE DE POLYMERES.....	24
2.1. Introduction.....	24
2.2. La Thermodynamique des mélanges de polymères.....	24
2.2.1. Définition et nomenclature ¹³	24
2.2.2. Le modèle de Flory-Huggins ^{16,17}	26
2.2.3. Diagramme de phase ^{13,19}	29
2.3. Morphologie et compatibilisation des mélanges de polymères.....	33
2.3.1. Effet de la composition sur les phases d'un mélange.....	33
2.3.2. L'effet de la compatibilisation.....	35
2.4. Le mélanges de polymères issus des DEEE.....	36
2.4.1. Le tri des DEEE ^{13,19}	36
2.4.2. Le recyclage des polymères des DEEE.....	37
2.4.3. Le recyclage des polymères styréniques issus des DEEE.....	39
3. LA COMPATIBILISATION PAR CHIMIE DYNAMIQUE CONSTITUTIONNELLE (CDC)	41
3.1. Qu'est-ce que la chimie la Chimie Dynamique Constitutionnelle ?.....	41
3.2. L'aspect thermodynamique d'une réaction dynamique ^{68,69}	42
3.3. Compatibilisation par voie covalente.....	45
3.3.1. Généralités.....	45
3.3.2. Compatibilisation ⁶⁹	47
3.3.3. Propriétés.....	49
3.4. Compatibilisation par voie ionique.....	50
3.4.1. Généralités.....	51
3.4.2. Structure ionique : les différents modèles.....	52
3.4.3. Propriétés des polymères ioniques.....	55
3.4.4. La compatibilisation ionique.....	56
4. CONCLUSION.....	57
REFERENCES.....	58
CHAPITRE 2 : COMPATIBILISATION PAR VOIE IONIQUE.....	63
1. IONIC NANOCOMPOSITE NETWORKS IN POLY(STYRENE-CO-METHACRYLIC ACID) COPOLYMERS WITH CALCIUM CARBONATE.....	64
1.1. Introduction.....	64
1.2. Experimental.....	66
1.3. Results and discussion.....	69
1.4. Conclusion.....	83

1.5.	References.....	84
1.6.	Abstract.....	85
2.	AJOUT DU COMPATIBILISANT	86
2.1.	Création du compatibilisant	86
2.1.1.	Synthèse en réacteur	87
2.1.2.	Synthèse en Rhéomix	87
2.1.3.	Synthèse en extrudeuse bi-vis	88
2.2.	Mélange du copolymère ionique avec du PS et de l'ABS en extrudeuse.....	89
2.2.1.	Choix de la température d'extrusion	90
2.2.2.	Etude de l'effet compatibilisant du copolymère	92
3.	COMPATIBILISATION IN-SITU	96
4.	CONCLUSION.....	99
CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE DU SEBS-G-PC		101
1. SOLVENT FREE PREPARATION, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF SEBS-G-POLYCARBONATE COPOLYMER.....		102
1.1.	Introduction	102
1.2.	Materials.....	105
1.3.	Results and discussion	107
1.4.	Conclusion.....	122
1.5.	References.....	122
1.6.	Abstract.....	125
2. PREPARATION, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF SEBS-G-POLYCARBONATE BY REACTIVE EXTRUSION.....		127
2.1.	Introduction	127
2.2.	Experimental	130
2.3.	Results and discussion	133
2.4.	Conclusion.....	143
2.5.	References.....	144
2.6.	Abstract.....	146
CHAPITRE 4 : COMPATIBILISATION DES MELANGES PS/PC		149
1. POLYSTYRENE/POLYCARBONATE BLENDS COMPATIBILIZATION : MORPHOLOGY, RHEOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES		150
1.1.	Introduction	150
1.2.	Materials and Methods	153
1.3.	Results and discussion	156
1.4.	Conclusion.....	164
1.5.	References.....	164
1.6.	Abstract.....	166
CONCLUSION GENERALE		169
Annexe 1 : Le taux de réutilisation et recyclage, et le taux de valorisation des DEEE en 2008 en France ²		172
Annexe 2 : Etude préliminaire		174
Annexe 3 : Rapport de stage de Thomas Faury pour le laboratoire MATEIS.		178
Annexe 4 : Matériel et méthodes		193

Introduction générale

Dans le contexte actuel, le recyclage est devenu une des thématiques prédominantes pour des raisons à la fois écologiques et financières. De nombreuses entreprises et clients de celles-ci réclament une utilisation toujours plus grande de matériaux issus du recyclage. Dans le domaine des polymères, l'offre est malheureusement limitée en raison de la grande complexité du tri et de la perte de propriétés des matériaux.

Les déchets d'équipements électroniques et électriques (DEEE) sont au cœur de cette problématique car ils sont une grande ressource de matière polymère secondaire. Depuis 2008, la réglementation européenne régit la collecte, le traitement et le recyclage des DEEE, rendant ces matériaux plus disponibles pour les industries désireuses de les utiliser.

C'est pour cela que le projet VALEEE (VALorisation des déchets issus d'Equipements Electroniques et Electriques) a vu le jour au sein du cluster AXELERA. Il est associé au projet TRIPLE (TRI des Plastiques des dEEE), qui s'occupe d'affiner le tri de ces déchets. Ce projet réunit un grand nombre d'industriels désireux d'utiliser des polymères issus du recyclage. Il est divisé en 4 lots permettant d'établir un cahier des charges des utilisateurs, d'étudier les voies de valorisation, de valider industriellement les produits recyclés et enfin de valoriser les matières « non recyclées ». C'est au sein du deuxième lot que cette thèse intervient.

Plusieurs objectifs sont à atteindre en matière de valorisation des DEEE : il faut déterminer l'influence des impuretés sur les propriétés finales des polymères, optimiser le recyclage mono-matière, et enfin étudier la formulation d'alliages en comptabilisant les polymères en mélange.

Parmi les polymères présents dans les DEEE, une importante part est constituée de polymères styréniques. Il est difficile de les séparer au vu de leurs structures chimiques semblables, mais ils ne sont pourtant pas compatibles entre eux. C'est là la difficulté de cette thèse : essayer de compatibiliser les polymères styréniques pour éviter les étapes de tri nécessaires pour leur séparation, qui sont coûteuses en matériel d'analyse et en temps. Les polymères styréniques étudiés sont le polystyrène (PS), le polystyrène choc (HiPS), le

poly(styrène-acrylonitrile) (SAN), le poly(acrylonitrile-butadiène-styrène) (ABS) et son alliage avec le polycarbonate (PC).

Le premier chapitre de cette thèse établit un état de l'art sur le sujet du recyclage des polymères styréniques. Il présente premièrement le projet VALEEE et les chiffres clés des DEEE afin de situer la problématique du sujet. Ensuite, une synthèse bibliographique sur le mélange des polymères est présentée. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est dédiée à l'étude de la compatibilisation par échanges covalents et ioniques (les deux axes de recherche de cette thèse).

Une étude préliminaire (présentée en annexe 2) a été réalisée afin de déterminer quels sont les principaux obstacles à surmonter dans la compatibilisation des polymères styréniques. De cette étude, deux mélanges en particulier ont été choisis pour être compatibilisés : le mélange PS et ABS, et le mélange PS et PC.

Le second chapitre présente la compatibilisation par voie ionique du mélange PS et ABS. Les paramètres influant sur la création d'un réseau ionique au sein au sein d'un copolymère synthétisé en laboratoire sont présentés dans le premier article de cette thèse. Ensuite, la compatibilisation par ajout de ce copolymère dans un mélange PS et ABS est tentée. Enfin, la voie de compatibilisation in-situ par la création du réseau ionique dans ce même mélange est explorée.

Le troisième chapitre traite de la création d'un polymère SEBS-g-PC. D'abord synthétisé en mélangeur interne, ce copolymère est ensuite obtenu par extrusion réactive. Cette synthèse est l'objet des deux articles de ce chapitre.

Enfin, l'effet compatibilisant de ce copolymère dans un mélange PS et PC est présenté dans le dernier chapitre de cette thèse. Il est l'objet du dernier article de cette thèse. La finesse de la morphologie et les propriétés finales du mélange sont étudiés.

Les chapitres 2, 3 et 4 sont partiellement rédigés en langue anglaise, puisqu'ils sont constitués de publications soumises dans différents journaux.

Chapitre 1

Etude Bibliographique

1. LES DEEE ET LE PROJET VALEEE	14
1.1. Introduction	14
1.2. Le cadre réglementaire ²	15
1.2.1. Le cadre Européen ²	15
1.2.2. Le cadre Français	17
1.3. La filière DEEE en France	18
1.4. Les chiffres clés de la récupération des DEEE	19
1.5. La composition des DEEE	20
1.6. Le sous-projet VALEEE	21
1.7. Conclusion	22
2. LE MELANGE DE POLYMERES	24
2.1. Introduction	24
2.2. La Thermodynamique des mélanges de polymères	24
2.2.1. Définition et nomenclature ¹³	24
2.2.2. Le modèle de Flory-Huggins ^{16,17}	26
2.2.3. Diagramme de phase ^{13,19}	29
2.3. Morphologie et compatibilisation des mélanges de polymères	33
2.3.1. Effet de la composition sur les phases d'un mélange	33
2.3.2. L'effet de la compatibilisation	35
2.4. Le mélanges de polymères issus des DEEE	36
2.4.1. Le tri des DEEE ^{13,19}	36
2.4.2. Le recyclage des polymères des DEEE	37
2.4.3. Le recyclage des polymères styréniques issus des DEEE	39
3. LA COMPATIBILISATION PAR CHIMIE DYNAMIQUE CONSTITUTIONNELLE (CDC)	41
3.1. Qu'est-ce que la chimie la Chimie Dynamique Constitutionnelle ?	41
3.2. L'aspect thermodynamique d'une réaction dynamique ^{68,69}	42
3.3. Compatibilisation par voie covalente	45
3.3.1. Généralités	45
3.3.2. Compatibilisation ⁶⁹	47
3.3.3. Propriétés	49
3.4. Compatibilisation par voie ionique	50
3.4.1. Généralités	51
3.4.2. Structure ionique : les différents modèles	52
3.4.3. Propriétés des polymères ioniques	55
3.4.4. La compatibilisation ionique	56
4. CONCLUSION	57
REFERENCES	58

1. Les DEEE et le projet VALEEE

1.1.	Introduction.....	14
1.2.	Le cadre réglementaire¹	15
1.2.1.	Le cadre Européen ¹	15
1.2.2.	Le cadre Français.....	17
1.3.	La filière DEEE en France	18
1.4.	Les chiffres clés de la récupération des DEEE.....	19
1.5.	La composition des DEEE	20
1.6.	Le sous-projet VALEEE	21
1.7.	Conclusion	22

1.1. Introduction

Le recyclage des plastiques est plus délicat que celui des métaux car il est difficile d'obtenir une fraction homogène d'un plastique donné défini par son type, ses charges, ses additifs... De plus, le contact alimentaire reste proscrit et la garantie de caractéristiques de résistances (mécaniques, chimiques, électrique...) est très délicate¹. Enfin, l'homogénéité des matières plastiques recyclées varie non seulement d'un lot à l'autre, mais parfois même au sein d'un même lot.

Malgré cela, les coûts croissants des matières premières ainsi que la volonté d'afficher une préoccupation environnementale rendent ces matières recyclées (ou secondaires) attractives. Ceci incite donc les producteurs d'Equipement Electriques et Electroniques (EEE) à prendre une part active aux différentes réflexions en cours sur la filière de recyclage des déchets d'EEE (DEEE). Les réglementations européennes et françaises ont accéléré la nécessité de faire avancer la filière recyclage en France. Le pôle de compétitivité AXELERA a donc donné naissance aux projets TRIPLE et VALEEE.

1.2. Le cadre réglementaire²

L'ensemble des textes réglementaires européens et français traitant de la filière des DEEE en vigueur en 2008 est présenté sur la figure ci-dessous (Figure 1).

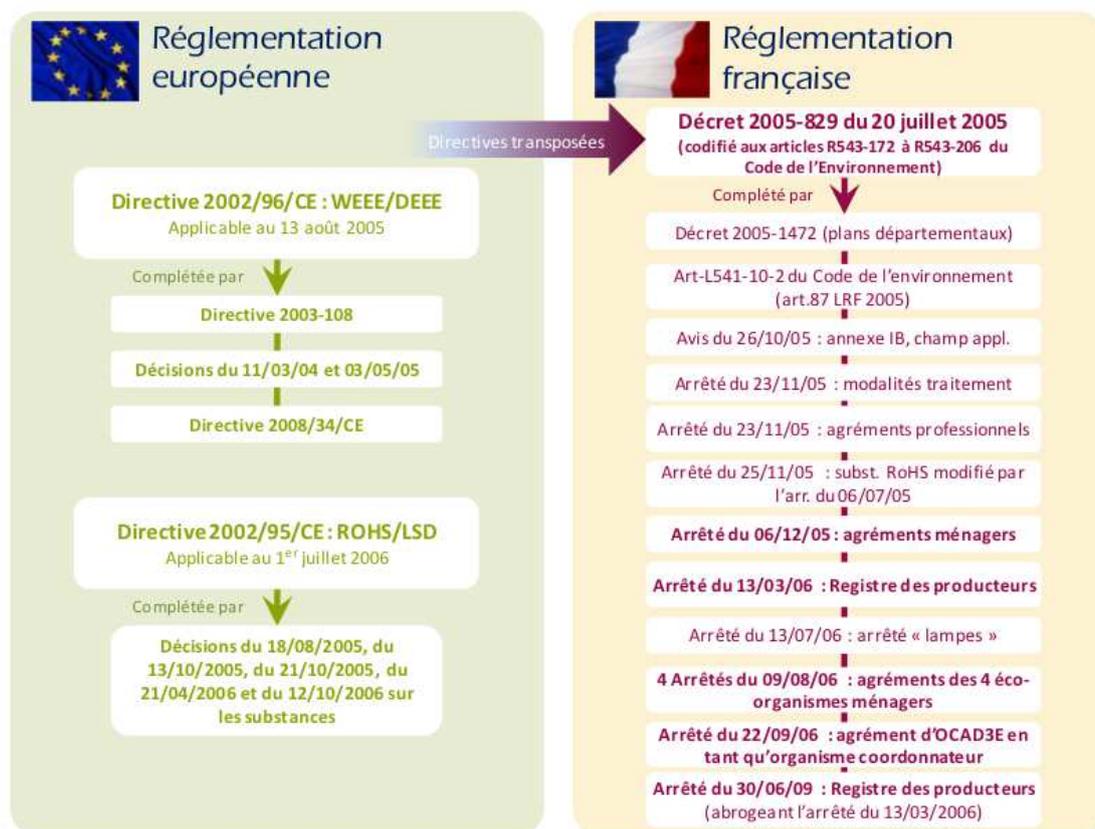


Figure 1 : Les textes réglementaires Européens et Français concernant les DEEE²

1.2.1. Le cadre Européen²

La directive européenne 2002/96/CE (dite « directive DEEE »), modifiée par la directive 2003/108/CE, réglemente la collecte sélective et le traitement des DEEE pour chaque état membre. Cette directive classe les déchets en 10 catégories (Figure 2).

Les 10 catégories d'équipements	
1	Gros appareils ménagers
2	Petits appareils ménagers
3	Equipements informatiques et de télécommunications
4	Matériel grand public
5	Matériel d'éclairage
6	Outils électriques et électroniques
7	Jouets, équipements de loisir et de sport
8	Dispositifs médicaux
9	Instruments de surveillance et de contrôle
10	Distributeurs automatiques

Figure 2 : Les dix catégories de DEEE suivant la directive 2002/96/CE²

Cette directive impose notamment :

- **La collecte sélective** des DEEE à hauteur de 4kg/hb/an en vue de leur valorisation
- **Le traitement sélectif** systématique de certains composants et de substances dites dangereuses pour prévenir toute pollution
- **Le recyclage, la réutilisation ou la valorisation** des DEEE collectés, en donnant la priorité à la réutilisation d'objets entiers. On distingue valorisation et recyclage : le recyclage comprend la réutilisation de pièces et la valorisation-matière, et la valorisation comprend le recyclage défini ci-dessus et la valorisation énergétique des déchets.

Elle responsabilise le producteur d'EEE en introduisant la notion de **responsabilité élargie du producteur (REP)** et les oblige au financement de la collecte, du traitement, de la valorisation et de l'élimination non polluante des DEEE professionnels et des ménages.

Par ailleurs les produits EEE doivent être marqués avec l'identification du producteur et le symbole « poubelle barrée » (norme EN 50419).

La directive 2002/95/CE, dite RoHS, fixe une liste de substances dont l'utilisation est interdite ou très limitée. La plupart des EEE sont concernés par cette liste par l'utilisation de retardateurs de flamme (notamment les dérivés bromés et fluorés) et d'additifs dans leur formulation³⁻⁵.

Les directives 2002/96/CE et 2002/95/CE font actuellement l'objet d'un processus de révision, susceptible de conduire à des modifications du cadre réglementaire à partir de 2011.

1.2.2. Le cadre Français

La directive européenne 2002/96/CE a été transposée en droit français par la création du décret n°2005-829. Il fait cependant la distinction entre DEEE ménagers et professionnels comme suit : les DEEE professionnels sont issus d'équipements à usage exclusivement professionnels, ou distribués via un circuit exclusivement professionnel. Les DEEE ménagers sont les DEEE non professionnels.

Le statut de producteur diffère également de celui de la directive : le producteur est l'entité qui met cet équipement sur le marché français. Il apparaît alors 5 statuts de producteurs :

Les 5 statuts de producteur	
Fabricant	Fabrique en France et vend sous sa marque
Importateur	Importe depuis un pays hors Union Européenne
Introduceur	Importe depuis un pays de l'Union Européenne
Revendeur sous sa marque	Distribue sous sa propre marque uniquement
Vendeur à distance	Vend à des ménages à distance directement depuis l'étranger (statut ajouté après la parution du décret)

Les distributeurs d'EEE sont aussi tenus à certaines obligations :

- accepter la reprise gratuite d'un appareil usagé lors de l'achat d'un produit neuf du même type (obligation de 'reprise un pour un')
- informer tout acheteurs sur l'obligation de ne pas jeter les DEEE avec les déchets ménagers, sur les systèmes de collecte mis à leur disposition et sur les effets potentiels des substances dangereuses pour l'environnement et la santé présentes dans les EEE.

Enfin, les producteurs d'équipements ménagers ainsi que les distributeurs se doivent d'informer les acheteurs du coût de l'élimination des DEEE historiques (DEEE collectés après le 13 août 2005 mais issus d'équipements vendus avant cette date), en indiquant au pied de la facture de vente le montant de l'éco-contribution (ou éco-participation), qui varie selon l'équipement considéré et l'éco-organisme auquel le producteur adhère.

1.3. La filière DEEE en France

L'organisation de la filière DEEE est légèrement différente s'il s'agit de déchets ménagers ou professionnels.

Pour les déchets ménagers, la Figure 3 résume bien les possibilités offertes aux ménages pour recycler leurs déchets.

La filière professionnelle est organisée comme indiquée sur la Figure 4.

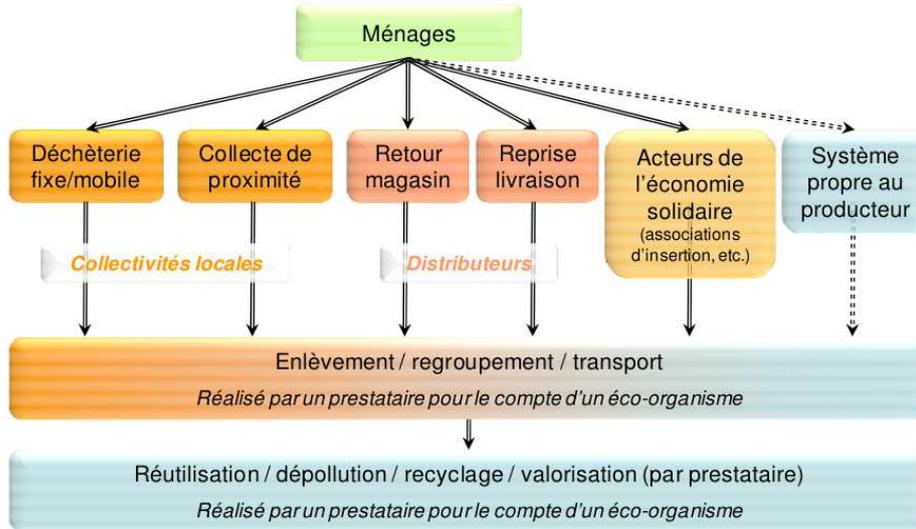


Figure 3: Organisation des flux physiques de DEEE ménagers²

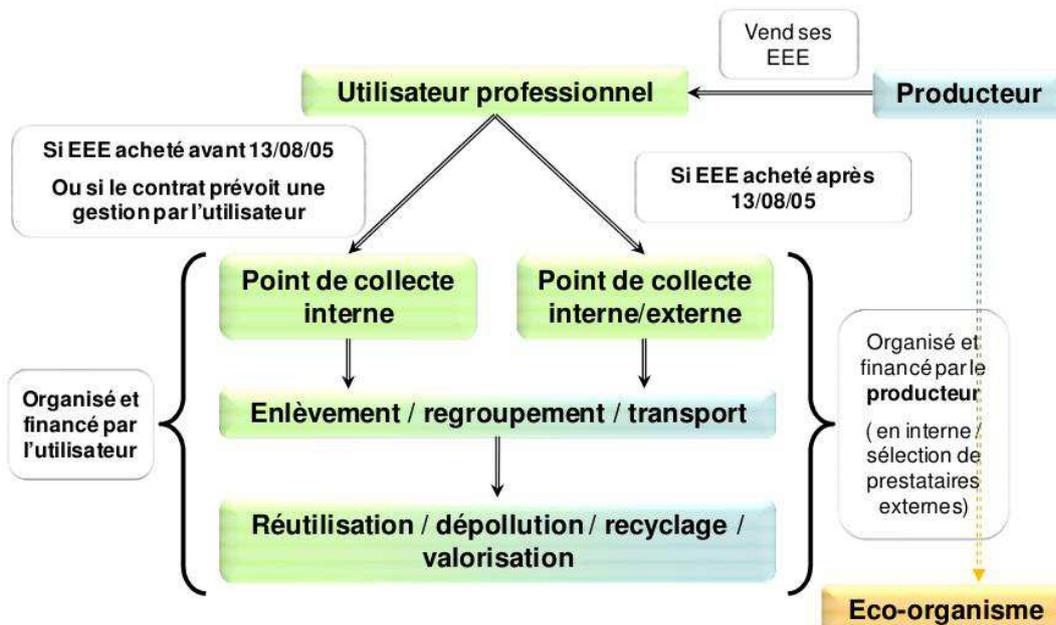


Figure 4: Organisation de la filière des DEEE professionnels

Il est à noter que les possibilités en pointillés sont purement théoriques, aucun système de récupération propre au producteur n'ayant été agréé à ce jour.

1.4. Les chiffres clés de la récupération des DEEE

Les Figure 5 et Figure 6 montrent l'évolution des DEEE collectés et traités entre 2006 et 2008. Les tonnages de ces deux graphiques étant presque égaux, presque tous les DEEE stockés sont bien traités par la filière des éco-organismes agréés.

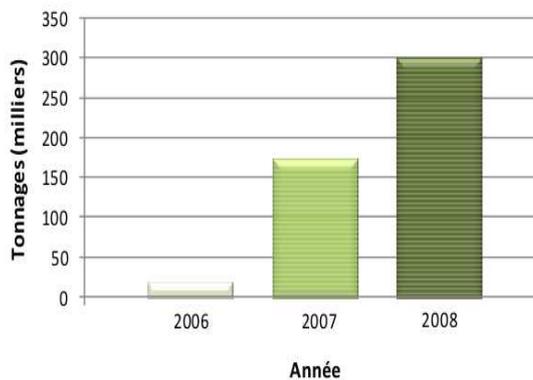


Figure 5: Evolution du tonnage total d'équipements collectés entre 2006 et 2008²

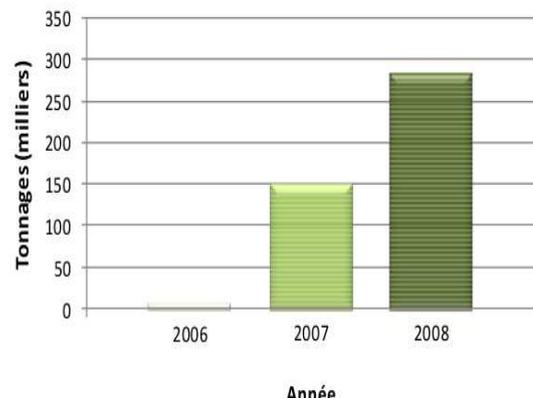


Figure 6: Evolution du tonnage total d'équipements traités entre 2006 et 2008²

Pour un DEEE, il existe 5 modes de traitement : le recyclage, la valorisation énergétique, la destruction, le réemploi par appareil entier et la réutilisation de pièces de cet appareil. En 2008, 80% des tonnages traités sont recyclés (cf. Figure 7).

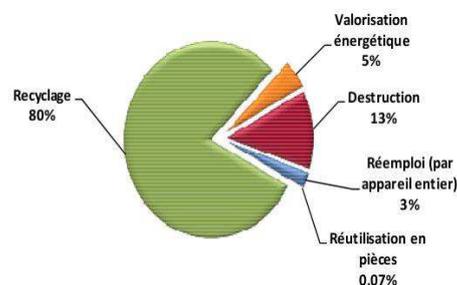


Figure 7: Répartition des tonnages traités en 2008 par mode de traitement (total traité : 286 400 tonnes)²

En France en 2008, les objectifs réglementaires de taux de réutilisation et recyclage, et de taux de valorisation des DEEE ont été remplis (voir Annexe 2).

1.5. La composition des DEEE

Les plastiques représentent 26% du tonnage annuel des DEEE, soit 168 000 tonnes en 2004². Ce tonnage est en augmentation forte et régulière depuis plus de 20 ans⁶.

Un rapport complet sur les caractéristiques des plastiques contenus dans les DEEE a été publié en Juillet 2005², ce sont donc ces chiffres qui seront présentés. Ce rapport présente également une projection pour les chiffres de 2010 ; ces données ne seront pas présentées ici.

Quatre matières plastiques représentent plus de 70% des plastiques contenus dans les DEEE générés en 2004 : les ABS (poly(acrylonitrile-butadiène-styrène)), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS) et les polyuréthanes (PU) (Figure 8).

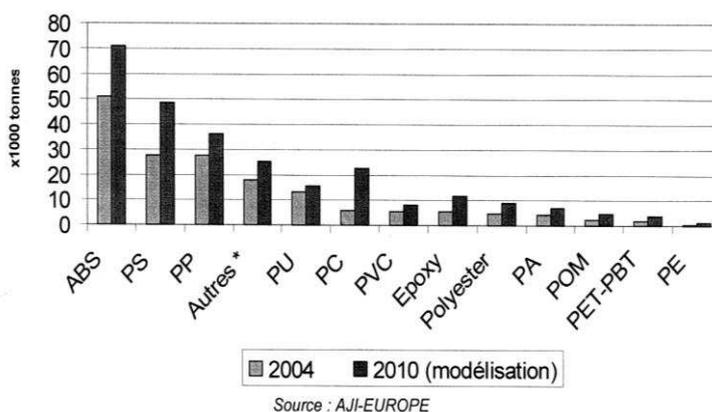


Figure 8: Répartition des DEEE par types de plastiques (France, année 2004 et modélisation année 2010)²

- PP : polypropylène, PU : polyuréthane, PC : polycarbonate, PVC : polychlorure de vinyle, PA : polyamide, POM : polyoxyméthylène, PET et PBT : polyéthylène téréphtalate- polybutylène téréphtalate, PE : polyéthylène
- Les alliages ABS/PC et ABS/HIPS sont compris dans le tonnage ABS
- Le polystyrène choc (HiPS) est compris dans le tonnage de PS, il est d'ailleurs largement majoritaire
- La catégorie Autres regroupe : Résines phénoliques, amino, alkydes et autres résines non identifiées

Le premier problème qui se pose pour le tri, ce sont les retardateurs de flamme, les charges et les additifs. Les retardateurs de flamme peuvent être halogénés, et plus particulièrement bromés. Or, certains retardateurs bromés sont interdits d'usage par la réglementation³⁻⁵. Ce problème touche notamment l'ABS et le PS. Les charges et additifs sont en général présents dans la plupart des polymères, mais on note que le PVC et le PP sont fortement formulés (jusqu'à 40% en poids de charges)⁷.

Ensuite, si l'ABS, SAN, HiPS et PS sont largement présents dans les DEEE, leur structure chimique proche complique leur tri. En effet, il est très difficile de les séparer, car ils ont des flottabilités, des densités et des charges très proches^{8,9}. De nombreuses méthodes pour séparer les ABS des PS ont été étudiées par exemple la flottaison sélective en trois étapes¹⁰, la flottaison avec de l'air dissout⁹ ou la séparation vibro-électrostatique¹¹. De fait, la séparation de ces polymères est très délicate et nécessite du matériel et du temps pour un tri efficace. Et pourtant, ces polymères font partie des plus représentés dans les gisements. Un choix doit donc être fait : séparer ces polymères à tout prix, ou étudier des moyens de compatibiliser les mélanges PS et ABS pour alléger l'étape de tri.

Les différentes voies de valorisation pour ces déchets plastiques sont le recyclage mécanique (régénération des déchets en matière homogène propre et transformation en produits finis ou semi-finis), le recyclage chimique (solvolysé et glycolysé), les procédés de pyrolyse et de gazéification (oxydation partielle à haute température de DEEE), la valorisation thermo-chimique (ajout de 5 à 10% de déchets dans la charge des fours de fusion/réduction de métaux non-ferreux) et la valorisation énergétique (destruction d'appareils entiers par voie thermique)⁷.

1.6. Le sous-projet VALEEE

Le pôle de compétitivité chimie-environnement Lyon et Rhône-Alpes AXELERA a mis en place un groupe de travail « Projet DEEE – Recyclabilité matière » au vu des contraintes économiques, environnementales et réglementaires sur ce sujet. Un programme constitué de deux sous-projets est né : TRIPLE (**tri** des **p**lastiques des équipements) et VALEEE (**v**alorisation des équipements électriques et électroniques).

TRIPLE est un groupe d'étude piloté par SITA (SUEZ ENVIRONNEMENT) réunissant quatre PME et trois centres de recherche. L'objectif est de trier au plus fin les gisements de déchetterie, puis analyser précisément la qualité et la proportion de chaque plastique présent. L'effort sera bien sûr concentré sur les plastiques les plus recherchés

par les industriels, notamment les constructeurs automobile, très intéressés par l'utilisation de matières recyclées mais aussi par la création de débouchés pour leurs déchets¹².

Le sous-projet VALEEE exploite toutes les voies de valorisation des déchets pour réutiliser au maximum les plastiques issus des DEEE (objectif réglementaire : 80 à 90%). Il doit permettre de fournir des produits éco-conçus et des solutions pour valoriser ces déchets, mais également de garantir un produit secondaire proche de l'initial. Pour cela, trois voies de valorisation sont privilégiées : la voie chimique au niveau moléculaire, physico-chimique au niveau des compounds, et même énergétique pour proposer des solutions intelligentes pour les plastiques non réexploitables industriellement¹².

1.7. Conclusion

Trois grands thèmes de réflexion peuvent être tirés de cette étude pour une meilleure recyclabilité des matières plastiques issues de DEEE :

- **Il est nécessaire de quantifier le gisement le plus finement possible.** En effet, la quantification des différentes matières plastiques des gisements est un aspect primordial pour assurer une bonne reproductibilité des propriétés de la matière recyclée. C'est là l'objectif du programme TRIPLE.

- **Dès l'étape de tri, la question de ce que l'on veut faire des matières recyclées doit être posée.** Le tri doit être influencé par la future utilisation de la matière : est-il nécessaire de faire un tri par couleur ? A quel taux les additifs vont être gênants dans l'utilisation future ? Est-il nécessaire de trier tous les polymères purs présents dans les DEEE, ou bien certains mélanges peuvent être réutilisés sans tri ?... Tous les acteurs de la chaîne de recyclage doivent donc prendre part à ces débats afin d'optimiser au mieux le tri.

- **L'éco-conception et la gestion du cycle de vie des produits sont essentiels pour structurer la filière de recyclage des DEEE.** En effet, même si ce point n'a pas été abordé plus haut, les producteurs doivent aujourd'hui s'engager à mettre sur les marchés des produits 'éco-conçus' : créer des appareils facilement démontables, comprenant le moins de matériaux différents possibles, et en évitant d'associer des matériaux incompatibles entre eux. Les producteurs doivent donc s'impliquer fortement sur les impacts environnementaux négatifs des produits tout au long de leur cycle de vie, qui incluent évidemment leur fin de vie.

Dans la description par famille de DEEE qui est faite (gros électroménager, équipements informatiques, téléphonie...), on note que la plupart des châssis (ordinateurs, imprimantes, téléphonie, téléviseurs...) sont constitués d'ABS, d'alliage ABS/PC ou de HiPS. Dans les annexes, le point de vue est inverse : on voit que les déchets d'ABS proviennent essentiellement de coques, d'habillages extérieurs et de boîtiers. Ce copolymère représente 30% des DEEE. Pour le PS (16% des DEEE), la conclusion est la même : coffrets, panneaux, enveloppes extérieures sont les sources de déchets les plus communes⁷.

2. Le mélange de polymères

2.1.	Introduction.....	24
2.2.	La Thermodynamique des mélanges de polymères	24
2.2.1.	Définition et nomenclature ¹³	24
2.2.2.	Le modèle de Flory-Huggins ^{16,17}	26
2.2.3.	Diagramme de phase ^{13,19}	29
2.3.	Morphologie et compatibilisation des mélanges de polymères	33
2.3.1.	Effet de la composition sur les phases d'un mélange	33
2.3.2.	L'effet de la compatibilisation	35
2.4.	Recyclage des DEEE	36
2.4.1.	Le tri des DEEE ^{13,19}	36
2.4.2.	Le recyclage des polymères des DEEE	37
2.4.3.	Le recyclage des polymères styréniques.....	39

2.1. Introduction

Cette partie a pour but de présenter un état des lieux sur les mélanges de polymères. Les problèmes de miscibilité seront tout d'abord abordés via l'étude de la thermodynamique des mélanges, puis la morphologie des mélanges et les effets de la compatibilisation sur celle-ci seront étudiés. Enfin, l'aspect du mélange dans les DEEE et l'état de l'art du recyclage dans ce domaine seront présentés.

2.2. La Thermodynamique des mélanges de polymères

2.2.1. Définition et nomenclature¹³

Cette partie a pour objectif de clarifier les termes utilisés dans le domaine des mélanges de polymères. Ces termes sont interdépendants (cf. Figure 9) et ont été adoptés par Utracki^{14,15}.

Mélange de polymères :

Mélange de polymères et/ou de copolymères différents chimiquement (à opposer à un mélange du même homopolymère de masses molaires différentes)

Mélange miscible :

Mélange de polymères se comportant comme un homopolymère et se présentant comme un système monophasé à l'échelle nanométrique. Ses propriétés varient en suivant une loi des mélanges simple. Les constituants du mélange sont le plus souvent homologues et de distributions en masse molaire étroites, mais ils peuvent être différents (comme le polyphényl'éther et le polystyrène PPE/PS).

Mélange non miscible :

Mélange mécanique de deux polymères non miscibles. Leurs propriétés dépendent alors de la mise en œuvre choisie et le contrôle de la morphologie est délicat (exemple : la plupart des mélanges de polymères, comme polyéthylène et polystyrène PE/PS). Les paramètres pouvant influencer la miscibilité de deux polymères sont le rapport des deux viscosités, la nature chimique et la structure de la chaîne.

Mélange compatible :

Mélange de deux polymères non miscibles, homogène à l'œil nu et présentant (au moins) une propriété physique intéressante le rendant économiquement viable. La plupart du temps, les propriétés interfaciales du mélange ont été modifiées, et de ce fait, sa morphologie également.

Compatibilisation :

Procédé physico-chimique, modifiant les propriétés interfaciales des mélanges de polymères non miscibles, qui permet d'obtenir une bonne stabilité des phases en présence (évite la séparation des constituants du mélange). Cette modification conduit aux 'alliages'. Cette notion est un terme utilitaire utilisé commercialement.

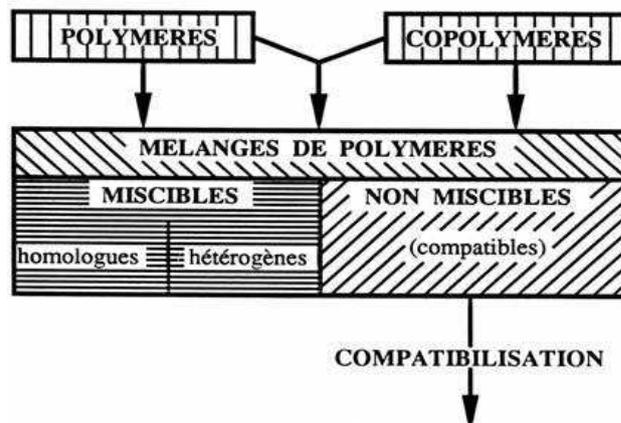


Figure 9: Les différents types de mélanges¹³

2.2.2. Le modèle de Flory-Huggins^{16,17}

Ce modèle s'appuie sur plusieurs hypothèses :

- les chaînes sont isomoléculaires et idéales (toutes les chaînes sont modélisées par une marche au hasard sur le réseau, ce qui est raisonnable si elles sont de la même longueur)
- la concentration en motif A (ou B) ne fluctue pas sur le réseau
- le système est incompressible
- l'interaction effective entre espèces chimiques ($kT\chi_{12}$) est constante (bonne approximation s'il n'y a que des interactions de type London ou Van der Waals entre les monomères).

Comme dans tous les mélanges, l'état de miscibilité est gouverné par la thermodynamique. Si la variation d'énergie libre de Gibbs (ΔG_m) est positive, alors le mélange n'est pas miscible. Or :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

où ΔH_m est la variation d'enthalpie (ou chaleur) du mélange, ΔS_m la variation d'entropie du mélange et T la température absolue.

Selon la fraction volumique de l'un des constituants, la variation d'énergie libre peut changer (cf. Figure 10). Dans le premier cas, la variation d'énergie libre est toujours positive, les deux composants ne sont donc jamais miscibles. Dans le cas B, c'est l'inverse qui se produit, les deux constituants sont miscibles en permanence. Dans le cas C, malgré

la variation d'énergie libre toujours négative, de faibles niveaux d'énergie provoquent une séparation en deux phases. Cette condition ($\Delta G_m < 0$) est donc nécessaire, mais pas suffisante.

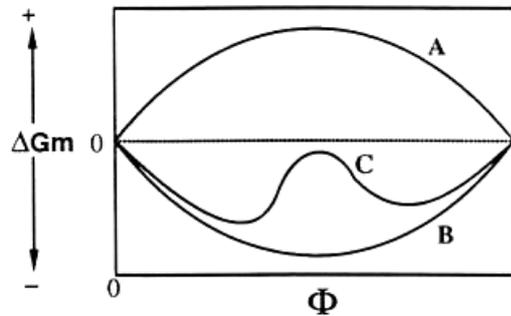


Figure 10: Variation de l'énergie libre en fonction de la composition d'un mélange¹⁸

La théorie la plus utilisée pour modéliser le comportement thermodynamique d'un mélange de deux polymères est celle de Flory-Huggins. Le critère thermodynamique complet d'une miscibilité totale doit s'assurer de l'absence de point d'inflexion sur la courbe ; il devient donc^{13,19} :

$$\Delta G < 0 \text{ et } \left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} \right]_{T,P} \geq 0$$

Le mélange de polymères est représenté par un réseau régulier où deux familles de sites sont distinguées : $i = A$ ou B (cf. Figure 11). Les unités i occupent n_i sites et Φ_i est la fraction volumique des unités de type i (V est le volume total et v_0 est le volume d'un site). Pour représenter un mélange de polymères, plusieurs sites occupés par un même composant sont reliés entre eux. Dans ce cas, N_i représente le degré de polymérisation des chaînes constituées des monomères de type i .

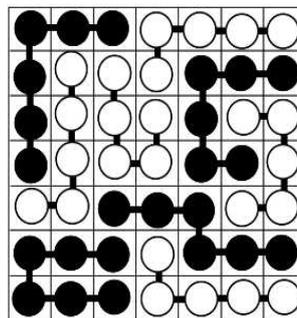


Figure 11: Modèle de Flory-Huggins²⁰.

Les deux constituants du mélange sont placés au hasard sur les sites d'un réseau. Une macromolécule est constituée de N_i unités d'une même espèce i reliées par un lien ($i = A$ ou B). Ce modèle décrit un mélange de solutions régulières ($N_A = N_B = 1$), un mélange polymère-

solvant ($N_A = N$ et $N_B = 1$) ou un mélange de deux polymères (N_A et $N_B \neq 1$)

En partant du cas de petites molécules ($N_A = N_B = 1$), l'expression de l'énergie libre de mélange compte un terme entropique (tendance des molécules à adopter le plus de configurations possibles sur le réseau), et un terme enthalpique (traduisant la variation d'énergie qui se produit lorsque deux molécules d'espèces différentes sont en contact). L'entropie de mélange se calcule alors à partir du nombre de façons Ω de répartir n_A molécules de A et n_B molécules de B sur $n = n_A + n_B$ sites : $\Delta S_m = k \ln \Omega$ où k est la constante de Boltzmann. Un calcul classique conduit à l'expression suivante de l'entropie de mélange :

$$\Delta S_m = -k(n_A \ln \Phi_A + n_B \ln \Phi_B)$$

La contribution enthalpique se calcule en supposant que seuls les motifs voisins interagissent. Elle peut être considérée comme l'énergie qu'il faut pour casser une liaison A-A et une liaison B-B et produire deux liaisons A-B.

$\Delta H_m = kT \chi_{12} \Phi_A \Phi_B$, où χ_{12} est le paramètre d'interaction de Flory, coefficient sans dimension caractérisant l'interaction effective entre un motif A et un motif B.

On obtient donc :

$\Delta G_m = kT(\Phi_A/V_A \ln \Phi_A + \Phi_B/V_B \ln \Phi_B + \chi_{12} \Phi_A \Phi_B)$, où V_A et V_B sont les volumes molaires de A et B.

Comme A et B sont deux polymères, les volumes molaires vont être très grands. Il y aura donc miscibilité si le terme relatif à l'enthalpie de mélange ΔH_m est négatif ou très faiblement positif, donc si χ_{12} est lui-même négatif ou très faible.

On peut relier ce paramètre (χ_{12}) aux paramètres de solubilité de Hildebrandt δ_A et δ_B [12] : $\chi_{12} = V_r/RT (\delta_A - \delta_B)^2$ où V_r est le volume de référence du volume molaire des motifs A et B. Le principal obstacle lors du calcul de celui-ci est la définition du volume de référence : en effet, les deux polymères mélangés n'auront pas le même volume spécifique. Mais il est sûr que plus les paramètres de solubilité δ sont proches, plus la miscibilité est probable.

Pour conclure, la taille des macromolécules entraîne une faible entropie de mélanges et la non miscibilité de la plupart des polymères. En revanche, si les masses molaires sont faibles et que des interactions de Van der Waals de faible intensité sont présentes, alors la miscibilité sera favorisée.

2.2.3. Diagramme de phase^{13,19}

A de hautes températures, certains mélanges de deux polymères sont homogènes (à l'échelle moléculaire) et thermodynamiquement stables, quelque soit leurs concentrations relatives Φ_i (cf. Figure 12).

Si la composition est fixe et que l'on diminue la température, on passe par une température pour laquelle le mélange se sépare en deux phases. L'ensemble de tous ces points représentant la température de démixtion en fonction de la composition forment une courbe appelée courbe binodale (ou courbe de coexistence).

La séparation a alors lieu en deux étapes :

- juste en-dessous de la binodale, un phénomène de nucléation-croissance a lieu, entraînant l'apparition d'une structure métastable (dispersion fine dans la matrice).
- au dessous d'une certaine température, les phases se séparent spontanément, c'est la décomposition spinodale. La représentation de ces températures en fonction de la composition compose la courbe spinodale.

La Figure 12 présente :

- la courbe d'enthalpie libre de mélange $G_m(\Phi)$ à la température T_0
- les courbes binodale et spinodale d'un mélange binaire, où les compositions d'équilibre et spinodale des phases α et β sont respectivement notées Φ_α^B , Φ_β^B et Φ_α^S , Φ_β^S
- une illustration des morphologies des phases générées.

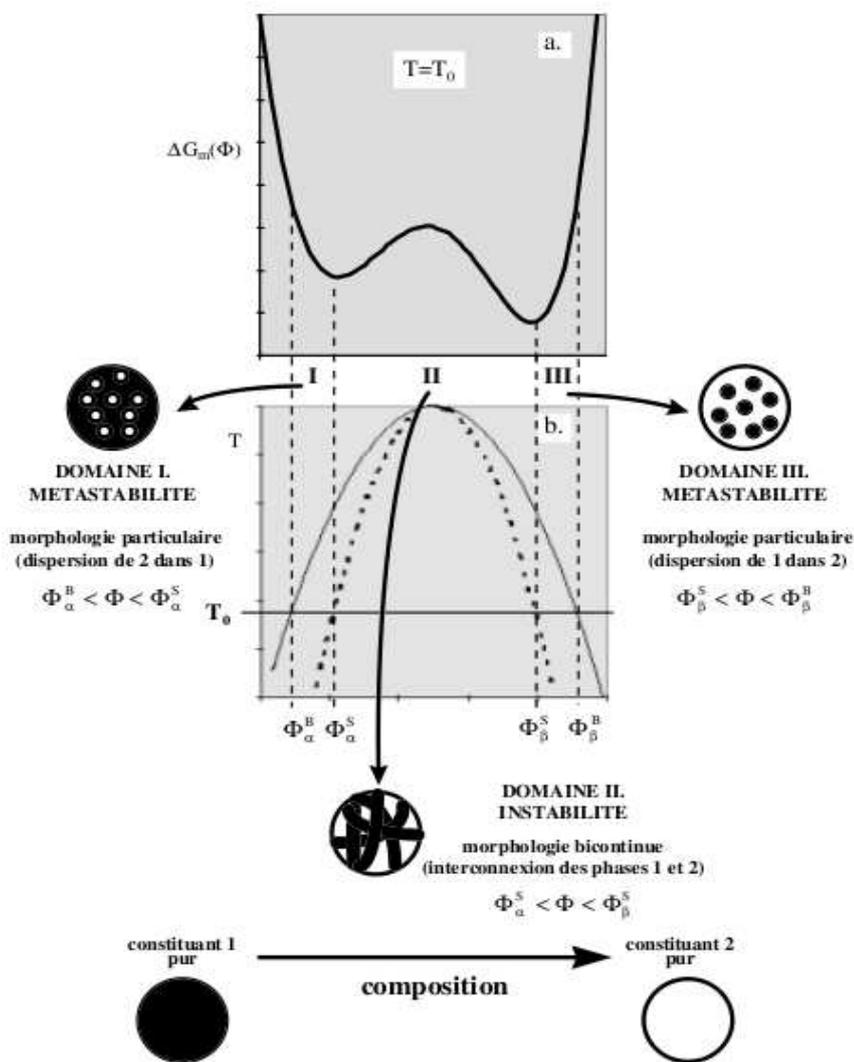


Figure 12: a. courbe d'enthalpie libre de mélange $\Delta G_m(\Phi)$ à la température T_0 , b. diagramme de phases température-composition d'un mélange binaire courbes binodale (—) et spinodale (- - -)²¹

Il existe un point où les courbes spinodale et binodale sont tangentes. Ce point critique a pour coordonnées T_C et Φ_C et répond aux équations suivantes :

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} \right]_{T,P} = 0 \quad \left[\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \phi^3} \right]_{T,P} = 0$$

Au passage de ce point critique, le mélange jusqu'alors homogène se sépare brutalement en deux phases : les effets de nucléation-croissance ne sont pas observés.

Sur la Figure 12, on peut voir que la binodale présente un maximum, c'est à dire que le comportement du mélange est du type UCST (Upper Critical Solution Temperature). Il existe 3 autres cas (cf. Figure 13) :

- le type LCST (Lower Critical Solution Temperature). Si le type UCST présente une température critique supérieure pour la démixtion, le type LCST présente une température critique inférieure. Parfois, les mélanges présentent les deux (LCST et UCST)
- les systèmes dans lesquels les binodales se coupent
- les systèmes pour lesquels la binodale est une ligne fermée.

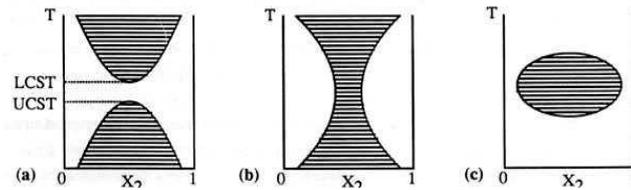


Figure 13: Illustration schématique des différents cas de diagrammes de phase binaires¹³

La théorie de Flory-Huggins présente cependant des limites. En effet, elle prévoit que les mélanges sont exothermiques ($\Delta H > 0$) et que la chaleur du mélange ne dépend pas de la température. Cependant, en pratique, pour certains mélanges de polymères, la chaleur peut être négative ($\Delta H < 0$) et dépendante de la pression, de la température et de la composition, notamment à cause d'interactions spécifiques.

E.A. Guggenheim²² et plus récemment R. Koningsveld²³ avancent l'hypothèse que c'est le paramètre d'interaction χ qui est fonction de la température et de la composition. Ougizawa et al.²⁴ propose cette formule pour l'expression de χ (où a, b, c, d et e sont des constantes) :

$$\chi(\phi, T) = (1 + a \cdot \phi + b \cdot \phi^2) \left(c + \frac{d}{T} + e \cdot \ln T \right)$$

Cependant, cela n'explique pas pourquoi certains mélanges présentent une LCST (elle explique en revanche très bien l'apparition d'une UCST). C'est pourquoi de nombreuses variantes de la théorie classique ont vu le jour²⁵⁻²⁷.

De manière générale, le paramètre d'interaction χ est décomposé en trois contributions : χ_{disp} (interactions dispersives), χ_{comp} (effet de la compressibilité) et χ_{spec} (interactions spécifiques), alors que dans la théorie classique, seules les interactions dispersives étaient prises en compte. Dans ce cas, $\chi_{\text{disp}} = \chi_{12} = V_r/RT (\delta_A - \delta_B)^2$, et on voit

bien que lorsque T augmente, ce paramètre tend vers zéro (en faveur de la formation d'une UCST).

La compressibilité, qui peut être un effet soit de la pression, soit de la différence de volume libre, a deux conséquences^{25,26} : elle est toujours positive (donc défavorable à la miscibilité), et elle augmente avec la température (favorable à une LCST).

Les interactions spécifiques apportent une énergie supplémentaire en faveur de la miscibilité. Elles peuvent être dues à des liaisons hydrogène, ou à des interactions de type acide-base de Lewis. Certains auteurs (comme Coleman et al.²⁸), les intègrent sous forme d'un terme énergétique supplémentaire ΔG_H mais d'autres (tels que Wakker et al.²⁷) les prennent en compte dans le calcul du paramètre d'interaction. En effet, si elles sont enthalpiquement favorables, elles sont entropiquement défavorables car très directionnelles (elles diminuent donc le degré de mobilité des chaînes polymères). Il faudrait donc ajouter un terme entropiquement positif tel que $-T\Delta S_{\text{spec}}$ dans l'expression de l'énergie du mélange. Comme cette entropie augmente avec la température, elle favorise la formation d'une LCST. La Figure 14 illustre les effets de chacune des composantes sur le paramètre d'interaction suivant la température.

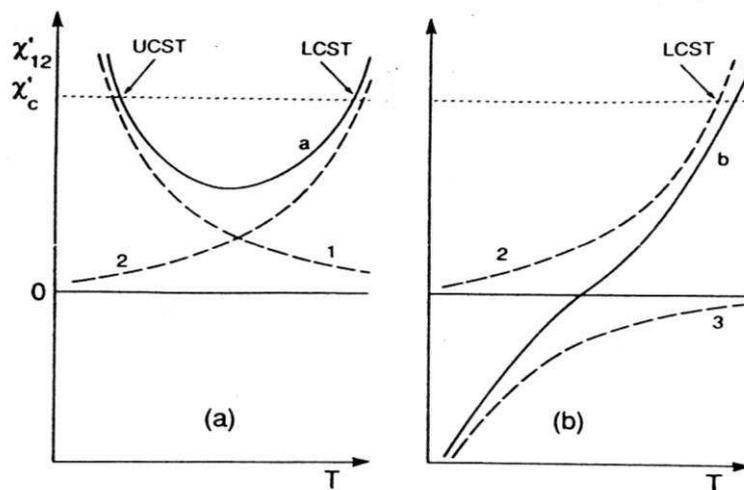


Figure 14: Représentation schématique de la variation du paramètre d'interaction (ligne pleine) et de ses composantes (pointillés) avec la température²⁹.

1-forces de dispersion, 2-volume libre, 3-interactions spécifiques

a) représente les interactions rencontrées principalement en solution avec une UCST et une LCST b) est plus typique d'un mélange de polymères où seule une LCST est visible

Yang et al.³⁰ ont établi le diagramme UCST des mélanges PS et poly (styrene-acrylonitrile) SAN, qui constitue la matrice du polymère ABS. Les calculs utilisant équations de Flory, mais également de Wolf³¹ ont établi que les mélanges PS et SAN suivent un comportement de UCST pour un pourcentage volumique d'acrylonitrile dans le polymère SAN entre 4 et 20%. Les expériences réalisées sur des mélanges PS et SAN contenant 20% volumique d'acrylonitrile sont en accord avec les modèles, et le maximum de l'UCST est atteint pour des mélanges PS/SAN 49/51% en masse et une température de 171°C. Mais dans la plupart des mélanges de polymères, la grande taille des molécules ainsi que les nombreuses interactions (favorables ou défavorables à une miscibilité entre les constituants) rendent difficile l'application des équations théoriques à des mélanges de polymères. Les conclusions tirées d'expériences de mélange sont les plus appropriées pour savoir si deux polymères sont miscibles ou non.

2.3. Morphologie et compatibilisation des mélanges de polymères

2.3.1. Effet de la composition sur les phases d'un mélange

L'optimisation d'un mélange de polymère passe obligatoirement par un contrôle, ou tout du moins une observation, de sa morphologie. Les principales morphologies observées dans la littérature peuvent être résumées (en fonction de la composition) sur la Figure 15.



Figure 15: Illustration de la morphologie d'un mélange de polymères de 5% à 95% de polymère noir²¹

La première morphologie est dite particulaire, c'est à dire que le polymère noir est dispersé sous forme de gouttes dans le polymère jaune. Puis, la structure devient co-continue (4^e image), les deux phases sont interconnectées : on peut créer un chemin à travers le matériau sans passer par le polymère jaune (ou le polymère noir). Enfin, la

dispersion redevient particulaire, mais cette fois c'est le polymère jaune qui forme des gouttes dans la matrice noire.

En réalité, si l'échelle d'observation diminue, la morphologie se révèle beaucoup plus complexe que cette représentation schématique, notamment avec l'existence de sous-inclusions dans la phase dispersée.

Mais, si la composition du mélange est effectivement un paramètre majeur de la morphologie finale, les moyens de mise en œuvre, et leurs paramètres associés (température, pression et cisaillement) peuvent également modifier les morphologies. Dans les mélanges PC et ABS ou PC et SAN, l'utilisation de différents profils de vis³², de différents temps de recuit après extrusion³³, du taux de cisaillement³⁴ ou encore de la position du polymère sur une plaque pressée³⁵ ont été étudiés, avec de nombreux changements de morphologies, dus à des phénomènes de coalescence de gouttes dans la matrice. Un exemple de changement de morphologies du à la fois au pourcentage de PC et d'ABS introduit, mais aussi à l'utilisation d'une extrudeuse bi-vis ou mono-vis est illustré dans la Figure 16.

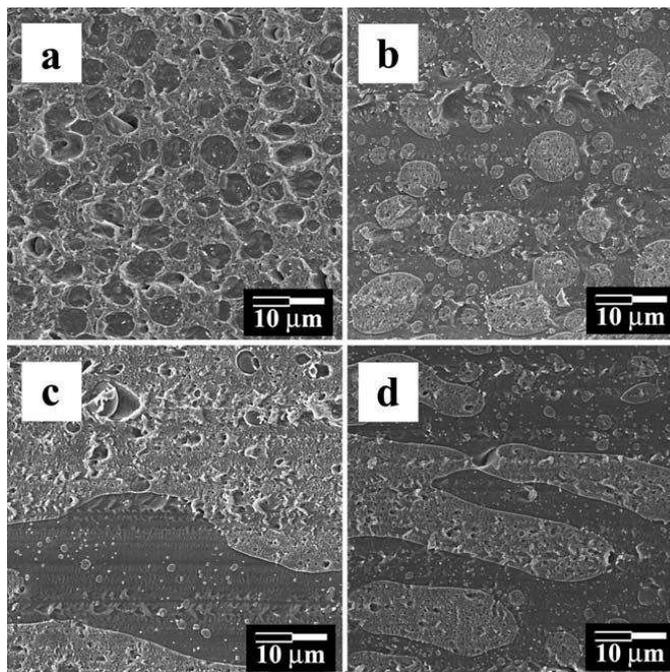


Figure 16: Images MEB des mélanges PC ABS à 40/60% en masse (a, c) et 60/40% en masse (b, d) préparés dans une extrudeuse bi-vis (a, b) et mono-vis (c, d)³²

En conclusion, contrôler le plus possible la morphologie en utilisant des moyens de mise en œuvre adaptés peut s'avérer être extrêmement avantageux en terme de compatibilisation des mélanges.

2.3.2. L'effet de la compatibilisation

Un mélange de polymère est un système multiphasé, et c'est aux interfaces que des changements brutaux de composition sont observés. A l'état fondu, les phases cherchent à s'organiser au mieux pour diminuer le contact avec l'autre phase, et à l'état solide, les interfaces sont des lieux de moindre cohésion. La compatibilisation est destinée à corriger ces effets négatifs en ajoutant par exemple un copolymère dibloc qui va agir comme un tensioactif. Dans un mélange polymère A et polymère B, ce copolymère peut être de deux types : soit c'est un poly(A-b-B) où les blocs sont de même nature chimique que les homopolymères (cf. Figure 17), soit c'est un poly(C-b-D) où le polymère C est miscible dans le polymère A et le polymère D, dans le polymère B. Ce dernier copolymère peut également interagir avec les différentes phases et ainsi donner lieu à une compatibilisation chimique.

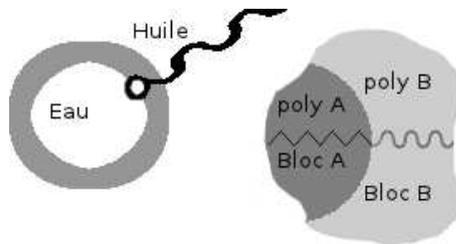


Figure 17: Illustration de l'analogie tensioactif/copolymère à bloc²¹

De plus, les copolymères peuvent être soit préformés (formés avant de mélanger les polymères), soit synthétisés in-situ. Ils peuvent également être dibloc, tribloc, en étoile, linéaires ou branchés, et pour chaque cas, leur efficacité à l'interface sera différente (cf. Figure 18).

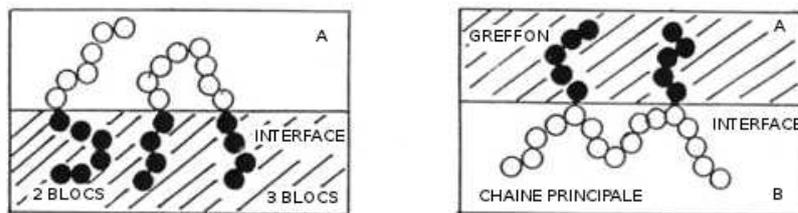


Figure 18: Illustration de copolymères compatibilisants à l'interface a) dibloc et tribloc, b) greffé¹³

La compatibilisation a un seul but, diminuer l'énergie interfaciale entre les deux polymères. Le compatibilisant doit donc jouer un rôle de surfactant, ce qui a été vérifié

expérimentalement, notamment en mesurant les tensions interfaciales pour un mélange PP/PET³⁶ ; ces tensions diminuent suivant le type et le taux de compatibilisants introduits. La présence de chaînes de copolymère à l'interface va entraîner une augmentation de la stabilité de la morphologie et souvent, une dispersion de taille de la phase dispersée plus fine. Cela est dû à la gêne stérique induite par la présence de chaînes polymères à l'interface qui vont empêcher les gouttes de coalescer³⁷.

En 1999, Radonjic³⁸ a compatibilisé des mélanges PP/PS à 70/30 à l'aide de différents copolymères à blocs. Il en tire les conclusions suivantes : la nature chimique des compatibilisants (SBS, SEBS et SEPS), leurs taux d'incorporation et leurs masses molaires jouent un rôle fondamental sur l'efficacité de la compatibilisation. Dans le domaine des polymères styréniques, les mélanges PS et SAN ont souvent été compatibilisés à l'aide de copolymères à blocs polystyrène-bloc-poly(méthacrylate de méthyle) (PS-b-PMMA)^{33,39-43}, à cause de l'effet émulsifiant du bloc PMMA sur la phase PS de ces mélanges. Pour les mélanges PC/ABS, l'utilisation de SAN greffés amine (groupe amine secondaire pendants) a été étudié par Wildes⁴⁴⁻⁴⁷, et l'effet d'ABS greffé anhydride maléique comme compatibilisant est bien connu car il est utilisé pour l'alliage commercial ABS/PC⁴⁸⁻⁵².

2.4. Le mélanges de polymères issus des DEEE

La capacité à séparer les matières plastiques pour un coût raisonnable est un facteur clef dans le développement éventuel d'une technologie de recyclage.

Il s'agit de séparer la fraction plastique des autres fractions telles que les papiers, les textiles, les métaux et les verres et de séparer ensuite les différents types de matières plastiques.

2.4.1. Le tri des DEEE^{13,19}

Il s'effectue généralement en plusieurs étapes :

- ◆ Le tri généralement manuel sur un tapis convoyeur ;
- ◆ Le broyage grossier d'abord, puis fin des matières plastiques;
- ◆ Le lavage ;

◆ Le tri automatique des constituants qui met à profit les différences de propriétés physiques caractérisant les composants des déchets : la taille, la densité, la susceptibilité magnétique, la conductivité électrique, la couleur, ...

◆ La séparation par voie chimique peut également parfois permettre d'extraire préférentiellement un polymère du mélange de déchets par dissolution et précipitation différentielle.

Afin de recycler au mieux tous ces matériaux, il faut bien évidemment les trier au plus fin. C'est là l'enjeu du projet TRIPLE, avec notamment la mise en place d'un tri employant des méthodes par flottaison, par infra-rouge et par fluorescence X pour trier les polymères entre eux. Ces deux dernières méthodes ne sont pas appliquées industriellement mais seulement à l'échelle de lots de quelques kilos de matière.

2.4.2. Le recyclage des polymères des DEEE

Les méthodes de tri des matières plastiques sont bien souvent onéreuses et ne se justifient que pour des produits d'un coût élevé. De plus, la pollution des polymères par les contenus (huiles, graisses, produits chimiques...), les étiquettes, les bouchons, les charges, les inserts et les stabilisants qui sont entrés en contact avec eux lors de leur utilisation peut entraîner une forte modification des propriétés du matériau ; il en est de même pour une seconde mise en œuvre (plastification, dégradation accélérée). Ces polluants, même en de faibles quantités, sont des obstacles sérieux au recyclage, car ils sont très difficiles (et onéreux) à éliminer. Enfin, le recyclage des polymères induit presque toujours une perte des propriétés mécaniques entre le polymère vierge de départ et le polymère recyclé. Cela est dû à l'ajout d'additifs aux compounds, ou bien à un vieillissement subi lors de l'utilisation, ou de la remise en œuvre pendant le processus de recyclage (réticulation des polybutadiène, par exemple).

Afin de minimiser ces problèmes et d'utiliser tout de même des matières recyclées, les industriels emploient plutôt une technique de 'dilution' de polymères recyclés dans la matière vierge. On ne cherche quasiment jamais à « restaurer » parfaitement la microstructure du polymère (architecture et masse molaire des chaînes macromoléculaires)⁵³⁻⁵⁵.

Certains industriels ont développé des procédés de recyclage des matières plastiques en mélange mais il faut que ce mélange de polymères recyclés garde une bonne aptitude à

la transformation sans qu'il y ait une macro-séparation de phases qui serait néfaste aux propriétés. En effet, pratiquement et économiquement, il est intéressant de recycler les polymères en mélangeant deux produits ou plus, l'obstacle principal restant l'incompatibilité de la plupart des polymères entre eux. Il faut donc essayer de disperser au mieux une phase polymère dans une autre ; pour cela, certains composés sont ajoutés au mélange tels que des copolymères di- ou triblocs comme cités plus haut.

Les inconvénients du recyclage des polymères en mélange sont :

- la non-reproductibilité des composition des lots de déchets : en général, on cherche à compatibiliser un mélange de composition précise, malheureusement, en pratique, la composition en polymères va changer d'un lot à l'autre, et le recyclage n'en est que plus difficile
- la plage de températures de mise en œuvre d'un polymère est souvent réduite, et fortement dépendante de la nature de celui-ci. Il est donc parfois impossible de mettre en œuvre un mélange de polymères trop différents entre eux (cf. Figure 19).

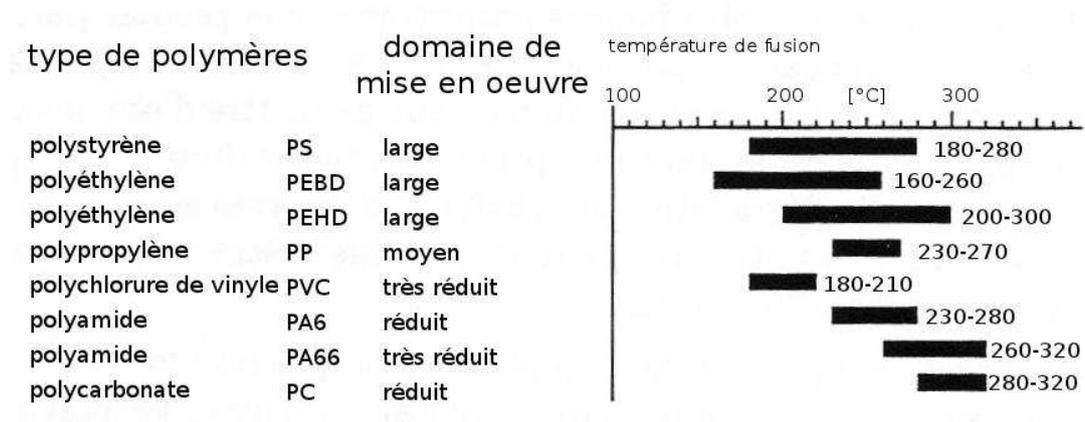


Figure 19: Plages de température de mise en oeuvre des principales matières plastiques¹³

Les polymères se subdivisent en de nombreuses classes différentes aux caractéristiques souvent incompatibles. C'est la maîtrise de la compatibilité des matières plastiques qui devrait permettre d'effectuer, durant la conception de produits (automobiles, appareils électriques, ...) des choix de matières intégrant leur 'cycle de vie' complet (particulièrement leur recyclage en fin de vie).

2.4.3. Le recyclage des polymères styréniques issus des DEEE

De nombreuses études ont été menées sur le recyclage de l'ABS issu de DEEE ou d'autres gisements. Liu et Bertilsson⁵⁶ ont étudié les ABS et ABS/PC provenant de l'industrie automobile et conclu que l'ajout de PC natif et de modifiant choc de type poly (méthyl méthacrylate-butadiène-styrène) (MBS) donne au mélange de meilleures propriétés à l'impact que celles des composants pris individuellement. Ces résultats appuient ceux trouvés par Larsson et Bertilsson⁵⁷ qui ont prouvé que l'ajout d'un modifiant choc MBS de structure coeur-couronne augmente l'adhésion entre l'ABS et le PC, agissant ainsi comme un compatibilisant. Malheureusement, le recyclage (notamment par broyage et extrusion ou injection) combiné au vieillissement naturel de la phase polybutadiène tend à dégrader cette dernière et de ce fait, diminue les propriétés de résistance au choc de l'ABS^{58,59}. Le niveau de performance de l'ABS natif ne pourra pas être atteint par l'ABS recyclé, mais la réalisation de mélanges ABS/PC peut permettre de produire une matière recyclée compétitive avec l'ABS natif et ainsi d'augmenter le taux de valorisation des gisements de matière⁶⁰. Mais l'ABS présente l'avantage de ne pas perdre ses autres propriétés mécaniques et thermiques pendant le procédé de recyclage, et les dommages causés pendant le vieillissement peuvent être partiellement réparés par une remise en oeuvre adaptée car la microstructure du polymère n'est pas atteinte⁶¹. Mantaux et al. a travaillé ces dernières années à l'optimisation des mélanges ABS/PC entièrement recyclés^{61,62}. Il conclut en disant notamment qu'un taux minimal de 30% de PC est nécessaire pour obtenir une résilience supérieure à celle de l'ABS natif. De plus, la température d'extrusion ne doit pas être trop élevée afin de ne pas trop diminuer la résistance au choc du mélange. Enfin, la présence de retardateur de flamme n'est pas pénalisante pour la qualité du mélange, tant que la température d'extrusion est suffisamment basse pour ne pas libérer les additifs, et bien évidemment, si ceux-ci sont encore autorisés en ligne de production (les dérivés bromés, par exemple, sont aujourd'hui interdits).

Balart et al.⁶³ ont publié en 2005 une étude sur les systèmes ABS/PC recyclés et vieillis. Par des tests de DSC, ils mettent en évidence une miscibilité partielle entre les deux polymères ce qui, avec la dégradation de la phase polybutadiène peut expliquer la diminution des performances mécaniques. Mais malgré cela, ces mélanges restent plus performants que les plastiques non techniques, et même que certains plastiques

techniques. Les compositions étudiées varient de 10 à 80 wt% en PC. Pour les compositions de 10 à 20 wt%, les propriétés sont stables et la ductilité ne diminue pas. De plus, les conditions de mise en œuvre sont similaires à celle de l'ABS vierge. Enfin, la composition est semblable à celle retrouvée au sein des gisements de déchets. Ces trois raisons font de ce mélange un mélange prometteur pour une application industrielle. Pour les mélanges contenant plus de PC, les propriétés chutent mais l'utilisation d'argiles nanométriques (montmorillonites, sépiolites...) à de faibles taux augmente l'interaction entre les phases SAN (matrice de l'ABS) et PC : elles agissent comme un compatibilisant, les performances augmentent donc. La chute des propriétés est expliquée par la dégradation des sphères de polybutadiène contenues dans l'ABS qui agissent alors comme des points où les tensions se concentrent. De plus, la miscibilité (seulement) partielle des deux phases (l'une riche en SAN, l'autre en PC) et le manque d'adhérence entre les deux peut occasionner les mêmes effets négatifs que les nodules de polybutadiène dégradés. D'un autre côté, la variation de température de transition vitreuse (T_g) n'est pas indicative d'une bonne compatibilité car elle peut être expliquée par un simple phénomène physique. Lorsque le polymère avec la T_g la plus basse va être entouré par l'autre polymère, celle-ci va augmenter. L'autre polymère sera quant à lui entouré par des chaînes de basse T_g et les mouvements de ses chaînes s'en trouveront entravés.

Enfin, Brennan, Isaac et Arnold⁶⁴ ont étudié les mélanges d'ABS et de HiPS recyclés car ce sont les deux polymères les plus présents dans les déchets informatiques (notamment dans les coques, les claviers...). Le recyclage a un effet similaire sur l'ABS et le HiPS: les changements dans les propriétés thermiques et sur le module de traction sont négligeables, mais la contrainte à la rupture et la résistance au choc sont considérablement réduites^{56,58,65}. Le fait de mélanger des petites proportions d'ABS dans du HiPS ou inversement ne dégrade pas les propriétés plus que le recyclage en lui-même. Cet ajout peut même restaurer les propriétés de contrainte à la rupture des polymères natifs⁶⁶. Il est cependant à noter que les propriétés chocs ne peuvent être améliorées qu'avec l'ajout d'un modifiant choc adapté. Le HiPS montre une plus forte perte en ductilité causée par le recyclage que l'ABS.

En conclusion, les polymères recyclés les plus étudiés sont l'ABS, le PC et le HiPS, car ce sont ceux que l'on retrouve en grandes proportions dans les gisements. De plus, l'ABS a l'avantage de ne pas être très impacté par le recyclage et le vieillissement.

3. La compatibilisation par Chimie Dynamique Constitutionnelle (CDC)

3. LA COMPATIBILISATION PAR CHIMIE DYNAMIQUE CONSTITUTIONNELLE (CDC).....	41
3.1. Qu'est-ce que la chimie la Chimie Dynamique Constitutionnelle ?.....	41
3.2. L'aspect thermodynamique d'une réaction dynamique^{68,69}	42
3.3. Compatibilisation par voie covalente.....	45
3.3.1. Généralités	45
3.3.2. Compatibilisation ⁶⁹	47
3.3.3. Propriétés	49
3.4. Compatibilisation par voie ionique	50
3.4.1. Généralités	51
3.4.2. Structure ionique : les différents modèles	52
3.4.3. Propriétés des polymères ioniques	55
3.4.4. La compatibilisation ionique	56
4. CONCLUSION.....	57

3.1. Qu'est-ce que la chimie la Chimie Dynamique Constitutionnelle ?

Les réactions dynamiques peuvent être de deux types : supramoléculaires (mettant en œuvre des liaisons non covalentes de types hydrogène, Van der Waals, etc., voir 3.3) ou moléculaires lorsque des liaisons covalentes dynamiques sont mises en jeu. La Chimie Dynamique Constitutionnelle (ou Constitutional Dynamic Chemistry, CDC) étudie la dynamique à ces deux échelles (cf. Figure 20). Les entités chimiques qui la composent sous continuellement en recombinaison, réorganisation, construction et destruction en incorporant, expulsion ou remaniement des composants, sous l'influence de facteurs internes ou externes.

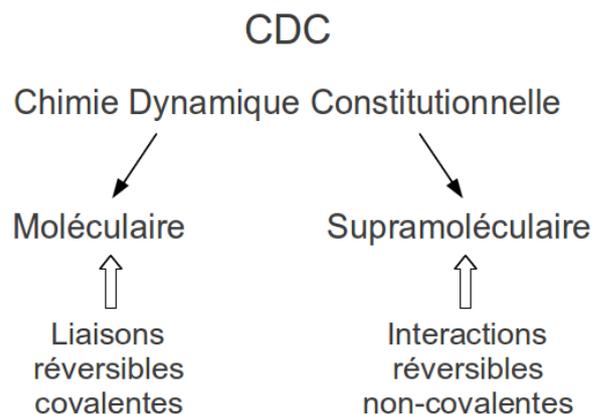


Figure 20: Champs de la Chimie Dynamique Constitutionnelle (CDC) ⁶⁷

Les liaisons labiles des constituants de base assurent un contrôle thermodynamique, dans lequel toutes les combinaisons possibles peuvent être présentes. Comme le système répond alors à des conditions physico-chimiques imposées, le contrôle de la composition du matériau via recombinaisons et dissociations peut s'exercer.

La compatibilisation de mélange de polymères immiscibles par voie dynamique présente un avantage principal, celui de la réversibilité. En effet, dans le cas des plastiques issus de DEEE, le critère obligatoire du cahier des charges est la possibilité de recycler à nouveau les polymères proposés. Si la compatibilisation est dynamique, il suffira d'élever suffisamment la température, ou bien de cisailier fortement pour que la ou les réactions en jeu se défassent, et donc retrouver les propriétés rhéologiques à l'état fondu de départ, c'est à dire que la mise en œuvre sera facilitée.

3.2. L'aspect thermodynamique d'une réaction dynamique^{68,69}

La synthèse moléculaire de matériaux organiques a été traditionnellement dominée par des réactions contrôlées cinétiquement. Ces réactions forment alors des liaisons covalentes fortes, et elles sont irréversibles. Ce genre de réaction prend en compte l'énergie à fournir pour passer d'un état à un autre, sans considération pour l'énergie finale d'un produit par rapport à un autre (ΔG_B^\ddagger comparé à ΔG_C^\ddagger sur la Figure 21) ; ici donc, A donne plutôt C que B. Mais, depuis quelque temps, les scientifiques se sont intéressés à la

capacité des liaisons covalentes à se rompre et à se former et de fait, à se reformer avec un équilibre contrôlé. En 2002, Rowan et al.⁶⁸ introduisent le terme de chimie covalente dynamique dans le cas où ce processus d'équilibre est suffisamment rapide, et même, grâce à un contrôle thermodynamique, à la formation de produits différents ; par exemple A donnera B plutôt que C (cf. Figure 21). Lors de ces réactions, c'est la stabilité relative des produits qui est prise en compte (ΔG^0_B comparé à ΔG^0_C dans la Figure 21) et pas les amplitudes relatives des états de transition des différents produits. Ainsi, on peut contrôler simplement la formation de produits en chimie dynamique par deux moyens : introduire certains effets (stériques, constitutionnels, électroniques) dans les réactifs de départ, afin de stabiliser la formation du produit désiré, et/ou contrôler l'équilibre de la réaction jusqu'à formation du produit désiré (en introduisant un réactif en excès, ou en éliminant les produits de condensation).

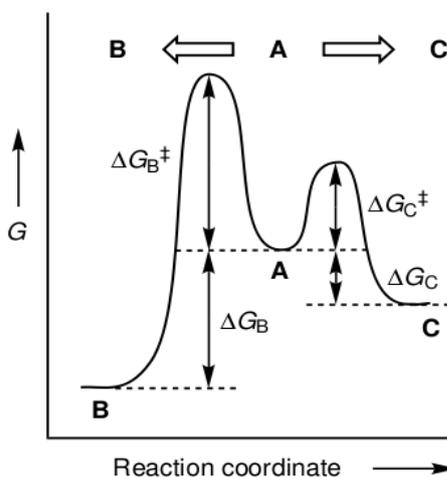


Figure 21 : Profil de l'énergie libre illustrant les contrôles cinétiques ($A \rightarrow C$) et thermodynamiques ($A \rightarrow B$) de la distribution de produits⁶⁸

Le domaine de la chimie dynamique connaît un grand essor ces dernières années, grâce à notre compréhension (toujours plus grande) des phénomènes supramoléculaires. Les réactions supramoléculaires mettent en jeu des interactions non-covalentes (ioniques, liaisons hydrogène...), et sont également dominées par des réactions thermodynamiquement contrôlées. Ces deux chimies (covalente dynamique et supramoléculaire) ont donc en commun un procédé impliquant des liaisons réversibles et la formation de produits en équilibre.

Cependant, elles présentent aussi quelques différences : en général, la cinétique de la chimie covalente dynamique est plus lente que celle de la chimie supramoléculaire. En effet, les liaisons covalentes sont plus fortes en terme d'énergie, et se rompent donc plus difficilement. En contrepartie, les molécules formées seront plus robustes que celles issues de la chimie supramoléculaire.

Pour qu'une réaction se fasse, par un contrôle thermodynamique, il faut que la variation d'énergie libre (ΔG^0) au cours de la réaction soit négative.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT\ln K \quad (1)$$

La formule (1) met en évidence le fait que de nombreux paramètres influent sur la formation des produits de la réaction tels que la pression, la concentration, la température, les impuretés... Il est donc possible de produire des molécules qui pourront s'adapter à leur milieu extérieur.

Il existe de plus, des liaisons covalentes dynamiques qui se rompent et se forment d'elles-mêmes (cf. Figure 22). Elles ont bien connues et de deux types :

a) la création/scission de la liaison réversible qui induit la formation/disparition d'une liaison dans un mécanisme de génération d'une petite molécule, comme par exemple la réaction entre un acide carboxylique et un alcool produisant un ester et de l'eau (cf. Figure 22a).

b) un échange direct où la liaison réversible mise en jeu est du même type dans les réactifs et les produits, comme la transestérification (cf. Figure 22b).

Energétiquement, ces deux processus sont différents : la transestérification est plus 'neutre' car le même nombre et le même type de liaisons sont présents chez les réactifs et les produits. Dans l'autre cas, la constante d'équilibre est non-nulle, et le mécanisme entraîne la formation d'une espèce plus stable ($K = 1-10M^{-1}$ dans le cas d'un ester). Cela dit, le terme entropique est identique dans les deux cas.

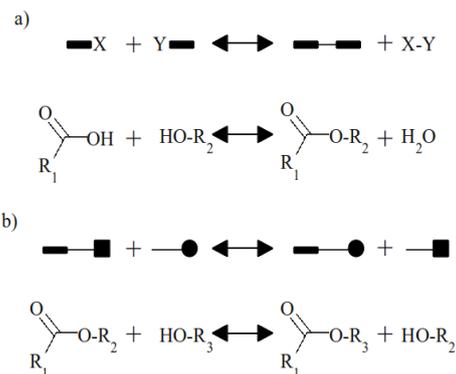


Figure 22: Les deux types d'échanges covalents dynamiques spontanés et leurs exemples :
 a) entraînant la formation de nouvelles liaisons ;
 b) impliquant une réaction directe d'échange⁶⁸

Dans le cas d'une réaction directe d'échange entre deux polymères, la réaction est certes réversible, mais l'état initial n'est pas atteint si on déplace l'équilibre : on assiste à une redistribution des longueurs de chaînes, car les fonctions sont situées à l'intérieur des chaînes macromoléculaires.

3.3. Compatibilisation par voie covalente

3.3.1. Généralités

La réaction la plus connue de chimie covalente dynamique est la transestérification. Malheureusement, l'exploitation de cette chimie a été entravée par la difficulté de la mise en œuvre. La première approche a été de limiter les échanges le plus possible afin de mettre en œuvre des matériaux aussi définis que possible, surtout dans l'industrie. Le point de vue opposé consiste à créer le plus de diversité possible en explorant la réversibilité, ce qui permet l'échange des composants et mène à une population diverse, la librairie combinatoire des composants polymériques à l'équilibre dynamique. Les réactions réversibles ont l'avantage de créer des matériaux présentant des propriétés inhabituelles. Les réactions les plus étudiées ces dernières années⁶⁷ sont la transestérification⁷⁰⁻⁷³, la transétherification⁷⁴, la réaction de Diels-Alder^{75,76} et la photodimerisation⁷⁷.

Dans la synthèse de polymères, la réversibilité des liaisons covalentes a été utilisée avec succès dans la polymérisation radicalaire contrôlée, notamment en fin de chaînes, où ces liaisons sur les espèces dormantes jouent un rôle essentiel pour maintenir la concentration en espèce actives du milieu constante (cf. Figure 23). Dans les polymérisations en équilibre, les monomères, oligomères et polymères peuvent s'échanger par formation et scission de liaisons covalentes en réponse à un stimuli extérieur, comme un changement de température ou de concentration⁶⁹.

On peut distinguer

- la réaction réversible autonome (holo réaction), où tous les atomes présents au départ se retrouvent dans le produit (Diels-Alder, cycloaddition...),
- la réaction d'échange, où les composants isofonctionnels sont échangés depuis les produits de départ aux produits de la réaction
- la réaction réversible non-autonome, où une molécule auxiliaire (comme l'eau) est formée.

Ces deux dernières peuvent être contrôlées en jouant sur le composant isofonctionnel, ou bien sur la molécule auxiliaire formée, alors que la première ne répond qu'à des paramètres physico-chimiques tels que température, pression, milieu⁶⁷.

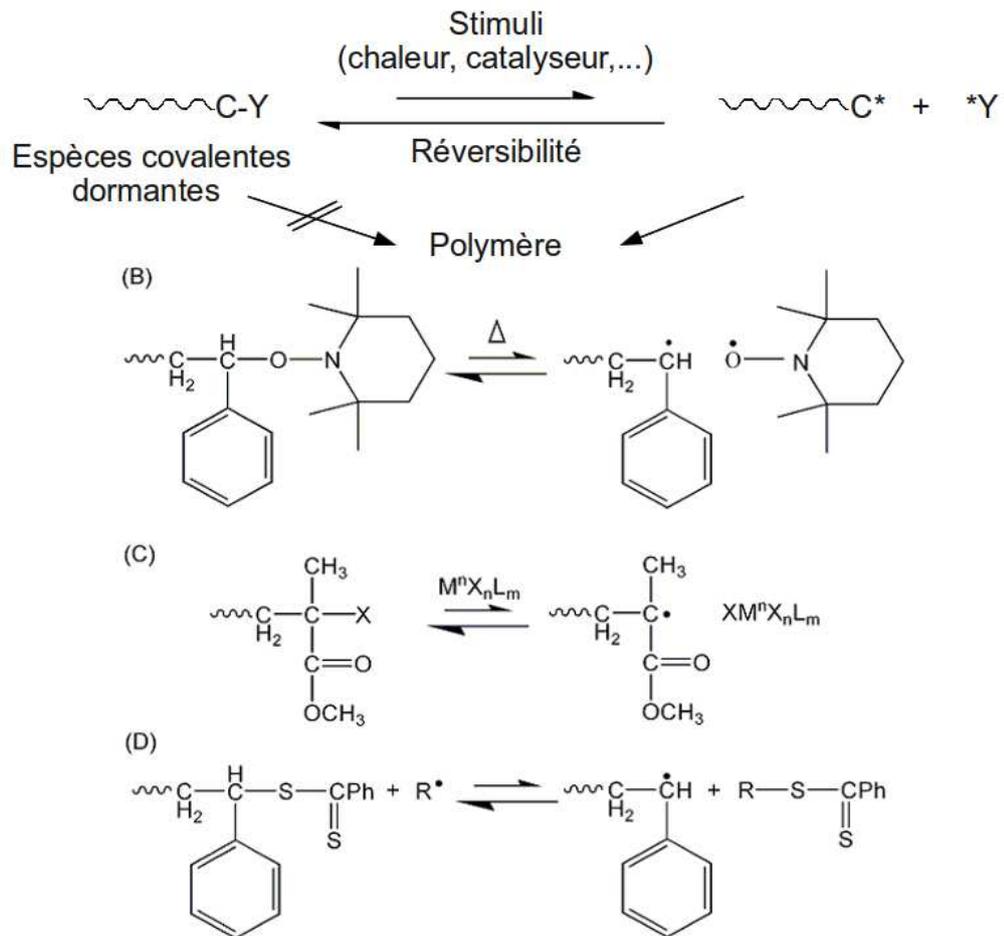


Figure 23 : Equilibre dynamique entre la propagation de radicaux et les espèces covalentes dormantes (A). L'équilibre de la NMP du styrène utilisant du TEMPO (B). La polymérisation radicalaire vivante du PMMA catalysée par un métal (C), et la polymérisation RAFT du styrène (D) ⁶⁹

3.3.2. Compatibilisation⁶⁹

L'échange dynamique a une importance industrielle significative, notamment pour obtenir des mélanges de polymères miscibles par recuit thermique pour provoquer des transréactions. Ces réactions sont quasiment équivalentes énergétiquement, car le nombre de terminaisons dans les réactifs et les produits sont les mêmes. L'échange interchaîne se produit de manière répétée et aléatoire, et joue un rôle important non seulement dans l'amélioration de la miscibilité des polymères mélangés, mais aussi dans le changement drastique des propriétés chimiques et physiques. La mise en œuvre de mélanges de

polymères en utilisant la transestérification comme moyen de compatibilisation in-situ est une application positive des liaisons réversibles covalentes.

De nombreuses études ont pour objet l'amélioration de la compatibilité entre polycarbonate et polyéthylène téréphtalate⁷⁸⁻⁸³ par formation d'un copolymère par transestérification. Fakirov et al.⁸⁴ ont montré la réaction d'échange entre polycarbonate (amorphe) et du PET cristallin en suivant, par DSC la diminution du pic de fusion de ce dernier, indiquant l'échange entre PET et PC, et donnant le copolymère compatibilisant ce mélange via la transestérification. Le pic de fusion du PET existe toujours, indiquant la présence de domaines cristallins de PET dans la matrice de PC (cf. Figure 24).

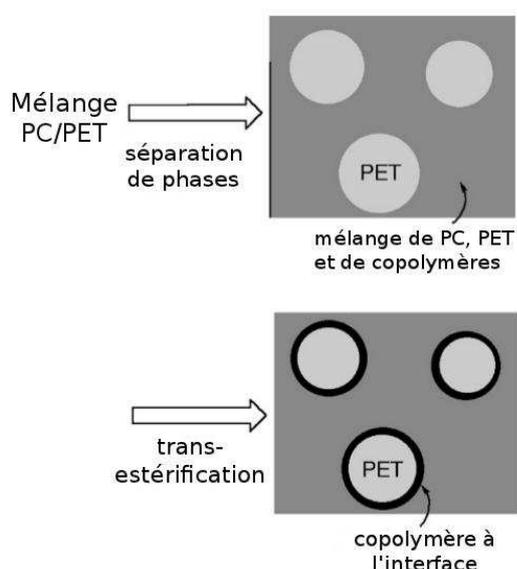


Figure 24: Transestérification interfaciale atteinte par un échange dynamique dans un mélange de polymères réactif⁶⁹

Ainsi, la cristallisation induite par la réorganisation séquentielle dans le copolymère généré a été effectuée en contrôlant la température de recuit. De même, des mélanges immiscibles de PET avec des polyarylates et des mélanges miscibles de PBT avec des polyarylates ont subi une réorganisation séquentielle et ont formé des copolymères à blocs via des traitements appropriés^{85,86}.

La compatibilisation par formation de copolymère via une transestérification (ou transamidation) requiert tout de même des températures au-dessus de 200°C, mais des catalyseurs efficaces récemment développés rendent possibles ces réactions à de plus basses températures^{87,88}.

3.3.3. Propriétés

La polymérisation dynamique est l'un des champs les plus anciens dans lequel la chimie covalente dynamique joue un rôle. Les plus connues mettent en jeu des monomères de la famille des vinyles (méthyle méthacrylate), des aldéhydes, des éthers cycliques (THF), des esters cycliques (lactide et lactones), des amides cycliques (lactames) et des mélanges inorganiques (sulfures ou octamethylcyclotetrasiloxane). Si les systèmes sont vraiment réversibles, alors le matériau peut être réactif à un stimuli extérieur. Le système pourra alors changer de constitution suivant son environnement (température, pression,...). Cette capacité d'adaptation ouvre la voie pour le développement de 'smart materials' (matériaux intelligents) qui peuvent répondre à leur environnement via la chimie covalente dynamique⁶⁸.

Bowman et al. ont synthétisé un polymère réticulé qui présente des propriétés de plasticité photoinduite⁸⁹. Ce matériau est constitué d'un réseau caoutchoutique qui est modifié par l'ajout d'un agent de transfert efficace (addition – fragmentation de chaînes) déclenché par photoirradiation, mélangé à un dithiol pour maintenir un réseau réticulé de faible densité. En l'absence d'irradiation, le matériau retrouve sa forme originelle après application d'une déformation. A l'inverse, après irradiation, le matériau maintient la forme qu'il a prise lors de la déformation (cf. Figure 25a).

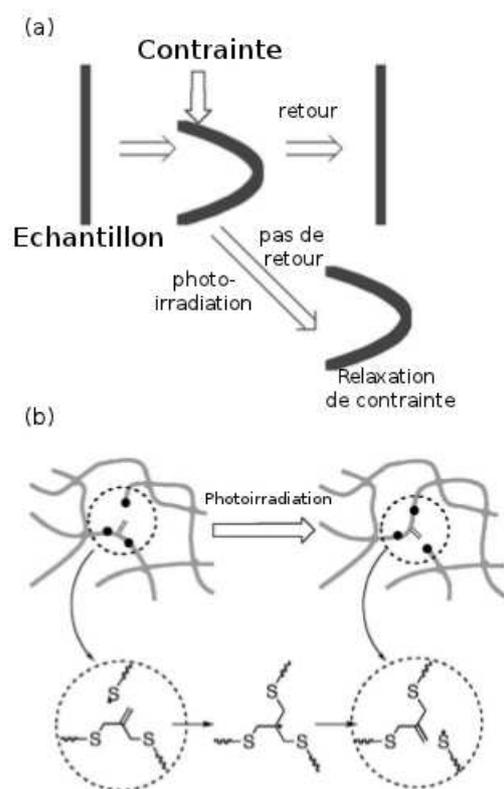


Figure 25: Illustration schématique du comportement du polymère sous contrainte avec et sans photoirradiation (a), et changements topologiques du réseau polymère par réaction du sulfure d'allyle⁶⁹

Cette propriété spécifique sous irradiation découle de l'adaptation à la contrainte via des clivages et formations du squelette (cf. Figure 25b).

Cette stratégie d'utilisation des liaisons dynamiques covalentes présage un fort développement des matériaux intelligents avec des fonctions développées telles que l'auto-cicatrisation, la réparation d'erreurs, la relecture, tout cela combiné à des polymères supramoléculaires⁹⁰ ou dynamiques covalents.

3.4. Compatibilisation par voie ionique

La compatibilisation par voie ionique consiste à introduire des fonctions polaires et des substances pouvant potentiellement former des anions ou des cations dans la matrice polymère. Les fonctions polaires et les ions vont se lier sous des conditions favorables, et former des interactions ioniques à l'interface. On améliore ainsi la tension interfaciale, la

structure du matériau s'affine, et les propriétés mécaniques s'améliorent. Ces liaisons ioniques sont de faible énergie et peuvent être rompues en élevant la température de la matrice. Ainsi, toute (re)transformation de la matière est possible. L'utilisation d'interactions ioniques comme agents compatibilisants a fait l'objet de plusieurs recherches⁹¹.

L'objectif de cette partie est de présenter plus précisément les structures mises en place lors de la création d'un réseau ionique.

3.4.1. Généralités

Il existe de nombreuses études sur les ionomères, mais il convient ici de préciser que les réseaux ioniques créés pour compatibiliser les DEEE n'en font pas partie. En effet, les ionomères sont des polymères hydrocarbonés portant jusqu'à 10% en moles de groupements ioniques pendants. Les copolymères ioniques synthétisés dans le cadre de cette thèse portent entre 15 et 20% en moles de fonctions acides pendants, ils correspondent plus à la définition des polyélectrolytes. Cependant, ces réseaux n'étant pas utilisés en solution, leur utilisation et leur structure s'apparentent à celle des ionomères. Les modèles présentés ci-dessous sont donc ceux calculés pour des ionomères, mais ils peuvent s'appliquer à tout polymère présentant des fonctions ioniques pendants.

La synthèse de ces polymères est effectuée de deux manières⁹² :

- en copolymérisant deux monomères dont l'un d'entre eux est fonctionnel (le plus souvent c'est un monomère oléofinique insaturé avec un monomère présentant des fonctions carboxylates ou sulfonates)⁹³⁻⁹⁶
- en fonctionnalisant un polymère préformé (en solution ou en masse)⁹⁷⁻¹⁰⁰

Les polymères ioniques obtenus sont statistiques, dans le sens où les groupes ionisables pendants sont disposés au hasard le long de la chaîne. Pour obtenir un polymère téléchélique, la polymérisation anionique ou radicalaire d'oligomères terminés par des fonctions carboxylates est à envisager⁹².

Les propriétés de ce type de polymères sont atypiques et dues à la composition et à la structure des polymères ioniques. Les propriétés électrochimiques (et d'échange ionique) peuvent être utiles pour des applications de stockage d'énergie, de bioélectrochimie... et notamment pour les piles à combustibles (ces polymères sont en général appelés polyélectrolytes). Les cations dispersés dans la matrice jouent le rôle de

noeuds physiques car ces groupes ioniques polaires sont dispersés dans une matrice apolaire, et du fait des forces électrostatiques, créent des interactions intermoléculaires fortes.

Les applications sont nombreuses : adhésifs, élastomères thermoplastiques (dont la réticulation est réversible), films et emballages (car leurs résistances à la déchirure est améliorée sans perdre la propriété de transparence) ou modificateurs des propriétés d'impact. Ces propriétés sont cependant fonction de la nature des chaînes hydrocarbonées et des groupes ionisables pendants, de la répartition de ces groupes sur la chaîne et de la nature du cation.

3.4.2. Structure ionique : les différents modèles

De nombreux modèles ont été élaborés pour expliquer la structure ionique de ces polymères. Les trois modèles les plus satisfaisants sont présentés ici : le modèle de Macknight et al.¹⁰¹, le modèle de Yarusso et Cooper¹⁰², et le modèle d'Eisenberg¹⁰³.

Les points communs :

Les modèles décrivant la structure ionique prennent en compte diverses forces :

- *Les forces électrostatiques* : les cations et anions s'attirent, et les chaînes hydrocarbonées (de faible polarité) les repoussent.
- *La mobilité des chaînes* : les macromolécules doivent pouvoir migrer pour que les interactions dipolaires se forment.
- *L'élasticité des chaînes* : les macromolécules doivent s'organiser pour que les ions s'associent.

Tous ces modèles se basent sur trois niveaux d'organisation au sein des polymères ioniques :

- *Les paires ioniques* : association de cations et d'anions qui respecte l'électroneutralité. Cette structure dépend évidemment de la nature de ces ions (Exemple : $-\text{COO}^- \text{Ca}^{2+} \text{OOC}-$).
- *Les multiplets* : agrégat constitué de plusieurs paires ioniques et contenant seulement du matériel ionique¹⁰³.

– *Les clusters* : association de multiplets dont la taille et la structure diffèrent selon les modèles (voir plus loin). Contrairement aux multiplets, ils contiennent des chaînes polymère.

Enfin, tous ces modèles tentent d'expliquer un pic présent dans l'analyse SAXS (diffusion des rayons X aux petits angles) de ces polymères⁹¹. Un pic caractéristique apparaît au voisinage de $2\theta = 4^\circ$ (θ étant l'angle de Bragg) et est appelé 'pic ionique' (Figure 26).

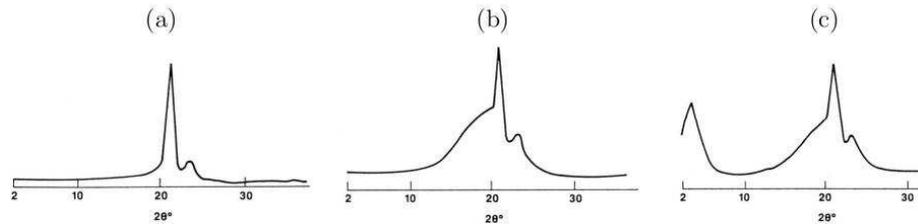


Figure 26: Le pic ionique en SAXS : (a) Polyéthylène basse densité ; (b) copolymère poly(éthylène-co-acide méthacrylique) (5,8%mol d'acide) ; (c) le copolymère (b) 100% neutralisé avec un sel de sodium⁹¹

Ce pic apparaît sur les analyses SAXS de tous les ionomères étudiés, sans considération ni pour la nature de la chaîne polymère, ni pour le caractère cristallin du polymère. En outre, il apparaît quelle que soit la nature du cation métallique, seuls changent l'amplitude et la position exacte du pic (par exemple, l'angle est plus faible pour les cations césium par rapport aux cations lithium, mais l'amplitude est 1000 fois plus grande). Il est insensible à la température et ce jusqu'à des températures élevées (jusqu'à 300°C pour le copolymère de la Figure 26), et le pic disparaît où se déplace à des angles de Bragg plus faibles quand l'ionomère est saturé en eau⁹¹.

Les différences : Structure des clusters

- *le modèle de Macknight et al.*¹⁰¹ : ce modèle est appelé 'cœur-couronne' (Figure 27). Il considère que le cluster sphérique de rayon $\sim 0,1$ nm est protégé des interactions avec les autres ions par une couronne de matériau polymère. Les ions environnant la couronne sont attirés du fait de forces électrostatiques par le cœur, mais bloqués par la couronne apolaire. Le pic de SAXS correspond alors au rayon total de la structure (environ 2 à 3 nm).

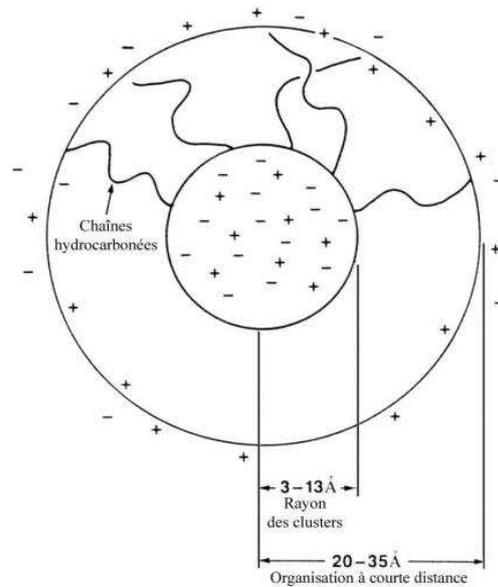


Figure 27: Modèle coeur-couronne de la structure des clusters¹⁰¹

– Le modèle de Yarusso et Cooper¹⁰² : d'après l'étude d'une série de polystyrènes sulfonés, le modèle assimile les clusters à des sphères dures réparties régulièrement dans la matrice. Le pic de SAXS provient alors des interférences entre ces sphères. Ces sphères mesurent environ 2nm de diamètre et sont séparées d'au moins 3,4nm entre deux centres (Figure 28).

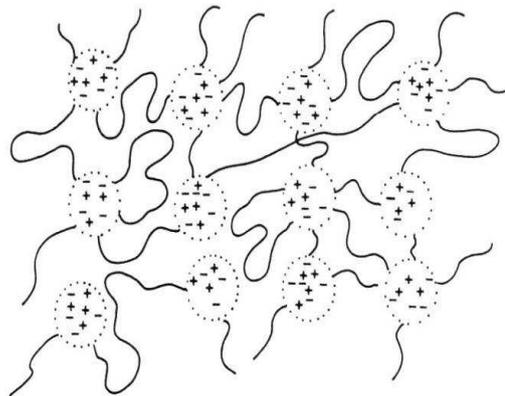


Figure 28: Modèle de Yarusso et Cooper de la structure des clusters¹⁰²

– Le modèle d'Eisenberg¹⁰³ : Ce modèle se base sur la réduction de mobilité des chaînes polymères au voisinage de multiplets (Figure 29). Si les multiplets sont

isolés, ils agissent comme un grand réseau de noeuds physiques, mais quand le taux de multiplets augmente dans la matrice, les chaînes polymères qui les entourent se trouvent réduites dans leur mobilité. Quand le taux de multiplets est suffisamment grand, une large zone de mobilité réduite est formée (Figure 30): elle se comporte comme une phase indépendante de la matrice et est appelée cluster.

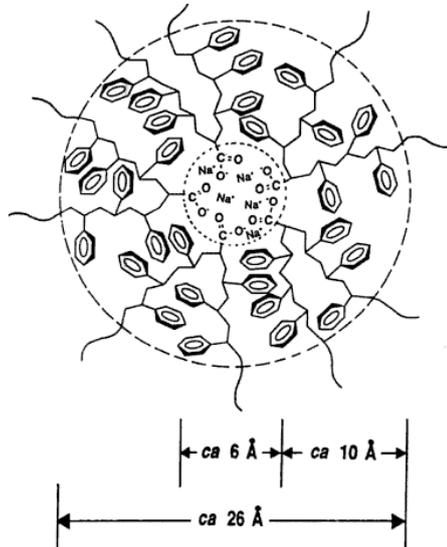


Figure 29: Schéma de la zone de mobilité réduite autour d'un multiplet dans le cas d'un poly(styrène-co-méthacrylate de sodium)¹⁰³

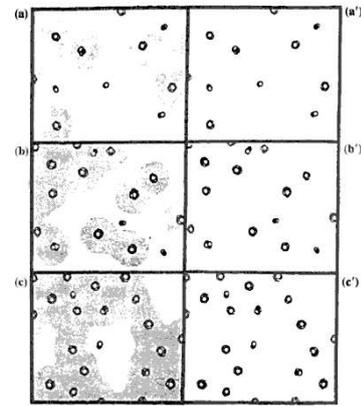


Figure 30: Représentation de la morphologie d'un ionomère statistique à différents taux d'ions (a) taux faible ; (b) taux moyen ; (c) fort taux. Les zones grisées représentent les régions à mobilité réduite. (a'), (b') et (c') sont les représentations des arrangements des multiplets sans considération de la mobilité des chaînes¹⁰³

3.4.3. Propriétés des polymères ioniques

La morphologie particulière des polymères ioniques leur confère des propriétés spécifiques, dont certaines sont exposées ici.

L'une des propriétés importantes pour cette étude est la recyclabilité des polymères ioniques. En effet, les liaisons ioniques mises en place dans la matrice présentent un caractère réversible et de fait, les matériaux ne perdent pas leur propriétés mécaniques, même après plusieurs remises en oeuvre successives. Ceci a surtout été démontré pour des mélanges de polyoléfinés et d'élastomères qui présentent alors des caractéristiques thermoplastiques^{104,105}.

De manière générale, l'introduction de polymères ioniques dans des mélanges de polymères améliore les propriétés mécaniques de matériaux^{104,105}, l'amélioration pouvant dépendre de la nature de l'ion métallique. La chute des propriétés à hautes températures

tend à prouver l'existence d'un réseau thermoréversible dans la matrice. L'élongation à la rupture peut cependant diminuer dans certains cas¹⁰⁶.

L'étude rhéologique de ces matériaux met en évidence une température de transition vitreuse que Storey et al.¹⁰⁶ attribue à la phase constituée des domaines ioniques. Ils notent également une augmentation du module élastique E' quand des ions sont introduits dans la matrice. De plus, la zone terminale d'écoulement, bien visible sur leur polymère sans ions, a lieu à une température beaucoup plus haute après introduction des ions. Au vu de la chute de module à ces températures et de l'apparence physique de l'échantillon après ce test, il s'avère que celui-ci se dégrade avant d'atteindre un écoulement visqueux.

3.4.4. La compatibilisation ionique

Lorsque l'on mélange deux ionomères (la plupart du temps de type terpolymère éthylène/propylène/diène greffé anhydride maléique et polyoléfine greffé), il est possible d'obtenir des élastomères thermoplastiques ioniques dont les propriétés mécaniques et rhéologiques montrent une synergie. En effet, ces propriétés sont améliorées par rapport au même mélange non compatibilisé, et sont supérieures au résultat d'une simple loi des mélanges. Cette synergie indique un phénomène de compatibilisation par voie ionique, c'est à dire que les liaisons ioniques se forment à l'interphase améliorant ainsi l'adhésion^{104,105,107,108}. Il est cependant à noter que, les noeuds ioniques étant thermoréversibles, les propriétés dépendent de la température¹⁰⁸.

D'autres paramètres ont été étudiés, comme par exemple la nature et la quantité d'ions présents sur la chaîne d'un polystyrène dans l'étude de sa miscibilité avec un polyuréthane^{109,110}. Une étude a également été menée sur l'influence de deux groupements ionisables pendants différents (sulfonate et carboxylate) sur une même chaîne polystyrène¹¹¹ : les clusters qui en résultent semblent contenir ces deux groupements anioniques. Le mélange d'ionomères dans une matrice de même nature (ici PMMA) a permis de mettre en évidence la possibilité d'un renforcement dû aux inclusions ionomères¹¹².

4. Conclusion

Il apparaît que pour valoriser les polymères styréniques, deux méthodes sont possibles : améliorer le tri pour séparer chaque polymères des autres, ou bien trouver une voie de valorisation qui permette de traiter les polymères styréniques dans leur ensemble, c'est-à-dire PS, HiPS, ABS, SAN et ABS/PC. Malgré les améliorations faites dans le domaine du tri et de la caractérisation des polymères recyclés, séparer les polymères styréniques nécessite du matériel coûteux et cette voie n'est malheureusement pas compétitive actuellement. C'est donc la seconde voie qui sera étudiée dans cette thèse, c'est-à-dire trouver un moyen de compatibiliser les polymères styréniques en mélange pour obtenir un nouveau matériau aux propriétés commercialement viables.

Dans le domaine du mélange de polymères, de nombreux modèles théoriques, généralement issus du modèle de Flory, ont vu le jour. En effet, dans les mélanges de macromolécules, de nombreux paramètres et interactions sont en jeu. Les modèles qui prédisent alors le mieux les résultats expérimentaux sont très complexes, et de nombreux ajustements sont à prévoir. En réalité, utiliser un modèle pour prédire un comportement en mélange consiste plutôt à ajuster des paramètres pour s'approcher au mieux des résultats expérimentaux. Cependant, une déviation par rapport à un modèle peut apporter des informations intéressantes sur le comportement d'un mélange de polymères.

Le recyclage de polymères comprend une condition de re-recyclabilité, c'est-à-dire que le mélange réalisé en sortie de recyclage doit pouvoir être lui-même re-recyclé après utilisation. La compatibilisation dynamique est donc une approche remplissant toutes les conditions requises pour la valorisation des polymères styréniques. Les voies ioniques et d'échanges covalents dynamiques sont en outre un moyen original d'introduire des interactions spécifiques au sein d'un mélange pour en améliorer les propriétés. Si les échanges covalents dynamiques ont déjà été utilisés en voie fondu dans des procédés tels que l'extrusion réactive, les interactions ioniques sont le plus souvent mises en place par copolymérisation à petite échelle de monomère non-ioniques avec un certain taux de monomères ionisables. La mise en œuvre à grande échelle est donc une voie nouvelle dans le domaine de la compatibilisation ionique.

Références

- (1) Florea, D.; Paven, H.; Vuluga, Z.; Vuluga, D. M. *Mater. Plast.* **2011**, *48*, 176–182.
- (2) Projet DEEE, Groupe recyclabilité-matière Analyse du gisement des plastiques ignifugés dans les DEEE **2008**.
- (3) Wager, P. A.; Schluep, M.; Mueller, E.; Gloor, R. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 628–635.
- (4) Zhang, C.-C.; Zhang, F.-S. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *221–222*, 193–198.
- (5) Santos, M. C.; Nóbrega, J. A.; Cadore, S. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *190*, 833–839.
- (6) Ongondo, F. O.; Williams, I. D.; Cherrett, T. J. *Waste Management* **2011**, *31*, 714–730.
- (7) AJI-Europe Caractérisation des plastiques contenus dans les DEEE et état des lieux de la valorisation de ces plastiques - Rapport final **2005**.
- (8) Shen, H.; Pugh, R. J.; Forssberg, E. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *196*, 63–70.
- (9) Wang, H.; Chen, X.; Bai, Y.; Guo, C.; Zhang, L. *Waste Management* **2012**, *32*, 1297–1305.
- (10) Pongstabodee, S.; Kunachitpimol, N.; Damronglerd, S. *Waste Management* **2008**, *28*, 475–483.
- (11) Saeki, M. *Journal of Physics: Conference Series* **2008**, *142*, 012030.
- (12) AXELERA Newsletter 12 **2009**.
- (13) Kallel Kossentini, T. Etude des mélanges PE/PS Contribution au recyclage, INSA de Lyon: Lyon, 2003.
- (14) Utracki, L. A. *Intern. Pol. Proc.* **1987**, *2*, 3.
- (15) Utracki, L. *Commercial polymer blends*; 1st ed.; Chapman & Hall: London; New York, 1998.
- (16) Flory, P. J. *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 51.
- (17) Huggins, M. L. *Journal of the American Chemical Society* **1942**, *64*, 1712–1719.
- (18) Leibler, L. In *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*; G.F.P., 1986; Vol. 6.
- (19) Frerejean, V. Mélanges de polymères thermoplastiques PE-PS-PVC. Application au recyclage, INSA de Lyon: Lyon, 1994.
- (20) Cloître, M. In *Ouvrage pédagogique*; Laboratoire Matière Molle et Chimie – UMR 7167 - ESPCI - Paris Tech, 2011.
- (21) Colombini, D. Apports de la modélisation mécanique à l'étude de matériaux polymères multiphasés. <http://docinsa.insa-lyon.fr/these/pont.php?id=colombini> (accessed Feb 24, 2011).
- (22) Guggenheim, E. A. *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 1007.
- (23) Koningsveld, R.; Stockmayer, W. H.; Nies, E. *Polymer phase diagrams: a textbook*; Oxford University Press, 2001.
- (24) Ougizawa, T.; Inoue, T.; Kammer, H. W. *Macromolecules* **1985**, *18*, 2089–2092.
- (25) Sanchez, I. C. *Polym. Eng. Sci.* **1984**, *24*, 79–86.
- (26) Sanchez, I. C.; Lacombe, R. H. *Macromolecules* **1978**, *11*, 1145–1156.
- (27) Wakker, A. *Polymer* **1991**, *32*, 279–283.
- (28) Coleman, M. M.; Serman, C. J.; Bhagwagar, D. E.; Painter, P. C. *Polymer* **1990**, *31*, 1187–1203.
- (29) Utracki, L. A. In *Rheological Measurement*; Collyer & Clegg: GB, 1988; p. 479.
- (30) Yang, Q.; Mao, Y.; Li, G.; Huang, Y.; Tang, P.; Lei, C. *Materials Letters* **2004**, *58*, 3939–3944.

- (31) Wolf, B. A. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 7542–7547.
- (32) Hausnerová, B.; Kitano, T.; Kuthanová, V.; Sáha, P. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *117*, 2847–2853.
- (33) Bell, J. R.; Chang, K.; López-Barrón, C. R.; Macosko, C. W.; Morse, D. C. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5024–5032.
- (34) Hanafy, G. M.; Madbouly, S. A.; Ougizawa, T.; Inoue, T. *Polymer* **2004**, *45*, 6879–6887.
- (35) Kuthanová, V.; Hausnerová, B.; Kitano, T.; Lapčíková, M.; Sáha, P. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *119*, 989–999.
- (36) Lepers, J.-C.; Favis, B. D.; Lacroix, C. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1999**, *37*, 939–951.
- (37) Milner, S. T. *J. Rheol.* **1996**, *40*, 663.
- (38) Radonjic, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 291–307.
- (39) Adedeji, A.; Hudson, S. D.; Jamieson, A. M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2449–2456.
- (40) Adedeji, A.; Jamieson, A. M.; Hudson, S. D. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5255–5261.
- (41) Akiyama, M.; Jamieson, A. M. *Polymer* **1992**, *33*, 3582–3592.
- (42) Vora, A.; Zhao, B.; To, D.; Cheng, J. Y.; Nelson, A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1199–1202.
- (43) Kim, J. R.; Hudson, S. D.; Jamieson, A. M.; Manas-Zloczower, I.; Ishida, H. *Polymer* **2001**, *42*, 4281–4288.
- (44) Wildes, G.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer* **1999**, *40*, 7089–7107.
- (45) Wildes, G.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1999**, *37*, 71–82.
- (46) Wildes, G.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer* **1999**, *40*, 5609–5621.
- (47) Wildes, G. S.; Harada, T.; Keskkula, H.; Paul, D. R.; Janarthanan, V.; Padwa, A. R. *Polymer* **1999**, *40*, 3069–3082.
- (48) Tjong, S. C.; Meng, Y. Z. *European Polymer Journal* **2000**, *36*, 123–129.
- (49) Balakrishnan, S.; Neelakantan, N. ; Saheb, D. N.; Jog, J. P. *Polymer* **1998**, *39*, 5765–5771.
- (50) Elmaghor, F.; Zhang, L.; Fan, R.; Li, H. *Polymer* **2004**, *45*, 6719–6724.
- (51) Balakrishnan, S.; Neelakantan, N. R. *Journal of Materials Science* **1999**, *34*, 5181–5185.
- (52) Zhang, X.; Chen, Y.; Zhang, Y.; Peng, Z.; Zhang, Y.; Zhou, W. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *81*, 831–836.
- (53) Zahavich, A. T. P.; Latto, B.; Takacs, E.; Vlachopoulos, J. *Adv. Polym. Technol.* **1997**, *16*, 11–24.
- (54) Incarnato, L.; Scarfato, P.; Acierno, D. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39*, 749–755.
- (55) Bernardo, C. A.; Cunha, A. M.; Oliveira, M. J. *Polym. Eng. Sci.* **1996**, *36*, 511–519.
- (56) Liu, X.; Bertilsson, H. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *74*, 510.
- (57) Larsson, H.; Bertilsson, H. *Polymer Recycling* **1995**, *1*, 243.
- (58) Kim, J. K.; Kang, C. K. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **1995**, *34*, 875.
- (59) Boldizar, A.; Möller, K. *Polymer Degradation and Stability* **2003**, *81*, 359–366.
- (60) Tiganis, B. E.; Burn, L. S.; Davis, P.; Hill, A. J. *Polymer Degradation and Stability* **2002**, *76*, 425–434.
- (61) Mantaux, O.; Lorriot, T.; Chibalon, L.; Aurrekoetxea, J.; Puerto, A.; Arostegi, A.; Urrutibeascoa, I. *J. Mat. Sci. Tech.* **2004**, *20*, 125.
- (62) Mantaux, O.; Barthès, M.; Dumon, M.; Lacoste, E. *Recyclage d'ABS issu de DEEE en mélange avec du PC* **2008**.
- (63) Balart, R.; López, J.; García, D.; Dolores Salvador, M. *European Polymer Journal* **2005**, *41*, 2150–2160.
- (64) Brennan, L. B.; Isaac, D. H.; Arnold, J. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 572–578.
- (65) Tarantili, P. A.; Mitsakaki, A. N.; Petoussi, M. A. *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *95*, 405–410.
- (66) Tall, S.; Karlsson, S.; Albertsson, A.-C. *Polym Polym Comp* **1998**, *6*, 261.
- (67) Lehn, J. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 611–623.

- (68) Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L.; Sanders, J. K. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898–952.
- (69) Maeda, T.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Progress in Polymer Science* **2009**, *34*, 581–604.
- (70) Kricheldorf, H. R. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2302–2308.
- (71) Xie, J.; Hsieh, Y.-L. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *39*, 1931–1939.
- (72) Berkane, C.; Mezoul, G.; Lalot, T.; Brigodiot, M.; Maréchal, E. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7729–7734.
- (73) Lavalette, A.; Lalot, T.; Brigodiot, M.; Maréchal, E. *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 225–228.
- (74) Colquhoun, H. M.; Lewis, D. F.; Ben-Haida, A.; Hodge, P. *Macromolecules* **36**, 3775–3778.
- (75) Chen, X.; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H.; Nutt, S. R.; Sheran, K.; Wudl, F. *Science* **2002**, *295*, 1698–1702.
- (76) Chen, X.; Ruckenstein, E. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 1662–1672.
- (77) Chen, Y.; Chen, K.-H. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1997**, *35*, 613–624.
- (78) Montaudo, G.; Puglisi, C.; Samperi, F. *Macromolecules* **1998**, *31*, 650–661.
- (79) Zhang, G. Y.; Ma, J. W.; Cui, B. X.; Luo, X. L.; Ma, D. Z. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 604–613.
- (80) Zhang, Z.; Xie, Y.; Ma, D. *European Polymer Journal* **2001**, *37*, 1961–1966.
- (81) Garcia, M.; Eguiazibal, J. I.; Nazibal, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 121–127.
- (82) Gowd, E. B.; Ramesh, C. *Polymer* **2005**, *46*, 7443–7449.
- (83) Kong, Y.; Hay, J. N. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2004**, *42*, 2129–2136.
- (84) Fakirov, S.; Sarkissova, M.; Denchev, Z. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 2837–2867.
- (85) Denchev, Z.; Sarkissova, M.; Fakirov, S.; Yilmaz, F. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 2869–2887.
- (86) Fakirov, S.; Sarkissova, M.; Denchev, Z. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 2889–2907.
- (87) Hoerter, J. M.; Otte, K. M.; Gellman, S. H.; Cui, Q.; Stahl, S. S. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 647–654.
- (88) Stanton, M. G.; Gagné, M. R. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 5075–5076.
- (89) Scott, T. F.; Schneider, A. D.; Cook, W. D.; Bowman, C. N. *Science* **2005**, *308*, 1615 – 1617.
- (90) Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulie-Ziakovic, C.; Leibler, L. *Nature* **2008**, *451*, 977–980.
- (91) MacKnight, W. J.; Lundberg, R. D. Research on Ionomeric System. *Thermoplastic Elastomers. A Comprehensive Review* **1987**, 245–268.
- (92) Lundberg, R. D.; Agarwal, P. K. *Indian Journal of Technology* **1993**, *31*, 400–418.
- (93) Abdollahi, M. *Polymer Journal* **2007**, *39*, 802–812.
- (94) Baek, K.-Y. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 5991–5998.
- (95) Suchocka-Galaś, K.; Ślusarczyk, C.; Włochowicz, A. *European Polymer Journal* **2000**, *36*, 2167–2174.
- (96) Suchocka-Galaś, K. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *89*, 55–62.
- (97) Pan, Y.; Huang, Y.; Liao, B.; Chen, M.; Cong, G.; Leung, L. M. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *65*, 341–346.
- (98) Mani, S.; Weiss, R. A.; Williams, C. E.; Hahn, S. F. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3663–3670.
- (99) Li, J.; Li, H.-M. *European Polymer Journal* **2005**, *41*, 823–829.
- (100) Alkan, C.; Dumanlı, A. G.; Aras, L. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *100*, 4684–4688.
- (101) Macknight, W. J.; Taggart, W. P.; Stein, R. S. *J. polym. sci., C Polym. symp.* **2007**, *45*,

113–128.

- (102) Yarusso, D. J.; Cooper, S. L. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1871–1880.
- (103) Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. B. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4098–4107.
- (104) Antony, P.; De, S. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *70*, 483–492.
- (105) Datta, S.; De, P. P.; De, S. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *61*, 1839–1846.
- (106) Storey, R. F.; Chisholm, B. J.; Lee, Y. *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37*, 73–80.
- (107) Antony, P.; Bandyopadhyay, S.; De, S. K. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39*, 963–974.
- (108) Horrion, J.; Agarwal, P. K. *Polym. Eng. Sci.* **1996**, *36*, 1869–1874.
- (109) Rutkowska, M.; Eisenberg, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29*, 755–762.
- (110) Rutkowska, M.; Eisenberg, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 3317–3323.
- (111) Kim, J.-S.; Kim, H.-S.; Nah, Y. H.; Eisenberg, A. *Polymer Bulletin* **1998**, *41*, 609–614.
- (112) Tsou, L.; Ma, X.; Sauer, J. A.; Hara, M. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1998**, *36*, 1235–1245.

Chapitre 2 :

Compatibilisation par voie ionique

Ce chapitre traite de la compatibilisation des mélanges PS et ABS par introduction d'interactions ioniques entre les différentes phases du mélange. Plusieurs voies de compatibilisation sont étudiées : l'ajout d'un copolymère préformé et la compatibilisation in-situ.

Le copolymère synthétisé est composé de styrène et d'acide méthacrylique et est chargé en carbonate de calcium. L'objectif de cette synthèse est de créer un réseau ionique entre les fonctions acides et le carbonate de calcium. C'est l'objet du premier article présenté dans cette thèse. Plusieurs proportions de styrène, d'acide et de carbonate de calcium sont testées pour déterminer les facteurs influant sur la création du réseau. Ces copolymères sont caractérisés par RMN, SAXS, TEM, tests de solubilité et analyses rhéologiques.

Dans la seconde partie, l'un d'entre eux est choisi pour compatibiliser le mélange PS et ABS en extrudeuse. Ce copolymère est synthétisé en mélangeur interne, et un mélange PS, ABS et 2,5 % en masse de copolymère est extrudé à trois températures différentes pour trouver la température optimale de transformation. Enfin, des mélanges contenant 1,125, 2,5 et 5 % en masse de copolymère sont extrudés et caractérisés par MEB, essais mécaniques et rhéologiques.

Des essais de compatibilisation in-situ sont enfin réalisés. Le styrène, l'acide méthacrylique et le carbonate de calcium sont ajoutés directement au mélange PS et ABS. Un amorceur radicalaire est ajouté pour espérer obtenir des ponts ioniques entre les différentes phases du mélange.

1. Ionic nanocomposite networks in poly(styrene-co-methacrylic acid) copolymers with calcium carbonate

Celine CHEVALLIER¹, Yiping NI¹, Ruben VERA², Frederic BECQUART¹, Mohamed TAHA*¹.

¹Université de Lyon, CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, IMP@UJM, Université de Saint Etienne, Jean Monnet, F-42023, Saint Etienne, France

²Université de Lyon, F-69003, Lyon. France: Université Lyon I. Centre de diffractométrie Henri Longchambon, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69622, Villeurbanne, France.

Accepté dans Journal of Applied Polymer Science

1.1. Introduction

The introduction of ionic groups as pendent groups in organic polymers often leads to the formation of a copolymer showing a two phases behavior.¹⁻³ This is due to the specific organization of ion pairs in the material, explained by several models, resulting on the apparition of a peak in Small Angle X Ray Analysis.⁴⁻⁶ In the matrix, the ion pairs attract each other through electronic interactions related to the size of the ions and the partial covalent character of the ionic bond.⁴ Under a critical ion content, which depends on the nature of the matrix and the ions, these interactions do not overcome the elastic forces of the chains. Over it, the ion pairs aggregate in the matrix and are called multiplets. Their size is limited by steric factors. Around these multiplets, the polymer chains sustain a reduction of their mobility because each ion pairs in a multiplet effectively anchor the polymer chains at the point to which they are attached. In these areas, no ionic material is observed, since ion pairs very close to a multiplet tend to be incorporated therein. If the ion content increases, the distance between multiplets decreases, and over a critical ion content, areas of restricted mobility overlap. As this overlap occurs more frequently, relatively large continuous regions of restricted mobility are formed. When such a region is large enough to have its own T_g , it constitutes a cluster (50-100Å) and exhibits a separated phase behavior. If the ion content increases further, the polymer

changes from a matrix-dominant material (which does not contain ionic material) to a cluster-dominant one.^{4,7} The structure created is then nanometric and supramolecular as Lehn defined it (dynamic, reversible and non-covalent).^{8,9}

Many studies focus on the dynamic rheological and mechanical properties of styrene-based ionic polymers.^{7,10-17} Two maximums are seen in the plot of loss tangent vs. temperature in these ionic polymers. This indicates, as the models predicted it, that only two distinct morphological regions are present in these materials (as opposed to a wide range of morphologies). They correspond to the unclustered and the clustered materials. The loss tangent peaks widths are dependent on the ion content: the width of the first peak (corresponding to the matrix T_g) increases while the second one decreases when increasing the ion content. The exact opposite is observed in the heights of the peaks: the matrix' one decreases while the clusters' one increases, when increasing the ion content. Indeed, the peak area can be regarded as a measure of the volume fraction of the clustered or unclustered material.⁷

The storage modulus curve shows three plateaus : the first one at low temperatures is the glassy plateau, the second one, called the ionic plateau, and finally the third one is the common rubbery plateau, at high temperatures.^{4,7,11,12,17} Kim et al.⁷ studied these behaviors in detail and concluded that the glassy modulus (measured in the first plateau) does not depend on the ion content of the matrix. However, the moduli of the ionic and rubbery plateaus increase with the ion content. From Hird and Eisenberg,¹² the existence of the ionic plateau is due to the multiplets' role of cross-links in the matrix, and proves that they remain stable over high temperature range (above the matrix T_g). So, it is called 'ionic' plateau since it is related to the degree of clustering. The global increase of the modulus with the ion content is explained by the multiplets' role as reinforcing filler particles by Hird and Eisenberg.¹² But Kim et al.⁷ compared Young's modulus values calculated with the Guth equation by considering the volume fraction of either multiplets or clusters as the volume fraction of filler particles and concluded that the clusters, and not the multiplets, have to be considered as a filler. In fact, this conclusion is in agreement with the Eisenberg et al. model,⁴ which considers that over a critical ion content, only the clusters have to be taken in account in the matrix.

All of these studies are about ionomers, using exclusively metallic salts with different kind of cations (Na, Ca, Cu...).¹⁸⁻²⁰ The aim of this study is to use directly calcium carbonate as received with no further purification and to study both the exfoliation of the filler and the formation of ionic supramolecular structure in the copolymer. The combination of these two phenomena can lead to interesting properties of the material.

There are only a few studies in the literature about filled ionomers. Most of them treat the

plasticizing and filling effects of functional organic salts.²¹⁻²⁷ Under a certain amount, the organic salts aggregate with the ionic groups. Thus, they introduce more free volume to the cluster regions without affecting the amount of the cluster regions. Over it, they form phase-separated domains and act as fillers. When the length of the organic chain attached to the salt is high enough, the free volume introduced in cluster regions is so big that no filling effect is observed.^{21,26} Other studies present the possible interactions between nanoclays such as montmorillonite or silica with ionomers. They observe that the nanocomposites exist in both the non-ionic matrix and in the ionic cluster, due to the polar groups at the surface of the particles.²⁸⁻³¹ Even if this field has been developed in the last years, most of the studies are about ionomeric rubber and the ionic effect of the fillers is investigated only to achieve a better dispersion.³²⁻³⁵ In the case of calcium carbonate, it is known that the presence of the acid functions along the copolymer chains permits a strong interaction with CaCO₃ particles and their exfoliation in the matrix.³⁶⁻³⁹

In this study, the calcium carbonate is used both for a nanofilling effect and the ionic sites formation by its partial reaction with the acid pendent functions in the main polymer chain leading to important changes in the physical properties of the material. Contrary to the quoted works, the ionomer is not created and then filled, but this is a one-batch process : a part of the filler will interact with the methacrylic acid and form ionic cluster regions, and the other part will act as a filler in a polymer matrix, and the exfoliation of it will lead to a nanocomposite. The research ionic crosslinking conditions leads to investigate a larger domain than the one classically studied. Indeed, the ionizable functions content is here 20 mol % in the main chain, whereas the quoted works rarely overpass 10 mol %. The influence of the calcium carbonate content introduced before the styrene and methacrylic acid even polymerized (from 12 mol % to 22 mol %) is examined.

1.2. Experimental

1. *Chemicals*

Precipitated calcium carbonate CaCO₃ (CCP SOCAL® 31) was obtained from Solvay (Brussels, Belgium). Styrene (Sty), methacrylic acid (MAA), 2,2-azobis(2-methyl-propionitrile) (AIBN) and tetrahydrofuran (THF) were purchased from SIGMA-ALDRICH. Styrene was distilled before used. All the other reactants were used as received without further purification. The CaCO₃ powder size distribution was obtained with a Mastersizer 2000 particle size analyzer

from Malvern (dry way with high air flow, the measures were repeated twice on the same sample). The particle size measured is from 0,01 to 10000 μm of diameter.

The powder size distribution is measured on the dry powder, before any experiments was performed. The results are summarized in the Table 1.

Volume average diameter (μm)	Surface average diameter (μm)	Specific surface area (m^2/g)	Span (10%-90%) ^a	Uniformity ^b	d(0.1) (μm) ^c	d(0.5) (μm) ^c	d(0.9) (μm) ^c
29.03	3.786	1.59	2.517	3.15	1.953	7.832	21.663

^a It is the coefficient of variation and represents the width of the size distribution.

^b It represents a deviation from the median.

^c They are particles' diameters. Respectively 10, 50 and 90 vol % of the particles have a smaller diameter than respectively d(0.1), d(0.5) and d(0.9).

Table 1 : CaCO₃ Powder size distribution results, performed by Mastersizer 2000 on a dry powder

2. Equipments

ULTRA TURRAX from IKA[®], working at 11000 rpm was used to disperse calcium carbonate particles in the neat monomer solution.

Dynamic mechanical spectroscopy

Molten state rheology

Dynamic mechanical spectroscopy measurements in the molten state were carried out with a strain controlled Rheometrics Scientific ARES system equipped with parallel plates geometry of 25mm diameter. The gap was fixed near 2 mm and the strain was fixed at 0.5% at 220°C .

Solid state rheology

The rectangular bars (length 50 mm, width 10 mm, thickness 2 mm) were prepared from the plates describe below. Dynamic temperature sweep tests were chosen with strain amplitudes of 0.1% at 30°C to about 1% at 180°C to keep the measured torque at a sufficient level and to stay in the linear viscoelasticity domain of the material. The ramp temperature was 3°C.min⁻¹ from 30 to 200°C with a fixed auto-tension at a constant frequency at 1.0 rad.s⁻¹. The same Rheometrics Scientific ARES system was used but the dynamic shear was applied using rectangular torsion tool.

TEM (Transimission Electron Microscopy) observations were carried on a Hitachi H-800-3 electron microscope coupled with a numeric camera AMT XR40 Hamamatsu. Ultrathin sections

(ca. 30nm thick) were cut from the samples at room temperature and collected on copper grids. Pictures were analyzed with free ImageJ software.

NMR analyses were performed with a Bruker Advance III 400 spectrometer operating at 400MHz for ^1H -NMR analyses and 100.25 MHz for ^{13}C -NMR analyses. Samples were dissolved in a mixture of DMSO- d_6 and CDCl_3 (50/50 volume%) with TFA (Trifluoroacetic acid) drops to break the ionic network. The analyses were performed in 10mm diameter tubes with about 400mg of polymer in 0.6 mL.

X-ray scatterings were done with a Bruker D8 Advance. The detector was a PSD (Position Sensitive Detector) VÅNTEC-1 "SUPER SPEED", and the focusing diameter fixed at 500mm. The wavelength was 1.54 Å and the X-Ray ceramic tube was supplied with 33 kV and 45 mA. For the films analyses, 3° opening gap on the fix PSD was used.

3. Sample preparation

The MAA/Sty ([mol]/[mol]) and CaCO_3 /MAA ([mol]/[mol]) ratios were set to study their effect on the final properties of the material. AIBN is added to the mixture at 0.5 mol% of the monomers.

To confirm the methacrylic acid neutralization, it was mixed with the calcium carbonate using ULTRA TURRAX under an argon flow at 11000 rpm for 4 minutes at room temperature. The gas released was submitted to the limewater test confirming the formation of carbon dioxide. This shows that the carbonic acid formed from calcium carbonate reaction with methacrylic acid was in equilibrium with carbon dioxide and water.

Before the polymerization starts, styrene and AIBN were added to the reactive medium. Thus, the initial mixture was composed by unreacted methacrylic acid, unreacted calcium carbonate, calcium methacrylate, water, styrene and AIBN.

Samples preparation for solubility tests

To achieve the tetrahydrofuran solubility tests and the NMR analysis, 5 mL of the mixture was poured into a tube in a 70°C silicone oil bath for 7 hours. The copolymer is put in a glass pot with 10mL of THF for 48hrs led to perform the solubility test. The solution turned turbid because of the insoluble calcium carbonate.

Samples preparation for mechanical tests

To make the copolymer plates, around 30g of the same mixture was transferred in a 250 mL glass reactor with an anchor for mechanical stirring, at 150 rpm. The reactor was placed in a silicon oil bath for pre-polymerization at 70°C for 40-60 min until the blend becomes viscous

enough, based on a chosen torque value corresponding to a sufficient viscosity level. The reactive and viscous system was finally poured into a mold (2×100×100mm) and pressed under 200 bars at 70°C for 7 hours.

These plates were realized for only four filled calcium carbonate samples. The MAA/Sty ([mol]/[mol]) ratio was settled at 0.25, and the CaCO₃/MAA ([mol]/[mol]) ratio varied from 0.7 to 1.4. The samples were named as following: PS (CaCO₃/MAA ratio). The four samples are: PS (0.7), PS (0.8), PS (1.2) and PS (1.4). A fifth sample was analyzed, a non-filled copolymer with the MAA/Sty ratio fixed at 0.25, named PS(0.0). The formulations of these copolymers are resumed in the Table 2.

Nomenclature	Sty (mol%)	MAA (mol%)	CaCO ₃ (mol%)	Sty (wt%)	MAA (wt%)	CaCO ₃ (wt%)
PS(0.0)	80.0	20.0	0.0	82.9	17.1	0.0
PS(0.7)	70.0	17.5	12.5	72.6	15.0	12.5
PS(0.8)	68.6	17.1	14.3	71.1	14.7	14.2
PS(1.2)	64.0	16.0	20.0	66.3	13.7	19.9
PS(1.4)	62.2	15.6	22.2	64.5	13.3	22.1

Table 2: Formulation of the five samples studied

A Size exclusion chromatography (SEC) analysis was carried out on the non-filled sample (PS(0.0)). It was conducted using a system (515 Waters) equipped with a triple detector consisting of a refractive index detector (Waters 2414), a Wyatt MiniDawn Treos low angle light scattering detector and a Wyatt Visco star viscosimeter. Two columns HR 0.5 and HR 3 from Waters were used. Molar masses were determined by DDL with index of refraction increment dn/dc values calculated for each sample using Wyatt Astra 5.3.4 software. The mobile phase THF flow rate was 1 mL.min⁻¹ and samples concentration was 3 mg.mL⁻¹. The injection volume was 100 µL. The number average molar mass was 310 800 g/mol, the weight average molar mass as 2 064 000 g/mol and so, the polydispersity was found equal to 6,64.

1.3. Results and discussion

1. Copolymers microstructures

In order to study the tacticity and the distribution of monomers in the copolymer chains,

^{13}C -NMR was performed.

^{13}C -NMR spectra allow the attribution of some peaks to monomer triads centered on the styrene and on the methacrylic acid monomers. A wide range of Sty/MAA ($[\text{mol}]/[\text{mol}]$) ratios is needed, and the copolymers made are resumed in the Table 3.

Nomenclature	Sty (mol%)	MAA (mol%)	CaCO ₃ (mol%)
100S0MAA	85.7	0	14.3
95S5MAA	81.4	4.3	14.3
PS(0.8)	68.6	17.1	14.3
50S50MAA	42.8	42.8	14.3
20S80MAA	17.1	68.6	14.3
5S95MAA	4.3	81.4	14.3

Table 3 : Formulation of the copolymers created for NMR analysis

The entire spectrum of one of the copolymer (50S50MAA) is represented in the Figure 31.

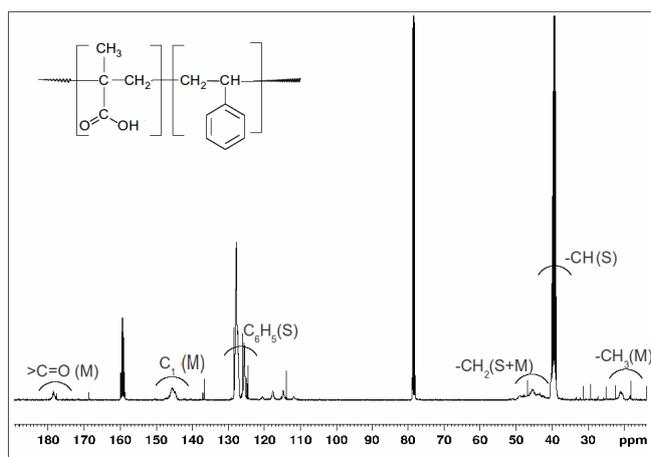


Figure 31 : ^{13}C -NMR spectra of the 50S50MAA copolymer in DMSO- d_6 and CDCl_3 (50/50 volume%) with TFA at 20°C

The indexation of the peaks in this spectra and the attribution of the triads on the Figure 32 and Figure 33 has been done from Brar and Hekmatayar study.⁴⁰ They indexed the MMM (MAA/MAA/MAA), MMS (MAA/MAA/Sty) and SMS (Sty/MAA/Sty) triads from the carbonyl resonances around 180 ppm (Figure 32). The SSS (Styr/Sty/Sty), S \bar{S} M (Sty/Sty/MAA) and M \bar{S} M (MAA/Sty/MAA) triads, centered on a styrene unit, are identified from the resonances around 145 ppm corresponding to tertiary carbon (Figure 33).

From the zoom of the ^{13}C -NMR spectrum around $\delta 180$ ppm (Figure 32), the three triad peaks are separately observed: the SMS triad appears between 177 and 178 ppm, and both the MMS and MMM triads, respectively between 178 and 179.5 ppm and between 179.5 and 181 ppm. The spectrum of PS(0.8) shows no MMM triads: the methacrylic acid units are well-dispersed in the chains and its distribution is atactic. In the Figure 33, the observation is focused on the styrene C_1 carbon resonance; the triads are respectively attributed as follow: SSS between 144 - 146.5 ppm, SSM between 146.5 - 147.5 ppm and MSM between 147.5-149 ppm. The copolymer PS(0.8) shows only the SSS triads. The structure of the comonomers in the polymer chain is predominantly composed by styrene (due in part to the 80 mol%), and methacrylic acid is well dispersed.

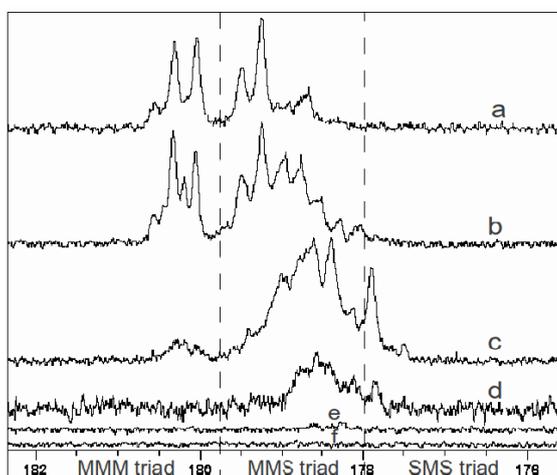


Figure 32 : Triads attributions from the carbonyl carbon resonance by ^{13}C -NMR in DMSO-d_6 and CDCl_3 (50/50 volume%) with TFA at 20°C. a) 5S95MAA b) 20S80MAA c) 50S50MAA d) PS (0.8) e) 95S5MAA f) 100S0MAA

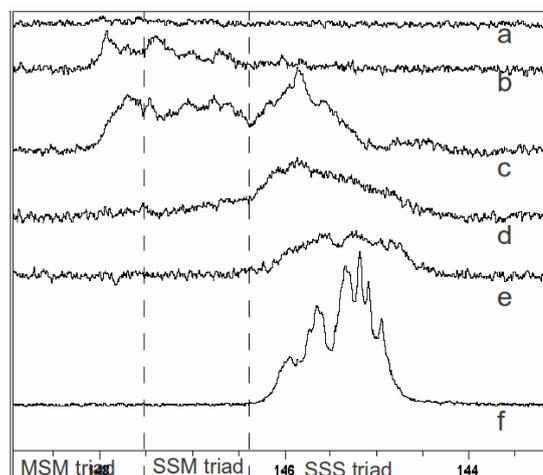


Figure 33 : Triads attributions from the tertiary C_1 carbon resonance by ^{13}C -NMR in DMSO-d_6 and CDCl_3 (50/50 volume%) with TFA at 20°C. a) 5S95MAA b) 20S80MAA c) 50S50MAA d) PS (0.8) e) 95S5MAA f) 100S0MAA

In conclusion, a random distribution of the MAA units in the PS chain is now considered and proved.

2. Solubility of PS/MAA/CaCO₃ samples

The MAA/Sty ([mol]/[mol]) and CaCO₃/MAA ([mol]/[mol]) ratios which allow the ionic supramolecular network formation were found from solubility tests of the polymer matrix in THF.

The results of the solubility tests in tetrahydrofuran (THF) are summarized in the Figure 34. The result is binary (soluble when the THF solution turned slightly turbid or swelling when the initial shape of the polymer sample was still recognizable in the tube; more details are given in experimental) and depends on the MAA/Sty and CaCO₃/MAA ratios.

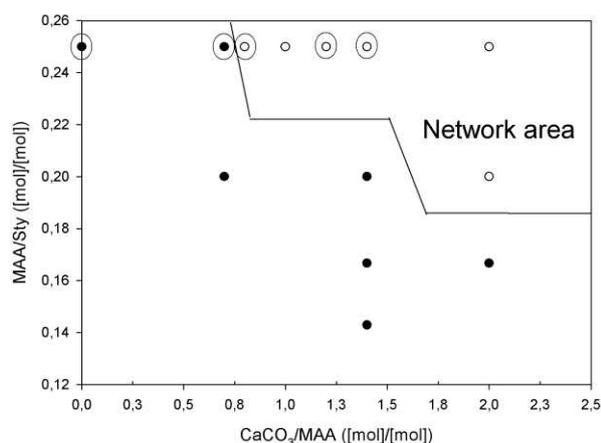


Figure 34 : Solubility diagram of poly(styrene-co-methacrylic acid) with CaCO₃ in THF in 48hrs at room temperature for different CaCO₃/MAA and MAA/Styrene ratios; ● Soluble, ○ Swelling

Influence of the MAA/Sty ([mol]/[mol]) ratio

The solubility tests prove that the acid monomer proportion in the main chain plays a role: when it is high enough (for a CaCO₃/MAA ([mol]/[mol]) ratio fixed), the samples become insoluble: a network is assumed to be created. However, when the MAA/Sty ([mol]/[mol]) ratio is below 0.2, the samples turn soluble. The concentration of acid functions in the copolymer is too low, and apparently, no network can be formed.

Influence of the CaCO₃/MAA ([mol]/[mol]) ratio

By fixing the MAA/Sty ([mol]/[mol]) ratio (a horizontal line in the Figure 34), this is the CaCO₃/MAA ([mol]/[mol]) content effect, by extension the calcium content effect, which is examined.

For low calcium content, the samples are soluble, and they become swelling when the CaCO_3/MAA ([mol]/[mol]) ratio increases. The limit between solubility and swelling is dependent of the MAA/Sty ([mol]/[mol]), that is to say that for each MAA/Sty ([mol]/[mol]) ratio, there is a critical calcium content from which the copolymer becomes insoluble in THF. When the calcium carbonate content is not high enough, no network was formed.

To conclude, both acid functions and calcium carbonate content have a great influence on the formation of a network in the material. To find out what kind of network was formed in the matrix, the calcium carbonate dispersion is examined.

3. Calcium carbonate dispersion

The MAA/Sty ([mol]/[mol]) was kept constant and equal to 0.25 to observe the calcium carbonate dispersion in the polymer matrix with TEM images analysis. The powder size distribution of CaCO_3 is compared to the TEM micrographs analyzed with the ImageJ software.

After preparing plates as described previously, TEM pictures have been taken at four magnitudes: 7000x, 10000x, 50000x and 80000x, in two different locations in each sample. The following pictures (Figure 35) present only the 7000x magnitude of one typical location.

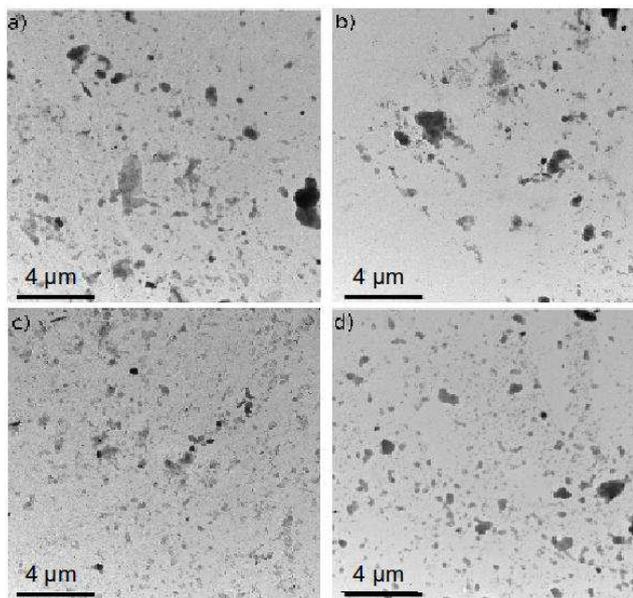


Figure 35 : TEM pictures of a) PS(1.4); b) PS(1.2); c) PS(0.8); d) PS(0.7)

TEM pictures analysis

In order to quantify the observations, an analyzing picture software is used: ImageJ. This

free software gives: the average size (of the particle agglomerates, in nm²), the area fraction (fraction of area occupied by particles, in nm²) and the perimeter (of the agglomerates contained in the picture, in nm). From the average size and in order to compare these results with those obtained from the size distribution powder analysis, an average diameter is calculated, by considering the agglomerates' shape as circles. The Table 4 summarizes the results from ImageJ analysis on the pictures taken at the lowest magnitude (7000x), in order to have the most general view of the sample.

	Average size (nm ²)	Average diameter (nm)	Area fraction (nm ²)	Perimeter (nm)
PS(1.4)	3922	35.3	18.3	160
PS(1.2)	4980	39.8	12.8	182
PS(0.8)	10848	58.8	11.0	313
PS(0.7)	33967	104.0	8.9	541

Table 4 : Summary of ImageJ analysis (on 7000x TEM pictures) results

The average size, the average diameter and the perimeter of the agglomerates increase when the CaCO₃/MAA ratio decreases. The area fraction decreases with the particle content. As expected, the more particles there are in the matrix, the higher is the area occupied by them. But it is surprising to see that when the calcium carbonate content arises the dispersion seems better (i.e. the average size and diameter of the particles are smaller), especially between the two more added and the other two (PS (1.4) and PS (1.2) versus PS (0.8) and PS (0.7)). The particles agglomerate only at low content.

Comparison between agglomerates seen in TEM pictures and initial powder size distribution

In the Table 1, the volume average diameter measured on the dried powder is 29.03 μm, but in fact, as the uniformity is high (3.15), the diameters cover a large range. However, only 10% of the particles have a diameter under 1.953 μm (d(0.1)) and none of them were measured with a diameter under 0.138 μm, i.e. 138 nm. From the TEM micrographs analysis (in Table 4), the average diameters measured are below this value: from 30 to 100 nm. But, within the measurement error, the Figure 36 shows that some particles remain at the same size before and after the polymerization.

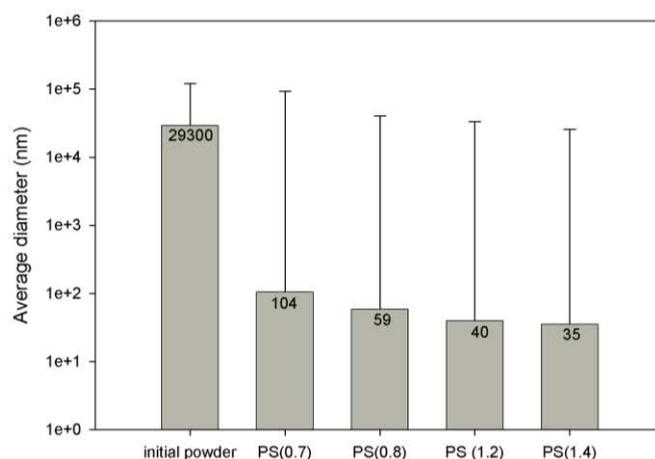


Figure 36 : Average diameters of CaCO_3 particles with measurement errors

Even if some particles remain the same, most of them present an average size divided by three. The mechanical mixing using the ULTRA TURRAX and the strong interactions with the methacrylic acid manage to disperse very well the calcium carbonate in the copolymer matrix.

To conclude, the big agglomerates of initial calcium carbonate have been exfoliated, as showed by the drastic decrease in the average size. This phenomenon is due to the acid functions in polymer chains bonded at the surface of the agglomerates via ionic interactions.³⁶⁻³⁹ This is the first organization of the calcium carbonate.

In order to find if another organization is present in the matrix, and could be partly responsible of the solubility tests results, X-Ray analysis have been made.

4. Clusters

X-Ray analysis were performed in order to prove the ionic nanometric structure from the observation of the 'ionic peak'.⁴⁻⁶ The analyses were performed on films thinner than 100nm instead of powder samples. The 2θ range is from 2.5 to 5.5°, centered on the ionic peak. The results are presented in the Figure 37.

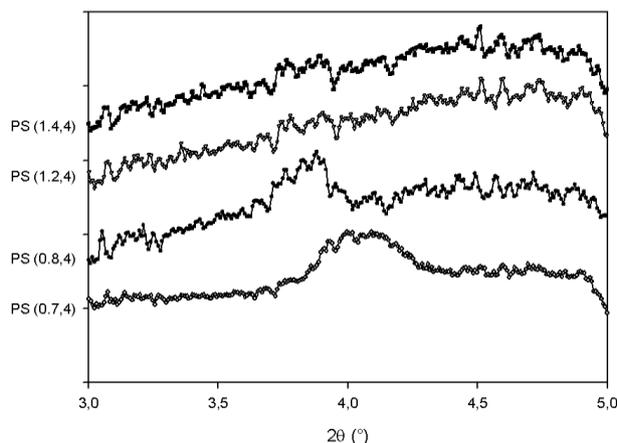


Figure 37 : X-ray scattering patterns centered on the ionic peak of the ionic copolymers films

All the samples show a peak in this 2θ range : for PS (0.8), PS (1.2) and PS (1.4), the peak starts at 3.7° and finish at 3.9° , which corresponds at a Bragg distance between 22,6 and 23,9 Å. This result corresponds to the intermultiplet distance of Eisenberg's model.⁴ For the PS (1.2) and the PS (1.4), the ionic peak does not seem as evident as the other samples. The fact that these two samples are more filled than the others can explain this observation : the big calcium carbonate aggregates can hinder the cluster formation by inserting in the cluster phase.²⁸⁻³¹

The PS (0.7) peak extends from 3.8 to 4.3° 2θ range, i.e. 20.5 to 23.2 Å. This result is still in the range given by Eisenberg et al., and the slight diminution of the intermultiplet distance can be explain as follow : the PS (0.7) is the copolymer that contains the less calcium, and it is assumed that it contains the less ionic pairs. The region of restricted mobility surrounding multiplets can be thinner than in the others copolymers, and so, the multiplets can be closer to one another.

In conclusion, the ionic peak establishes that multiplets are created, and so, that a cluster organization is present in the material. This is the second organization of the calcium in the matrix.

If the network in the material was totally ionic, it should be formed when the CaCO_3/MAA ([mol]/[mol]) ratio is settled to 0.5 and the samples should have been swelling from this value in the solubility tests. But the lowest value observed to form a network is 0.8. This fact means that, as shown with TEM, the calcium carbonate was not entirely dissociated by the acid functions. There is equilibrium between solid calcium carbonate and calcium cation in the cluster phase, and increasing calcium or acid content disturbs this equilibrium. The analysis proved that two

kinds of interactions and structures are present in the material. To find out in which way they may have influenced the physical properties of the material, dynamic rheological analysis have been performed.

5. Dynamic rheology analysis

The physical properties of the material were investigated through dynamic rheological analysis in the melt and the solid state.

As all the samples present the same type of rheological curve, only one of them is represented here (Figure 38).

Five areas can be examined: at low temperatures is the glassy plateau, followed by a little decrease in modulus when the first transition temperature is overpassed. A second plateau appears, called the 'ionic' plateau, even if several parameters as to be taken in account (hydrogen bonding and filler effect). A second transition occurs and finally there is the viscous flow zone.

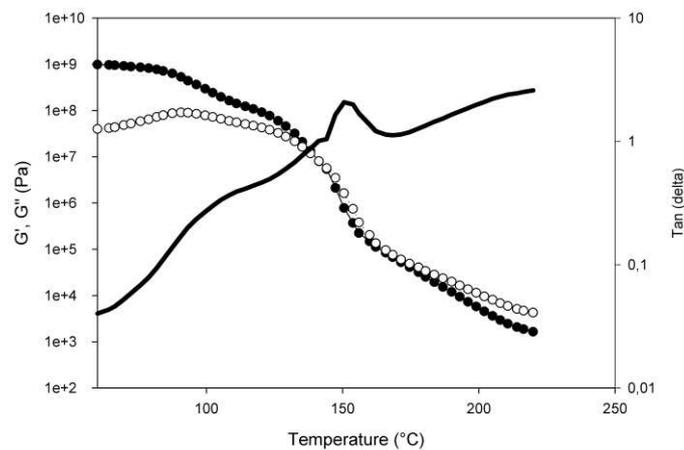


Figure 38 : Rheological analysis of PS(0.7) ($\text{CaCO}_3/\text{MAA} = 0.7$), Strain = 0,01~5%; Frequency = 1 rad/s; Ramp rate = 3°C/min; ● G' (Pa), ○ G'' (Pa), - $\tan(\delta)$

Solid state analysis

Study of the glass temperatures

The first maximum in the G'' curve of the PS(0.0) shows a smaller amplitude than the other samples (Figure 39). However, the second drops are similar: the modulus values lose about 10^{+3} Pa (from 10^{+8} Pa to 10^{+6} Pa) whatever the sample.

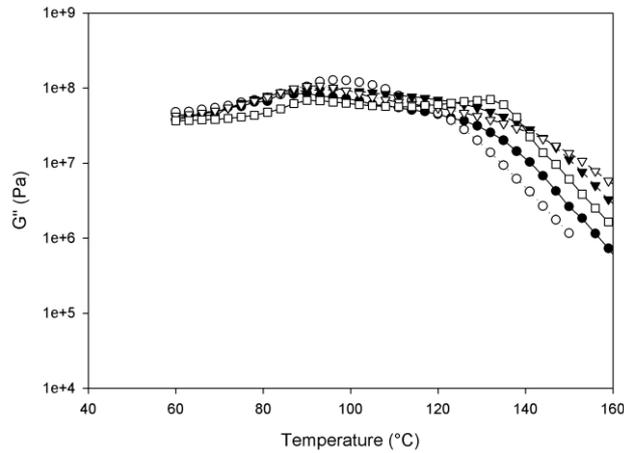


Figure 39 : Loss modulus G'' comparison in the region of the glassy plateau; PS(x) ($\text{CaCO}_3/\text{MAA} = x$); \square PS (0.0), \bullet PS (0.7), \circ PS (0.8), \blacktriangledown PS (1.2), ∇ PS (1.4)

The values of transition temperatures are summarized in the Figure 40. $T_{\alpha 1}$ is the temperature picked when the loss modulus G'' reaches a maximum around 100°C, and $T_{\alpha 2}$ corresponds to $\tan(\delta)$ curve's maximum around 150°C, depending on the samples and their formulation.

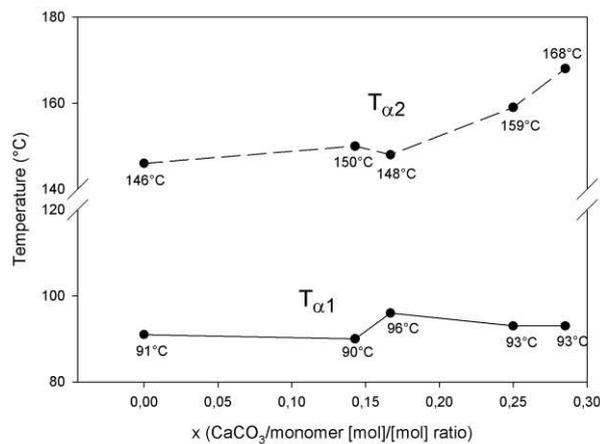


Figure 40 : Evolution of the transition temperatures with the $\text{CaCO}_3/\text{monomers}$ ratios

From the Fox equation⁴¹ and the ratio MAA/Sty ([mol]/[mol]) settled to 0.25, the transition temperature observed should be equal to 117°C, and a simple barycentre relation gives a glass temperature equal to 122°C. Yet, two transitions are observed and, if the first one does not seem to evolve with the calcium content, the second one obviously does (Figure 40).

Hird and Eisenberg¹² are one of the first authors who explain the presence of two glass temperatures. They attributed the peak at the lowest temperature to the matrix T_w , i.e. the ion-

poor phase, and the second peak to the cluster T_{α} , i.e. the ion-rich phase. According to that, it is normal that the $T_{\alpha 1}$ remains stable whatever the sample (Figure 40). Its value corresponds to the glass temperature of the non-ionic poly(styrene-co-methacrylic acid). This T_{α} increases of about 3°C when the calcium content arises. This may be due to the filling effect of the calcium carbonate.

Every samples show a second T_{α} , even the non-ionic one. This can not be attributed to an ionic effect, but to the creation of a hydrogen-bonding network between non-ionic acid functions. In the added samples, this network is still there, at best the same but more probably hindered by the filling and ionic effects. Indeed, as the proportion of acid functions in the main chain does not evolve, the $T_{\alpha 2}$ should not evolve if it is only induced by H-bonding. However, it increases by 20°C and taking in account only the filling effect can not explain such a result. So, as many authors did before,^{7,10-17} the higher T_{α} of the added samples is attributed to the cluster phase, and considered to evolve because of the ionic interactions (in the cluster phase and around the calcium carbonate particles). The variation in temperatures is especially seen in the case of the PS (1.2) and the PS (1.4) and it can be related to the better filler dispersion observed in these two samples: the interactions between the acid functions and the calcium carbonate seemed more efficient in these cases. This temperature can be assumed as representative of the strength with which the ion pairs are held in a multiplet, because it is the temperature from which they are able to migrate from one multiplet to another.¹² On this basis, the networks in the PS(0.7) and PS(0.8) show weaker ionic interactions in the multiplets than the ones formed in PS(1.2) and PS(1.4).

Glassy plateau examination

At low temperatures, the storage modulus G' is in the same range of values for each samples (10^{+9} Pa) in agreement with the analyze of Kim et al.⁷ about the glassy state. The storage modulus measured with a constant frequency reflects the chain mobility in the polymer. As expected, under the glass temperature of the matrix the chains mobility is of very short range, and is not affected by the presence of multiplets (or fillers).

Ionic plateau examination

The intermediate region, in which the modulus slightly decreases with the increase of temperature, is the ionic plateau. It is assumed existing since the multiplets form cross-links,¹² and found to evolve with the ion content, for a range of 2 to 11 mol% of ion material⁷. After the matrix glass transition, the polymer chains are able to move, but these cross-links prevent the

chains mobility, resulting in the ionic plateau in the modulus curves (Figure 41). The ionic cross-links remain stable until the temperature becomes high enough to allow the ion pairs to migrate between multiplets. These migrations yield to a detectable drop in the modulus, which corresponds to the clusters glass transition, as discussed before. This plateau is independent of the calcium content (for this range of ion content, i.e. 20 to 40 mol %), as the modulus and the temperatures at which it starts and ends do not evolve linearly with it.

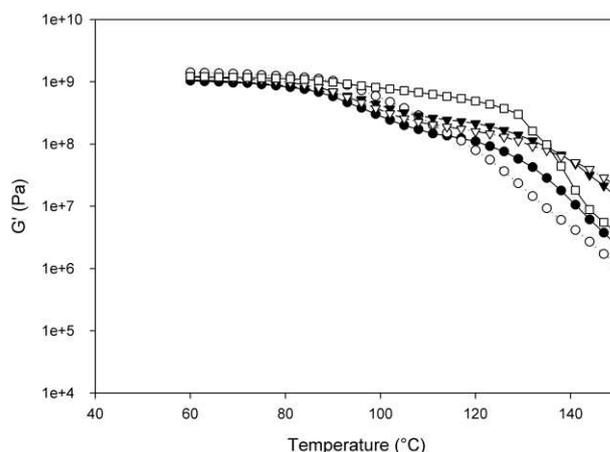


Figure 41 : Storage modulus G' comparison in the region of the ionic plateau $PS(x)$ ($CaCO_3/MAA = x$); \square $PS(0.0)$, \bullet $PS(0.7)$, \circ $PS(0.8)$, \blacktriangledown $PS(1.2)$, \triangledown $PS(1.4)$

The un-added copolymer presents an intermediate plateau too due, as explained previously, to the H-bonding network formation.

Melt state rheology

Viscous flow examination

The viscous flow zone is examined for each sample. When the G' or G'' modulus are focused, a gently decrease in their slopes is observed. As the cluster glass transition is overpassed, the multiplets are still presents in the matrix, as proved by SAXS (Small-Angle X-ray Scattering) analysis.¹² As the T_α of a polymer means a mobility of its chains, the T_α of the clustered region represents the ability of the ion pairs inside the clusters to migrate from one multiplet to another.¹² When the temperature increases, these moves are multiplying, causing this slope in the viscous flow zone.

$\tan(\delta)$ values (Figure 42) show an interesting progression with the calcium carbonate content. At high temperatures, an increase is observed in the $\tan(\delta)$ values when the ratio $CaCO_3/MAA$ ($[mol]/[mol]$) decreases. This enhancement of $\tan(\delta)$ corresponds to a more

viscous than elastic material. So, more the copolymer is added, less viscous it is in the melt state. This behavior is related to the effective cross-link density in the network: if there is a lot of ionic material in the same matrix (MAA/Sty ($[\text{mol}]/[\text{mol}] = 0.25$), the elastic nature is preponderant.

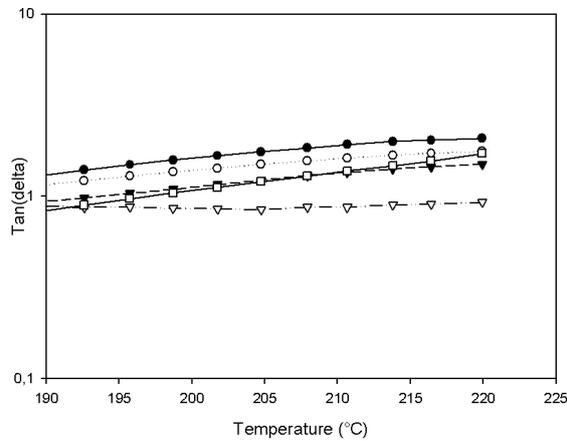


Figure 42 : $Tan(\delta)$ in the melt state for each copolymer $PS(x)$ ($CaCO_3/MAA = x$); \square $PS(0.0)$, \bullet $PS(0.7)$, \circ $PS(0.8)$, \blacktriangledown $PS(1.2)$, ∇ $PS(1.4)$

The $PS(0.0)$ copolymer shows a very different evolution of $\tan(\delta)$, in relation to the different type of network present in the matrix (H-bonding network). The $\tan(\delta)$ values increase very quickly in comparison with the others samples.

G' and G'' cross-over study

The intersection of G' and G'' modulus at high temperatures evolves when the calcium carbonate content changes. The Figure 43 compares the cross over temperatures, and the temperatures at which they take place are summarized in the Table 5.

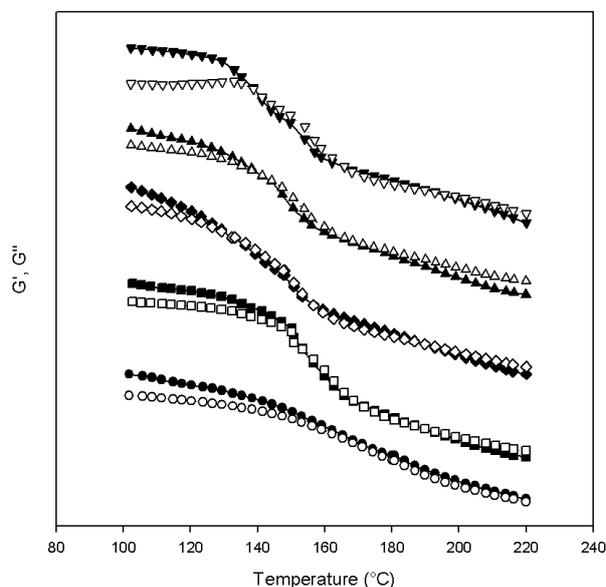


Figure 43 : Comparison of G' and G'' cross over in the melt state $PS(x)$ ($CaCO_3/MAA = x$); $PS(0.0)$: \blacktriangledown G' and $\nabla G''$, $PS(0.7)$: \blacktriangle G' and $\triangle G''$, $PS(0.8)$: \blacklozenge G' and $\diamond G''$, $PS(1.2)$: \blacksquare G' and $\square G''$, $PS(1.4)$: \bullet G' and $\circ G''$

x ($CaCO_3/MAA$ ratio)	Cross over temperature (°C)
0.0	210
0.7	187
0.8	211
1.2	216
1.4	-

Table 5 : Temperatures of G' and G'' cross over in the melt state

The cross over zone is very large and begins at the same temperature than the T_{a2} . In order to compare the cross over values, the temperatures in the Table 5 were chosen after G'' overpassed G' and for a $\tan(\delta)$ value equal to 1,5.

Only the $PS(1.4)$ does not present a cross over temperature: it may take place at a temperature higher than $220^\circ C$, from which the cooling started. By this assumption, the temperature of the crossing over appears to increase with the calcium content, and so, the density of effective ionic cross-links. After the temperature of crossing over is overpassed, the

supramolecular interactions are not strong enough to sustain cross-linked material properties in the samples. Indeed, G'' becomes higher than G' and the material shows viscous properties.

In the case of PS(0.0) sample (un-added copolymer), the cross over temperature is much higher than a pure PS (ca. 150°C). This evolution is the result of the formation of the hydrogen bonds between acid pendent functions which rises the cross-over temperature.

The presence of the cross-over temperature and the viscous flow zone is a sign of a thermoplastic material. The ionic network in the matrix is then broken. As these rheological analyses are the same when several cooling and warming ramps are applied, the reversibility of the supramolecular network created is ensured.

To conclude, rheological analyses tend to prove the formation of an ionic network and a cluster organization by showing a second transition temperature, called in literature 'cluster temperature'. They lead to the conclusion that the more ionic material there is in the matrix, the stronger the ionic bonding inside the multiplet is. Also, they prove the reversibility of the created supramolecular network.

1.4. Conclusion

This study describes an investigation of the effects of the ionic and filler ratios in an ionic copolymer. Many copolymers of poly(styrene-co-methacrylic acid) added with calcium carbonate have been made for the NMR analysis, and the good dispersion in the main chain of the acid functions is proved. The first solubility tests permit to study the effect of MAA/Sty ([mol]/[mol]) and CaCO₃/MAA ([mol]/[mol]) ratios on the formation of an ionic network. Then the MAA/Sty ([mol]/[mol]) is set to 0.25 and the influence of the calcium carbonate content has been investigated. The X-ray analysis proves that an ionic supramolecular network is present at every filler contents tested and the study of the filler dispersion ensures that a filling effect is still expected in the matrix.

The rheological analyses allow characterizing the strength of the ionic bonding. The higher glass transition temperature ('cluster T_g ') rises with the filler content. Even if the glassy and ionic plateaus do not seem to evolve with the filler content, the rubbery plateau shows an interesting evolution : the $\tan(\delta)$ values increase when the ratio CaCO₃/MAA ([mol]/[mol]) decreases which permits to conclude that a high density of effective ionic cross-links in the matrix influence the final properties of the material. This conclusion is reinforced by the increase of the loss and storage modulus cross over temperature, which arises with the calcium content. These analyses show that a hydrogen-bonding network is present in the matrix (seen

especially in the case of the non-filled copolymer). Also, they prove the reversibility of the created network as these rheological analyses are the same when several cooling and warming ramps are applied.

The obtained material is a very complicated mixing of several phenomena because the copolymer is not entirely neutralized and not purified, and because the calcium carbonate is directly added in the initial monomers mixtures. There are the calcium carbonate aggregates and their exfoliation, the ionic organization and the hydrogen-bonded network to take in account in the final properties. The interest of such a complicated approach due to the wide range of observed phenomena in the material is a one-batch process to make reversible networks.

1.5. References

- (1) Eisenberg, A.; Kim, J.-S. *Introduction to Ionomers*; 1st ed.; Wiley-Interscience, 1998.
- (2) Schlick, S. *Ionomers: Characterization, Theory, and Applications*; 1st ed.; CRC-Press, 1996.
- (3) Tant, M. R.; Mauritz, K. A.; Wilkes, G. L. *Ionomers: Synthesis, structure, properties and applications*; 1st ed.; Springer, 1997.
- (4) Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. B. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4098–4107.
- (5) Yarusso, D. J.; Cooper, S. L. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1871–1880.
- (6) Macknight, W. J.; Taggart, W. P.; Stein, R. S. *J. polym. sci., C Polym. symp.* **2007**, *45*, 113–128.
- (7) Kim, J.-S.; Jackman, R. J.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2789–2803.
- (8) Lehn, J.-M. *Rep. Prog. Phys.* **2004**, *67*, 249–265.
- (9) Lehn, J. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 611–623.
- (10) Storey, R. F.; Chisholm, B. J.; Lee, Y. *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37*, 73–80.
- (11) Song, J.-M.; Oh, S.-H.; Kim, J.-S.; Kim, W.-G. *Polymer* **2005**, *46*, 12393–12400.
- (12) Hird, B.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6466–6474.
- (13) Gauthier, S.; Duchesne, D.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1987**, *20*, 753–759.
- (14) Gauthier, M.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2066–2074.
- (15) Fan, X. D.; Bazuin, C. G. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2508–2513.
- (16) Kim, J. S.; Wu, G.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1994**, *27*, 814–824.
- (17) Kim, J.-S.; Hong, M.-C.; Nah, Y. H. *Macromolecules* **2002**, *35*, 155–160.
- (18) Castagna, A. M.; Wang, W.; Winey, K. I.; Runt, J. *Macromolecules* **2011**, *44*, 5420–5426.
- (19) Hirasawa, E.; Yamamoto, Y.; Tadano, K.; Yano, S. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *42*, 351–362.
- (20) Kim, S.-H.; Kim, J.-S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2382–2386.
- (21) Luqman, M.; Song, J.-M.; Kim, J.-S.; Kwon, Y. J.; Jarng, S.-S.; Shin, K. *Polymer* **2008**, *49*, 1871–1878.
- (22) Agarwal, P. K.; Makowski, H. S.; Lundberg, R. D. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1679–1687.
- (23) Tong, X.; Bazuin, C. G. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 370–377.
- (24) Kim, J. S.; Roberts, S. B.; Eisenberg, A.; Moore, R. B. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5256–5258.
- (25) Plante, M.; Bazuin, C. G.; Jerome, R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5240–5247.
- (26) Jackson, D. A.; Koberstein, J. T.; Weiss, R. A. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1999**, *37*, 3141–3150.
- (27) Kim, J. S.; Shin, K. J.; Kim, D. C.; Kang, Y. K.; Kim, D. J.; Yoo, K. H.; Park, S. W.

- ChemInform* **2003**, 34.
- (28) Datta, S.; Bhattacharya, A. K.; De, S. K.; Kontos, E. G.; Wefer, J. M. *Polymer* **1996**, 37, 2581–2585.
- (29) Gao, Y.; Choudhury, N. R.; Dutta, N. K. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 117, 3395–3405.
- (30) Parent, J. S.; Liskova, A.; Resendes, R. *Polymer* **2004**, 45, 8091–8096.
- (31) Zhang, W.; Li, M. K. S.; Yue, P.-L.; Gao, P. *Langmuir* **2008**, 24, 2663–2670.
- (32) Santamaría, P.; Eguiazabal, J. I.; Nazabal, J. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 116, 2374–2383.
- (33) Ardanuy, M.; Velasco, J. I.; Rodriguez-Perez, M. A.; Saja, D.; A, J. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 116, 2573–2579.
- (34) Fraile, J. M.; Garcia, J. I.; Harmer, M. A.; Herrerias, C. I.; Mayoral, J. A.; Reiser, O.; Werner, H. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12, 3290–3295.
- (35) Colonna, M.; Berti, C.; Binassi, E.; Fiorini, M.; Karanam, S.; Brunelle, D. J. *European Polymer Journal* **2010**, 46, 918–927.
- (36) Kiehl, J.; Delaite, C.; Bistac, S.; Schuller, A. S.; Farge, H. *Polymer* **2012**, 53, 694–700.
- (37) Miao, S. *Applied Surface Science* **2003**, 220, 298–303.
- (38) Shui, M. *Applied Surface Science* **2003**, 220, 359–366.
- (39) Fekete, E.; Pukánszky, B.; Tóth, A.; Bertóti, I. *Journal of Colloid and Interface Science* **1990**, 135, 200–208.
- (40) Brar, A. S.; Hekmatyar, S. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 2444–2453.
- (41) Fox, T. G. Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. *Bulletin of the American Physical Society* **1956**, 123.

1.6. Abstract

In order to create reversible supramolecular ionic networks, ionic cross-links were formed from acid pendent functions in poly(styrene-co-methacrylic acid) copolymers by the addition of calcium carbonate. The random dispersion of acid functions in the polystyrene chain is ensured by NMR analysis. The partial reaction of the calcium carbonate with the carboxylic acids is highlighted by a limewater test. The influence of methacrylic acid and calcium carbonate contents on the formation of an ionic network has been studied through solubility tests. Two main effects were obtained: the exfoliation of the unreacted calcium carbonate characterized by TEM is due to ionic interactions at the surface of nanometric particles that form the first level of organization of the calcium carbonate. Another part of the calcium carbonate reacts with carboxylic acid and is detached from particles to form clusters as shown by X-ray analysis. Finally, by analyzing the dynamic rheological spectrum, the conclusion that the strength of the ionic bonds arises with the calcium content is made. The interest of such an approach with a wide range of observed phenomena in the material is a one-batch process to make thermoreversible nanocomposite networks.

KEYWORDS supramolecular, ionomer, nanocomposite, styrene, copolymer

Afin de créer des réseaux ioniques supramoléculaires réversibles, des nœuds ioniques ont été formés à partir des fonctions acides pendantes du copolymère poly(styrène-co-acide méthacrylique) et de carbonate de calcium. La dispersion aléatoire des fonctions acides sur les chaînes polystyrène est vérifiée par RMN. La réaction partielle du carbonate de calcium avec les acides carboxyliques a été mise en évidence par un test à l'eau de chaux. L'influence des taux d'acide méthacrylique et de carbonate de calcium sur la formation de réseaux ioniques a été étudiée par des tests de solubilité. Deux effets majeurs sont observés : l'exfoliation du carbonate de calcium qui n'a pas réagi, caractérisé par TEM, est due aux interactions ioniques à la surface des particules nanométriques et forme le premier niveau d'organisation du carbonate de calcium. Une autre partie du carbonate de calcium réagit avec l'acide carboxylique et est détaché des particules initiales pour former des clusters, vus par diffraction des rayons X. Enfin, en analysant les spectres de rhéologie dynamique, la conclusion est tirée que la force des liaisons ioniques augmente avec le taux de carbonate de calcium. L'intérêt d'une telle approche avec un large éventail de phénomènes observés dans le matériau est un procédé en une seule étape pour former des réseaux thermoréversibles dans des nanocomposites.

MOTS-CLES supramoléculaire, ionomère, nanocomposite, styrène, copolymère

2. Ajout du compatibilisant

2.1. Création du compatibilisant

Le copolymère choisi pour compatibiliser les mélanges PS et ABS et le copolymère PS(0.8) selon la nomenclature de l'article précédent, c'est-à-dire qu'il répond aux ratios suivants : styrène/acide méthacrylique = 4 ([mol]/[mol]) et carbonate de calcium/acide méthacrylique = 0,8 ([mol]/[mol]). Il est donc composé de 71,1 % de styrène, de 14,7 % d'acide méthacrylique et de 14,2 % de carbonate de calcium, en masse. Il combine les avantages de présenter les caractéristiques d'un réseau ionique (avec la présence de clusters) et également d'avoir une température de cross-over des courbes G' et G'' relativement faible (211°C selon l'article précédent). Afin de synthétiser une quantité suffisante de copolymère, plusieurs méthodes ont été tentées.

2.1.1. Synthèse en réacteur

Le premier essai consiste à le synthétiser dans un réacteur de grande capacité (2L). Il est prévu de synthétiser 900g de copolymère. Le styrène et le carbonate de calcium sont mélangés à l'aide de l'Ultra Turrax à 11000 rpm pendant 4 minutes. Ils sont introduits dans le réacteur, puis l'acide est ajouté. Enfin, l'AIBN (0,5 % en moles de monomères) est introduit. Le mélange est porté à 70°C (avec une température de consigne de 90°C) et la pâle du réacteur tourne à 150 rpm. Ce protocole est donc le même que pour l'étude précédente. Au bout d'une heure, malheureusement, le mélange prend en masse et de la fumée se dégage du réacteur. L'expérience est donc stoppée. Un deuxième essai semblable, mais de moindre quantité (250g) est réalisé. Le copolymère devient tellement visqueux qu'il ne peut pas être sorti du réacteur, même en élevant la température à 140°C. Lors de son refroidissement, le copolymère délamine la paroi en verre de la cuve du réacteur, et il est donc inutilisable.

2.1.2. Synthèse en mélangeur interne

Nous décidons donc de tenter de le synthétiser en extrudeuse. Une pré-étude est réalisée en mélangeur interne pour déterminer les catalyseurs à ajouter aux monomères pour que la polymérisation se fasse tout au long de la double-vis. Les trois catalyseurs suivants sont testés à 0,3 % en moles de monomères chacun, leurs temps de demi-vie sont indiqués dans le Tableau 1.

	180°C	200°C	220°C
Luperox 101	33,6s	4,95s	0,9s
Di-tert butyl peroxide	230s	47s	11s
Cumene hydroperoxide	106 min	26 min	7 min

Tableau 1 : Catalyseurs utilisés pour la synthèse du PS(0.8) et leur temps de demi-vie à 180, 200 et 220°C

Pour représenter au mieux la montée en température dans le fourreau de l'extrudeuse, la température du mélangeur est d'abord fixée à 180°C, puis au bout de 6 minutes, montée à 200°C et enfin, après 12 minutes, 220°C pendant 6 minutes. De liquides introduits, un solide s'est formé, et un polymère est récupéré. La synthèse semble avoir fonctionné. L'extrusion est donc tentée.

2.1.3. Synthèse en extrudeuse bi-vis

Un profil de vis est mis au point pour créer à la trémie un bouchon de polystyrène pour éviter que les liquides ne refoulent et pour optimiser la synthèse (Figure 44).

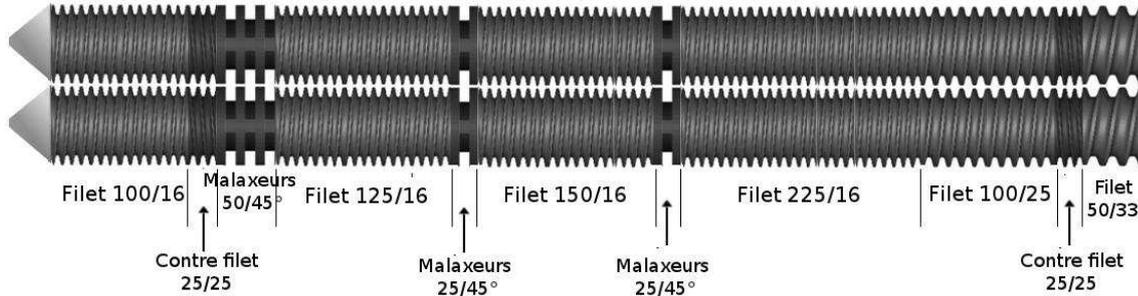


Figure 44 : Profil de vis testé pour la synthèse du copolymère ionique PS(0.8) (longueur totale en mm/pas en mm ou angle en degré).

La pompe à liquide est utilisée pour injecter la totalité des composants du mélange à 200g/h. L'extrudeuse tourne alors à 40tr/min, et les zones de températures sont paramétrées ainsi :

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8	Zone 9	Zone 10
130°C	180°C	180°C	180°C	200°C	200°C	200°C	220°C	220°C	220°C

Malheureusement, il semble que les monomères se volatilisent par la filière, car la température est trop haute (le point d'ébullition du styrène est de 145°C, celui de l'acide méthacrylique de 163°C). La température est alors abaissée en début de fourreau :

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8	Zone 9	Zone 10
130°C	140°C	140°C	140°C	140°C	140°C	220°C	220°C	220°C	220°C

Aucun changement n'est observé. Un autre essai est envisagé en essayant d'entraîner les monomères avec du polystyrène. Le PS seul est extrudé pendant 30 minutes à 100 rpm, puis on injecte les monomères à l'aide de la pompe à 350g/h. La vitesse des vis est alors diminuée à 50 rpm. Un polymère opaque et marron sort de la filière. Il est donc dégradé.

En conclusion, bien qu'il soit techniquement possible de synthétiser le copolymère en extrudeuse, les réglages à effectuer semblent délicats, et le temps manque pour effectuer ces réglages. Le copolymère sera synthétisé en mélangeur interne, en suivant le protocole défini

avant l'extrusion (3 catalyseurs différents, et une montée en température de 180°C à 220°C en 18 minutes). Ce copolymère a subi des tests de balayages en température sur le rhéomètre (Figure 45).

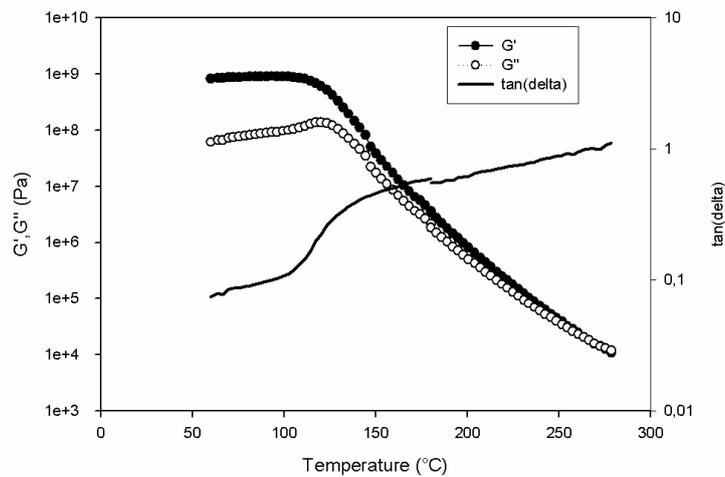


Figure 45 : Analyses rhéologiques du copolymère synthétisé en Rhéomix

Il présente une température de relaxation alpha à environ 110°C, mais il ne montre pas de plateau à hautes températures. Cela est dû à une faible masse moléculaire du copolymère. Les chaînes polymères sont trop courtes pour s'enchevêtrer. Malheureusement, la présence de charges dans le copolymère empêche la vérification en GPC. La polymérisation n'est pas assez aboutie dans le mélangeur, mais elle pourra continuer en extrudeuse lors des mélanges.

2.2. Mélange du copolymère ionique avec du PS et de l'ABS en extrudeuse

Tous les mélanges sont réalisés en extrudeuse bi-vis présentant le profil de la Figure 46.

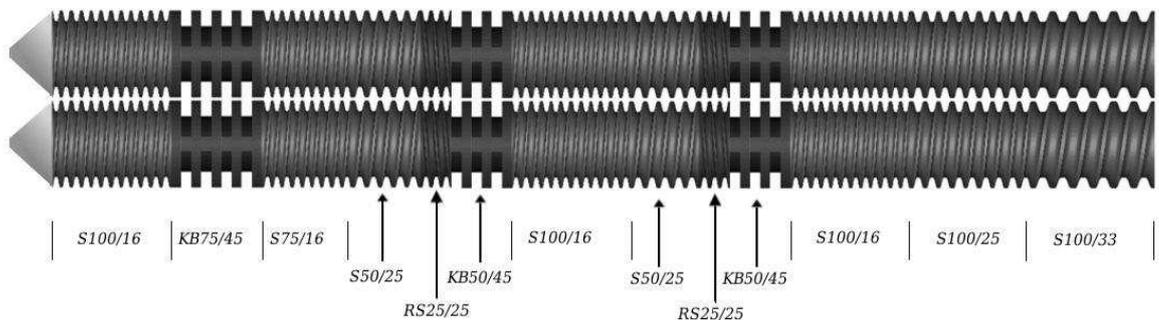


Figure 46 : Profil de vis utilisé pour les mélanges PS+ABS+copolymère ionique. S: Filet; RS: Contre-filet; KB: Malaxeurs (longueur totale en mm/pas en mm ou angle en degré).

2.2.1. Choix de la température d'extrusion

Afin d'optimiser au mieux le mélange du copolymère ionique et de la matrice PS+ABS (70/30 % en masse), des essais d'extrusion sont réalisés. 2,5 % en masse de copolymère est ajouté à cette matrice, et les températures d'extrusion suivantes sont testées : 220, 240 et 260°C. La détermination de la température d'extrusion optimum se fera après l'étude des morphologies à l'aide de photographies MEB, et d'analyses rhéologiques.

Les photos MEB des mélanges extrudés sont présentés sur la Figure 47.

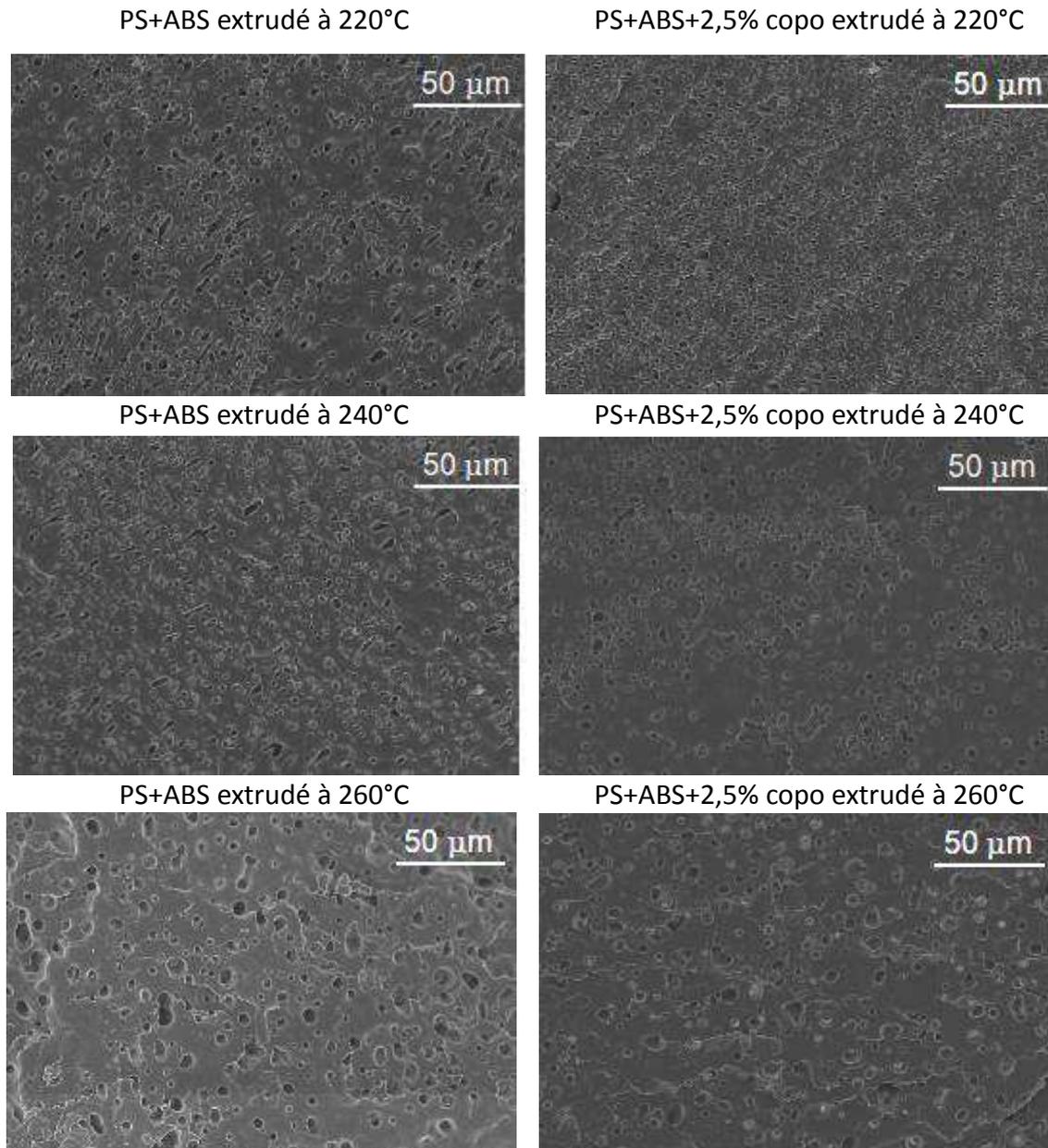


Figure 47 : Photographies MEB des mélanges PS+ABS et PS+ABS+2,5% copo extrudés à 220, 240 et 260°C après extraction sélective de la phase ABS

Ces images ont été analysées suivant le protocole expliqué en annexe 4. L'extraction sélective a provoqué l'apparition de trous dans la matrice, et ce sont les surfaces moyennes de ces trous qui sont comparées pour choisir la température d'extrusion optimum (Tableau 2).

	Surface moyenne (μm^2)
PS+ABS 220°C	5,4
PS+ABS+copo 220°C	4,1
PS+ABS 240°C	7,4
PS+ABS+copo 220°C	4,7
PS+ABS 260°C	5,2
PS+ABS+copo 220°C	4,3

Tableau 2 : Surfaces moyennes des trous observés dans les photographies MEB (analyses avec ImageJ)

L'augmentation de la température d'extrusion provoque une augmentation de la surface moyenne des trous pour les mélanges sans copolymère ionique. Une haute température semble donc favoriser la coalescence des gouttelettes d'ABS dans la matrice PS. Lorsque 2,5% de copolymère est ajouté, la taille moyenne des gouttes reste stable (entre 4,1 et 4,7 μm^2) : la présence de celui-ci empêche la coalescence des gouttes dans la matrice.

Les balayages en fréquence effectués à 220° révèlent des courbes de viscosité complexe très proches les unes des autres. Lorsque la zone des basses fréquences est examinée, la différence entre les mélanges blancs et ceux contenant le copolymère ionique est plus claire. Pour une même température d'extrusion (correspondant à une même couleur de courbe sur la Figure 48), les mélanges contenant le copolymère présentent une viscosité légèrement plus élevée. Cela peut être dû à une simple élévation due au mélange de la matrice avec le copolymère plus visqueux, ou bien cela est relié directement à la diminution de la taille des gouttelettes dans la matrice. En effet, le ratio tension interfaciale/rayon (α/R) est relié à la viscosité du mélange à basses fréquences pour les morphologies goutte/matrice. De fait, la diminution du rayon des gouttes entraîne une augmentation de la viscosité complexe.

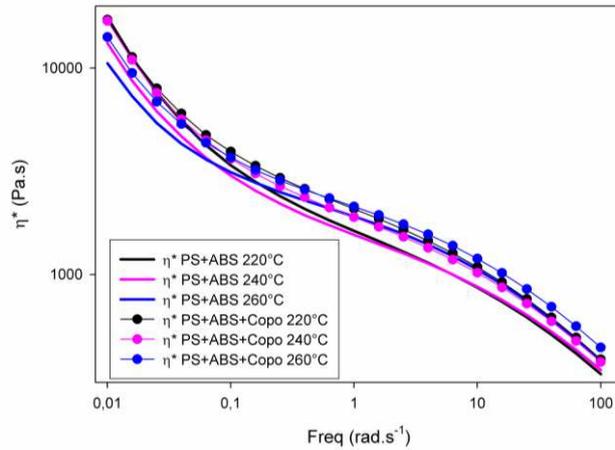


Figure 48 : Viscosité complexe des mélanges avec et sans copolymère ionique extrudés à 220, 240 et 260°C (balayages en fréquence à 220°C)

En conclusion, l'écart de viscosité semble plus important pour les mélanges extrudés à 260°C, et c'est donc cette température d'extrusion qui sera utilisée pour extruder les mélanges avec les autres proportions de copolymère ionique. Il est cependant à noter que la viscosité la plus élevée reste celle du mélange blanc extrudé à 220°C.

2.2.2. Etude de l'effet compatibilisant du copolymère

La température d'extrusion étant fixée à 260°C, c'est l'influence du taux de copolymère incorporé qui est étudié. 3 taux sont testés : 1,125%, 2,5% et 5% en masse.

Les morphologies, toujours de type goutte/matrice (Figure 49), sont analysées à l'aide du logiciel ImageJ.

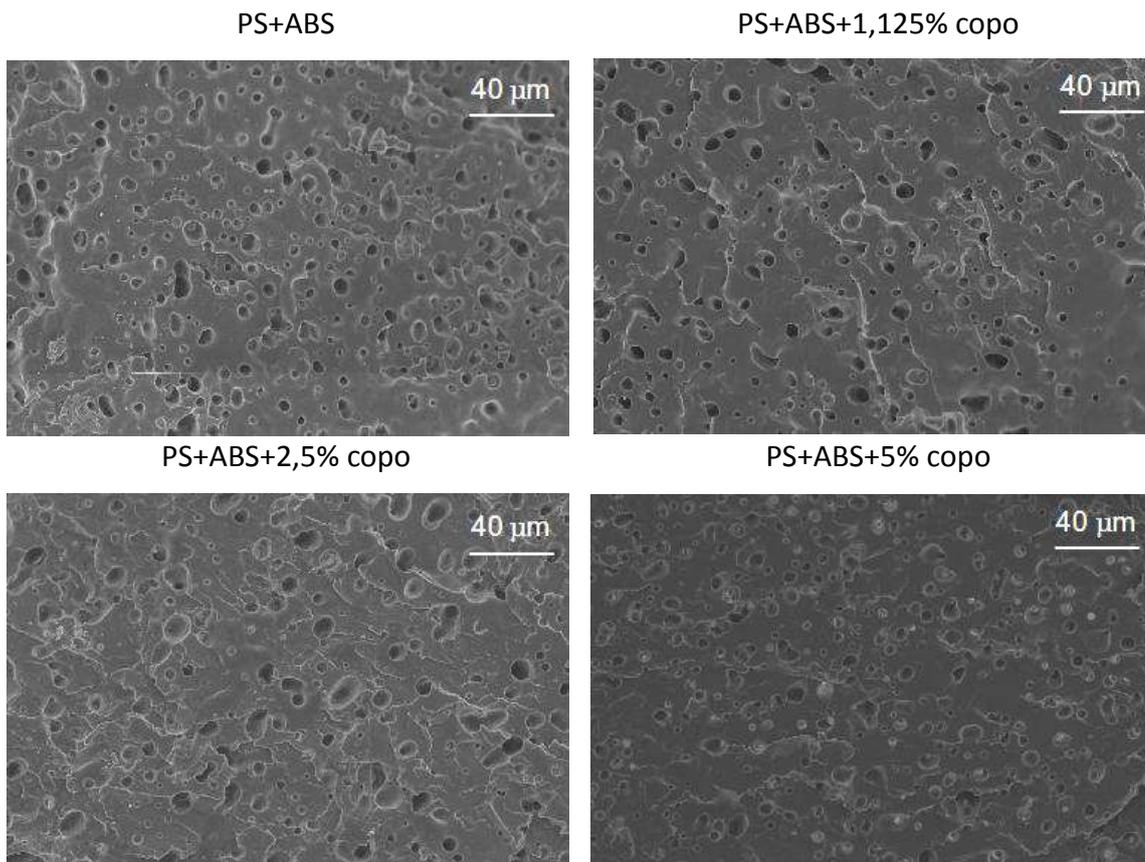


Figure 49 : Photographies MEB des mélanges contenant différents taux de copolymère ionique extrudés à 260°C après extraction sélective de la phase ABS

Le Tableau 3 montre une diminution de la surface moyenne des trous lorsque 2,5% en masse de copolymère est ajouté. Aucun changement n'est observé avec 1,125% de copolymère, et une augmentation de la taille des nodules est notée pour 5% de copolymère.

	Surface moyenne (μm^2)
PS+ABS	5,2
PS+ABS+1,125% copo	5,2
PS+ABS+2,5% copo	4,3
PS+ABS+5% copo	6,1

Tableau 3 : Surfaces moyennes des trous observés dans les photographies MEB (analyses avec ImageJ)

L'examen du module de conservation G' lors d'un balayage en fréquence (à 220°C, Figure 50) indique une très légère augmentation de ce module aux basses fréquences lorsque 1,125 et

2,5% de copolymère sont ajoutés. Elle peut être reliée à la diminution de la taille des gouttes, comme indiqué précédemment.

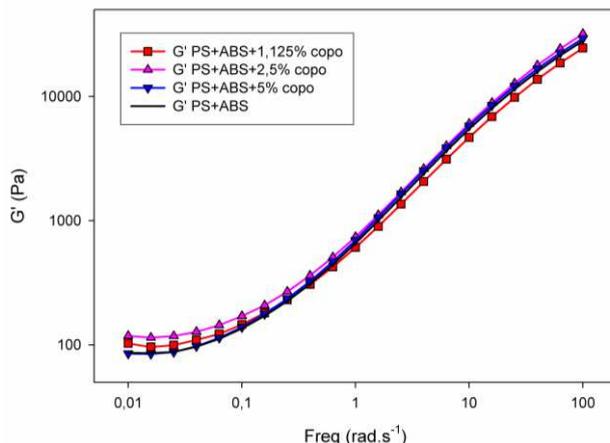


Figure 50 : Module G' des mélanges contenant différents taux de copolymère ionique extrudés à 220°C (balayages en fréquence à 220°C)

Les températures de relaxation alpha, indiquées dans le Tableau 4, sont relevées aux maximum de la courbes $\tan(\delta)$ vs. température. Les T_{α} des phases élastomère et styrène n'évoluent pas avec l'incorporation de copolymère ionique. A 5% de copolymère, la T_{α} de la phase SAN augmente de quelques degrés. Cette augmentation ne va pas dans le sens d'un effet compatibilisant, puisque les températures de transition des deux phases s'éloignent l'une de l'autre. Elle peut être due à la localisation du copolymère ionique préférentiellement dans cette phase.

	Measured by DMA		
	$T_{\alpha}(\text{PB}^*)$	$T_{\alpha}(\text{PS})$	$T_{\alpha}(\text{SAN})$
PS+ABS	-78	89	98
PS+ABS +1,125 % copo	-81	92	101
PS+ABS +2,5 % copo	-79	92	101
PS+ABS +5 % copo	-78	90	106

Tableau 4 : Températures de relaxation alpha des mélanges contenant différents taux de copolymère ionique mesurés par DMA (à $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

*PB : phase polybutadiène de l'ABS

Malgré l'absence d'effet compatibilisant du copolymère dans ces mélanges jusqu'à présent, les propriétés mécaniques sont examinées. Des essais de traction (Figure 51) et de choc Charpy sur éprouvettes entaillées (Figure 52) ont été réalisés à l'ambiante. Les éprouvettes ont été

injectées et les essais sont réalisés sur une dizaine d'éprouvettes, puis moyennés (pour plus de détails voir Annexe 4, 2.9 à 2.11). Les résultats sont résumés dans le Tableau 5.

La déformation à la rupture chute lorsque le copolymère est ajouté, ainsi que le module d'Young. Cependant, la contrainte à la rupture augmente dès l'ajout de 1,125% de copolymère et reste stable avec 2,5 et 5%. Il semble donc que le copolymère, ayant une contrainte à la rupture élevée, rigidifie la matrice polymère, mais le manque d'adhésion entre ceux-ci crée des points fragiles, ce qui diminue le module d'Young.

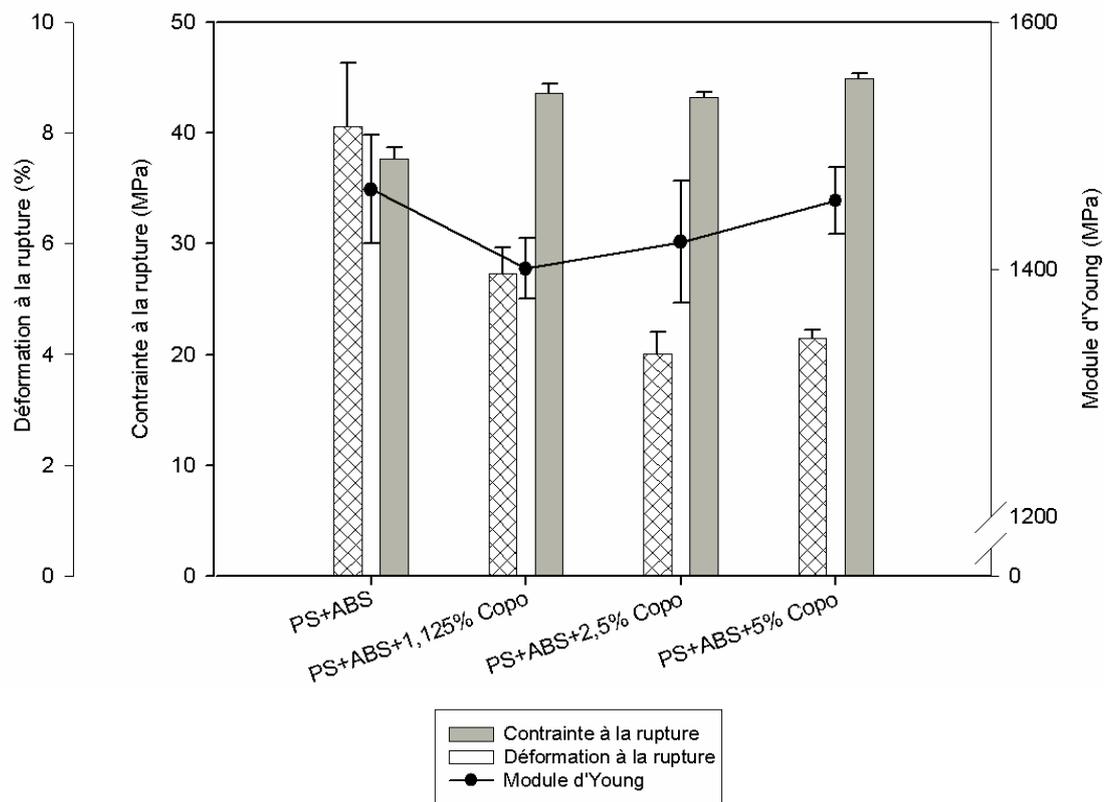


Figure 51 : Propriétés en traction des mélanges contenant différents taux de copolymère ionique (10mm/min)

La résilience au choc n'évolue pas lorsque le copolymère est introduit en prenant compte les barres d'erreur.

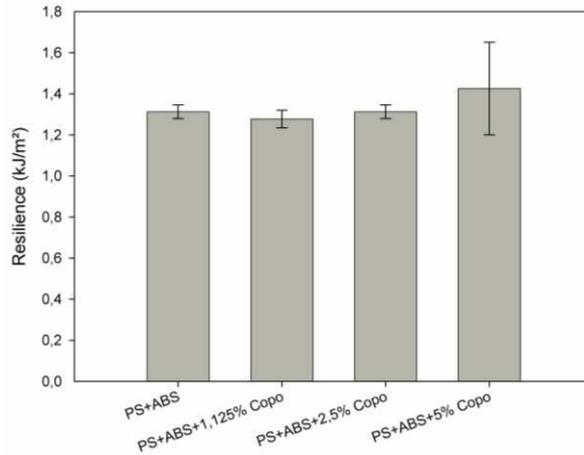


Figure 52 : Résilience au choc Charpy entaillé à l'ambiante des mélanges contenant différents taux de copolymère ionique extrudés à 260°C

	Module d'Young (Mpa)	Contrainte à la rupture (Mpa)	Elongation à la rupture (%)	Résilience au choc (kJ/m²)
PS+ABS	1465 ± 44	37,6 ± 1,1	8,1 ± 1,1	1,3 ± 0,0
PS+ABS +1,125 % copo	1401 ± 24	43,6 ± 0,8	5,5 ± 0,5	1,3 ± 0,0
PS+ABS +2,5 % copo	1422 ± 49	43,2 ± 0,5	4,0 ± 0,4	1,3 ± 0,0
PS+ABS +5 % copo	1455 ± 27	44,9 ± 0,4	4,3 ± 0,1	1,4 ± 0,2

Tableau 5 : Résumé des propriétés choc et traction des mélanges contenant différents taux de copolymère ionique

En conclusion, malgré une réduction de la taille des gouttes d'ABS dans la matrice PS, aucune autre propriété ne montre d'évolution en faveur d'un effet compatibilisant. L'ajout du copolymère préformé ne semble pas compatibiliser ces mélanges. Des essais de compatibilisation en créant un réseau ionique in-situ sont alors réalisés.

3. Compatibilisation in-situ

Afin de pouvoir comparer la tentative de compatibilisation avec ajout du copolymère préformé et la création d'un réseau in-situ, des quantités équivalentes de styrène, d'acide méthacrylique et de carbonate de calcium sont introduites directement dans le mélange PS/ABS. En effet, le copolymère est composé de 71,1 % de styrène, 14,7 % d'acide méthacrylique et 14,2 % de carbonate de calcium. Ces proportions sont donc conservées tout en introduisant au total

1,125%, 2,5% et 5% de matériel ionique.

De plus, du Luperox est ajouté au mélange afin de créer des radicaux sur les chaînes de polymères préformés et ainsi amorcer la polymérisation du matériel ionique introduit. Ces expériences se déroulent en mélangeur interne, à 220°C, 80 rpm et durant 10 min. L'introduction des monomères s'effectue au bout de 2 minutes de mélangeage, afin que les granulés de PS et d'ABS soient fondus.

En premier lieu, les microstructures sont examinées à l'aide de photographies MEB (Figure 53). Elles sont de type goutte-matrice, avec l'ABS dispersé dans le PS.

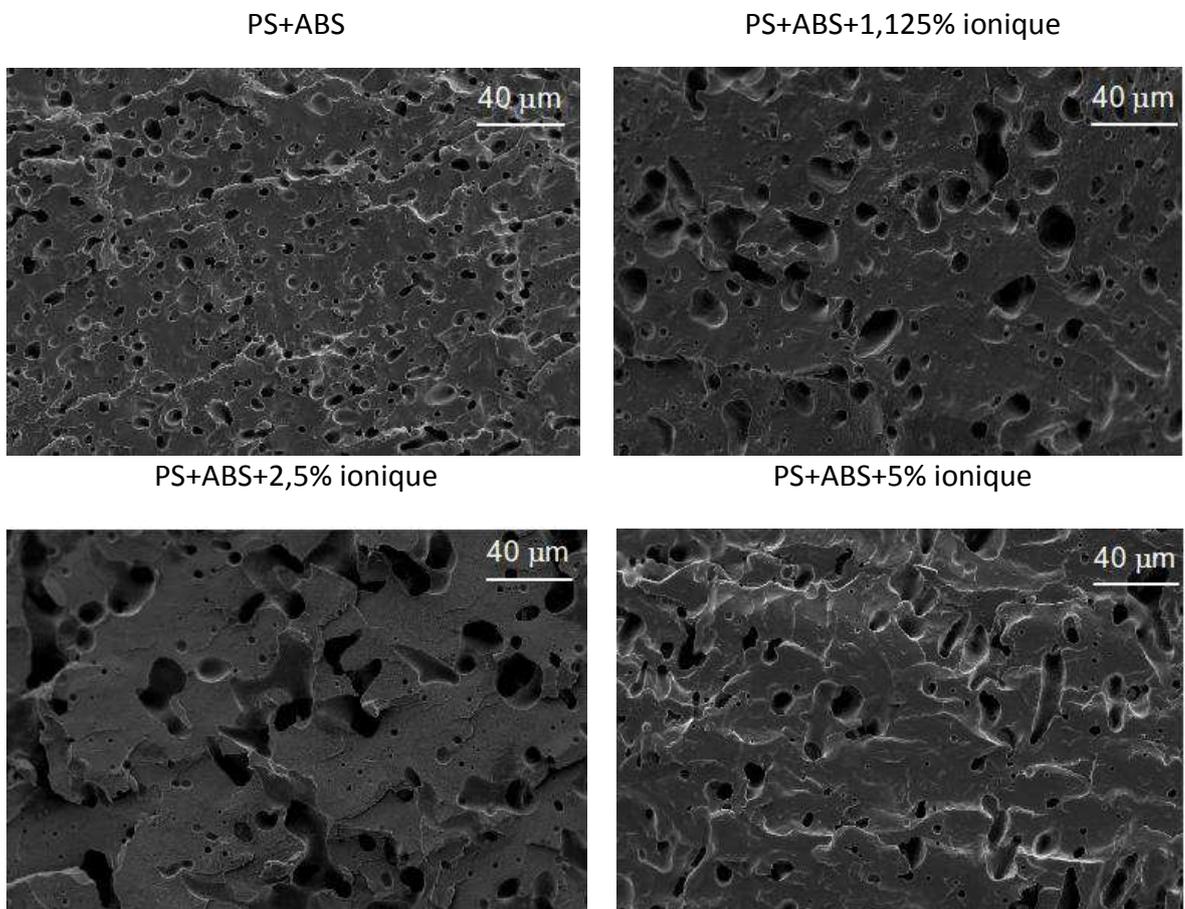


Figure 53 : Photographies MEB des mélanges contenant différents taux de matériel ionique introduit après extraction sélective de la phase ABS

Les analyses des morphologies révèlent qu'au lieu d'améliorer la dispersion de la phase ABS dans la matrice styrène, la taille de la phase dispersée augmente avec l'ajout du matériel ionique (Tableau 6).

	Surface moyenne (μm^2)
PS+ABS	3,4
PS+ABS+1,125% ionique	10,8
PS+ABS+2,5% ionique	13,2
PS+ABS+5% ionique	7,5

Tableau 6 : Surfaces moyennes des trous observés dans les photographies MEB (analyses avec ImageJ)

Le module de conservation des mélanges chute lorsque le matériel ionique est introduit (Figure 54). Le Luperox semble couper les chaînes du PS et de l'ABS, mais le réseau ionique n'est pas créé.

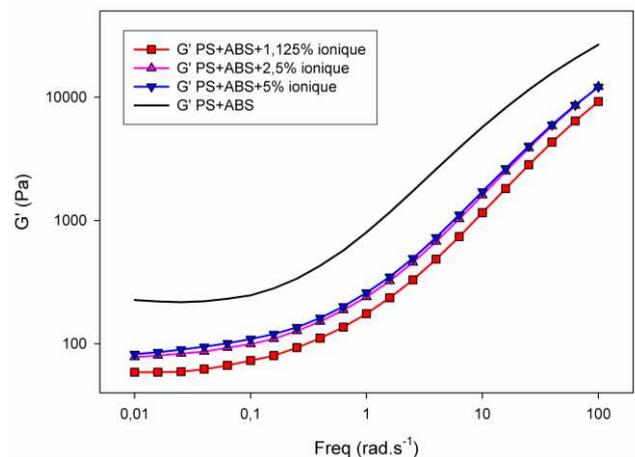


Figure 54 : Module G' des mélanges contenant différents taux de matériel ionique introduit (balayages en fréquence à 220°C)

Enfin, les températures de relaxation alpha n'évoluent pas avec l'ajout du matériel ionique (Tableau 7).

	Measured by DMA		
	T _α (PB*)	T _α (PS)	T _α (SAN)
PS+ABS	-82	92	98
PS+ABS +1,125 % ionique	-76	89	96
PS+ABS +2,5 % ionique	-73	88	95
PS+ABS +5 % ionique	-70	92	98

Tableau 7 : Températures de relaxation alpha des mélanges contenant différents taux de matériel ionique introduit mesurés par DMA (à 3°C/min)

*PB : phase polybutadiène de l'AB

En conclusion, la tentative de compatibilisation par création d'un réseau ionique in-situ n'est pas satisfaisante. De nombreux paramètres peuvent influencer sur la création du réseau ionique au sein de la matrice PS/ABS : le taux de greffage des monomères sur les chaînes PS et ABS, le degré de polymérisation du copolymère...

4. Conclusion

La création d'un réseau ionique au sein d'un copolymère styrénique est réalisée. Le copolymère présente les caractéristiques typiques de la formation de multiplets et de clusters, prouvant la présence d'interactions ioniques fortes au sein du matériau.

Cependant, l'ajout de ce copolymère au sein d'un mélange PS et ABS n'améliore pas les propriétés du mélange. Malgré un affinage de la microstructure, son effet compatibilisant n'a pas été prouvé par les différentes analyses effectuées.

Enfin, les essais de compatibilisation in-situ par la création d'un réseau ionique au sein de cette matrice se sont révélés décevants. Malgré tout, il devrait être possible de créer ce réseau in-situ en améliorant certains paramètres : temps de réaction, amorceurs utilisés, essais de greffage sur le PS seul, sur l'ABS seul et mélange des deux par la suite...

Chapitre 3 :

Synthèse du SEBS-g-PC

Dans ce chapitre, la synthèse du copolymère SEBS-g-PC est étudiée en vue de compatibiliser des mélanges PS/PC (voir chapitre 4). L'avantage de ce genre de compatibilisant est qu'il permet d'introduire une phase élastomère dans le mélange final et ainsi d'améliorer les propriétés choc et les allongements à la rupture d'un mélange de deux polymères fragiles. Nous tentons alors de profiter de la réactivité des fonctions anhydrides d'un SEBS-g-MAH et des fonctions carbonates tout au long des chaînes de PC pour espérer greffer par 'grafting onto' des segments PC sur du SEBS.

Pour cela, une première étude en mélangeur interne est effectuée. 5 catalyseurs sont testés et un suivi en temps du mélangeage est effectué. L'objectif de cette étude est de déterminer si c'est possible quelles sont les réactions chimiques qui sont impliquées lorsque ce mélange est réalisé, ainsi que leurs mécanismes et leurs cinétiques. Les différents catalyseurs testés sont comparés et deux d'entre eux ont choisis pour synthétiser le SEBS-g-PC en extrusion réactive.

L'extrusion réactive présente l'avantage d'être industriellement viable, mais les évolutions de temps de résidence, et donc de temps de réaction, sont limitées. Pour cette raison, trois températures d'extrusion sont testées pour chaque catalyseurs choisis. Les temps de résidence, les masses moléculaires et les propriétés thermiques et rhéologiques sont analysés afin de choisir le mélange le plus satisfaisant en vue de compatibiliser des mélanges PS/PC.

1. Solvent free preparation, characterization and properties of SEBS-g-polycarbonate copolymer

Celine CHEVALLIER, Frederic BECQUART*, Jean-Charles MAJESTE and Mohamed TAHA.

Université de Lyon, F-42023, Saint-Etienne, France;
CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, F-42023,
Saint-Etienne, France;
Université de Saint-Etienne, Jean Monnet, F-42023, Saint-Etienne, France.

Soumise dans Designed Monomers and Polymers

1.1. Introduction

To develop new polymer materials for specific applications, the most economic route is the polymer blend. Indeed, it offers a facility to adjust the composition to specific applications^{1,2}. Some polymer blends may achieve high performances from synergetic interacting polymers, but in most cases, the polymers are fully immiscible with coarse morphology, poor adhesion and sharp interfaces. Miscibility and compatibility of a polymer blend must be clearly differentiated. A miscible blend induces a homogeneous polymer blend down to the molecular scale, while a compatible blend is a practical term indicating desirable and useful properties from a commercial point of view¹. However, it is well-known^{1,3,4} that the miscibility between two polymers is widely dependent of the temperature, the viscosity ratio and the blend composition. But, in most cases, the immiscibility leads to heterogeneous morphologies. The final properties of the blend are then determined in relation with the type and the dimension of the morphologies, typically drop/matrix morphologies that improve the impact strength, and the adhesion at the interface. Viscosity ratio, yield stress, interfacial tension coefficients, orientation effect in flow and rate of cooling are the parameters that affect the fineness of a structure^{1,2}.

There are two common ways to compatibilize polymer blends⁵. The first one is the addition of a graft or block copolymer⁶⁻¹². To form a graft copolymer, two strategies exist, the grafting

from between polymers¹³⁻²⁰ and the grafting onto²¹⁻²⁵, with a polymer bearing an initiating function previously induced by ozonolysis or irradiation^{26,27}. A coupling reaction through a function can also be used to generate specific functions onto a polymer chain moiety to then start a grafting from or a grafting onto. For example, an anhydride function from maleic anhydride can be grafted onto polyolefins by free radical transfer reactions^{28,29}. A third attractive strategy, by a continuous process, consists to synthesize, in situ, a block or graft copolymer at the interface between the immiscible polymers^{23,30-40}. Reactive extrusion can then be used with the advantage to combine simultaneously both the blending and the chemical reaction with short residence times. These reactions often happen between two functional groups located at the end of the polymer chains⁴¹.

Some attempts to create compatibilizers for PS/PC blends had been made. Block copolymers (PS-*b*-PC) were synthesized by an anionic styrene polymerization accompanied by a hydroxyl group endcapping and followed by a subsequent reaction with phosgene and bisphenol A^{25,42}. PS-*b*-PC-*b*-PS was also synthesized by ATRP of styrene using polycarbonate having two 2-bromoisobutyryloxy endings or side groups as initiating sites⁴³. The melt polycondensation of a styrene macromonomer with hexylene diphenyl dicarbonate to obtain some PC-*g*-PS was also studied⁴⁴. Pu et al. obtained PC-*g*-PS through a PS irradiation to graft it onto PC⁴⁵. PS grafts were also synthesized by styrene radical polymerization onto irradiated PC from created radical sites⁴⁶⁻⁵⁶.

SEBS-*g*-MAH is a preformed immiscible terpolymer, with PC, widely used in the field of compatibilization of styrenic polymers, polyolefins and polyamides. But this terpolymer was never used to compatibilize PC/PS blends. The strategy presented in this work is to perform reactions involving the carbonate functions and the pendent anhydride maleic groups to obtain a SEBS-*g*-PC compatibilizer. Reactions between carbonate and anhydride functions are not common but Berti et al.⁵⁷ already studied them through model molecules to synthesize oligomers containing ester functions. Tin (IV) dibutyl dimethoxy or Titanium (IV) butoxide were used as catalyst between 250°C to 300°C, and with reaction times varying from 15 minutes to 2 hours.

The reaction between anhydride and carbonate functions led indirectly to ester functions. Keto-carbonate groups were formed with the second carbonyl of the cyclic anhydride, to finally undergo a decarboxylation with the formation of a second ester function. The decarboxylation was observed by Berti et al.⁵⁷ whatever the anhydride or carbonate structures used. These reactions were performed in the melt between PC and succinic anhydride⁵⁸ to insert aliphatic units onto polycarbonate chains. Ti(OBu)₄ induced a degradation reaction of the PC chains since

a decrease of the molecular weights was observed.

The decarboxylation reactions of both ethylene and propylene carbonate with an anhydride and catalyzed by the basic N-methylimidazole were also observed²⁸. The ethylene carbonate decarboxylation formed ethylene glycol, which then reacts by esterification with one molecule of anhydride to form 2-hydroxyethyl 2-methylpropenoate. This product reacted itself by another esterification reaction with a second residual anhydride to form ethyl 1,2-bis(meth)acrylate. Ethylene carbonate and the formed 2-hydroxyethyl 2-methylpropenoate totally disappeared by an esterification with longer reaction time and an anhydride excess. The carbonate decarboxylation is also well known in the case of trimethylene carbonate monomer that produces 1,3-propanediol^{59,60}.

According to the existing literature, the grafting of polycarbonate chains onto SEBS-g-MAH appears to be possible by a direct⁵⁸ or indirect²⁸ carbonate/anhydride reaction and is probably accompanied by a decarboxylation reaction.

If the reaction between a PC and an anhydride has already been observed, no evident mechanism has been definitely proved and can be validated. Then, the different catalysts used in this work are only expected to induce a reaction between these functions and their efficiency will be compared. Since lots of reactions can be observed, a reaction scheme will be suggested taking account the previous cited references. In particular, the possible decarboxylations of the carbonate functions may produce alcohol or intermediates like keto-ester or keto-carbonate that could be formed by a direct carbonate – anhydride reaction. These keto-esters or keto-carbonates could finally lead to ester functions also by decarboxylation. The used organometallic catalysts will be also considered to generate alcoholate or carboxylate as nucleophiles or strong basis. Since all the previous studies involving the TBD as catalysts did not evidence a clear and definitely approved mechanism, its very possible efficiency will be certainly complicate to explain. Consequently, the grafting of PC chains onto a SEBS-g-MAH could occur through lots of parallel and possible reactions, particularly if ester functions are present on both the starting materials since they can also react by transesterification with other esters, carbonates or alcohols if these last ones are present.

The grafting reaction of PC chains onto SEBS chains through carbonate-anhydride reactions is a novel and alternative way to prepare a compatibilizer for PC/PS blends. In this study, the reactive mixing is performed in the melt in internal mixer, in order to choose the most efficient catalysts which will be tested in a reactive extrusion process. The discussion about the efficiency of the grafting takes in account the scission of PC chains and their reorganization through intermolecular transesterifications which occur all along the reactive mixing with

catalysts. Solubility tests, SEC, rheological and thermal analyses are carried out to determine whether or not the SEBS-g-PC chains are created during the reaction.

1.2. Materials

1. Reagents

The polycarbonate was purchased from Chimei-Asahi with the commercial name Wonderlite® PC-122. It is an injection grade with a melt flow index of $22\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ (with 1.2 kg at 300°C).

The polystyrene-block-poly(ethylene-butylene)-block-polystyrene-grafted-maleic anhydride (SEBS-g-MAH) was purchased from Kraton™ and with a KFG 1901G commercial name. It is a clear and linear triblock terpolymer with a polystyrene content of 30wt%. The maleic anhydride bounded is about 1,4 to 2 wt% onto the poly(ethylene-butylene) blocks.

The properties of both PC and KFG are resumed in the Table 6.

	Commercial name	Mean number-average molecular weight Mn (by SEC) ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Average number of reactive functions in a chain	Transition temperatures* by DSC		Transition temperatures by DMA**		
PC	Wonderlite® PC-122	27100	108	155°C		146°C		
SEBS	KFG 1901G	52500 ^{29,61}	10.2 ^{29,61}	-55°C	80°C	-50°C	83°C	112°C

Table 6: Properties of Wonderlite® PC-122 and KFG 1901G.

* second heating ramp at $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

** first heating ramp at $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

The viscosity ratio between PC and KFG at 220°C and a shear rate of 15s^{-1} (corresponding to the blending conditions) is 8.49. It is calculated from frequency sweep rheological tests, at $15\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tin (II) bis(2-ethylhexanoate), also generally called stannous octanoate (SnOct_2), 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD), Titanium tetrabutoxyde ($\text{Ti}(\text{O}Bu)_4$) and Sodium 4-hydroxybenzenesulfonate dihydrate (SHBS) were purchased from Aldrich and used as received.

2. Equipments

Batch reactions

Batch reactions were carried out in a Thermo Haake internal mixer (70 cm³ chamber with two corotating screws) at 220°C for 63 minutes with a mixing rate at 30 rpm. 25.74g of PC and KFG (calculated for a volume of 50cm³ with a density for PC of 1.2g.cm⁻³ and for KFG of 0.912g.cm⁻³) were introduced into the thermo Haake chamber (70 cm³, filled at 70 vol%). The torque to mix at a constant rate was recorded. It was directly in relation with the viscosity of the reactive system. Once the torque was stabilized (complete melting of the pellets, around 2 minutes), the chosen catalyst (0,5 mol% of the carbonate functions) was added to the molten bulk and the reaction time was started. The weight percentage of each species is depicted in the Table 7. A few grams of the mixture were withdrawn every 10 minutes, starting one minute after introducing the catalyst.

	PC wt%	KFG wt%	Catalyst wt%
PC+KFG	50	50	-
PC+KFG+TBD	49.96	49.96	0.09
PC+KFG+SnOct ₂	49.81	49.81	0.37
PC+KFG+SHBS	49.92	49.92	0.16
PC+KFG+Ti(OBu) ₄	49.84	49.84	0.31

Table 7: Formulations of the five blends mixed in the internal mixer at 220°C, 30 rpm during 63 minutes

Characterizations

Differential Scanning Calorimetry

Differential Scanning Calorimetry (DSC) was carried out with a Q10 TA Instruments with ramps at 10°C.min⁻¹ under helium flow. A first heating ramp from 40°C to 250°C was performed with a cooling ramp until -150°C, and a last heating ramp to 250°C. This ramp was chosen to measure the melting points and glass transition temperatures.

Size Exclusion Chromatography

Molecular weights and intrinsic viscosities were determined by high temperature Size Exclusion Chromatography (SEC) Waters Alliance GPC 2000, equipped with three columns Shodex: HT 803, HT804 and HT 807 with a viscometer as detector. The detections were performed with a differential refractometer coupled with a viscometer. The eluent was trichlorobenzene (TCB) at 1mL.min⁻¹ and 160°C. The concentration of the samples was around

3 mg.mL⁻¹ and the dissolutions were previously achieved at 160°C. The baselines correspond to a relative viscosity equal to 1. The chromatograms were then normalized to display the same area.

Dynamic mechanical spectroscopy

Dynamic mechanical spectroscopy measurements in the molten state were carried out with a strain controlled Rheometrics Scientific ARES system equipped with parallel plates geometry of 25mm diameter. The gap was fixed near 2 mm and the strain was fixed at 5% at 220°C. Frequency sweep tests were recorded at 220°C, after strain sweep tests to determine the linear viscoelasticity domain of the materials. Time sweep tests were also performed to ensure the end of the reaction.

Rectangular bars (length 50 mm, width 10 mm, thickness 2 mm) were prepared, for rheology in solid state, from pressed samples at 200 bars and 200°C for 10min. Dynamic temperature sweep tests were chosen with strain amplitudes of 0.1% at -100°C to about 2% at 200°C to keep the measured torque at a sufficient level and to stay in the linear viscoelasticity domain of the material. The ramp temperature was 3°C.min⁻¹ from -100 to 200°C with a fixed auto-tension at a constant frequency at 1.0 rad.s⁻¹. The same Rheometrics Scientific ARES system was used but the dynamic shear was applied using rectangular torsion tool.

Microscopy

The Scanning Electronic Microscopy (SEM) was performed with a Hitachi S-3000N in order to observed the morphologies of cryofractured samples. A selective extraction was first achieved to remove the KFG from the samples in cyclohexane for 2 days. The samples were then dried under vacuum at room temperature for 3 days. The surfaces were covered by a gold-palladium layer prior to analysis.

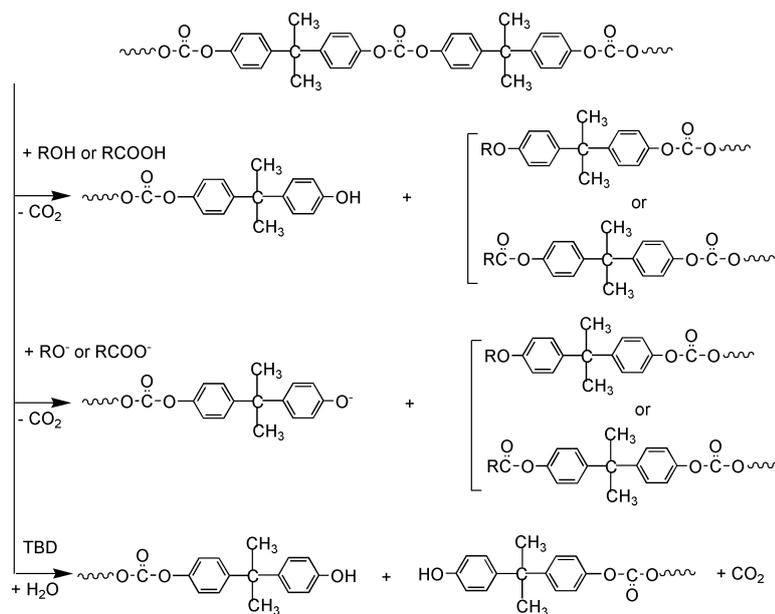
Weight loss tests

The samples were dived in cyclohexane for 4 days with a solvent replacement after two days. They were then dried under vacuum at 40°C for 4 days. They were weighed before and after the drying. The drying was stopped when the weight, measured every twelve hours during the last two days, did not evolve anymore.

1.3. Results and discussion

In this study, several catalysts were used to graft PC onto SEBS-g-MAH through a chemical reaction between carbonate and anhydride functions and compared in order to determine the most efficient one. SnOct₂, TBD, Ti(OBu)₄ and SHBS, a nontoxic catalyst, were tested. Their efficiency have been studied at several reaction times in the molten state in an internal mixer, to

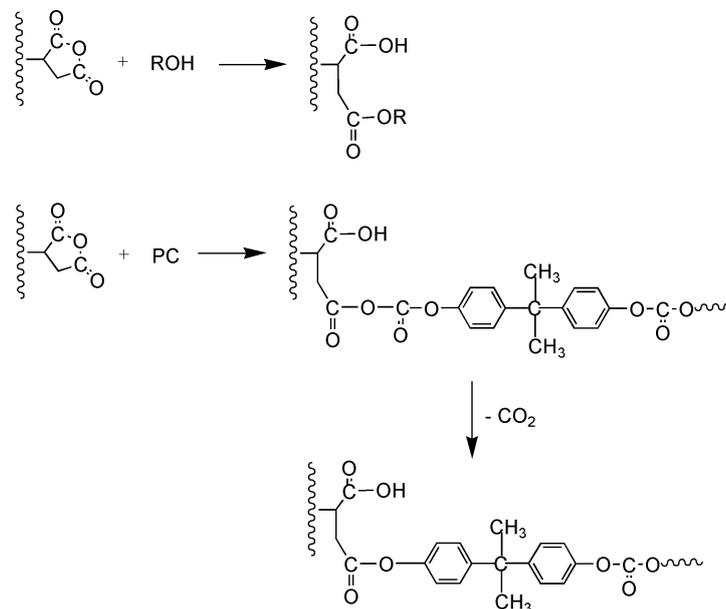
finally choose the most efficient to perform these reactions by a reactive extrusion process. The reactive systems were composed by 50 wt% of each polymer (PC and KFG), and 0.5 mol% of catalyst was each time added in reference to the carbonate functions (Table 7). The measured torque to mix did not change during the mixing time and then, was not high enough to be presented. As presented in the introduction, numerous possible reactions can occur during the process, also depending to chosen catalyst. It is often described that organometallic catalysts or strong bases like TBD, are able to cut polyester or polycarbonate chains. In particular the catalysts that are able to cut polymer chains are also efficient catalysts or initiators for ring opening polymerizations. Non-exhaustive schemes are presented on the Schemes 1 and 2 to suggest how these reactions may occur. Carboxylates and alcoholates could come from the used organometallic catalysts whereas the TBD could act as the N-methylimidazole²⁸. Alcohol or acid could be formed either from the cut PC chains as shown on the Scheme 1 or from the MAH after its reaction (Scheme 2). Alcohol functions are also present from the beginning at the end of PC chains.



Scheme 1: Carbonate reactions with alcohol/alcoholate or acid/carboxylate

To graft some PC chains onto the SEBS-g-MAH through the anhydride functions, different possibilities can be considered (Scheme 2). An esterification between an anhydride and an alcohol is the most obvious (Scheme 2). Some alcohol functions from the PC end chains (Scheme 1) can react with the anhydride functions. Such esterifications can occur without catalysis or can be catalyzed with acid or Lewis bases to generate ester functions as linkage points. The second possibility should be a direct reaction between the anhydride and the

carbonate functions to form grafts through keto-carbonate functions (Scheme 2) which can be decarboxylated into ester functions⁵⁸.



Scheme 2: Reactions involving anhydride functions

The third and last possible reactions are exchange reactions that may occur at the same time than the previous and described reactions. Such reactions could involve the esters and alcohols produced by the reactions described by both the Schemes 1 and 2. Among them, there are transesterification reactions (ester-ester), alcoholysis (alcohol-ester)²¹, acidolysis (acid-ester) and less-known, carbonate-ester transesterification⁶²⁻⁶⁴. This ester-carbonate exchange reaction cannot be neglected since ester functions may be created by esterification with the anhydride functions or by decarboxylation reactions (Scheme 2). Acidolysis are commonly described as ineffective⁶²⁻⁶⁴.

To graft PC chains onto the SEBS-g-MAH, a “simple” anhydride-carbonate reaction^{57,58} could be enough but as presented previously, numerous other reactions are possible. As four different catalysts or initiators will be tested in this study, it is not possible to discuss for each one which plausible scheme can be suggested since there is not enough knowledge to fully understand the mechanism. From the experimental results, evidences will be discussed.

1. Composition of the reactive system at end of reaction

The reactive system was composed by two immiscible polymers but there were mixed

together in the molten state under shear. Then the interface was continuously regenerated and all the reactive functions were normally accessible during the reaction time. That is why all the KFG chains are expected to be statistically grafted onto their backbone with the same rate. Cyclohexane is a selective solvent which dissolves only the KFG, allowing weight loss tests to control if unreacted KFG is present at the end of the reaction.

The reactive blends were entirely solubilized in the chloroform and then precipitated in the cyclohexane. The insoluble fraction in cyclohexane was collected and the soluble one was dried to obtain the second fraction of the material. The solubility tests of both the blank blend (PC+KFG without catalyst) and the reactive blend PC+KFG+Ti(OBu)₄ showed that soluble fraction in cyclohexane analyzed by DSC contains KFG only. The insoluble fraction was composed by polycarbonate only. Both the initial polymers were well separated by the cyclohexane, and no reactions affected the solubility of the neat KFG in the blend catalyzed with Ti(OBu)₄.

With TBD, SnOct₂ or SHBS, some pure KFG chains remained soluble in cyclohexane. The insoluble fractions contained both the grafted KFG and PC. The KFG chains became insoluble in cyclohexane, due to their efficient reaction with the PC catalyzed either by TBD, SnOct₂ or SHBS..

The percentages of ungrafted KFG chains were determined by weight loss tests through the soluble fraction in cyclohexane. The results are depicted in Figure 55.

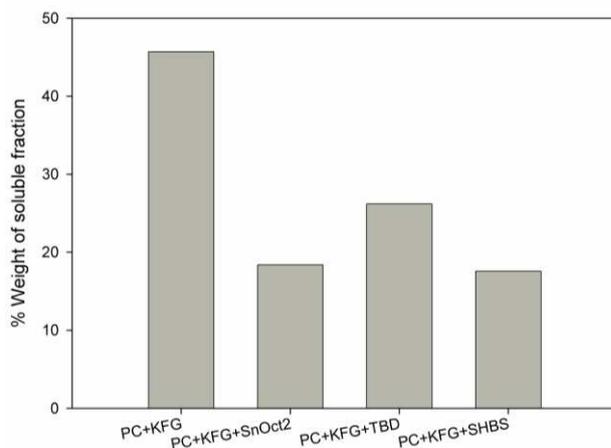


Figure 55 : Weight percentages of the soluble fraction in cyclohexane, after drying under vacuum and at 63 minutes of reaction in an internal mixer at 220°C and 30 rpm: PC+KFG(50/50 wt%), PC+KFG+SnOct₂ (49.81/49.81/0.37 wt%), PC+KFG+TBD (49.96/49.96/0.09 wt%) and PC+KFG+SHBS (49.92/49.92/0.16 wt%)

The blend without catalyst remains at 46 wt% soluble in the cyclohexane, which is very near the initial percentage of KFG (50 wt%) whereas it decreases below 30wt% with TBD, SHBS and SnOct₂. From the weight loss tests, it is proved that the PC chains, initially introduced in the blend, were grafted onto SEBS backbone to form SEBS-g-PC comb structures (19.5wt% with TBD, 28.15 wt% with SHBS and 27.3wt% for SnOct₂). These simple tests evidence a better efficiency of TBD, SnOct₂ and SHBS as catalysts for the carbonate/anhydride reactions than Ti(OBu)₄. These tests also reveal that three kinds of polymers are present in the final blends: pure PC, pure KFG and KFG-g-PC. In spite of the large number of anhydride pendent and available functions all along the SEBS chains, some KFG chains were not grafted enough to be insoluble. The main plausible assumption to explain these observations is the formation of KFG nodules, in which the core remains ungrafted because it is impossible to finely break or to strain these nodules in the internal mixer to regenerate the interfaces between both the phases. The formation of KFG nodules will be confirmed by SEM photographs (Figure 58).

2. Blends microstructures

With Ti(OBu)₄ as catalyst

By comparing both chromatograms in hot TCB (Figure 56) and modulus in the molten state at 220°C (Figure 57), the poor efficiency of Ti(OBu)₄ is confirmed. The storage and loss modulus remain very near the blank (PC+KFG without catalyst), and the SEC analyses do not show any evolution of the molar masses of the reactive blend. This catalyst is ineffective for the reaction between carbonate and anhydride functions. This conclusion was reinforced by the SEM pictures where the microstructure (Figure 58b) is very close to the blank (Figure 58a).

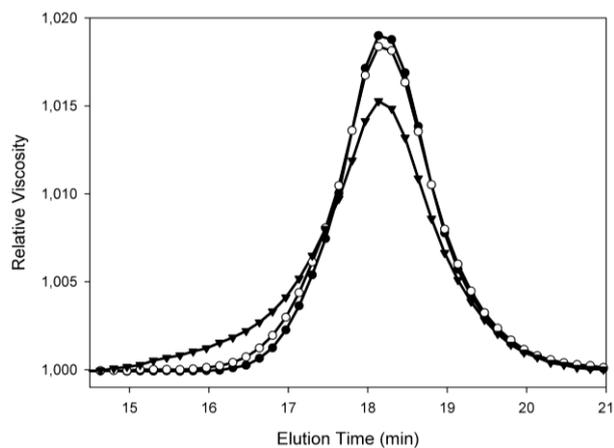


Figure 56 : Normalized SEC chromatograms in TCB at 160°C of PC+KFG+Ti(OBu)₄ (49.84/49.84/0.31 wt%) blended in internal mixer at 220°C, 30rpm, at different reaction times
 ● 3 minutes ; ○ 30 minutes ; ▼ 63 minutes.

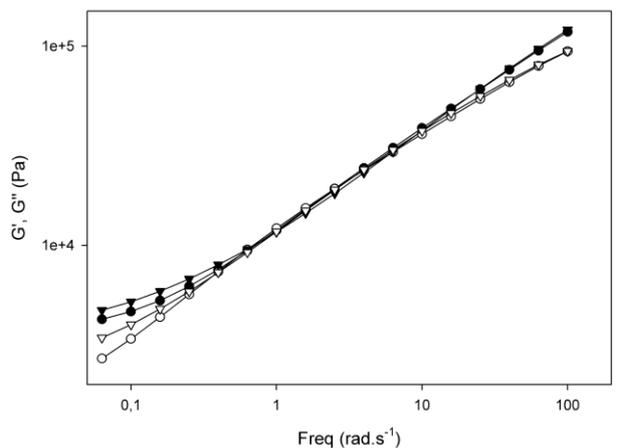


Figure 57 : Storage modulus (▼: G') and loss modulus (▽: G'') vs frequency at 220°C: PC+KFG+Ti(OBu)₄ (49.84/49.84/0.31 wt%) : ● G' and ○ G'' after 63 min of reaction in internal mixer (220°C, 30rpm).

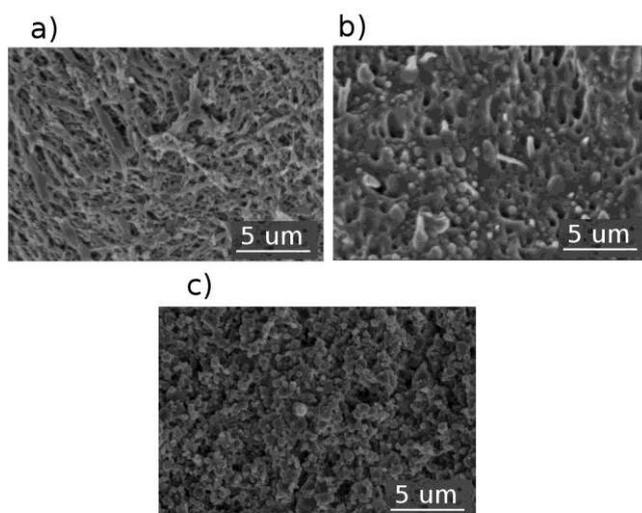


Figure 58 : SEM pictures of the reactive blends between KFG and PC after 63 minutes of mixing at 220°C and after extraction of the KFG phase in cyclohexane ($\times 2500$) **a)** PC+KFG (50/50 wt%) **b)** PC+KFG+Ti(OBu)₄ (49.84/49.84/0.31 wt%) **c)** PC+KFG+SHBS (49.92/49.92/0.16 wt%)

With SHBS as catalyst

The SEC analysis of the blend PC+KFG+SHBS depicts an evolution of the molecular weights with the reaction time (Figure 59). Polymer chains with lower elution times and consequently higher molecular weights, appear when the reaction occurs. They are attributed to the formation of SEBS-g-PC in a comb structure by the grafting of the PC chains onto the SEBS-g-MAH without cuts of the PC chains. With Ti(OBu)₄, it was shown that spontaneous grafting reactions don't occur. The SHBS is consequently involved in the molecular weight increase without observing the cuts of PC chains (Figure 59). In parallel, the rheological analyses (Figure 60) show a decrease of both the storage and loss modulus at 63 minutes, that evolve with the same behavior since their shape is very similar to the blank.

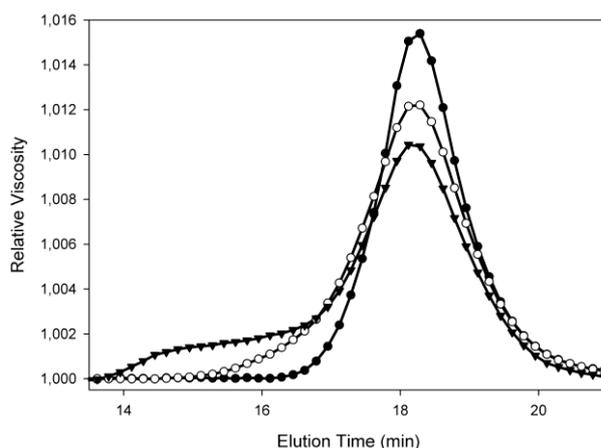


Figure 59 : Normalized SEC chromatograms in TCB at 160°C of PC+KFG+SHBS (49.92/49.92/0.16 wt%) blended in internal mixer at 220°C, 30rpm, at different reaction times ● 3 minutes ; ○ 30 minutes ; ▼ 63 minutes.

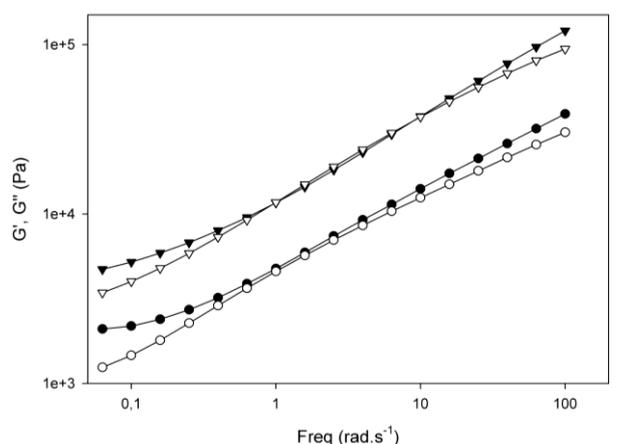
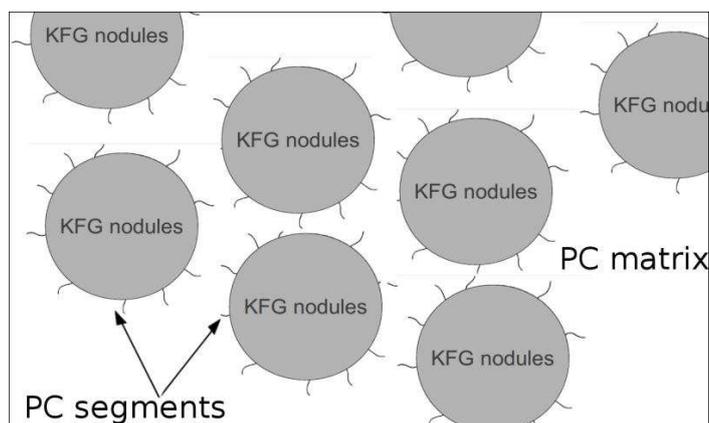


Figure 60 : Storage modulus (▼: G') and loss modulus (▽: G'') vs frequency at 220°C: PC+KFG+SHBS (49.9/49.9/0.16 wt%) : ● G' and ○ G'' after 63 min of reaction in internal mixer (220°C, 30rpm)

These modulus decreases are first in opposition with the appearance of the highest molecular weights chains by chromatography, attributed to SEBS-g-PC. To explain this contradiction, it must be reminded that the starting PC is 8.5 times more viscous at 220°C than the KFG. The contribution of the homopolymers PC chains is high and then influences the rheological behavior of the blends, since the PC is the more viscous polymer and also constitutes the matrix with a dispersed KFG phase. If the modulus decrease (Figure 60), it normally means that the starting PC chains are cut during its grafting onto the SEBS (Scheme 3), some carbonate functions from the PC backbone are then necessarily involved by

simultaneous graftings and cuts of PC chains but no short homopolymers chains are observed by chromatography.

To explain these contradictory observations, it must be considered that the new SEBS-g-PC copolymer is located at the interface between both the PC and KFG phases, as seen in Scheme 3, and normally improves the dispersion of the KFG phase. Anymore, the SEM photography (Figure 58c) does not clearly show the dispersion improvement.



Scheme 3: representation of the KFG nodules surrounded by SEBS-g-PC brushes at the interface with the PC matrix.

The grafted PC chains branch out towards the matrix and these grafts contribute to the rheological behavior of the PC matrix. If these grafts are numerous enough, and short enough, then the PC phase could act as if its global molecular mass has decreased, leading to the decrease of the viscosity and then the modulus of the blend. As the morphology of the blend does not evolve, the rheological behavior remains the same as the blank blend but modulus curves are just translated to lower values as it is explained.

With SnOct₂ as catalyst

The chromatograms (Figure 59) reveal the clear apparition of distributions with high and low elution times compared to the reference. The chains with the shortest elution times have to be PC oligomers, cut by reactions involving the carbonate functions in the PC backbone, while the highest are SEBS-g-PC comb-like structures. The deconvolution of the three distributions shows that while the center of the main distribution does not evolve and the area of the first distribution decreases between 4 and 35 minutes to finally disappear at 63 minutes. In fact, this first distribution shifts to the higher elution times. The area of the peak corresponding to the chains with the higher molecular weights, i.e. the SEBS-g-PC chains, decreases over reaction time. First, the PC grafts surrounding the KFG nodules were long, but the PC chains cut and

their reorganization with the free PC chains reduces their size by a continuous and possible carbonate-carbonate exchange reaction that redistributes the PC grafts length. At the end of the reaction, the PC grafts become very short, and the molecular weights distribution of the SEBS-g-PC overlays the main distribution. This permanent redistribution reaction of the PC chain is also observed with the homopolymer PC of the matrix. Indeed, the center of the distribution shifts to the high elution times.

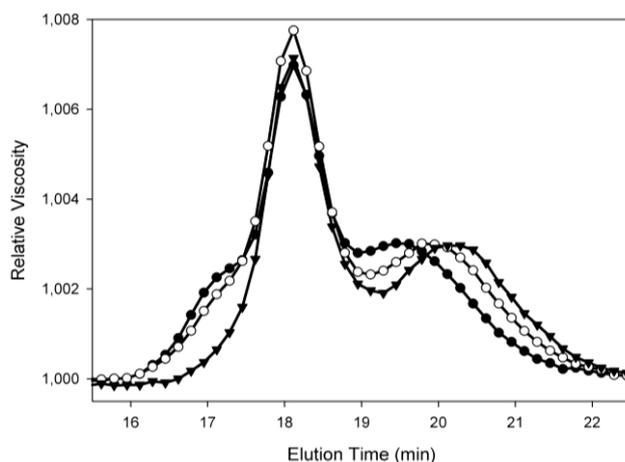


Figure 61 : Normalized SEC chromatograms in TCB at 160°C of PC+KFG+SnOct₂ (49.8/49.8/0.37 wt%) blended in internal mixer at 220°C and 30rpm at different reaction times
 ● 4 minutes ; ○ 35 minutes ; ▼ 63 minutes

The rheological analyses show a clear percolation effect (Figure 62). Indeed, the modulus of the reactive blend at low frequency demonstrates a slower decrease comparatively to the blank (between 100 and 0,06 rad.s⁻¹, the loss and storage modulus decrease from 18000 to 2000Pa and 36000 to 8000Pa respectively for the reactive blend, and from 94000 to 3000Pa and 121000 to 5000Pa respectively for the blank). This percolation cannot be observed by SEM microscopy since the technique does not allow sufficient magnification to observe very fine dispersion. This is due to the rapidity of the creation of SEBS-g-PC which maintains the fineness of the structures and allows the percolation of the KFG nodules in the matrix. Comparatively to the blank, the modulus values are lower with SnOct₂ since the same contribution of the PC grafts in the matrix is expected (Scheme 3). Consequently, the same explanation given for SHBS is still accurate with, in addition the contribution of the free homopolymers chains that are formed and observed by chromatography.

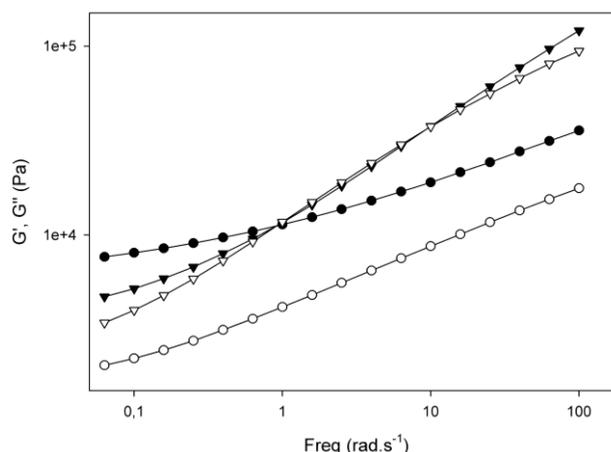


Figure 62: Storage modulus (G') and loss modulus (G'') vs frequency at 220°C:

▼ G' and ▽ G'' ; PC+KFG+SnOct₂ (49.81/49.81/0.37 wt%) : ● G' and ○ G'' after 63 min of reaction in internal mixer (220°C, 30rpm)

With TBD as catalyst

The SEC analyses (Figure 63) show the appearance of chains with higher and lower elution times than the principal distribution. But the kinetics of the reactions are quite different when the reaction time increases. The polymer chains with the highest molecular weights continuously increase with the reaction time showing a slower kinetic of grafting comparatively to Sn(Oct)₂. At the same time, the third distribution, with the higher elution time, proves again that PC chains are cut. Anymore, the grafted KFG does not observe a decrease of the PC grafts length by a shift of the first distribution to longer elution times. The rheological analyses (Figure 64) show a fine structure anyway that cannot be observed by microscopy, but the percolation effect observed through the loss and storage modulus that are less pronounced than with SnOct₂. The values of modulus are also lower than blank modulus, respecting the same explanation given with SnOct₂.

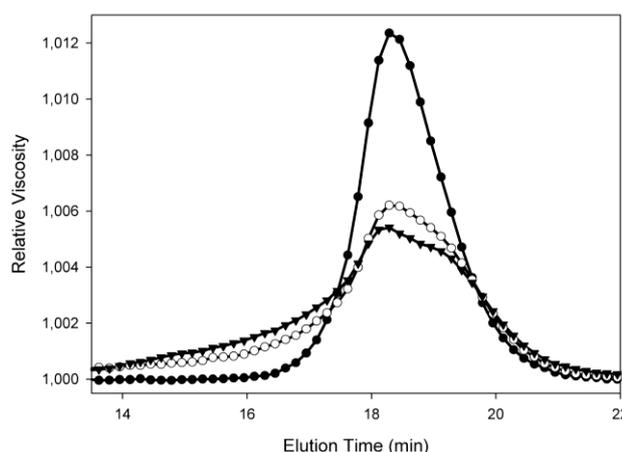


Figure 63 : Normalized SEC chromatograms in TCB at 160°C for PC+KFG+TBD

(49.96/49.96/0.09 wt%) blended in internal mixer at 220°C, 30 rpm at different reaction times

● 5 minutes ; ○ 35 minutes ; ▼ 63 minutes

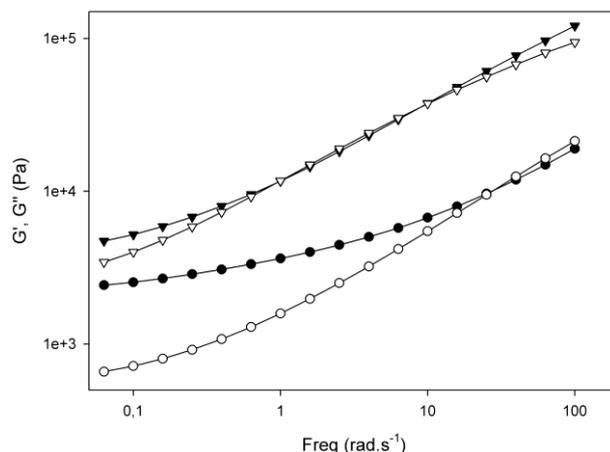


Figure 64 : Storage modulus (G') and loss modulus (G'') vs frequency at 220°C:

▼ G' and ▽ G'' ; PC+KFG+TBD (49.96/49.96/0.09 wt%): ● G' and ○ G'' after 63 min of reaction in internal mixer (220°C, 30rpm)

In conclusion, $Ti(OBu)_4$ and SHBS are not efficient enough to catalyze the PC grafting onto the KFG because the microstructures observed by SEM and the rheological properties do not evolve comparatively to the blank. Both the TBD and $SnOct_2$ allow to obtain very fine microstructures and nodules percolation due to both the PC grafting onto the SEBS with the scission and reorganization of PC chains by a carbonate-carbonate exchange reactions that lead to a redistribution of the PC chains length. A study to determine the real mechanism of reaction for each catalyst is not the aim of this work but the plausible reactions, presented by both the scheme 1 and 2, are coherent with the experimental observations. Therefore, a difference exists between these catalysts. The $Sn(Oct)_2$ appears kinetically more efficient than TBD to graft PC chains but side reactions, which involve the KFG-g-PC with $Sn(Oct)_2$, require an accurate control of the reaction time to limit them. Short residence times are commonly obtained by reactive extrusion, then $SnOct_2$ seems to be the best candidate to perform this reactions by this process. To complete the characterizations of these materials, the thermal properties of the blends have been studied by both DSC and DMA.

3. Impact of the grafting on thermal properties

As the molar masses studied before, the thermal properties of the reactive systems evolve

with both the reaction time and the used catalyst. They are summarized in the Table 8.

	Measured by DSC		Measured by DMA			
	T _g (PEB*)	T _g (PC)	T _α (PEB*)	T _α	T _α (PS)	T _α (PC)
KFG	-52	-	-50	83	112	-
PC	-	155	-	-	-	146
PC+KFG	-54	153	-57	85	107	149
TBD	-54	140	-58	81	108	131
Ti(OBu) ₄	-55	151	-55	84	107	150
SnOct ₂	-53	106	-55	92		155
SHBS	-53	154	-55	86	106	147

Table 8 : Thermal properties for the native PC and KFG, blank PC+KFG (50/50 wt%), and the reactive blends with TBD (0.09 wt%), Ti(OBu)₄ (0.31 wt%), +SnOct₂ (0.37 wt%) and SHBS (0.16 wt%) mixed in an internal mixer at 220°C and 30 rpm during 63 min,

* PEB : poly(ethylene-butylene) from SEBS-g-MAH

DSC analysis

As the T_g of the PEB phase does not evolve with the grafting, and the T_g of the PS blocks does not appear, the study is focused on the glass transition temperature of the PC phase. Its evolution for each reactive blend in function of the reaction time is depicted in the Figure 65.

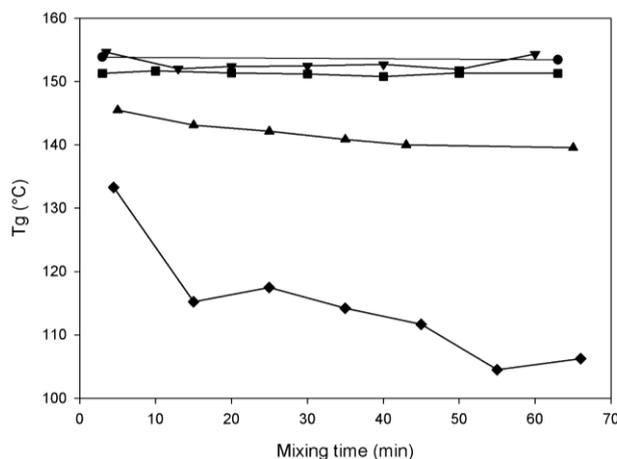


Figure 65 : Evolution of PC T_g (measured by DSC, 10°C.min⁻¹) vs reaction time, in an internal mixer at 220°C and 30 rpm in the blend : ● PC+KFG without catalyst (50/50 wt%); ▼ PC+KFG+SHBS (49.92/49.92/0.16 wt%); ■ PC+KFG+ Ti(OBu)₄ (49.84/49.84/0.31 wt%); ♦ PC+KFG+SnOct₂ (49.81/49.81/0.37 wt%); ▲ PC+KFG+TBD(49.96/49.96/0.09 wt%)

With SHBS and Ti(OBu)₄, the PC glass transition temperature remains unchanged and near

the blank without catalyst (between 150 and 153°C). This is in agreement with the observations made by SEC. In the case of the reactive blends with TBD, the glass transition temperature decreases during the reaction time from 145 to 140°C. After only 3 minutes, the transition temperature decreases to 145°C, proving that the molecular weights of the PC chains decrease with the reaction time, in accordance with the SEC analyses conclusions.

With the SnOct₂, the T_g decreases from 133°C to 106°C, this blend is the only one which showed the apparition of the PC melting peak. The evolution of the melt temperature is about the same as the glass temperature (Table 9).

Time (min)	Melting temperature (°C)	ΔH (J/g)
4,5	236	16,81
15	222	6,63
25	222	4,59
35	220	6,18
45	218	7,29
55	217	6,62
63	217	7,71

Table 9 : Melting point attributed to the PC chains (measured by DSC) for the reactive systems PC+KFG+SnOct₂ (49.81/49.81/0.37 wt%) at different times of reaction in internal mixer at 220°C, 30rpm.

The PC melting point is observed between 236°C and 217°C. The crystallization temperature of PC may be independent of the molar mass however the crystallization kinetic depends strongly on the length of the chains and hence their mobility⁶⁵. The crystallization is favorably observed for PC chains mixed with low molecular weight polymers⁶⁶. In this study, SEC analyses prove that there are cleavages of the homopolymer PC chains, which increase the kinetic of crystallization. Indeed, a faster chain motion will lead to a better and easier organization of the polymer during crystallization. The PC grafts should not be involved since they have a reduced mobility, due to their linkage to the SEBS. From the evolution of the enthalpy, the free PC chains are more numerous at small reaction time. This conclusion is opposed to the SEC analysis ones, because the curves show that there is more small molecular weight chains when the reaction time increases. However, the SEC analyse conclusions describes the cut of the PC grafts surrounding the KFG nodules. The free PC segments resulting from this mechanism are very unlikely able to organize and so crystallize, because the nodules hinder their mobility. In fact, it seems that the PC chains in the matrix are cut at the beginning of the reaction. Then, they can organize themselves to form crystallites. After 4.5 minutes, the

carbonate-carbonate reactions lead to PC segments showing higher molecular weight and so, trouble the crystallization. In the same time, other little PC segments (seen by SEC) are formed around the KFG nodules, but, as the microstructure and the percolation of the KFG nodules are already determined, they are not able to move and join each other in crystallites domains.

DMA analysis

The transition temperature T_{α} summarized in the Table 8 are measured at the maximum of $\tan(\delta)$ peak. The heating ramp started at -100°C , and the first transition temperature can be easily attributed to the poly(ethylene-butylene) blocks of the KFG copolymer. Its value is around -55°C and does not change (within experimental errors) for the different reactive blends.

The final transition around 150°C is due to the relaxation of the PC chains, and is its alpha transition. This transition temperature remains stable with most of the catalysts, even for the blend catalyzed with SnOct_2 (contrary to the DSC observations). When TBD is used, the transition temperature decreases from 150 to 130°C . This is in accordance with the SEC analyses and the thermal analyses, where the same observations are made. With TBD, PC chains are cut during the reaction, resulting in the decrease of the T_{α} PC transition.

Around 85 and 105°C , instead of one simple transition attributed to the polystyrene phase, two transitions appear. Huy et al.⁶⁷ observed the same phenomenon on some linear SBS triblock copolymers. They attributed it to the presence of two polystyrene separated phase. However, they were not able to observe the PS blocks in the PB phase by microscopic methods in their case. But they observed them clearly in a SBS star block copolymer having the similar chemical composition.

Both these transition temperatures do not evolve with the nature of the catalyst, except for the blends catalyzed with SnOct_2 . For this blend, only one transition is observed with an intermediate value (92°C) and a widely higher amplitude compared to the other blends. The reaction which takes place in this blend modified the organization between PS and PEB domains.

To conclude, no evolutions are found for the reactive systems using SHBS or $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ in comparison with the unreactive blend. Despite the SEC results (showing apparition of high molar mass polymers for the SHBS) no changes are observed, neither in DSC nor by DMA analyses.

The decrease of the PC transition temperature observed by both DMA and DSC analyses for the reactive blend with TBD is in direct relation with the small molar masses characterized by

SEC resulting from their cut during the grafting reaction. It seems that the PC chains are the most affected by the scission with this catalyst.

The case of the reactive systems using SnOct₂ is more complex. With DSC analyses, the T_g of the polycarbonate phase decreases drastically during the mixing (loss of about 30°C) and even a melting peak appears. Both these observations lead to the same conclusion than with the TBD, the scission of the polycarbonate chains affect the thermal properties of the PC phase. But, by the DMA analyses, this transition temperature does not change. Only the intermediate (PS phase) transition temperatures evolves.

1.4. Conclusion

The reactions between carbonate and anhydride functions in PC and KFG mixtures have been lighted. The efficiency of TBD, SHBS, SnOct₂ and Ti(OBu)₄ have been comparatively investigated as catalyst of this reaction in internal mixer at 220°C. A simple weight loss test shows that some unmodified KFG and PC remained in the blends. SEC analyses, correlated with rheological frequency sweep tests at 220°C permitted to make strong assumptions about the kinetic of grafting reactions. The microstructural observations support these conclusions. The final study of the effect of the reactions on the thermal properties of the blends is in accordance with the previous hypothesis about the reaction mechanisms. As Ti(OBu)₄ appears as totally inefficient in these reaction conditions, SHBS shows some effects on the reactive blend. Unfortunately, they are not explicit enough to approve its efficiency. On the contrary, TBD and SnOct₂ as catalysts show evidences of both SEBS-g-PC synthesis and PC chains scissions as expected during the reaction. The rheological analyses depict very fine dispersions and a strong percolation effect. Their thermal properties are affected by the grafting reactions which take place in the internal mixer, even if their mechanisms seem to be quite different. Both of them are chosen to be tested in the reactive extrusion process and will be presented in a next article.

1.5. References

- (1) *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*; Utracki, Ed.; Carl Hanser Verlag GmbH & Co, 1989.
- (2) Koning, C.; Van Duin, M.; Pagnoulle, C.; Jerome, R. *Progress in Polymer Science* **1998**, *23*, 707–757.
- (3) Utracki, L. A. *Polymer Blends Handbook*; Springer, 2003.
- (4) Paul, D. R.; Bucknall, C. B. *Polymer Blends: Formulation*; Wiley, 2000.

- (5) Wang, D.; Li, Y.; Xie, X.-M.; Guo, B.-H. *Polymer* **2011**, *52*, 191–200.
- (6) Kim, J.; Sandoval, R. W.; Dettmer, C. M.; Nguyen, S. T.; Torkelson, J. M. *Polymer* **2008**, *49*, 2686–2697.
- (7) Zhang, C.-L.; Feng, L.-F.; Gu, X.-P.; Hoppe, S.; Hu, G.-H. *Polymer* **2007**, *48*, 5940–5949.
- (8) Zhang, C.-L.; Feng, L.-F.; Zhao, J.; Huang, H.; Hoppe, S.; Hu, G.-H. *Polymer* **2008**, *49*, 3462–3469.
- (9) Macosko, C. W.; Guégan, P.; Khandpur, A. K.; Nakayama, A.; Marechal, P.; Inoue, T. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5590–5598.
- (10) Koulic, C.; Yin, Z.; Pagnouille, C.; Gilbert, B.; Jérôme, R. *Polymer* **2001**, *42*, 2947–2957.
- (11) Harrats, C.; Fayt, R.; Jérôme, R.; Blacher, S. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2003**, *41*, 202–216.
- (12) Taha, M.; Frerejean, V. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *61*, 969–979.
- (13) Becquart, F.; Chalamet, Y.; Chen, J.; Zhao, Y.; Taha, M. *Macromolecular Materials and Engineering* **2009**, *294*, 643–650.
- (14) Becquart, F.; Taha, M.; Zerroukhi, A.; Chalamet, Y.; Kaczun, J.; Llauro, M.-F. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *105*, 2525–2531.
- (15) Bonardi, C.; Boutevin, B.; Piétrasanta, Y.; Taha, M. *Die Makromolekulare Chemie* **1985**, *186*, 261–271.
- (16) Boutevin, B.; Pietrasanta, Y.; Taha, M.; Sarraf, T. *Polymer Bulletin* **1983**, *10*, 157–161.
- (17) Zhao, Y.; Becquart, F.; Chalamet, Y.; Chen, J. D.; Taha, M. *Macromolecular Materials and Engineering* **2009**, *294*, 651–657.
- (18) Kukut, M.; Karal-Yilmaz, O.; Yagci, Y. *Designed Monomers and Polymers* **0**, *0*, 1–8.
- (19) Thiessen, W.; Wolff, T. *Designed Monomers and Polymers* **2011**, *14*, 287–302.
- (20) Sinirlioglu, D.; Muftuoglu, A. E. *Designed Monomers and Polymers* **2011**, *14*, 273–286.
- (21) Touhtouh, S.; Becquart, F.; Taha, M. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *123*, 3145–3153.
- (22) Colbeaux, A.; Fenouillot, F.; David, L.; Gerard, J.-F.; Taha, M.; Wautier, H. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *105*, 2605–2610.
- (23) Sadik, T.; Massardier, V.; Becquart, F.; Taha, M. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**.
- (24) Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L.; Sanders, J. K. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898–952.
- (25) Yamamoto, M.; Uchimura, N.; Adachi, K.; Tsukahara, Y. *Designed Monomers and Polymers* **2010**, *13*, 445–458.
- (26) Boutevin, B.; Pietrasanta, Y.; Taha, M.; Sarraf, T. *European Polymer Journal* **1984**, *20*, 1131–1135.
- (27) Boutevin, B.; Mouanda, J.; Pietrasanta, Y.; Taha, M. *European Polymer Journal* **1985**, *21*, 181–185.
- (28) Becquart, F.; Taha, M.; Zerroukhi, A.; Kaczun, J.; Stebani, U. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 1618–1629.
- (29) Taha, M.; Frerejean, V. *European Polymer Journal* **1997**, *33*, 1073–1079.
- (30) Chen, J. H.; Rong, M. Z.; Ruan, W. H.; Mai, Y. L.; Zhang, M. Q. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, *209*, 1826–1835.
- (31) Raquez, J.-M.; Nabar, Y.; Narayan, R.; Dubois, P. *Polymer Engineering & Science* **2008**, *48*, 1747–1754.
- (32) Ide, F.; Hasegawa, A. *Journal of Applied Polymer Science* **1974**, *18*, 963–974.

- (33) Wildes, G.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer* **1999**, *40*, 7089–7107.
- (34) Charoensirisomboon, P.; Inoue, T.; Weber, M. *Polymer* **2000**, *41*, 4483–4490.
- (35) Pagnouille, C.; Koning, C.; Leemans, L.; Jérôme, R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6275–6283.
- (36) Yin, Z.; Koulic, C.; Jeon, H. K.; Pagnouille, C.; Macosko, C. W.; Jérôme, R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8917–8919.
- (37) Prömpers, G.; Keul, H.; Höcker, H. *Designed Monomers and Polymers* **2005**, *8*, 547–569.
- (38) Eckstein, P.; Ritter, H. *Designed Monomers and Polymers* **2005**, *8*, 601–607.
- (39) Sava, M.; Gaina, C.; Gaina, V.; Chiriac, C.; Stoica, G.; Hamciuc, C. *Designed Monomers and Polymers* **1998**, *1*, 135–145.
- (40) Galehassadi, M.; Herizchi, R.; Ranjbar, F. *Designed Monomers and Polymers* **2011**, *14*, 303–313.
- (41) Moad, G. *Progress in Polymer Science* **1999**, *24*, 81–142.
- (42) Jiang, R.; Quirk, R. P.; White, J. L.; Min, K. *Polymer Engineering & Science* **1991**, *31*, 1545–1548.
- (43) Shen, D.; Shi, Y.; Fu, Z.; Yang, W.; Cai, X.; Lin, R.; Zhang, D. *Polymer Bulletin* **2003**, *49*, 321–328.
- (44) Kobayashi, T.; Sato, M.; Takeno, N.; Mukaida, K.-I. *European Polymer Journal* **1992**, *28*, 1105–1110.
- (45) Pu, H.; Tang, X.; Xu, X. *Polymer International* **1997**, *43*, 33–38.
- (46) Shabbir, S.; Zulfiqar, S.; Lieberwirth, I.; Kausar, A.; Sarwar, M. I. *Surface and Interface Analysis* **2008**, *40*, 906–913.
- (47) Tjong, S. C.; Bao, S. P. *Composites Science and Technology* **2007**, *67*, 314–323.
- (48) Pracella, M.; Pancrazi, C.; Minhaz-Ul Haque, M.; D'Alessio, A. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2011**, *103*, 95–101.
- (49) Kusmono; Mohd Ishak, Z. A.; Chow, W. S.; Takeichi, T.; Rochmadi *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2008**, *39*, 1802–1814.
- (50) Filippi, S.; Dintcheva, N. T.; Scaffaro, R.; La Mantia, F. P.; Polacco, G.; Magagnini, P. *Polymer Engineering & Science* **2009**, *49*, 1187–1197.
- (51) Kusmono; Mohd Ishak, Z. A.; Chow, W. S.; Takeichi, T.; Rochmadi *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 1023–1039.
- (52) Liu, S.-P.; Ying, J.-R.; Zhou, X.-P.; Xie, X.-L.; Mai, Y.-W. *Composites Science and Technology* **2009**, *69*, 1873–1879.
- (53) Liao, C. Z.; Tjong, S. C. *Polymer Engineering & Science* **2011**, *51*, 948–958.
- (54) Shi, H.; Li, B.; Chen, C.; Jia, Y. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *104*, 3161–3170.
- (55) Kordjazi, Z.; Ebrahimi, N. G. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *116*, 441–448.
- (56) Yeniova, C. E.; Yilmazer, U. *Polymer Composites* **2010**, *31*, 1853–1861.
- (57) Berti, C.; Colonna, M.; Marianucci, E.; Sweileh, B.; Pilati, F. *Synthetic Communications* **1999**, *29*, 917–927.
- (58) Berti, C.; Colonna, M.; Fiorini, M.; Lorenzetti, C.; Sisti, L. *Polymer Bulletin* **2003**, *51*, 111–118.
- (59) Okada, T.; Imamura, Y.; Matsuda, T. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 1485–1492.
- (60) Pastusiak, M.; Dobrzynski, P.; Kaczmarczyk, B.; Kasperczyk, J. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, *49*, 2504–2512.
- (61) Park, I.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Journal of Applied Polymer Science* **1992**, *45*, 1313–1328.
- (62) Montaudo, M. S. A review on aromatic poly(ester-carbonate)s and

transesterification resistant polyesters. *e-Polymers* **2008**, 051.

(63) Jayakannan, M.; Anilkumar, P. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 3996–4008.

(64) Hsu, J.-P.; Wong, J.-J.; Tseng, S. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *108*, 694–704.

(65) Alizadeh, A.; Sohn, S.; Quinn, J.; Marand, H.; Shank, L. C.; Iler, H. D. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4066–4078.

(66) Laredo, E.; Grimau, M.; Barriola, P.; Bello, A.; Müller, A. J. *Polymer* **2005**, *46*, 6532–6542.

(67) Huy, T. A.; Hai, L. H.; Adhikari, R.; Weidisch, R.; Michler, G. H.; Knoll, K. *Polymer* **2003**, *44*, 1237–1245.

1.6. Abstract

The reactions between polycarbonate (PC) and polystyrene-block-poly(ethylene-butylene)-block-polystyrene-grafted-maleic anhydride (SEBS-g-MAH) is a novel, convenient, solvent-free and easy way to create SEBS-g-PC in order to compatibilize polystyrene (PS) and polycarbonate (PC) blends. This work determines the most efficient catalyst among Tin (II) bis(2-ethylhexanoate) (SnOct_2), 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD), Titanium tetrabutoxyde ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) and Sodium 4-hydroxybenzenesulfonate dihydrate (SHBS) in the molten state at 220°C. From 20 to 30 wt% of KFG chains became insoluble. The size exclusion chromatography (SEC) analyses showed the formation of a double distribution due to PC chains scission and grafting reactions onto SEBS-g-MAH with the exception of the $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ use. Fine microstructures with a percolation effect proved the efficiency of both the TBD and SnOct_2 . The PC transition temperature decreased of at least 10°C, confirmed that only SnOct_2 and TBD were efficient to catalyze the grafting reactions. No evolution was observed with the SHBS and $\text{Ti}(\text{OBu})_4$.

KEYWORDS grafting; polycarbonate; PC; polystyrene-block-poly(ethylene-butylene)-block-polystyrene; SEBS; anhydride; carbonate; catalyst

La réaction entre polycarbonate (PC) et polystyrène-block-poly(éthylène-butylène)-block-polystyrène-gréffé-anhydride maléique (SEBS-g-MAH) est une nouvelle voie pratique, facile et sans solvant de créer de SEBS-g-PC afin de compatibiliser les mélanges de polystyrène (PS) et de polycarbonate (PC). Cet article permet de déterminer le catalyseur le plus efficace entre l'octanoate d'étain (SnOct_2), le 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (TBD), tétrabutoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) et le Sodium 4-hydroxybenzenesulfonate dihydraté (SHBS) en voie fondue à 220°C. Entre 20 et 30% en masse de chaînes de SEBS deviennent insolubles. Les analyses GPC

révèlent la formation d'une double distribution due à la scission des chaînes PC et aux réactions de greffage sur le SEBS-g-MAH, à l'exception du mélange avec le $Ti(BuO)_4$. Des morphologies fines avec un effet de percolation prouvent l'efficacité du TBD et du $SnOct_2$. La température de transition du PC diminue d'au moins $10^\circ C$, confirmant que seuls le $SnOct_2$ et le TBD sont efficaces pour catalyser les réactions de greffage. Aucune évolution n'a été observée avec le SHBS et le $Ti(OBu)_4$.

MOTS-CLES greffage; polycarbonate; PC; polystyrène-block-poly(éthylène-butylène)-block-polystyrène; SEBS; anhydride; carbonate; catalyseur

Sur les cinq catalyseurs testés, seuls l'octanoate d'étain et le TBD sont donc choisis pour être testés dans un procédé d'extrusion réactive. Les proportions sont gardées identiques, mais, étant donné que le temps de réaction (ici donc le temps de résidence) ne peut pas être beaucoup modifié, trois températures d'extrusion sont testées (220 , 240 et $260^\circ C$). Ainsi, les polymères natifs sont préservés, et une étude de la température d'extrusion optimum est menée.

2. Preparation, Characterization and properties of SEBS-g-polycarbonate by reactive extrusion

Celine CHEVALLIER, Frederic BECQUART, Cyril BENOIT, Jean-Charles MAJESTE and Mohamed TAHA*.

Université de Lyon, F-42023, Saint-Etienne, France;
CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, F-42023,
Saint-Etienne, France;
Université de Saint-Etienne, Jean Monnet, F-42023, Saint-Etienne, France.

Soumise dans Macromolecular Materials and Engineering

2.1. Introduction

The SEBS-g-MAH is commercially available and the PC presents naturally potentially reactive functions all among its backbone. The copolymer resulting from reactions between these two polymers will present three phases, as the SEBS is already a two phase material (styrene and ethylene/butylene)^{1,2}. The SEBS-g-PC is a novel copolymer, and it can be used either as a new multiphase material or as a compatibilizer. PS-g-PC have already been prepared to compatibilize PS and PC blends³⁻⁷. However, the SEBS-g-PC exhibits a great advantage : not only it contains PS and PC phases, making of it a candidate to compatibilize PS/PC blends, but also it present a compatible elastomeric phase, ethylene/butylene, which can improve impact and tensile properties^{1,2} of such blends.

There are two ways to create grafted copolymers using a functional backbone : the grafting from and the grafting onto. The grafting from consists to initiate the polymerization of monomers directly from the reactive groups located in the backbone⁸⁻¹². The grafting onto¹³⁻¹⁶ is the reaction of a functional preformed polymer with the functions present in the other polymer chains^{7,17,18}. In this study, the SEBS-g-PC will be synthesized by reactive extrusion. Obviously,

this exclude the grafting from method. Grafting onto will thus be used.

The reactive extrusion process (REX) is an attractive route of processing polymer materials. This cost effective one-step preparation is used to process various range of polymers by polymerization, copolymerization and grafting reactions¹⁹. Twin-screw extruders are the most efficient continuous way to perform polymer blends, even non-reactive ones, because it provides a easy way to manage the blending of polymers. The equilibrium between division and coalescence of a dispersed phase during the blending is responsible of the final morphology^{20,21}. In the field of chemical polymer modification or polymerization, this process is playing an important role^{22,23}. Bulk polymerization^{22,24-27}, polymer functionalization²⁸⁻³³ and grafting reactions^{8,12,15,34-38} are examples of the wide field of reactive extrusion. The use of twin-screw extruders as chemical reactors is explained by its mixing capability (even with high viscosity materials), and its modularity for a better control of chemical reactions^{19,29}.

The mean residence time t_m (for average conversion), but also the residence time distribution (RTD) are important parameters to consider^{14,17,24,25}. A broad RTD leads to a broad conversion distribution of the material, because the products stay in the extruder for different amount of times^{12,31,40}. The mixing of reactants, the efficiency of the chemical reactions, the degradation of the products and the quality of the issued material could depend on the RTD^{28,40}. The RTD is representative of the transport and degree of mixing of the process, and it depends greatly on the extrusion temperature and the flow rate. High extrusion temperature and flow rate tend to decrease the mean residence time^{28,39,40}.

In a previous work⁴¹, reactions between a polycarbonate (PC) and a commercial polystyrene-*b*-poly(ethylene-butylene)-*b*-polystyrene grafted maleic anhydride (SEBS-*g*-MAH) at 220°C were studied in a internal mixer in order to create a compatibilizer for PS and PC blends. Tin (II) bis(2-ethylhexanoate) (SnOct_2), 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD), Titanium tetrabutoxyde ($\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$) and Sodium 4-hydroxybenzenesulfonate dihydrate (SHBS) were chosen as catalysts to perform the grafting of the PC onto the SEBS-*g*-MAH through a carbonate / anhydride reaction. The kinetic of the reaction was examined during 1 hour of reaction. The catalysts efficiencies were evaluated in order to use some of them in a REX process. Finally, only two catalysts were determined to be able to create SEBS-*g*-PC (SnOct_2 and TBD). The scissions of PC chains were proved to be an important side reaction of the grafting (by SEC analyses). The rheological experiments pointed a percolation effect of the KFG phase in the PC matrix, more important with SnOct_2 than with TBD. Therefore, similar results and properties were obtained. Very fine structures were observed and the reactions

affected strongly the thermal properties of the PC phase in both cases, but the SnOct₂ affect also the properties of the PS phase. From these results, SnOct₂ and TBD were chosen to be tested in this study by a reactive extrusion process.

Finally, in this work, the grafting effect on rheology is studied with a unusual representation of frequency sweep tests i.e. the Van Gulp-Palmen plots. The Van Gulp-Palmen plot (vGP plot)⁴² displays the evolution of the phase angle (δ) in function of the reduced complex modulus, obtained by the ratio between the complex modulus G^* and its value at the highest frequency (100 rad.s⁻¹). The vGP plots are generally devoted to the detection of branching in polymers⁴³⁻⁴⁶. For polymer blends compatibility, it allows the verification of the time-temperature superposition principle, because this plot entails the elimination of the effects due to the shifting along the frequency axis and so, is temperature independant in case of well compatibilized blends⁴⁷⁻⁴⁹. But the vGP plots, reflecting the occurrence of a tail of long relaxation times, can also be used to get information on the morphologies in immiscible polymers blends. Uncompatibilized PET and PC blends⁵⁰ showed lower values of phase angle, reflecting a general increase of the elasticity in comparison to neat components. If a catalyst is added to improve the compatibility in a 50/50 blend, a shift of the maximum loss angle towards the high modulus is observed. It is related to an increase of the interfacial energy through an increase of the interfacial area. The morphology is thus thinner and the good efficiency of the compatibilization is ensured. This representation will permit to compare easily and in one sight the differences of the compatibilized blends of this work.

To create SEBS-g-PC through a reactive extrusion process, the catalysts tested are Tin(II) bis(2-ethylhexanoate) (SnOct₂) and 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD). As reaction time can not be directly modified with the REX process, three extrusion temperatures were tested for each blend, 220°C, 240°C and 260°C. To determine which catalyst is the more efficient for the synthesis of SEBS-g-PC, SEC analyses and complex viscosity examination will be compared between the different catalyzed blends at one extrusion temperature. Then, to study the influence of the extrusion temperature on the grafting, the comparison of SEC and viscosity curves for each type of blends at the three tested extrusion temperature will be made. In order to know which phases is the most impacted by the grafting, thermal properties will be examined. Finally, the choice of the optimal extrusion temperature for each type of blend will be made through the use of the Van Gulp-Palmen plots.

2.2. Experimental

1. Reagents

The polycarbonate was purchased from Chimei-Asahi with the commercial reference Wonderlite® PC-122. It is an injection grade with a melt flow index of 22g/min (with 1.2kg at 300°C).

The polystyrene-block-poly(ethylene-butylene)-block-polystyrene-grafted-maleic anhydride (SEBS-g-MAH) was purchased from Kraton™ and its commercial name is KFG 1901G. It is a clear, linear triblock terpolymer based on styrene and ethylene/butylene repeat units with a polystyrene content of 30wt%. The maleic anhydride bounded is about 1,4 to 2 wt% which corresponds to ten pendent anhydride functions per chain. The properties of both PC and KFG are resumed in the **Table 1**.

	Com- mercial name	Mean number- average molecular weight Mn (by SEC) (g/mol)	Average number of reactive functions in a chain	Transition temperatures by DSC*		Transition temperatures by DMA**		
PC	Wonderlite ® PC-122	27100	108	155°C		146°C		
SEBS	KFG 1901G	52500 ^{1,51}	10.2 ^{1,51}	-55°C	80°C	-50°C	83°C	112°C

Table 10: Properties of the native polymer : polycarbonate (Wonderlite® PC-122) and SEBS-g-MAH (KFG 1901G)

* second heating ramp at 10°C.min⁻¹

** first heating ramp at 3°C.min⁻¹

Tin (II) bis(2-ethylhexanoate), also generally called stannous octanoate (SnOct₂) and 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) were purchased from Aldrich and used as received.

2. Material

Reactive Extrusion

A Clextral BC 21 modular fully intermeshing co-rotating twin screw extruder was used for reactive extrusion. The screw diameter was 25mm, the total barrel length 900mm, and the centerline distance 21mm. The obtained polymers were extruded through a cylindrical die. The extruder screw profile is given in Figure 66.

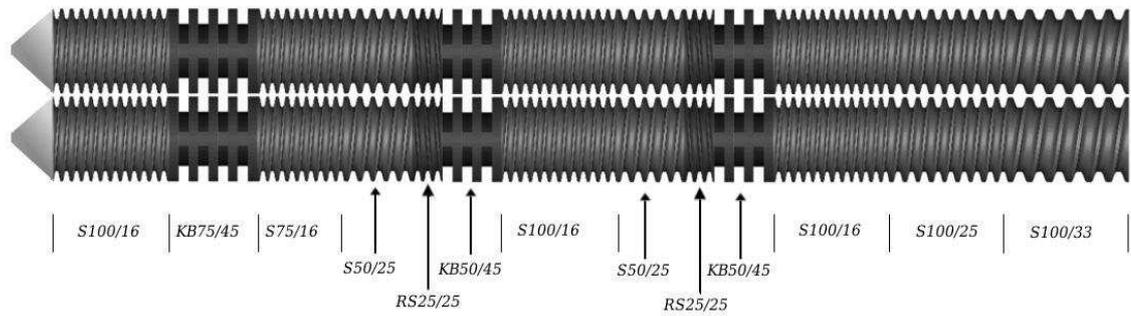


Figure 66 : Screw profile used in reactive extrusion. S: Screw; RS: Reverse Screw; KB: Kneading-Block (total length in mm/thread in mm)

A relatively long compression step, 300mm, was needed to assure a correct feeding and melting of the reactants introduced by the feeder. Three kneading-blocks areas with a neutral configuration (staggering angle: 90°C) were used. The first and the second kneading-blocks areas were directly followed by reverse pitches screw elements to fill these zones and to increase mixing time. This relatively severe screw profile was chosen to obtain an intensive mixing and high residence times.

A colorimetry technique was used for residence time distribution (RTD) measurements in the extruder. Carbon black was used as a color detectable tracer. Typically, 0.5 g of this mixture was added as a pulse in the feeder. Extrudates were collected for 15 minutes, every 30 seconds. The samples were scanned as an image using an Epson Scan form of photos. Then the grayscale was determined using image processing software. The gray intensity in the sample is proportional to the carbon black concentration, then, the value of the black intensity is directly correlated to the concentration of the tracer in the sample.

The RTD can be described quantitatively with the function, $E(t)^{13,15,33}$. This function represents the exit age distribution of the polymer in the extruder (Eq 1) :

$$E(t) = \frac{C_i}{\sum_0^{\infty} C_i \Delta t} \quad (1)$$

Where C_i is the concentration of the tracer in each sample and Δt is the time between successive withdrawn samples. To compare different distributions, the mean residence time, t_m , and the variance, σ^2 , are used :

$$\overline{t}_m = \sum_0^{\infty} t E(t) \Delta t \quad (2)$$

$$\sigma_2 = \frac{\sum_0^{\infty} t_i^2 C_i \Delta t_i}{\sum_0^{\infty} C_i \Delta t_i} - \frac{1}{t_m^2} \quad (3)$$

Which in dimensionless form is :

$$\sigma_{\theta 2} = \frac{\sigma_2}{t_m^2} \quad (4)$$

The blends extruded were composed of 50wt% of PC and 50wt% of KFG, in which 0,5 mol% of the carbonate function mole of catalyst was added. The final formulations were depicted in Table 11.

	PC wt%	KFG wt%	Catalyst wt%
PC+KFG	50	50	-
PC+KFG+TBD	49.96	49.96	0.09
PC+KFG+SnOct ₂	49.81	49.81	0.37

Table 11: Formulations of the blends extruded at 220°C, 240°C and 260°C at 200 rpm.

Characterizations

Size Exclusion Chromatography

Molecular weights and intrinsic viscosities were determined by high temperature Size Exclusion Chromatography (SEC) Waters Alliance GPC 2000, equipped with three columns Shodex: HT 803, HT804 and HT 807. The detections were performed with a differential refractometer coupled with a viscometer. The eluent was trichlorobenzene (TCB) at 1mL.min⁻¹ and 160°C. The concentration of the samples was around 3 mg.mL⁻¹ in TCB and dissolution was achieved at 160°C. The SEC analysis presented in this work shows the relative viscosity of the polymer vs elution time. The baseline of this type of curve corresponds to a relative viscosity equal to 1. The curves obtained were then normalized to display the same area under the peaks equal to 1.

Dynamic mechanical spectroscopy

Molten state rheology

Dynamic mechanical spectroscopy measurements in the molten state were carried out with a strain controlled Rheometrics Scientific ARES system equipped with parallel plate geometry of 25mm diameter. The gap was fixed near 2 mm and the strain was fixed at 5% at 220°C .

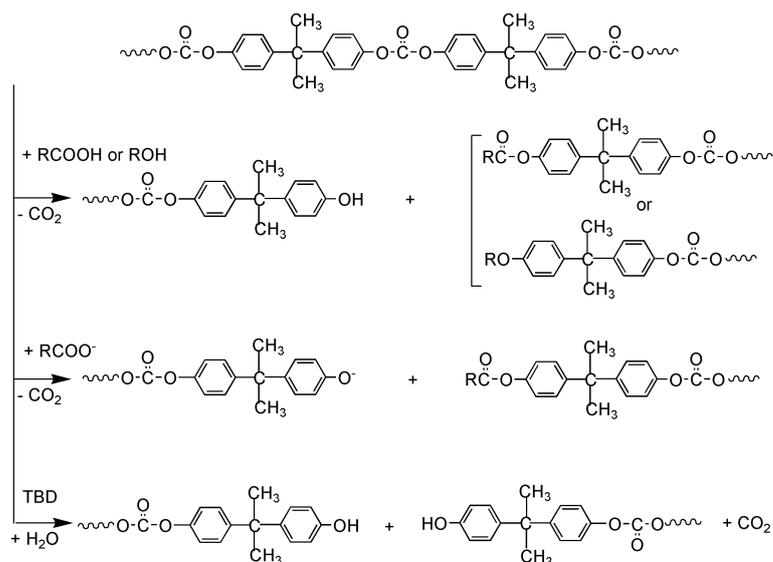
Frequency sweep tests were recorded at 220°C, after strain sweep tests to determine the linear viscoelasticity domain of the materials. Time sweep tests were also performed to ensure the end of the reaction.

Solid state rheology

The rectangular bars (length 50 mm, width 10 mm, thickness 2 mm) were prepared from pressed samples at 200 bars and 200°C for 10 min. Dynamic temperature sweep tests were chosen with strain amplitudes of 0.1% at -100°C to about 2% at 200°C to keep the measured torque at a sufficient level and to stay in the linear viscoelastic domain of the material. The ramp temperature was 3°C.min⁻¹ from -100 to 200°C with a fixed auto-tension at a constant frequency at 1.0 rad.s⁻¹. The same Rheometrics Scientific ARES system was used but the dynamic shear was applied using rectangular torsion tool.

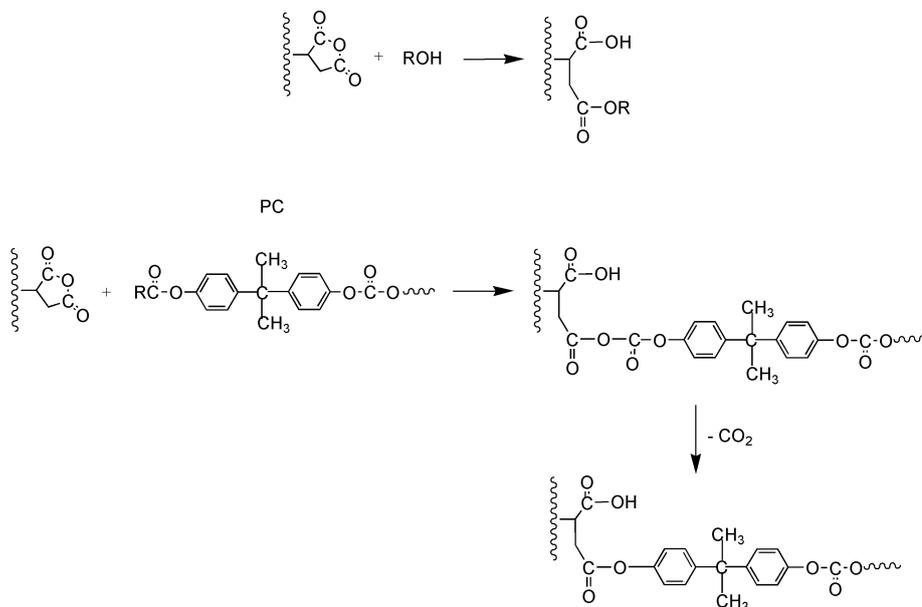
2.3. Results and discussion

SEBS-g-PC were synthesized in the molten state by reactive extrusion. The grafting reaction is separated in two steps⁴¹ : the PC chains scission of the carbonate functions (Scheme 4) and the addition reaction of the anhydride functions (Scheme 5). The scission of the polycarbonate chains can be caused by carboxylic acid or alcohol functions. The acid and alcohol are induced by either the decomposition of PC chains (as shown in the Scheme 4), by the SnOct₂ or by the addition reaction of the maleic anhydride (Scheme 5). Thus, this decomposition is self catalyzed. The ends of PC chains also present alcohol groups. The TBD catalyst is well known to be a strong base able to cut polyester or polycarbonate chains.



Scheme 4: Carbonate reactions with alcohol or acid/carboxylate functions

The addition reaction of the anhydride ring can be caused by alcohol functions such as the one located at the end of the PC chains, or the one induced by the decomposition of the PC (Scheme 4). Meanwhile, the direct reaction between carbonate and anhydride functions is possible through the formation of keto-carbonate functions⁵². They can be decarboxylated to lead to ester functions.



Scheme 5 : Reactions involving anhydride functions

In these non-exhaustive schemes, the products can react with each others in many ways and so, many reactions can occur at the same time. Indeed, as acid, ester, alcohol and carbonate functions are available, transesterifications, alcoholysis, acidolysis and carbonate-ester functions can happen. In the twin screw extruder, numerous reactions are expected to occur simultaneously and thus, it is very complex to determine if the grafting will be performed.

The cororating twin screw extruder profile is presented in the Figure 66. The PC/SEBS ratio was kept at 50/50 wt%. SnOct₂ and TBD were used as catalyst for the reaction. Three temperatures profiles have been studied (220, 240 and 260°C) and the blends were all extruded at 200 rpm. The added amount of catalyst was fixed at 0.5 mol% of the carbonate functions and the corresponding weight mass percentages are summarized in the Table 11.

3. Study of the catalyst efficiency on the grafting reaction

In this part, a comparison is made between a blank blend (uncatalyzed) and the ones catalyzed by SnOct_2 and TBD at 220°C . The SEC chromatograms obtained for the blends extruded at 220°C are depicted in Figure 67. The complex viscosity of the same blends are presented in Figure 68. For the blend using SnOct_2 as catalyst, the SEC chromatogram does not show any changes when compared to the blank. The complex viscosity in Figure 68 undergoes a slight increase, but the curve remains parallel to the blank's one. It seems that even if the SEC is not sensitive enough, some reactions occurred during the extrusion process. This is in accordance with the mean residence time evolution calculated from equation 1-2 and summarized in Table 12. It evolves from 216s for the blank blend to 256s for the blend catalyzed by SnOct_2 . It is complicated to determine whether the grafting happened or if these observations are due to the PC chains reorganization through inter- or intramolecular⁵³ transesterifications.

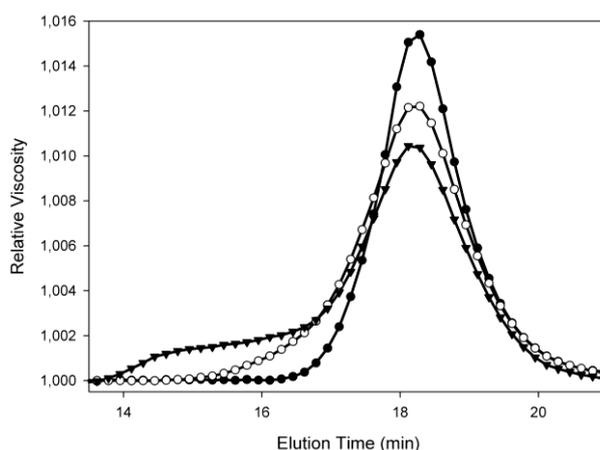


Figure 67 : Normalized SEC chromatograms for the blends extruded at 220°C and 200 rpm for

: \circ PC+KFG (50/50 wt%) without catalyst ; \blacksquare PC+KFG+ SnOct_2 (49,8/49,8/0,4 wt%);

\blacktriangledown PC+KFG+TBD (49,9/49,9/0,1 wt%)

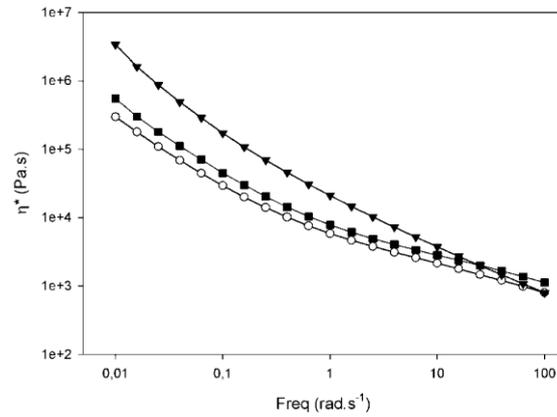


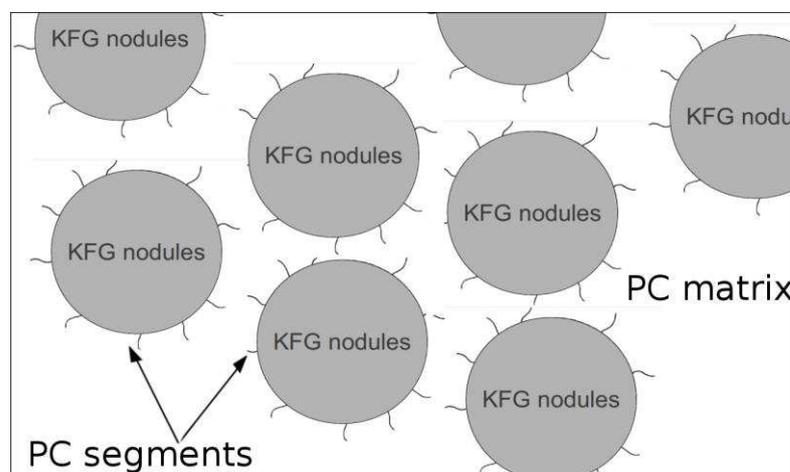
Figure 68 : Complex viscosity vs. temperature at 220°C of the blends extruded at 220°C, 200 rpm for : ○PC+KFG (50/50 wt%) without catalyst ; ■ PC+KFG+SnOct₂ (49,8/49,8/0,4 wt%) ; ▼PC+KFG+TBD (49,9/49,9/0,1 wt%)

	Extrusion temperature	Mean residence time (s)
PC+KFG	220	216
	240	196
	260	177
PC+KFG+ SnOct ₂	220	256
	240	257
	260	292
PC+KFG+ TBD	220	425
	240	293
	260	397

Table 12: Mean residence time evolution in the twin-screw extruder for the blank blend PC+KFG (50/50 wt%), and the reactive blends PC+KFG+TBD (49,9/49,9/0,1 wt%), PC+KFG+SnOct₂ (49.8/49.8/0.4 wt%), extruded at three different temperatures (220, 240 and 260°C) at 200rpm

When the TBD is used, the SEC chromatograms reveals the apparition of three distinct molecular weight distributions. A first peak appears at low elution times, and a second at high

elution times, around the principal peak common for each blend (around 18 min of elution time). As concluded in a previous work⁴¹, the polymer chains with low molecular weights are attributed to PC chains after their scissions occurring during the grafting reaction. Polymer chains with high molecular weights are attributed to SEBS-g-PC chains. The rheological analysis (in Figure 68) shows a percolation effect of this blend through a very different shape of the complex viscosity curve. The viscosity evolution is the result of a competition between PC chains scissions and the grafting of PC chains onto SEBS. The viscosity of the system with the TBD increases widely at low frequencies. As explained in the previous work⁴¹, this evolution is due to the formation of PC segments, which surround pure KFG nodules and allow their percolation in the PC matrix (see Scheme 6).



Scheme 6: Schematic representation of the KFG nodules surrounded by grafted PC segments in the PC matrix

The rheological analyses confirm the presence of SEBS-g-PC in the material, and are thus corroborating the SEC results. The mean residence time in the extruder is widely superior (453s) as the other blends. When the catalyst is introduced, the grafting reaction is more efficient. The conversion increases, which induces the increase of the viscosity of the mixture. A higher viscosity increases the mean residence time in the extruder, and consequently, the conversion. Thus, the increase of the conversion is self induced.

In conclusion, the blend catalyzed with TBD shows a good grafting efficiency, and scissions in PC chains occur in the material too, as shown through SEC and rheological analysis. With the blend using SnOct₂ as catalyst, no clear evidences of the reaction is found. The comparison between the different catalysts is made at 220°C, but the conclusions are also the same at 240

and 260°C. The influence of the extrusion temperature on each catalysts efficiency is now studied.

4. *Extrusion temperature influence on catalyst efficiency*

The blends catalyzed by SnOct₂ do not show changes with the variation of the extrusion temperature except for the global increase of the mean residence time (Table 12). The SEC analyses are unchanged (Figure 69) and very close to the blank. The Figure 70 displays the evolution of the complex viscosity of the blends, and as in the blank case a slight increase of the viscosity is observed when the extrusion temperature increases. This is due to reactions which occur in the system with SnOct₂. Indeed, the mean residence time does not evolve much with the increase of temperature, proving that the logical decrease of the viscosity of the polymers is balanced by the chemical reaction of grafting in the extruder.

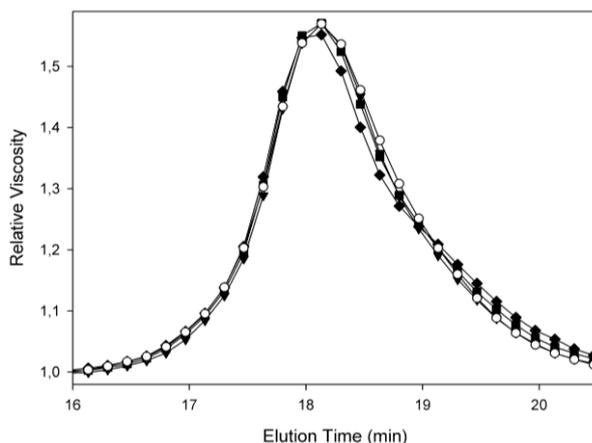


Figure 69 : Normalized SEC results for : ○ PC+KFG (50/50 wt%) extruded at 220°C ;
PC+KFG+ SnOct₂ (49,8/49,8/0,4 wt%) extruded at ▼ 220°C ; ■ 240°C ; ◆ 260°C

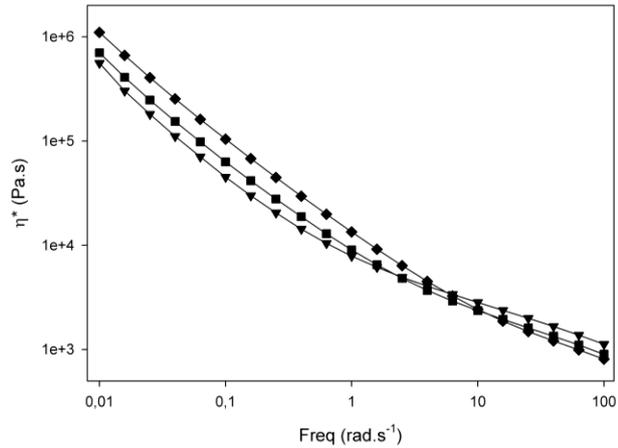


Figure 70 : Complex viscosity vs. temperature at 220°C for the blend PC+KFG+SnOct₂ (49,8/49,8/0,4 wt%) extruded at different temperatures (200 rpm) : ▼ 220°C ; ■ 240°C ; ◆ 260°C

For the blend with TDB, the mean residence time decreases at 240°C and then increases at 260°C. When the SEC results (Figure 70) are examined, the blend extruded at 260°C shows the increase of the low elution times peak area and the decrease of the high elution times one.

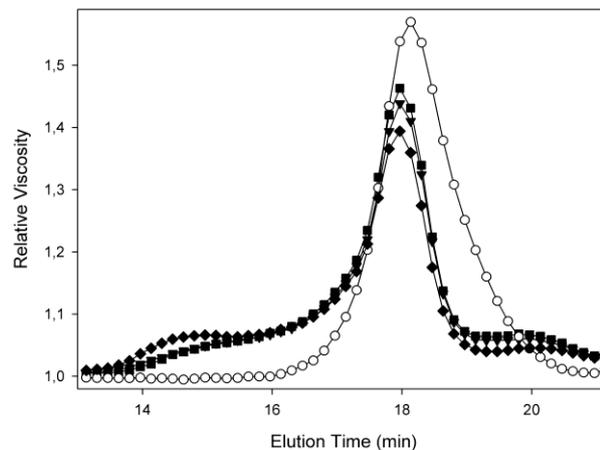


Figure 71 : Normalized SEC results for : ○ PC+KFG (50/50 wt%) extruded at 220°C ; PC+KFG+TBD (49,9/49,9/0,1 wt%) extruded at ▼ 220°C ; ■ 240°C ; ◆ 260°C

There is a bigger proportion of grafted chains in the material than PC segments due to scission at 260°C than at 240°C. The grafting of the PC chains onto SEBS occurs more frequently at 260°C, leading to the increase of molecular weights of some polymer chains, and thus the mean residence time increases (Table 12).

The complex viscosity (Figure 72) decreases when the extrusion temperature increases due to the PC chains scission. Indeed, the PC is 8 times more viscous than the KFG in the extrusion conditions and thus, this phase is mostly responsible of the rheological behavior of the entire blend. The decrease in viscosity is the result of the PC chains scissions that occur with the grafting and as a secondary reaction. The grafting of PC segments onto SEBS chains does not have influence on the frequency sweep test.

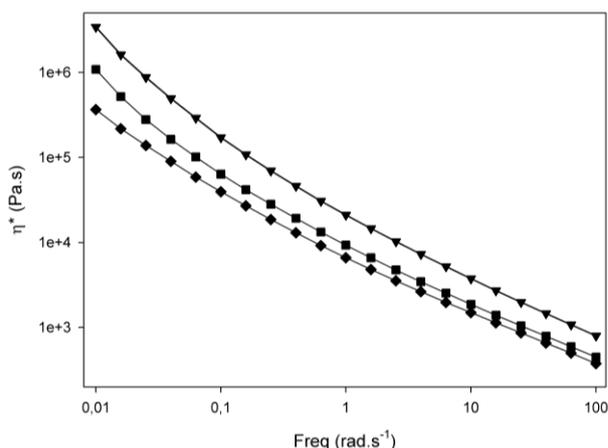


Figure 72 : Complex viscosity vs. temperature at 220°C for the blend PC+KFG+ TBD (49,9/49,9/0,1 wt%) extruded at different temperatures (200 rpm) : ▼ 220°C ; ■ 240°C ; ◆ 260°C

In conclusion, the case of the blend catalyzed by SnOct₂ do not allow to conclude clearly about which reactions are made in the extruder. Some evidence of reactions are found (increase in viscosity and in mean residence time), but they are not numerous enough to impact the SEC curves. The blend using TBD as catalyst is much more complicated as it appears that in first place, the increase of the extrusion temperature improved the scissions of the PC chains, but a higher increase favors the grafting of the PC segments onto SEBS chains.

In order to see which phase is the most affected by the reactions in the extruder, thermal properties of the blends were investigated.

5. Study of the effect of the grafting reactions onto thermal properties

The DMA analyses show four thermal transitions summarized in the Table 13.

	Extrusion temperature	T _α (PEB*)	T _α	T _α (PS)	T _α (PC)
Neat KFG	-	-50	83	112	-
Neat PC	-	-	-	-	146
PC+KFG	220	-44	86	110	143
	240	-46	83	104	140
	260	-46	86	104	143
PC+KFG+ SnOct ₂	220	-45	83	104	140
	240	-45	83	107	143
	260	-46	83	104	149
PC+KFG+ TBD	220	-52	80	101	140
	240	-49	85	106	-
	260	-49	98		-

Table 13 : Observed thermal properties measured by DMA analyses ($3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) for the native polymers PC, KFG, the blank blend PC+KFG (50/50 wt%), and the reactive blends PC+KFG+TBD (49,9/49,9/0,1 wt%), PC+KFG+SnOct₂ (49.8/49.8/0.4 wt%), extruded at three different temperatures (220, 240 and 260°C) at 200rpm

* PEB : poly(ethylene-butylene) from SEBS-g-MAH

There is no obvious changes between the three references and the three reactive systems with the SnOct₂. In the case of the blends with the TBD as catalyst, the transition temperature of the PEB phase (around -50°C) slightly decreases, but it is not relevant, within the experimental error.

When the DMA analysis of SEBS is made, only two transition temperatures were expected, one in the negative values, attributed to the PEB phase, and the second one around 100°C associated to the PS phase. But two transition temperatures appear at 85 and 110°C (T_α and T_α(PS)). Huy et al.⁵⁴ observe the same phenomenon on some linear unfunctionalized styrene-block-butadiene-block-styrene (SBS) triblock copolymers. They attribute them to the presence of phase separation of the PS blocks. Even if they could not observe a separation by microscopic methods in this case, PS domains in the polybutadiene (PB) phase had been clearly observed inside PB lamellae in an SBS star block copolymer having the similar chemical composition as the block copolymers that they investigated.

The most obvious changes, when TBD is used, are observed for these two transitions temperatures (T_α and T_α(PS)). At an extrusion temperature of 220°C and 240°C , both the transitions are observed. At 260°C , only one is observed, with an intermediate temperature value (98°C). If, as Huy et al.⁵⁴ explained it, a phenomenon of demixion in the PS phase causes

both the initial transitions at 85 and 105°C, it does not occur when the TBD is used at an extrusion temperature of 260°C. The grafting of the PC chains onto SEBS changes the initial microstructure of the material.

Moreover, when the extrusion temperature increases again up to 240 and 260°C, the polycarbonate and the polystyrene phases show only one transition temperature. The transition temperature of the polycarbonate phase decreases while the one of the polystyrene phase increases and one of them hides the other. The apparition in the SEC analysis of higher molar masses tends to prove the creation of the SEBS-g-PC. The merger of the two transition temperatures indicate when the PC is linked to the SEBS chains, the PS chains observe a change in their surroundings. The two transition temperatures are affected by the grafting reactions. An other explanation is that the decrease of PC chain molecular weight, as seen in SEC analyses, may induce a miscibility between the PS and the PC phases⁵⁵⁻⁵⁷.

To conclude, no changes are observed in the blends using SnOct₂ as catalyst, as expected with the lack of evolution observed in the SEC. In the case of the blends with TBD, the thermal properties of PC and PS phases evolve, and induce an evolution of the PS transition temperatures, as well as the scission of PC chains lead to a diminution of its transition temperature.

The use of a uncommon representation of frequency sweep rheological tests is investigated in this paper. This representation should permit to clearly see which extrusion temperature is the most efficient for the grafting reactions.

6. Evaluation of the grafting through the Van Gorp-Palmen plots

The Van Gorp-Palmen plot (vGP plot)⁴² displays the evolution of the phase angle (δ) in function of the reduced complex modulus, obtained by dividing the complex modulus G^* by its value at the highest frequencies (100 rad.s⁻¹), since the plateau modulus can not be reached in these experiments (Figure 73). The vGP plots are generally devoted to the detection of branching in polymers⁴³⁻⁴⁶.

The vGP plots reflect the occurrence of a tail of long relaxation times. As already described in the introduction, when immiscible PET and PC blends have been studied³⁹, the values of the phase angle decrease (in the case of heterogeneous polymer melts, they reflected a general increase of the elasticity) and the maximum loss angle shifts to the high modulus (the interfacial energy increased and so, the interfacial area), proving the compatibilization of PET

and PC. In this study, the PC and KFG do not have to be compatibilized. But in fact, if the grafting is efficient, the residual homopolymers (seen in our previous work⁴¹) should be compatibilized, because the grafted copolymer increases the adhesion between them.

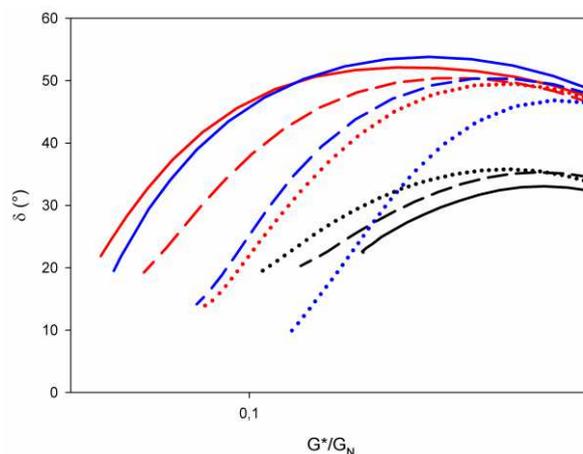


Figure 73 : Van Gorp-Palmen plots. The PC+KFG are represented by red curves, PC+KFG+SnOct₂ by blue curves and PC+KFG+ TBD by black curves. The solidity of the line is related to the extrusion temperatures : solid 220°C ; long dash 240°C; dotted 260°C.

The reference blends (ie. PC+KFG without catalyst) observe a shift to higher modulus when the extrusion temperature increases. In the case of the reactive blends with SnOct₂, the maximums shifts to higher modulus compared to the blank, and that, for every extrusion temperature tested. For these blends, the optimized extrusion temperature is 260°C, because the shift is more pronounced at this temperature. For the TBD catalyzed blends, the curves are widely shifted to higher modulus and lower angle phase. The maximum loss angle remains stable between 220°C and 240°C. 260°C is the extrusion temperature at which the shift of the maximum loss angle value is the most pronounced.

To conclude, for the blend without catalyst, the best extrusion temperature seems to be 260°C, the same as for the blend catalyzed with SnOct₂. When TBD is used as catalyst, the van Gorp-Palmen plots indicate that 260°C is the optimal extrusion temperature too.

2.4. Conclusion

To perform the grafting of PC segments onto SEBS-g-MAH polymers, SnOct₂ and TBD efficiency as catalysts were tested. The TBD showed a better efficiency to catalyze the grafting

because the molecular weight distribution was widely changed, as well as the mean residence time and the complex viscosity of these blend.

The influence of the extrusion temperature is great, as in case of TBD, the scissions of PC chains seemed to be favored at 240°C, and at 260°C, it was the grafting which became predominant (from the SEC and complex viscosity analyses). For the SnOct₂, the results are not explicit enough to even conclude if the grafting happened or not.

The PS and PC phases were the most affected by the grafting in the blends with TBD because their transition temperatures were impacted until there was only one transition temperature for the two phases.

From the Van Gurp-Palmen plots, it was determined that 260°C was the optimal extrusion temperature for the blends using TBD.

2.5. References

- (1) Taha, M.; Frerejean, V. *European Polymer Journal* **1997**, *33*, 1073–1079.
- (2) Taha, M.; Frerejean, V. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *61*, 969–979.
- (3) Lee, S.; Park, O. O. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *77*, 1338–1347.
- (4) Jiang, R.; Quirk, R. P.; White, J. L.; Min, K. *Polymer Engineering & Science* **1991**, *31*, 1545–1548.
- (5) Shen, D.; Shi, Y.; Fu, Z.; Yang, W.; Cai, X.; Lin, R.; Zhang, D. *Polymer Bulletin* **2003**, *49*, 321–328.
- (6) Pu, H.; Tang, X.; Xu, X. *Polymer International* **1997**, *43*, 33–38.
- (7) Ayoub, A.; Massardier, V.; Taha, M. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, n/a–n/a.
- (8) Becquart, F.; Chalamet, Y.; Chen, J.; Zhao, Y.; Taha, M. *Macromolecular Materials and Engineering* **2009**, *294*, 643–650.
- (9) Becquart, F.; Taha, M.; Zerroukhi, A.; Chalamet, Y.; Kaczun, J.; Llauro, M.-F. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *105*, 2525–2531.
- (10) Bonardi, C.; Boutevin, B.; Piétrasanta, Y.; Taha, M. *Die Makromolekulare Chemie* **1985**, *186*, 261–271.
- (11) Boutevin, B.; Pietrasanta, Y.; Taha, M.; Sarraf, T. *Polymer Bulletin* **1983**, *10*, 157–161.
- (12) Zhao, Y.; Becquart, F.; Chalamet, Y.; Chen, J. D.; Taha, M. *Macromolecular Materials and Engineering* **2009**, *294*, 651–657.
- (13) Touhtouh, S.; Becquart, F.; Taha, M. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *123*, 3145–3153.
- (14) Colbeaux, A.; Fenouillot, F.; David, L.; Gerard, J.-F.; Taha, M.; Wautier, H. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *105*, 2605–2610.
- (15) Sadik, T.; Massardier, V.; Becquart, F.; Taha, M. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**.
- (16) Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L.; Sanders, J. K. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898–952.
- (17) Boutevin, B.; Pietrasanta, Y.; Taha, M.; Sarraf, T. *European Polymer Journal* **1984**, *20*, 1131–1135.
- (18) Boutevin, B.; Mouanda, J.; Pietrasanta, Y.; Taha, M. *European Polymer Journal* **1985**, *21*, 181–185.
- (19) *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*; Utracki, Ed.; Carl Hanser

- Verlag GmbH & Co, 1989.
- (20) Utracki, L. A.; Shi, Z. H. *Polymer Engineering & Science* **1992**, 32, 1824–1833.
 - (21) Shi, Z. H.; Utracki, L. A. *Polymer Engineering & Science* **1992**, 32, 1834–1845.
 - (22) Xanthos, M. *Reactive Extrusion*; Hanser Gardner Publications, 1992.
 - (23) Biesenberger, J. A.; Sebastian, D. H. *Principles of polymerization engineering*; Wiley, 1983.
 - (24) Janssen, L. P. B. M. In *Dechema-Monographien*; Verlag Chemie; pp. 159–175.
 - (25) Michaeli, W.; Reimann, S.; Schwarz, P. In *Dechema-Monographien*; Verlag Chemie; pp. 627–644.
 - (26) White, J. L.; Sasaki, A. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2003**, 42, 711–735.
 - (27) Puaux, J.-P.; Cassagnau, P.; Bozga, G.; Nagy, I. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2006**, 45, 481–487.
 - (28) Titier, C.; Pascault, J.-P.; Taha, M. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 59, 415–423.
 - (29) Chalamet, Y.; Taha, M.; Berzin, F.; Vergnes, B. *Polymer Engineering & Science* **2002**, 42, 2317–2327.
 - (30) Chalamet, Y.; Taha, M.; Vergnes, B. *Polymer Engineering & Science* **2000**, 40, 263–274.
 - (31) Chalamet, Y.; Taha, M. *Polymer Engineering & Science* **1999**, 39, 347–355.
 - (32) Coudray, S.; Pascault, J. P.; Taha, M. *Polymer Bulletin* **1994**, 32, 605–610.
 - (33) Taha, M.; Perrut, V.; Roche, A. A.; Pascault, J. P. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 65, 2447–2456.
 - (34) Sadik, T.; Massardier, V.; Becquart, F.; Taha, M. *Polymer* **2012**, 53, 4585–4594.
 - (35) Nyambo, C.; Mohanty, A. K.; Misra, M. *Macromolecular Materials and Engineering* **2011**, 296, 710–718.
 - (36) Ma, P.; Hristova-Bogaerds, D. G.; Lemstra, P. J.; Zhang, Y.; Wang, S. *Macromolecular Materials and Engineering* **2012**, 297, 402–410.
 - (37) Badel, T.; Beyou, E.; Bounor-Legaré, V.; Chaumont, P.; Cassagnau, P.; Flat, J. J.; Michel, A. *Macromolecular Materials and Engineering* **2012**, 297, 702–710.
 - (38) Raquez, J.-M.; Narayan, R.; Dubois, P. *Macromolecular Materials and Engineering* **2008**, 293, 447–470.
 - (39) Cassagnau, P.; Courmont, M.; Melis, F.; Puaux, J. p. *Polymer Engineering & Science* **2005**, 45, 926–934.
 - (40) Cassagnau, P.; Taha, M. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 60, 1765–1771.
 - (41) Chevallier, C.; Becquart, F.; Majeste, J.-C.; Taha, M. Solvent free preparation, characterization and properties of SEBS-g-polycarbonate copolymers. *Submitted in Designed Monomers and Polymers* **2012**.
 - (42) van Gurp, M.; Palmen, J. *Rheol. Bull.* **1998**, 67, 5.
 - (43) Schulze, D.; Roths, T.; Friedrich, C. *Rheol Acta* **2005**, 44, 485–494.
 - (44) Trinkle, S.; Walter, P.; Friedrich, C. *Rheologica Acta* **2002**, 41, 103–113.
 - (45) Trinkle, S.; Friedrich, C. *Rheologica Acta* **2001**, 40, 322–328.
 - (46) Fleury, G.; Schlatter, G.; Muller, R. *Rheol Acta* **2004**, 44, 174–187.
 - (47) Delgadillo-Velázquez, O.; Hatzikiriakos, S. G.; Sentmanat, M. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2008**, 46, 1669–1683.
 - (48) Macaubas, P. H. P.; Demarquette, N. R. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, 42, 1509–1519.
 - (49) Li, R.; Yu, W.; Zhou, C. *Polym. Bull.* **2006**, 56, 455–466.
 - (50) Carrot, C.; Mbarek, S.; Jaziri, M.; Chalamet, Y.; Raveyre, C.; Prochazka, F. *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, 292, 693–706.
 - (51) Park, I.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Journal of Applied Polymer Science* **1992**, 45, 1313–1328.
 - (52) Berti, C.; Colonna, M.; Fiorini, M.; Lorenzetti, C.; Sisti, L. *Polymer Bulletin* **2003**, 51, 111–118.
 - (53) Montaudo, G.; Puglisi, C.; Samperi, F. *Macromolecules* **1998**, 31, 650–661.

- (54) Huy, T. A.; Hai, L. H.; Adhikari, R.; Weidisch, R.; Michler, G. H.; Knoll, K. *Polymer* **2003**, *44*, 1237–1245.
- (55) Kim, W. N.; Burns, C. M. *Journal of Applied Polymer Science* **1987**, *34*, 945–967.
- (56) Callaghan, T. A.; Paul, D. R. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1994**, *32*, 1813–1845.
- (57) Jang, L. W.; Lee, D. C. *Polymer* **2000**, *41*, 1749–1756.

2.6. Abstract

The use of reactions between polycarbonate (PC) and polystyrene-block-poly(ethylene-butylene)-block-polystyrene-grafted-maleic anhydride (SEBS-g-MAH) is a convenient, solvent-free and easy way to create SEBS-g-PC. Grafting was realized by reactive extrusion at 220, 240 and 260°C using Tin (II) bis(2-ethylhexanoate) (SnOct₂) or 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) catalysts. SEC analyses showed the apparition of a double distribution (due to scission and grafting reactions of the PC on the SEBS chains) when the TBD was used. The mean residence time widely increased when this catalyst was used, and the rheological curves depicted a percolation effect of the SEBS nodules in the PC matrix. No explicit evolution was found with the use of SnOct₂ in comparison to the blank, at the extrusion temperatures used. The thermal analyses showed the disappearance of the PC phase transition temperature, and thus, that the grafting improve the adhesion between the PS and PC phases. The Van Gurp-Palmen plots confirmed the efficiency of the TBD catalyst and that 260°C was the optimal reactive extrusion temperature.

KEYWORDS block copolymers; catalysts; graft copolymers; polycarbonates; reactive extrusion

L'utilisation des réactions entre le polycarbonate (PC) et le polystyrène-block-poly(éthylène-butylène)-block-polystyrène-greffé-anhydride maléique (SEBS-g-MAH) est un moyen pratique, facile et sans solvant de créer du SEBS-g-PC. Le greffage a été réalisé par extrusion réactive à 220, 240 et 260°C, en utilisant de l'octanoate d'étain (SnOct₂) et du Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (TBD) comme catalyseurs. Les courbes de GPC montrent l'apparition d'une double distribution (due aux scissions et aux greffages des chaînes PC sur le SEBS) quand le TBD est utilisé. Le temps de résidence moyen augmente largement avec ce catalyseur, et les courbes de rhéologie montrent un effet de percolation des nodules de SEBS

dans la matrice PC. Aucune évolution claire n'apparaît avec le SnOct₂ en le comparant avec le mélange blanc, à aucune des températures d'extrusion testées. Les analyses thermiques montrent une disparition de la transition du PC et donc, que le greffage améliore l'adhésion entre les phases PS et PC. Les courbes de Van-Gurp Palmen confirment l'efficacité du TBD et que 260°C est la température d'extrusion réactive optimale.

MOTS-CLES copolymères à blocs; catalyseurs; copolymères greffés ; polycarbonate ; extrusion réactive

Contrairement à l'étude en mélangeur, l'octanoate d'étain semble moins efficace que le TBD. Cela peut être dû au changement de procédé (cisaillement plus important, temps de réaction plus courts, températures différentes), mais également à une reprise d'humidité, ou à une dégradation de l'octanoate d'étain avant même le passage d'extrusion réactive.

Chapitre 4 :

Compatibilisation des mélanges PS/PC

Le polystyrène et le polycarbonate sont deux polymères très présents dans les DEEE. Mais leurs structures chimiques relativement proches, et surtout la présence majoritaire du PC dans les alliages ABS/PC, rendent leur séparation difficile. Les mélanges PS / PC ont déjà été étudiés, principalement pour obtenir des propriétés optiques intéressantes.

Dans cette quatrième et dernière partie, le copolymère SEBS-g-PC synthétisé dans le chapitre 3 est testé dans la compatibilisation des mélanges PS et PC.

Les mélanges PC/PS (70/30 % en masse) sont extrudés à 220°C avec l'ajout de 1,125%, 2,5% et 5% en masse de copolymère. Le copolymère SEBS-g-PC choisi est celui extrudé à 240°C, catalysé avec le TBD. Ce compatibilisant contient donc du PC non modifié, du SEBS-g-MAH non modifié et du SEBS-g-PC.

1. Polystyrene/polycarbonate blends compatibilization : Morphology, rheological and mechanical properties

Celine CHEVALLIER, Frederic BECQUART, Mohamed TAHA*.

Université de Lyon, F-42023, Saint-Etienne, France;

CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, F-42023,
Saint-Etienne, France;

Université de Saint-Etienne, Jean Monnet, F-42023, Saint-Etienne, France.

Soumise dans Materials Chemistry and Physics

1.1. Introduction

Polymers blends are an economic and efficient way to tailor end-use properties to customer specifications^{1,2}. But generally, blends of different polymers present coarse phase morphologies and so, poor ultimate properties. This is due to their limited miscibility, owing mostly to the large size of the polymer chains. The interfacial tension between the segregated phases is high, and the adhesion is poor, which act as a barrier to an efficient transfer of stress between the phases and explain the poor observed mechanical properties. To improve them, the blends have to be compatibilized. The compatibilization is a commercial term meaning that desirable and useful properties have been reached, in opposition with miscibility which implies homogeneity down to the molecular level¹. The immiscibility between polymers can be an asset to design specific morphologies and then achieve particular but poor properties. Finally, properties are controlled by the type and dimensions of the morphologies³. Droplet/matrix and fibrillar morphologies respectively enhance impact and tensile properties, while lamellar ones improve

the barrier properties. Co-continuous morphologies lead to a combination of the characteristics of both polymer components^{4,5}. The fineness of the morphologies is determined, according to Utracki¹, by the viscosity ratio, yield stress, interfacial tension coefficient and rate of cooling. A combination of composition and process parameters should (in theory) led to the desired ultimate properties of the polymer blend⁶. If the improvement in the properties is not sufficient enough to reach the wanted specifications, the interfacial tension and so the adhesion between both the initial polymers have to be decreased and improved respectively. This is the aim of compatibilization. The addition of oligomers, or preformed copolymers constitutes the easiest ways to achieve a compatibilization⁷⁻¹⁴ as they act as emulsifying materials by standing at the interface of the phases. These copolymers can be formed by grafting from¹⁵⁻²⁰, or grafting onto. The grafting onto requires an initiating site to link the preformed polymer. It can be a chemical function such as an hydroxyl site²¹ or it must be induced by ozonolysis or irradiation^{22,23}, dynamic covalent chemistry²⁴⁻²⁸ or a coupling reaction through two functions²⁹⁻³¹, one of them being generally an anhydride^{32,33}.

The choice of SEBS-g-PC as compatibilizer for immiscible PC/PS blends is made because of the chemical affinity between polystyrene and SEBS, and the commercial availability of SEBS-g-MAH. As PC and PS are immiscible³⁴⁻³⁹, the compatibilization of such blends have been investigated mostly to achieve the optical transparency, thermal stability and mechanical properties of a new polymer material. As the poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) is completely miscible with the PS^{40,41}, prepared PPO-block-PC copolymers had been tested as compatibilizing agent for PS/PC blends⁴². A reorganization through a transesterification between the PC blocks of PPO-b-PC and the high molecular weight PC was demonstrated. The mechanical strength increased significantly when the block copolymer was added at 1 and 2 wt%. This ability of PC chains to undergo transesterifications was used by Ohishi et al.⁴³ to induce a reaction between them and polyarylate (PAr) chains from a polyarylate-block-polystyrene copolymer to compatibilize of high-impact polystyrene (HiPS) and polycarbonate blends. The PAr and the PS blocks acted like reactive units with PC and anchor units to the PS matrix of the HiPS phase respectively, and thus, the PS-b-PAr copolymer was found reactive as compatibilizer for these blends. Through transesterification reactions, the polybutylene terephthalate (PBT) can also quickly react with the PC⁴⁴⁻⁴⁷, and a PBT/oxazoline containing polystyrene (RPS) graft copolymer was investigated as a compatibilizer in the PC/ PS blend⁴⁸. In this study, the oxazoline functionality was only used to create the PBT-g-RPS copolymer. The same authors used the RPS in a reactive compatibilization with a polycarbonate having anhydride at the end chains (PC-anh)⁴⁹. The blends were mixed in a internal mixer, and the

reaction between RPS and PC-anh was proved. Some block copolymers of PS and PC were also synthesized by anionic polymerization of styrene⁵⁰, by atom transfer radical polymerization of styrene initiated on functional groups in PC chains⁵¹, and PC-g-PS by styrene radical polymerization onto irradiated PC^{52,53}.

The greatest advantage of the SEBS-g-PC in this study, in comparison with all the quoted compatibilizers, is the facility to process this system by reactive extrusion to create in-situ, a compatibilizer. The elastomeric phase can also improve the ductility of the final blend^{54,55}.

Our previous works^{56,57} deal with exchange reactions between polycarbonate (PC) and polystyrene-block-poly(ethylene-butylene)-block-polystyrene-grafted-maleic anhydride (SEBS-g-MAH) to form SEBS-g-PC. The aim of the first study was to choose catalysts for these reactions through the study of the blends of PC, SEBS and a catalyst in an internal mixer at 220°C⁵⁶. A kinetic follow-up had been made by sampling the blends every 10 minutes. SEC analyses, rheological measurements, weight loss tests and SEM pictures led to the conclusion that the blends using SnOct2 and TBD as catalyst showed signs of PC chains scissions and grafting onto SEBS chains. These reactions were then performed by reactive extrusion (REX) in the second study⁵⁷. The SnOct2 did not seem to be efficient enough to catalyze the grafting of PC chains accompanied by their scission, at none of the extrusion temperatures tested, contrary to the blends using TBD as catalysts, which showed evolution in molecular weights, rheological, morphological and thermal properties. The blends containing PC, SEBS-g-MAH and TBD extruded at 240°C is chosen as the compatibilizer for PS/PC blends.

In this previous work⁵⁷, Van Gorp-Palmen plots allowed a quick view of the effect of grafting reaction on the blends. Even if this representation is mostly used to detect the branching in polymers⁵⁸⁻⁶¹, it can be used in the field of compatibilization in case of well compatibilized blends⁶²⁻⁶⁴ to give access to information about the fineness of the morphologies and the elasticity in immiscible blends⁶⁵.

This work proposes to investigate the effect of SEBS-g-PC grafted copolymer as compatibilizer of PC/PS (70/30 wt%) blends. The compatibilizer will be added at different concentrations. The microstructure will be investigated by analyzing SEM photographs. To study the interfacial tension, complex viscosity analyses will be conducted. Then, to determine if the two phases (PC and PS) are impacted by the addition of SEBS-g-PC, the transition temperatures of each phase of the blend will be analyzed by both DMA and DSC. The interfacial energy and elasticity of the blend will be examined by using Van Gorp-Palmen plots. Finally, to verify if the mechanical properties have been improved, tensile and impact tests are

performed.

1.2. Materials and Methods

1. Reagents

The polycarbonate (PC) was purchased from Chimei-Asahi called Wonderlite® PC-122. It is an injection grade with a melt flow index of $22\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ (with 1.2kg at 300°C).

The polystyrene (PS) was purchased from IneosNova called Empera 116N. It is a cristal PS with high fluidity ($23\text{cm}^3\cdot 10\text{min}^{-1}$ at 200°C with 5kg).

The SEBS-g-PC was extruded at 240°C by a reactive extrusion process, described in a previous work⁵⁷. This material, used as compatibiliser, contained SEBS-g-PC, and unreacting SEBS-g-MAH and PC.

2. Equipments

Reactive extrusion

A Clextral BC 21 modular fully intermeshing co-rotating twin screw extruder was used for reactive extrusion. The screw diameter was 25mm, the total barrel length 900mm, and the centerline distance 21mm. The obtained polymers were extruded through a cylindrical die. The extruder screw profile is given in Figure 74.

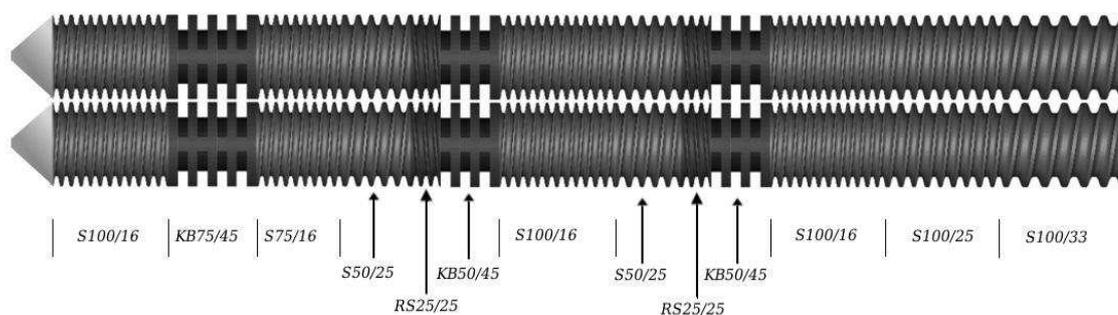


Figure 74 : Screw profile used in the extrusion process. S: Screw; RS: Reverse Screw; KB: Kneading-Block (total length in mm/thread in mm)

A relatively long compression step, 300mm, was needed to assure a correct feeding and melting of the reactants introduced by the feeder. Three kneading-blocks areas with a neutral configuration (staggering angle: 90°) were used. The first and the second kneading-blocks

areas were directly followed by reverse pitches screw elements to fill these zones and to increase mixing time. This relatively severe screw profile was chosen to obtain an intensive mixing and high residence times.

Once the blends were extruded, the extrudates were pelletized and then injection molded through a BABYPLAST 610 injection molding machine to produce test specimens (in ISO 3167 A divided by 2). The temperature of the screw was set to 220°C, and the speed of the screw to 200 rpm. Injection time was 3.6s, and the holding pressure time was 10s.

The extruded blends were composed by PC at 70wt% and PS at 30wt% with different amounts of compatibilizer. The final formulations are depicted in Table 7.

	PC wt%	PS wt%	SEBS-g-PC wt%
PC+PS	70	30	-
PC+PS+1.125wt% SEBS-g-PC	69.21	29.66	1.125
PC+PS+2.5wt% SEBS-g-PC	68.25	29.25	2.5
PC+PS+5wt% SEBS-g-PC	66.50	28.50	5

Table 14: Formulations of the extruded blends at 220°C and 200 rpm

Characterizations

Differential Scanning Calorimetry

Differential Scanning Calorimetry (DSC) was carried out with a Q10 TA Instruments with ramps at 10°C.min⁻¹ under helium flow. A first heating ramp from 40°C to 250°C was performed with a cooling ramp until -150°C, and a last heating ramp to 250°C. This ramp was chosen to determine the melting points and glass transition temperatures of the blends.

Size Exclusion Chromatography

The molecular weights and intrinsic viscosities were determined by high temperature Size Exclusion Chromatography (SEC) Waters Alliance GPC 2000, equipped with three columns HT 803, HT804 and HT 807 Shodex with a viscometer as detector. The detection was performed with a differential refractometer coupled with a viscometer. The eluent was trichlorobenzene (TCB) at 1 mL.min⁻¹ and 160°C. The concentration of the samples was around 3 mg.mL⁻¹ in TCB and dissolution was previously achieved at 160°C. The baselines corresponded to a relative viscosity equal to 1. The chromatograms were then normalized to display the same area under the chromatograms.

Dynamic mechanical spectroscopy

Molten state rheology

Dynamic mechanical spectroscopy measurements in the molten state were carried out with a strain controlled Rheometrics Scientific ARES system equipped with parallel plate geometry of 25mm diameter. The gap was set near 2 mm and the strain at 5% at 220°C. Frequency sweep tests were recorded at 220°C, after strain sweep tests to determine the linear viscoelastic domain of the materials. Time sweep tests were performed to ensure the end of any reactions.

Solid state rheology

The same Rheometrics Scientific ARES system was used with a rectangular torsion tool. Rectangular bars (length 50 mm, width 10 mm and thickness 2 mm) were prepared from pressed samples at 200 bars and 200°C for 10 minutes. Dynamic temperature sweep tests were chosen with strain amplitudes between 0.1% at -100°C and 2% at 200°C to keep the measured torque at a sufficient level staying in the linear viscoelasticity domain of the material. The ramp temperature was 3°C.min⁻¹ from -100 to 200°C with a fixed auto-tension at a constant frequency at 1.0 rad.s⁻¹.

Microscopy

The Scanning Electronic Microscopy (SEM) was performed with a Hitachi S-3000N in order to observe the morphologies of cryofractured samples. A selective extraction by acetone for two days was first achieved to remove the PS from the samples. The samples were then dried under vacuum at room temperature for 3 days. The surfaces were covered by a gold-palladium layer prior to analysis. An example of the microstructures observed after selective extraction is depicted in Figure 75. The pictures were then analyzed using the free software ImageJ.

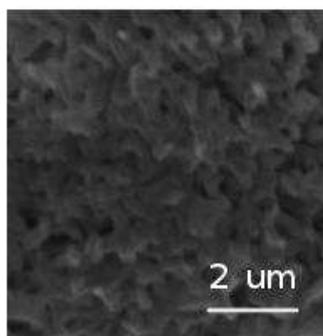


Figure 75 : SEM micrographs of cryo-fractured surface (x2500) of the blend PC+PS(70/30 wt%)+1.125wt% SEBS-g-PC extruded at 220°C and 200rpm

Tensile tests

Tensile tests were carried out on an MTS 2/M tester at a speed of 10 mm/min. Ten dumb-bell shaped were tested for each polymer blend to check the good reproducibility of the experiments. Young's modulus, tensile strength and elongation at break were determined.

Impact tests

Notched Charpy impact tests were performed on injected samples (80x10x4mm³) at 23°C. Ten samples were tested for each blend in order to evaluate the good reproducibility. The average values are presented.

1.3. Results and discussion

The compatibilizer used in this study is a SEBS-g-PC copolymer and was obtained by grafting PC onto SEBS by reactive extrusion as described in our previous work⁵⁷. To determine if this copolymer really acts as a PC/PS blends compatibilizer, it was introduced at several amounts (1.125, 2.5 and 5 wt%) in the extruder at 220°C with PC at 70 wt% and PS at 30 wt%. The final blends were analyzed by SEC and their microstructures observed by (SEM). Investigation of their thermal (DSC, DMA), rheological and mechanical properties (tensile and impact tests) were made.

As the SEBS-g-PC was process by reactive extrusion⁵⁷, SEC analyses were used to control its chemical stability. No evolution of the molecular weight of the compounds was shown. If chemical reactions still occur during the compatibilization extrusion, then they are not clearly detectable, and thus are assumed to be negligible.

1. *Microstructure evolutions*

The size of the morphologies of the PC/PS blends with and without using SEBS-g-PC as a compatibilizer are displayed in Table 15. All the samples present typical droplet/matrix morphologies, where the minor PS phase is dispersed in the PC matrix as spherical domains.

	Average diameter (μm)
PC + PS	0.787
PC + PS + 1,125wt% SEBS-g-PC	0.587
PC + PS + 2,5wt% SEBS-g-PC	0.575
PC + PS + 5wt% SEBS-g-PC	0.420

Table 15: Average sizes of holes in the SEM pictures of the blends analyzed with ImageJ software

With the addition of the grafted copolymer, the average diameter of the PS domains reduces significantly from 0.787 to 0.420 μm . The average size of the PS drops decreases when the amount of SEBS-g-PC increases. The decrease of the PS domains increases the interfacial area. This indicates that the interfacial tension reduces significantly and then, the mechanical properties of the blends are expected to evolve.

2. Interfacial tension examination

The evolution of the complex viscosity during a frequency sweep test is depicted in the Figure 76.

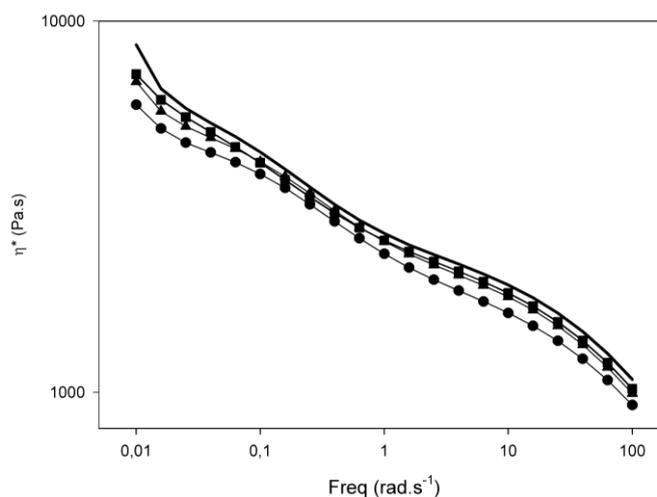


Figure 76 : Complex viscosity of the blends extruded at 220°C and 200rpm: - PC+PS (70/30 wt%) without copolymer; ▲ PC+PS(70/30 wt%)+1.125wt% SEBS-g-PC ; ■ PC+PS(70/30 wt%)+2.5wt% SEBS-g-PC ; ● PC+PS(70/30 wt%)+5wt% SEBS-g-PC

The viscosity decreases when the copolymer is added. At lower frequency, this decrease is a sign of a decrease of the interfacial tension. In fact, the ratio α/R (interfacial tension / diameter of the droplets) is an important parameter which influences widely the relaxation of matrix-droplet morphologies⁶⁶. The decrease of the complex viscosity leads to an increase of this ratio, in accordance with the decrease of the average diameter seen in Table 15.

In order to determine which phase of the blends is the most impacted by the introduction of the copolymer, thermal properties were carried out.

3. Impact on the different phases of the blends

Figure 77 displays the variation of $\tan(\delta)$ with temperature for the blends with and without added compatibilizer.

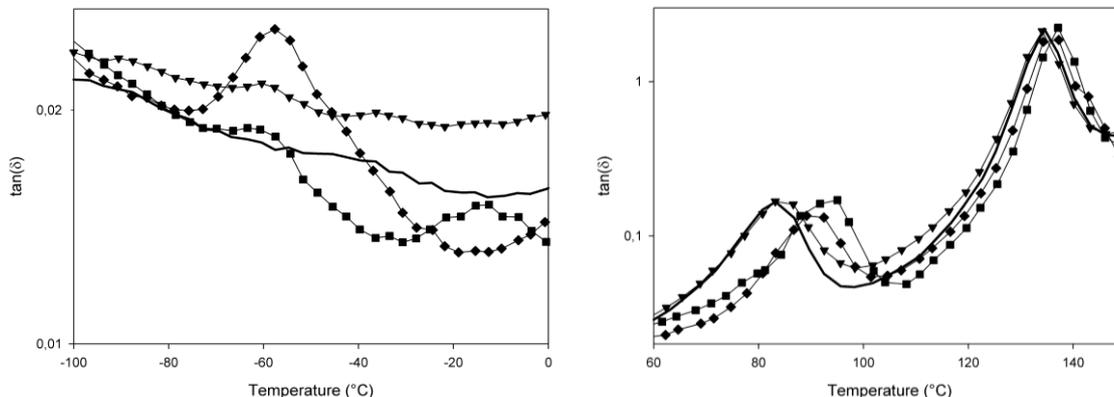


Figure 77 : $\tan\delta$ vs temperature in the solid state of blends extruded at 220°C and 200rpm : - PC+PS (70/30 wt%) without copolymer; ▲ PC+PS(70/30 wt%)+1.125 wt % SEBS-g-PC ; ■ PC+PS(70/30 wt%)+2.5wt% SEBS-g-PC ; ◆ PC+PS(70/30 wt%)+5wt% SEBS-g-PC

Every sample carries two sharp transitions around 85 and 135°C corresponding respectively to the polystyrene and the polycarbonate transitions. The same transition temperatures are observed by DSC. Furthermore, DMA curves of the blends containing compatibilizer reveal one or two additional peaks at about -60°C and -20°C, attributed to the poly(ethylene-butylene) phase of the SEBS. All of these temperatures are summarized in the Table 16 with the ones obtained by DSC analysis.

	Measured by DMA				Measured by DSC	
	$T_{\alpha}(PB1)$	$T_{\alpha}(PB2)$	$T_{\alpha}(PS)$	$T_{\alpha}(PC)$	$T_g(PS)$	$T_g(PC)$
PC	-	-	-	146	-	154
PS	-	-	90	-	88	-
PC+PS	-	-	83	134	93	141
+1,125wt% SEBS-g-PC	-60	-36	83	131	93	141
+2,5wt% SEBS-g-PC	-61	-15	95	137	95	141
+5wt% SEBS-g-PC	-58	-	89	134	98	142

Table 16 : Transition temperatures for the blends extruded at 220°C and 200rpm measured by DMA and DSC analyses.

- Polycarbonate transition temperature : The transition temperature of the polycarbonate phase is observed by DMA at around 135°C within the experimental error, and around 141°C by DSC analysis. This temperature does not evolve neither by DMA nor by DSC, whatever the compatibilizer content. This observation is quite logical because the amount of PC grafted onto SEBS is negligible when compared with the total amount of PC in the blend.
- Polystyrene transition temperature : By the DMA, the polystyrene phase is observed by a transition around 83°C. This temperature increases by at least 10°C (within experimental error) when the copolymer was added at 2,5 wt%. With a content of 5wt%, there is still an increase but of only 6°C. By DSC, the PS glass transition temperature increases with the addition of the copolymer (+5°C at 5wt%) attributed to an environment change of the PS chains. According to the SEM pictures, the PS dispersion increases with the addition of the compatibilizer. Statistically, more PS chains are on contact with PC domains, and as the PC transition temperature is higher than the PS one, the rigidity of the PC domains when the PS transition temperature is overpassed prevents the mobility of the PS chains. The PS transition temperature increases, and this is directly attributed to the improvement of the interface between PC and PS after the addition of SEBS-g-PC. The shifts of the two T_g s toward one another is a well known mechanism in the compatibilization process^{67,68}.
- Poly(ethylene-butylene) transition temperatures : The transitions around -60°C and between -40 and -10°C, only observed by DMA are attributed to the poly(ethylene-butylene) (PEB) phase from the SEBS in the grafted copolymer. The lower one, around -60°C, does not seem to evolve with the copolymer content introduced in the PC/PS blend. The PEB phase is not affected by a change in environment. But a second transition appears for the blends containing 1,125 wt% and 2,5 wt% of SEBS-g-PC. This transition was not seen in the neat SEBS, nor in the SEBS-g-PC. The blending with PS induces the apparition of this transition, as the PC was already present during the creation of the copolymer. Because this transition exists at a low temperature, it is attributed to a second PEB phase induced by a demixing phenomenon, already seen by Huy et al.⁶⁹. In our previous works^{56,57}, the weight loss tests revealed that the SEBS was not entirely grafted after its chemical reaction with the PC. These two transitions observed by DMA could be attributed to the ungrafted SEBS organized in nodules in one hand, and to the comb like structure of SEBS-g-PC located at the interface between the PS and PC phases in the other hand. In the first case, most of the PEB blocks are surrounded by other PEB blocks contained in the nodules. Their T_g would be the lower one, around -60°C. In the second case, the PEB blocks are surrounded by PS and PC phases, which reduced the mobility of the chains in the PEB blocks and increases their transition temperature

up to -30°C.

In conclusion, the effect due to the introduction of SEBS-g-PC in PC/PS blends is highlighted by the shift of the transition temperature of PS at higher temperature. With the addition of 2,5wt% of copolymer, the transition temperature of PS increases 10°C higher, moving closer to the PC transition temperature. Furthermore, a novel transition temperature appears at -30°C for some blends containing SEBS-g-PC, attributed to the location of SEBS-g-PC chains at the interface between the PC matrix and the PS nodules.

4. Evolution of the elasticity and the interfacial energy

In a previous work⁵⁷, the use of the Van Gorp-Palmen plots was an efficient tool to observe the changes caused by the compatibilization. It is employed again in this study.

The Van Gorp-Palmen plot (vGP plot)⁷⁰ displays the evolution of the phase angle (δ) in function of the reduced complex modulus, obtained by dividing the complex modulus G^* by its value at the highest frequencies (100 rad.s⁻¹), since the plateau modulus can not be reached in these experiments (Figure 78). This plot gives information on the morphology of immiscible polymers blends by displaying the occurrence of a tail of long relaxation times⁶⁵. A study of PET/PC blends compatibility was made using vGP plot⁶⁵. When a catalyst is added to PET/PC blends, a shift of the maximum loss angle towards the high modulus occurred which is related to an increase of the interfacial energy, and thus, an increase of the interfacial area. In this case, the conclusion can be made that the compatibilization is efficient. Furthermore, the value of the phase angle is related to the elasticity of the blends. When the blank blend is examined in the PET/PC blends study⁶⁵, the decrease of the values of phase angle indicates a general increase of the elasticity of the blend, compared to the neat polymers.

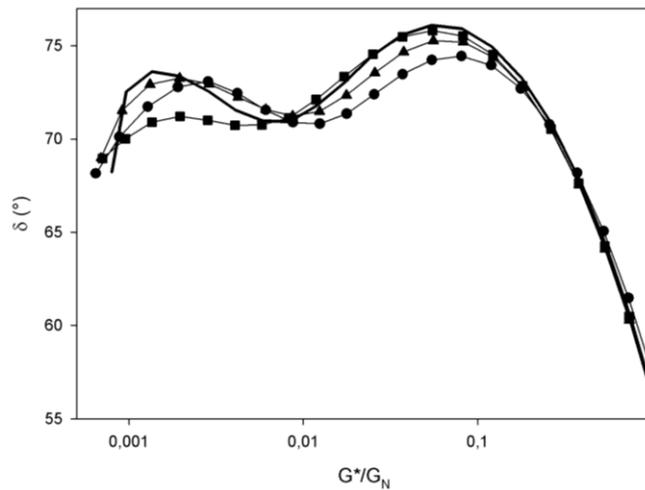


Figure 78 : Van Gurp-Palmen plots for the blends extruded at 220°C, 200rpm : - PC+PS (70/30 wt%) without copolymer; ▲ PC+PS(70/30 wt%)+1.125wt% SEBS-g-PC ; ■ PC+PS(70/30 wt%)+2.5wt% SEBS-g-PC ; ● PC+PS(70/30 wt%)+5wt% SEBS-g-PC

Usually, there is only one maximum in a Van Gurp-Palmen plot. The second maximum develops due to a shift in balance between two different relaxation processes. This phenomenon is well known in branched polymers with arms sufficiently long to observe their own relaxation^{59,71-73}. In the

Figure 78, the increase of the interfacial area is ensured whatever the content of copolymer inserted, as the δ values decrease and the maximum loss angle shifts towards the high modulus when the copolymer is added, as shown in the SEM pictures. The second maximum (around G^*/G_N equal to 0,005) reveals that the peak is the most shifted to high modulus when 5wt% of copolymer is added. But, in the case of 2,5wt%, the height of this bump reduces drastically, which indicates that the two families of polymer chains (inducing two relaxation processes) tend to merge, and thus, the homogeneity of the blend is improved.

5. Mechanical properties

A compatible polymer blend is defined by Utracki¹, as a utilitarian term indicating desirable and useful properties from a commercial point of view. On this basis, the mechanical properties of the blends are one of the most important criteria to conclude about a compatibilizing effect.

Figure 79 and Figure 80 display respectively the notched impact strength and the tensile

tests of PS/PC blends with and without the addition of SEBS-g-PC. All the results are summarized in Table 4.

Strength impacts of the blends with the grafted copolymer enhance whatever the amount of SEBS-g-PC. The most resilient sample is the one containing 5 wt% of SEBS-g-PC. That is quite logical since this blend showed a finer dispersion of the PS nodules than the others. The adhesion between the PS and PC phases increases, and the stress is efficiently transferred from one phase to the other.

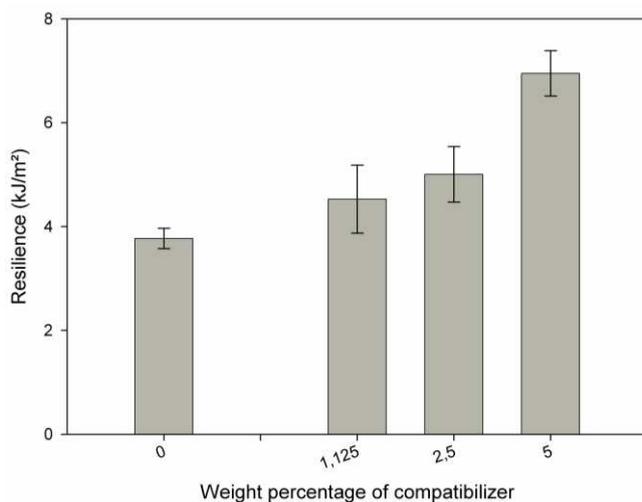


Figure 79 : Impact strengths of notched samples at room temperature of extruded blends PC/PS (70/30 wt%) at 220°C and 200rpm.

The blend containing 5wt% of compatibilizer stands out from the others in the tensile tests too, showing a higher tensile strength and elongation at break, in accordance with the enhancement of the strength impact result. Even if the elongation at break increases, this blend does not observe a reduced Young Modulus, within the experimental error. The results of tensile tests on the compatibilizer alone (SEBS-g-PC) are also pictured to show the synergetic effect in the blends. The copolymer alone shows very poor mechanical properties, but when it is blended with PS and PC, it increases the elongation and tensile strength overpassing the values of the blank.

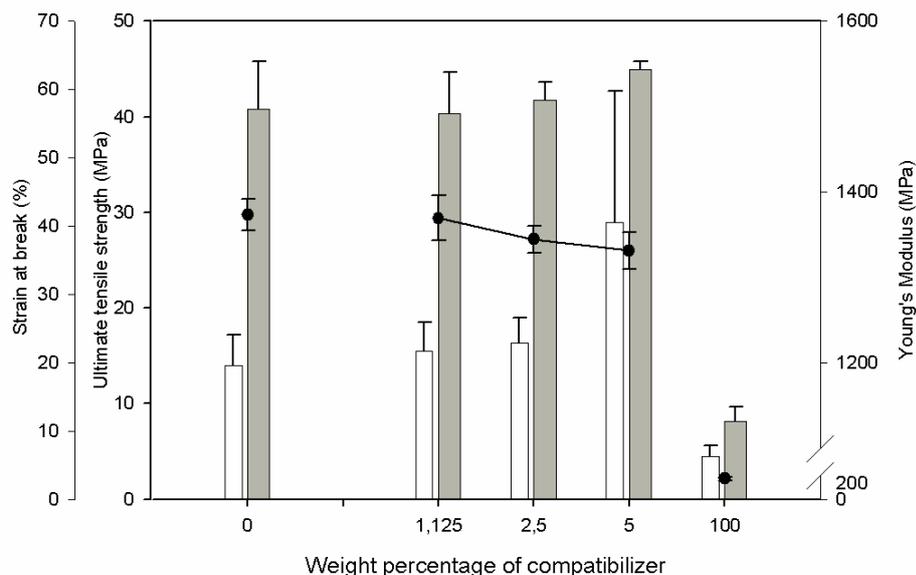


Figure 80 : Tensile test at 10mm/min at room temperature of the blends PC/PS (70/30 wt%) extruded at 220°C and 200rpm. The grey bars represent the ultimate tensile strength, the white ones the elongation at break and the points the Young's modulus.

	Young Modulus (Mpa)	Ultimate Tensile Strength (Mpa)	Strain at Break (%)	Charpy Notched Impact, 22°C (kJ/m ²)
PC+PS	1373 ± 19	40.8 ± 5.0	19.6 ± 4.5	3.8 ± 0.2
PC+PS +1,125 wt% SEBS-g-PC	1369 ± 27	40.3 ± 4.3	21.7 ± 4.2	4.5 ± 0.7
PC+PS +2,5 wt% SEBS-g-PC	1344 ± 16	41.7 ± 1.9	22.9 ± 3.7	5.0 ± 0.5
PC+PS +5 wt% SEBS-g-PC	1331 ± 22	44.9 ± 0.8	40.5 ± 19.2	6.9 ± 0.4
SEBS-g-PC	253 ± 21	8.2 ± 1.5	6.3 ± 1.6	-

Table 4 : Mechanical Analysis Results: Tensile and Impact Properties of PC/PS blend without copolymer and blends compatibilized with SEBS-g-PC

To conclude, the addition of the copolymer SEBS-g-PC is very effective for overcoming the brittleness of the initial PS/PC blend, resulting in significant increases in the elongation at break and strength impact, without reducing neither the ultimate tensile strength nor the Young Modulus of the material. The interfacial adhesion, which is the main cause of poor elongation and strength properties, is improved, in particular when 5 wt% of compatibilizer is added.

1.4. Conclusion

In this study, the effect of SEBS-g-PC chains in PC/PS blends was investigated. The fineness of the droplet-matrix morphologies was improved with the content of compatibilizer added. The interfacial tension decreased, as shown with the complex viscosity examination. The shift of the PS transition temperature closer to the PC one ensured the compatibilizing effect of the SEBS-g-PC. The use of Van Gurp-Palmen plots leads to the conclusion of the improvement of interfacial energy and elasticity. Finally, the mechanical properties showed a pronounced improvement, especially when 5wt% of compatibilizer was added. The impact strength and elongation at break increased widely, but the toughening effect did not cause a decrease of the Young modulus. The interfacial tension was reduced and the interfacial adhesion improved, enhancing mechanical properties. The compatibilization of the PS/PC blends with SEBS-g-PC was thus proved.

1.5. References

- (1) *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*; Utracki, Ed.; Carl Hanser Verlag GmbH & Co, 1989.
- (2) Koning, C.; Van Duin, M.; Pagnouille, C.; Jerome, R. *Progress in Polymer Science* **1998**, *23*, 707–757.
- (3) Tian, Y.; Song, S.; Feng, J.; Yi, J. *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *133*, 893–900.
- (4) Willemse, R. C.; Posthuma de Boer, A.; van Dam, J.; Gotsis, A. D. *Polymer* **1998**, *39*, 5879–5887.
- (5) Birley, A. W. *British Polymer Journal* **1989**, *21*, 181–181.
- (6) Teyssandier, F.; Cassagnau, P.; Gérard, J. F.; Mignard, N.; Mélis, F. *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *133*, 913–923.
- (7) Kim, J.; Sandoval, R. W.; Dettmer, C. M.; Nguyen, S. T.; Torkelson, J. M. *Polymer* **2008**, *49*, 2686–2697.
- (8) Zhang, C.-L.; Feng, L.-F.; Gu, X.-P.; Hoppe, S.; Hu, G.-H. *Polymer* **2007**, *48*, 5940–5949.
- (9) Zhang, C.-L.; Feng, L.-F.; Zhao, J.; Huang, H.; Hoppe, S.; Hu, G.-H. *Polymer* **2008**, *49*, 3462–3469.
- (10) Macosko, C. W.; Guégan, P.; Khandpur, A. K.; Nakayama, A.; Marechal, P.; Inoue, T. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5590–5598.
- (11) Koulic, C.; Yin, Z.; Pagnouille, C.; Gilbert, B.; Jérôme, R. *Polymer* **2001**, *42*, 2947–2957.
- (12) Harrats, C.; Fayt, R.; Jérôme, R.; Blacher, S. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2003**, *41*, 202–216.
- (13) Taha, M.; Frerejean, V. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *61*, 969–979.
- (14) Wang, Z.; Zhang, Y.; Du, F.; Wang, X. *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *136*, 1124–1129.
- (15) Becquart, F.; Chalamet, Y.; Chen, J.; Zhao, Y.; Taha, M. *Macromolecular Materials and Engineering* **2009**, *294*, 643–650.
- (16) Becquart, F.; Taha, M.; Zerroukhi, A.; Chalamet, Y.; Kaczun, J.; Llauro, M.-F. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *105*, 2525–2531.
- (17) Bonardi, C.; Boutevin, B.; Piétrasanta, Y.; Taha, M. *Die Makromolekulare Chemie* **1985**,

- 186, 261–271.
- (18) Boutevin, B.; Pietrasanta, Y.; Taha, M.; Sarraf, T. *Polymer Bulletin* **1983**, *10*, 157–161.
 - (19) Zhao, Y.; Becquart, F.; Chalamet, Y.; Chen, J. D.; Taha, M. *Macromolecular Materials and Engineering* **2009**, *294*, 651–657.
 - (20) Zhu, L.-P.; Xu, Y.-Y.; Dong, H.-B.; Yi, Z.; Zhu, B.-K. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *115*, 223–228.
 - (21) Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *ChemInform* **2005**, *36*, no–no.
 - (22) Boutevin, B.; Pietrasanta, Y.; Taha, M.; Sarraf, T. *European Polymer Journal* **1984**, *20*, 1131–1135.
 - (23) Boutevin, B.; Mouanda, J.; Pietrasanta, Y.; Taha, M. *European Polymer Journal* **1985**, *21*, 181–185.
 - (24) Touhtouh, S.; Becquart, F.; Taha, M. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *123*, 3145–3153.
 - (25) Colbeaux, A.; Fenouillot, F.; David, L.; Gerard, J.-F.; Taha, M.; Wautier, H. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *105*, 2605–2610.
 - (26) Sadik, T.; Massardier, V.; Becquart, F.; Taha, M. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**.
 - (27) Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L.; Sanders, J. K. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898–952.
 - (28) Moura, I.; Nogueira, R.; Bounor-Legare, V.; Machado, A. V. *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *134*, 103–110.
 - (29) Bonnet, J.; Bounor-Legaré, V.; Alcouffe, P.; Cassagnau, P. *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *136*, 954–962.
 - (30) Shi, H.; Li, J.; Jin, Y.; Yin, Y.; Zhang, X. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *131*, 108–112.
 - (31) Sari, A.; Alkan, C.; Biçer, A. *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *133*, 87–94.
 - (32) Becquart, F.; Taha, M.; Zerroukhi, A.; Kaczun, J.; Stebani, U. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 1618–1629.
 - (33) Taha, M.; Frerejean, V. *European Polymer Journal* **1997**, *33*, 1073–1079.
 - (34) Kunori, T.; Geil, P. H. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **1980**, *18*, 93–134.
 - (35) Eastmond, G. C.; Haraguchi, K. *Polymer* **1983**, *24*, 1171–1179.
 - (36) Rudin, A.; Brathwaite, N. E. *Polymer Engineering & Science* **1984**, *24*, 1312–1318.
 - (37) Kim, W. N.; Burns, C. M. *Journal of Applied Polymer Science* **1987**, *34*, 945–967.
 - (38) Kim, W. N.; Burns, C. M. *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, *41*, 1575–1593.
 - (39) Kim, C. K.; Paul, D. R. *Polymer* **1992**, *33*, 4941–4950.
 - (40) Liebling, G.; Barton, S.; Ullman, R. *Journal of Applied Polymer Science* **1962**, *6*, 461–464.
 - (41) Yee, A. F. *Polymer Engineering & Science* **1977**, *17*, 213–219.
 - (42) Sartore, L.; Penco, M.; Della Sciucca, S.; Mendichi, R.; Di Landro, L.; D'Antone, S. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *100*, 4654–4660.
 - (43) Ohishi, H.; Ikehara, T.; Nishi, T. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *80*, 2347–2360.
 - (44) Devaux, J.; Godard, P.; Mercier, J. P. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1982**, *20*, 1875–1880.
 - (45) Devaux, J.; Godard, P.; Mercier, J. P.; Touillaux, R.; Dereppe, J. M. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1982**, *20*, 1881–1894.
 - (46) Devaux, J.; Godard, P.; Mercier, J. P. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1982**, *20*, 1895–1900.
 - (47) Delimoy, D.; Bailly, C.; Devaux, J.; Legras, R. *Polymer Engineering & Science* **1988**, *28*, 104–112.
 - (48) Lee, S.; Park, O. . *Polymer* **2001**, *42*, 6661–6668.

- (49) Lee, S.; Park, O. O. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *77*, 1338–1347.
- (50) Jiang, R.; Quirk, R. P.; White, J. L.; Min, K. *Polymer Engineering & Science* **1991**, *31*, 1545–1548.
- (51) Shen, D.; Shi, Y.; Fu, Z.; Yang, W.; Cai, X.; Lin, R.; Zhang, D. *Polymer Bulletin* **2003**, *49*, 321–328.
- (52) Pu, H.; Tang, X.; Xu, X. *Polymer International* **1997**, *43*, 33–38.
- (53) Ayoub, A.; Massardier, V.; Taha, M. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, n/a–n/a.
- (54) Bitinis, N.; Verdejo, R.; Cassagnau, P.; Lopez-Manchado, M. A. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *129*, 823–831.
- (55) Chiu, F.-C.; Deng, T.-L. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *125*, 769–776.
- (56) Chevallier, C.; Becquart, F.; Majeste, J.-C.; Taha, M. Solvent free preparation, characterization and properties of SEBS-g-polycarbonate copolymers. *Submitted in Designed Monomers and Polymers* **2012**.
- (57) Chevallier, C.; Becquart, F.; Benoit, C.; Majeste, J.-C.; Taha, M. Preparation, Characterization and properties of SEBS-g-polycarbonate synthesized by reactive extrusion. *Submitted in Macromolecular Materials and Engineering* **2012**.
- (58) Schulze, D.; Roths, T.; Friedrich, C. *Rheol Acta* **2005**, *44*, 485–494.
- (59) Trinkle, S.; Walter, P.; Friedrich, C. *Rheologica Acta* **2002**, *41*, 103–113.
- (60) Trinkle, S.; Friedrich, C. *Rheologica Acta* **2001**, *40*, 322–328.
- (61) Fleury, G.; Schlatter, G.; Muller, R. *Rheol Acta* **2004**, *44*, 174–187.
- (62) Delgadillo-Velázquez, O.; Hatzikiriakos, S. G.; Sentmanat, M. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2008**, *46*, 1669–1683.
- (63) Macaubas, P. H. P.; Demarquette, N. R. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42*, 1509–1519.
- (64) Li, R.; Yu, W.; Zhou, C. *Polym. Bull.* **2006**, *56*, 455–466.
- (65) Carrot, C.; Mbarek, S.; Jaziri, M.; Chalamet, Y.; Raveyre, C.; Prochazka, F. *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, *292*, 693–706.
- (66) Palierne, J. F. *Rheol Acta* **1990**, *29*, 204–214.
- (67) Paul, D. R.; Bucknall, C. B. *Polymer Blends: Formulation*; Wiley, 2000.
- (68) Paul, D. R.; Bucknall, C. B. *Polymer Blends: Performance*; Wiley, 2000.
- (69) Huy, T. A.; Hai, L. H.; Adhikari, R.; Weidisch, R.; Michler, G. H.; Knoll, K. *Polymer* **2003**, *44*, 1237–1245.
- (70) van Gurp, M.; Palmén, J. *Rheol. Bull.* **1998**, *67*, 5.
- (71) García-Franco, C. A.; Lohse, D. J.; Robertson, C. G.; Georjon, O. *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 376–391.
- (72) Kempf, M.; Barroso, V. C.; Wilhelm, M. *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, *31*, 2140–2145.
- (73) Kracalik, M.; Laske, S.; Witschnigg, A.; Holzer, C. *Rheologica Acta* **2011**, *50*, 937–944.

1.6. Abstract

The compatibilization of PC/PS (70/30 wt%) blends was realized by the addition of 1.125, 2.5 and 5 wt% of SEBS-g-PC. SEM pictures revealed that the droplet-matrix microstructure was refined, from droplets of 0.787 μm diameter to 0.420 μm . The complex viscosity decreased, and, correlated to the size of the droplets, was the result of the decrease of the interfacial tension between PC and PS. The transition temperature of the PS increased for 12°C with 5wt% of SEBS-g-PC, showing a compatibilizing effect of this copolymer. The two maxima observed in

Van Gurp-Palmen plots merger confirming the compatibilization. Finally, mechanical properties are widely improved. Impact strength evolved from 3.8 to 6,9 kJ.m⁻², and elongation at break was multiplied by two (from 19.6 to 40.5%) when 5wt% of copolymer is added. The interfacial cohesion increase is due to the compatibilization effect of the SEBS-g-PC onto PC/PS blends.

KEYWORDS Extrusion; compatibilization; polycarbonate; polystyrene

La compatibilisation des mélanges PC/PS (70/30% en masse) a été réalisée en ajoutant 1,125, 2,5 et 5 % en masse de SEBS-g-PC. Les images MEB révèlent que les microstructures gouttes-matrice ont été affinées, le diamètre passant de 0,787 µm à 0,420 µm. La viscosité complexe diminue et, en la corrélant à la taille des gouttes, cela montre une diminution de la tension interfaciale entre les phases PC et PS. La température de transition du PS augmente de 12°C avec 5 % de SEBS-g-PC, prouvant son effet compatibilisant. Les deux maximums observés sur les courbes Van Gurp-Palmen se rapprochent, confirmant la compatibilisation. Enfin, les propriétés mécaniques sont grandement améliorées. La résistance au choc évolue de 3,8 à 6,9 kJ.m⁻², et l'élongation à la rupture a été multipliée par deux (de 19,6 à 40,5%) quand 5% de copolymère est ajouté. L'augmentation de la cohésion interfaciale est due à l'effet compatibilisant du SEBS-g-PC sur les mélanges PC/PS.

MOTS-CLES Extrusion; compatibilisation; polycarbonate; polystyrène

Conclusion générale

Cette thèse s'inscrit dans le projet VALEEE, au sein du cluster AXELERA. Les besoins constants de matière première ont rendu nécessaire l'amélioration des processus de recyclage. De nombreux défis scientifiques et techniques restent à surmonter pour atteindre une valorisation suffisante des matériaux issus de déchets, notamment de DEEE. L'étude des polymères styréniques issus des DEEE a permis de mettre en évidence l'incompatibilité des mélanges contenant du PS et de l'ABS ou du PC. Une recherche de compatibilisation de ces mélanges s'impose donc.

Dans un premier temps, la voie de compatibilisation ionique a été étudiée. Elle présente l'avantage d'une compatibilisation réversible pour un re-recyclage des mélanges. Pour cela, l'étude de copolymère poly(styrène-co-acide méthacrylique) chargé en carbonate de calcium a été réalisée. Une structure ionique, présentant clusters et multiplets, a été mise en évidence. Ce copolymère s'organise donc en réseau ionique et est utilisé comme compatibilisant pour un mélange PS et ABS. Il permet d'affiner la morphologie, mais ne provoque pas d'amélioration des propriétés, ni des caractéristiques rhéologiques du mélange. Une étude de création du réseau ionique in-situ est donc menée. Malheureusement, l'incorporation de styrène, d'acide méthacrylique et de carbonate de calcium dans le mélange provoque une augmentation de la taille des nodules dans la matrice et n'améliore aucune propriété du matériau. Cependant, il y a encore de nombreux paramètres pouvant influencer la création du réseau dans la matrice qui n'ont pas été étudiés.

Dans un second temps, le mélange PS et PC est étudié, et un compatibilisant est créé. La réactivité des fonctions anhydride maléique d'un SEBS-g-MAH et des fonctions carbonate du polycarbonate est utilisée pour former du SEBS-g-PC, qui présente l'avantage d'une phase élastomérique susceptible d'améliorer les propriétés choc et l'allongement à la rupture du matériau. Plusieurs catalyseurs sont testés en mélangeur interne, avant de tenter la synthèse en extrusion réactive. Ces deux procédés ont donné lieu à la synthèse de SEBS-g-PC.

Enfin, l'effet compatibilisant de ce copolymère dans le mélange PS et PC est prouvé. Plusieurs taux de copolymère sont introduits par extrusion dans un mélange PC/PS (70/30% en

masse), et les morphologies, les propriétés thermiques, mécaniques et rhéologiques sont étudiées. Le copolymère permet d'affiner les microstructures, d'améliorer la tension interfaciale entre les deux phases du mélange de polymère immiscible, et donc d'améliorer fortement les propriétés mécaniques du mélange. La compatibilisation est donc réussie, par ajout de SEBS-g-PC.

Deux voies de compatibilisation ont donc été étudiées dans cette thèse. La voie ionique n'est pas satisfaisante, mais peut être améliorée en influant sur les paramètres de création d'un réseau ionique au sein de la matrice. La compatibilisation par ajout d'un SEBS-g-PC du mélange PS/PC est elle réussie, les propriétés finales du matériau sont améliorées. De plus, cette compatibilisation est réalisée par extrusion, et est donc industriellement viable.

Annexe 1 : Le taux de réutilisation et recyclage, et le taux de valorisation des DEEE en 2008 en France²

Le tableau suivant permet de comparer les taux de réutilisation et recyclage obtenus pour chacune des 10 catégories en 2008 aux objectifs fixés par la directive DEEE² :

Catégories d'équipements	Total traité* (valorisé énergétiquement + recyclé + réutilisé par pièce + détruit) Poids total (en tonnes)	Réutilisation* et recyclage		
		Poids total (en tonnes)	Taux de réutilisation et recyclage	Objectif réglementaire
1- Gros appareils ménagers	163 918	135 143	82%	75%
2- Petits appareils ménagers	13 396	9 582	72%	50%
3- Equipements informatiques et de télécommunications	40 022	31 951	80%	65%
4- Matériel grand public	54 057	46 001	85%	65%
5- Matériel d'éclairage	0	0	-	50%
5a-Lampes à décharge gazeuse	3 804	3 463	91%	80%
6- Outils électriques et électroniques	2 180	1 573	72%	50%
7- Jouets, équipements de loisir et de sport	238	169	71%	50%
8- Dispositifs médicaux	462	372	81%	-
9- Instruments de surveillance et de contrôle	421	310	74%	50%
10- Distributeurs automatiques	396	346	87%	75%
Total des 10 catégories	278 895	228 909	-	-

*Le réemploi par appareils entiers est exclu

Les taux de réutilisation et recyclage sont calculés sur la masse totale de DEEE traités de la catégorie correspondante, d'où la formule suivante² :

$$\text{taux de réutilisation et recyclage} = \frac{\text{DEEE réutilisés par pièces} + \text{DEEE recyclés}}{\text{DEEE traités}}$$

Le tableau suivant permet de comparer les taux de valorisation obtenus pour chacune des 10 catégories en 2008 aux objectifs fixés par la directive DEEE² :

Catégories d'équipements	Total traité* (valorisé énergétiquement + recyclé + réutilisé par pièce + détruit) Poids total (en tonnes)	Valorisation (valorisé énergétiquement + recyclé + réutilisé par pièces)		
		Poids total (en tonnes)	Taux de réutilisation et recyclage	Objectif réglementaire
1- Gros appareils ménagers	163 918	144 097	88%	80%
2- Petits appareils ménagers	13 396	10 300	77%	70%
3- Equipements informatiques et de télécommunications	40 022	33 812	84%	75%
4- Matériel grand public	54 057	47 584	88%	75%
5- Matériel d'éclairage	0	0	-	70%
5a- Lampes à décharge	3 804	3 685	97%	-
6- Outils électriques et électroniques	2 180	1 687	77%	70%
7- Jouets, équipements de loisir et de sport	238	182	77%	70%
8- Dispositifs médicaux	462	386	84%	-
9- Instruments de surveillance et de contrôle	421	330	78%	70%
10- Distributeurs automatiques	396	387	98%	80%
Total des 10 catégories	278 895	242 451	-	-

*Le réemploi par appareils entiers est exclu

Les taux de valorisation porte sur tous les types de valorisation prévus par la Directive (hors réemploi en tant qu'appareils entiers), soit : la réutilisation par pièces, le recyclage (valorisation matière) et la valorisation énergétique. D'où la formule suivante² :

$$\text{taux de valorisation} = \frac{\text{DEEE réutilisés par pièces} + \text{DEEE recyclés} + \text{DEEE valorisés énergétiquement}}{\text{DEEE traités}}$$

Annexe 2 : Etude préliminaire

Les réunions VALEEE et les points d'avancement du projet TRIPLE ont permis de déterminer les polymères styréniques les plus présents dans les DEEE. L'étude s'est donc portée sur le PS, le HiPS, l'ABS, l'ABS/PC et le SAN. Le PC seul a été ajouté à cette liste car il est très présent dans les DEEE, et majoritaire dans l'alliage ABS/PC. Malheureusement, l'avancement du projet TRIPLE n'a pas permis l'utilisation de polymères recyclés, et des polymères natifs ont été utilisés. La densité de chacun de ces polymères a été mesurée à l'aide d'un picnomètre et les résultats sont présentés dans le Tableau 8.

	Densité
PS	0,949
PC	1,130
HIPS	0,937
ABS	1,031
SAN	1,064
ABS/PC	1,098

Tableau 8: Densité des polymères natifs obtenus au picnomètre

Une étude préliminaire pour déterminer quels sont les problèmes de compatibilité entre les différents polymères styréniques a été effectuée. Des mélanges binaires de polymères à 50/50 % en poids de chaque couple possible ont été extrudés en extrudeuse baxis à 220°C, 300 rpm avec le profil de vis représenté sur la Figure 81. Un mélange modèle suivant les tendances de la composition des DEEE a été réalisé. Il est composé d'un tiers en poids de polystyrenes, composé de 30% en poids de PS et de 70% de HiPS, et de deux tiers de poly(styrene-acrylonitrile) dont 40% en poids d'ABS, 40% d'ABS/PC et 20% de SAN. Au final, ce mélange présente les proportions suivantes (en poids) : 9,75 % de PS, 22,75% d'HiPS, 27% d'ABS, 27% d'ABS/PC et 13,5% de SAN. Ce mélange sera appelé 'TOUT' pour plus de commodité.

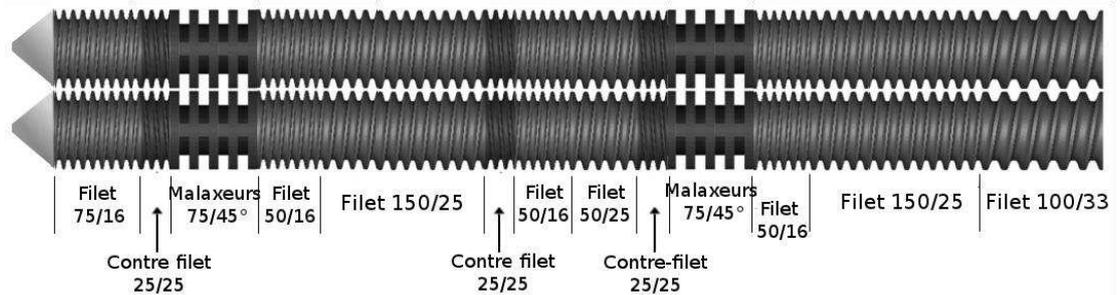


Figure 81: Profil de vis utilisé dans l'étude préliminaire (longueur totale en mm/pas en mm ou angle en degré).

Le laboratoire MATEIS (MATERiaux, Ingénierie et Science), sous traitant de l'IMP pour ce projet, a caractérisé ces mélanges en faisant des essais de traction sur ces matériaux. Ce travail a donné lieu à un rapport de stage effectué par Thomas Faury, encadré par Jean-Marc Pelletier en mai 2010. Ce rapport est présenté intégralement en Annexe 3. Les essais de traction sont réalisés sur MTS et suivis avec une caméra par la techniques 4 taches. La vitesse de traction est fixée à $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, soit Les modules d'Young et allongements à la rupture sont présentés dans le Tableau 9. Les essais de choc sur éprouvettes entaillées ont été réalisés au laboratoire IMP, à température ambiante (Tableau 10), suivant la méthode détaillée en 0. Les éprouvettes de choc et de traction ont été injectées sur la presse BABYPLAST 610, suivant la méthode détaillée dans l'annexe 4 (Matériel et méthodes).

Polymère 2 Polymère 1	ABS	ABS/PC	HiPS	SAN	PS
ABS	E = 2,2 Gpa $\epsilon_r = 19\%$	E = 2,4 Gpa $\epsilon_r = 16\%$	E = 2,4 Gpa $\epsilon_r = 47\%$	E = 2,9 Gpa $\epsilon_r = 20\%$	E = 3,6 Gpa $\epsilon_r = 26\%$
ABS/PC	E = 2,4 Gpa $\epsilon_r = 16\%$	E = 2,7 Gpa $\epsilon_r = 26\%$	E = 2,9 Gpa $\epsilon_r = 30\%$	E = 3,0 Gpa $\epsilon_r = 12\%$	E = 2,9 Gpa $\epsilon_r = 7\%$
HiPS	E = 2,4 Gpa $\epsilon_r = 47\%$	E = 2,9 Gpa $\epsilon_r = 30\%$	E = 2,7 Gpa $\epsilon_r = 49\%$	E = 3,1 Gpa $\epsilon_r = 26\%$	E = 3,1 Gpa $\epsilon_r = 34\%$
SAN	E = 2,9 Gpa $\epsilon_r = 20\%$	E = 3,0 Gpa $\epsilon_r = 12\%$	E = 3,1 Gpa $\epsilon_r = 26\%$	E = 3,7 Gpa $\epsilon_r = 3\%$	E = 3,6 Gpa $\epsilon_r = 2\%$
PS	E = 3,6 Gpa $\epsilon_r = 26\%$	E = 2,9 Gpa $\epsilon_r = 7\%$	E = 3,1 Gpa $\epsilon_r = 34\%$	E = 3,6 Gpa $\epsilon_r = 2\%$	E = 3,7 Gpa $\epsilon_r = 2\%$
TOUT	E = 2,5 Gpa $\epsilon_r = 77\%$				

Tableau 9: Modules d'Young et allongements à la rupture des mélanges Polymère 1/Polymère 2 (50/50%) de l'étude préliminaire

Polymère 2 Polymère 1	ABS	ABS/PC	HiPS	SAN	PS
ABS	36,7 ± 1,3	37,9 ± 1,3	2,8 ± 0,2	4,2 ± 0,3	2,2 ± 0,3
ABS/PC	37,9 ± 1,3	21,6 ± 1,0	2,8 ± 0,4	5,4 ± 0,7	2,8 ± 0,2
HiPS	2,8 ± 0,2	2,8 ± 0,4	3,3 ± 0,1	1,9 ± 0,1	3,1 ± 0,2
SAN	4,2 ± 0,3	5,4 ± 0,7	1,9 ± 0,1	1,7 ± 0,4	1,5 ± 0,1
PS	2,2 ± 0,3	2,8 ± 0,2	3,1 ± 0,2	1,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1
TOUT	3,1 ± 0,3				

Tableau 10: Résistance au choc des mélanges Polymère 1/Polymère 2 (50/50%) de l'étude préliminaire (kJ/m²)

Les conclusions tirées par Thomas Faury, après examen des faciès de rupture des éprouvettes de traction, sont que les mélanges PS et HiPS, ainsi que les mélanges entre ABS, ABS/PC et SAN semblent être compatibles. L'incompatibilité réside donc entre les polymères à matrice PS (PS et HiPS) et les polymères à matrice SAN (ABS, ABS/PC et SAN). Ces résultats sont effectivement confirmés par les tests de choc à température ambiante effectués. Il est cependant à noter que le mélange TOUT possède de bonnes propriétés à la traction, malgré le faciès qui suggère une décohésion importante entre les différents polymères du mélange. Ses propriétés chocs sont du niveau de celles du HiPS.

Les mélanges qui seront donc étudiés dans la suite de cette thèse sont des mélanges entre matrices PS et matrice SAN, ainsi que des mélanges contenant du PC, puisqu'il compose en grande proportion l'ABS/PC (70% dans les mélanges commerciaux). Ces résultats sont confirmés par les analyses DSC (Tableau 11), réalisées en suivant le mode opératoire présenté dans l'annexe 4. En effet, les mélanges entre HiPS et PS ou entre SAN, ABS ou ABS/PC présentent une T_g unique qui est celle du PS et du SAN respectivement.

	T_g (PB)	T_g (PS)	T_g (SAN)	T_g (PC)	T_f
PS	-	89	-	-	-
PC	-	-	-	155	-
HIPS	-89	90	-	-	-
ABS	-85	-	107	-	135
SAN	-	-	107	-	-
ABS/PC	-78	-	98	150	221
HIPS+PS	-71	90	-	-	-
HIPS+SAN	-	91	107	-	-
PS+ABS	-86	95	108	-	131
PS+SAN	-	92	107	-	-
PS+ABS/PC	-	91	111	-	-
ABS+ABS/PC	-	-	102	-	-
ABS+SAN	-86	-	106	-	-
HIPS+ABS/PC	-72	89	108	-	221
HIPS + ABS	-85	95	109	-	129
ABS/PC+SAN	-78	-	96	122	-
Tout	-	95	121	-	-

Tableau 11: Température de transition vitreuse et de fusion des polymères natifs et des mélanges binaires obtenus par DSC

Annexe 3 : Rapport de stage de Thomas Faury pour le laboratoire MATEIS.

Encadrant : Jean Marc PELLETIER, 05/2010

Les essais de traction sont réalisés sur MTS et suivis avec une caméra par la technique 4 tâches. Les éprouvettes utilisées sont en haltère et de dimensions 30 x 5 x 2mm. La vitesse de traction est fixée à $1,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Chaque matériau est testé sur 4 éprouvettes différentes, et les résultats sont ensuite calculés à partir de l'essai le plus représentatif. Les propriétés calculées lors des essais de traction sont le module de Young (E), la limite découlement (σ_y), la contrainte maximale (σ_{\max}) ainsi que la déformation (ϵ_r) et la contrainte à la rupture (σ_r).

1. Dispersion des résultats

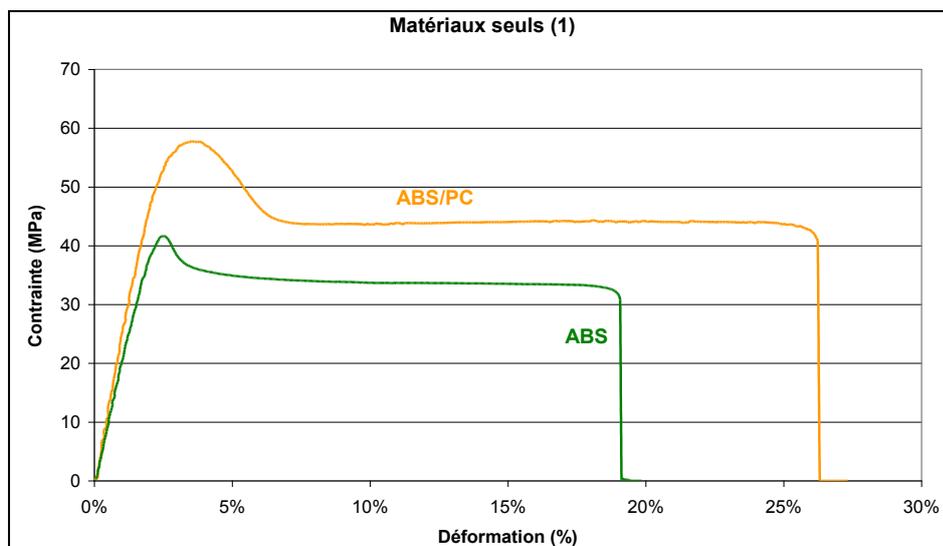
Les quatre essais de traction sont comparés entre eux afin de déterminer la dispersion des résultats. Pour tous les matériaux il y a une très faible dispersion dans le domaine élastique, mais il y a dans certains cas des différences plus ou moins marquées au niveau de l'allongement à la rupture.

Les échantillons contenant de l'ABS ont une forte dispersion sur ϵ_r , excepté pour l'échantillon ABS+SAN. Pour l'ABS/PC seul, la dispersion au niveau de ϵ_r est importante, cependant dans les mélanges la reproductibilité est bonne, sauf avec l'ABS.

La compatibilité de l'ABS est donc plutôt mauvaise avec PS et HiPS mais pas avec le SAN du fait de sa structure chimique proche. Avec l'ajout de PC la comptabilisation est améliorée.

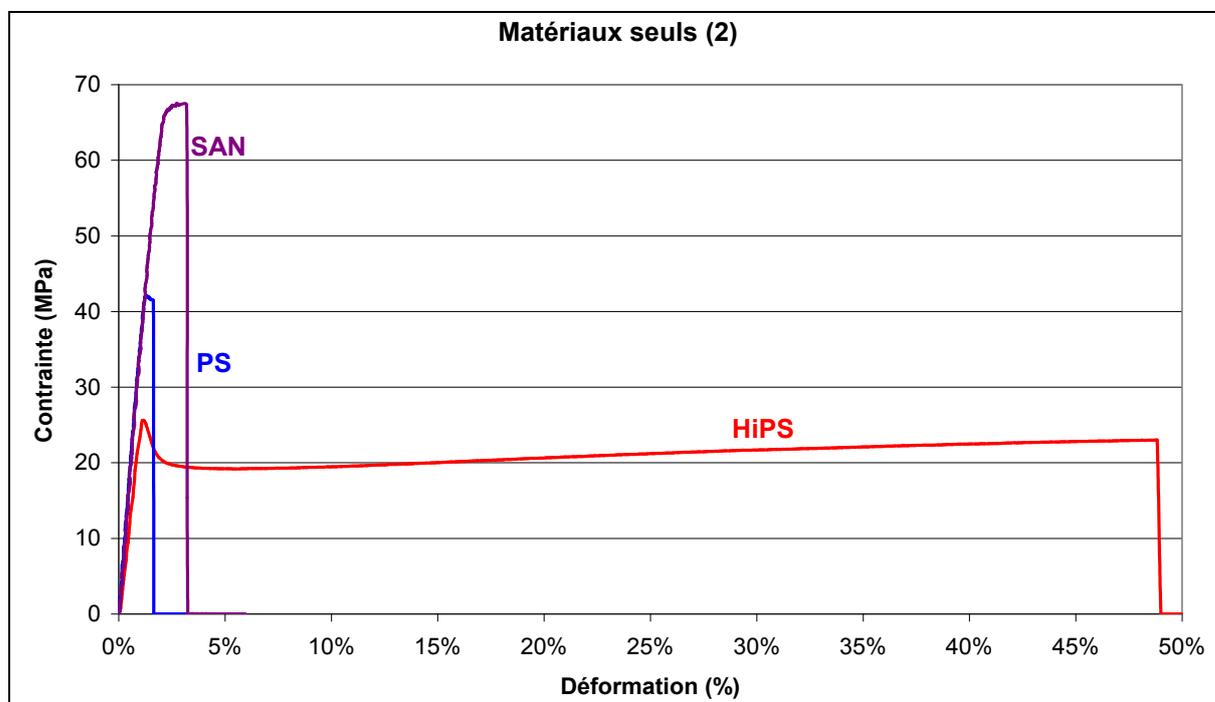
Les autres matériaux SAN, PS ou HiPS ont une faible dispersion aussi bien lorsqu'ils sont seuls que dans le cas des mélanges.

2. Traction sur les bruts



Graphique 1. Essais vidéo-traction sur ABS et ABS/PC à $1,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

La comparaison des échantillons ABS et ABS/PC (Graphique 1) montre une amélioration importante des propriétés en traction avec l'ajout de PC. Le module de l'ABS est de 2,2GPa et passe à 2,7GPa avec le PC. La contrainte max passe de 41 à 57MPa et l'élongation à la rupture est améliorée de plus de 6%.



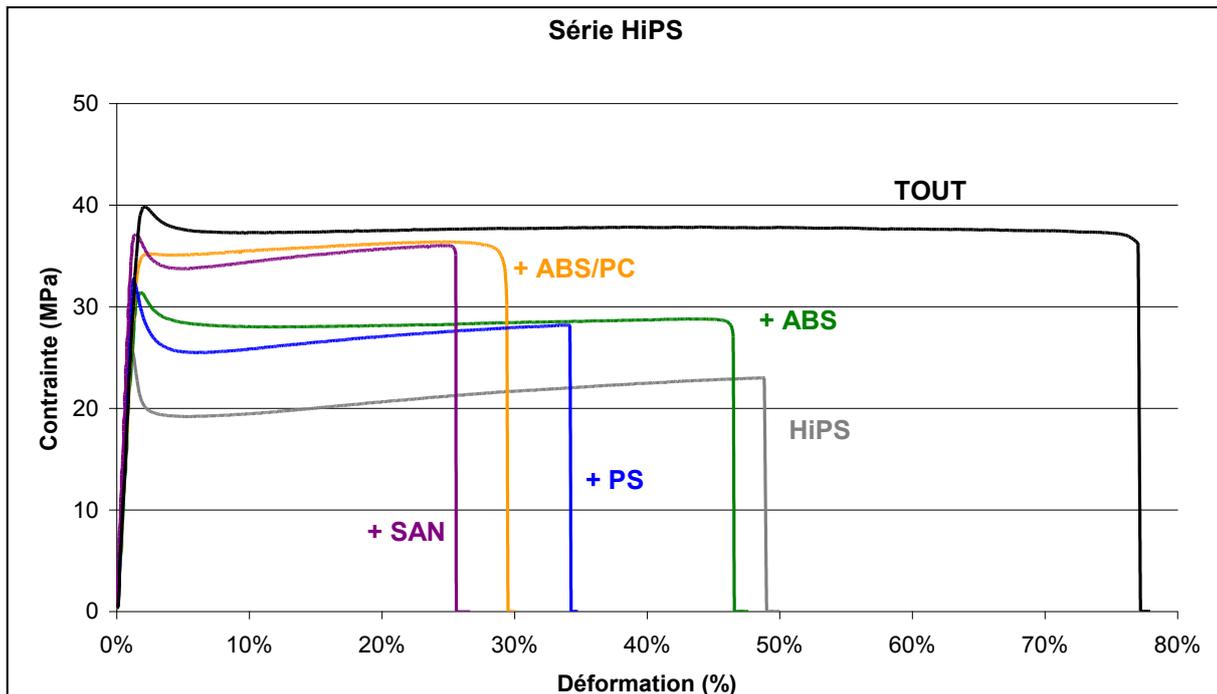
Graphique 2. Essais vidéo-traction sur PS, SAN et HiPS à $1,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Des cinq matériaux de base, le SAN et le PS possèdent le module de Young le plus haut avec 3,7 GPa. Les autres propriétés sont plus élevées pour le SAN que pour le PS.

Le HiPS diffère du PS par la présence de nodules d'élastomère lui donnant des propriétés chocs. La déformation à la rupture est alors fortement augmentée au détriment de la rigidité avec un module qui chute à 2,7GPa.

3. Traction sur mélanges

3.1 Série HiPS



Graphique 3. Essais vidéo-traction sur les mélanges contenant de l'HiPS

	E (Gpa)	σ_y (Mpa)	σ_{max} (Mpa)	σ_r (Mpa)	ϵ_r (%)
TOUT	2,5	33	40	37	77
HiPS	2,7	22	25	23	49
HiPS+ABS	2,4	26	31	28	47
HiPS+PS	3,1	30	32	28	34
HiPS+ABS/PC	2,9	28	35	36	30
HiPS+SAN	3,1	33	37	35	26

Tableau 1. Données obtenues des essais de traction / Série HiPS

Sur la série HiPS, les mélanges ont tendance à améliorer les propriétés mécaniques (E , σ_r , σ_{max}) mais à diminuer l'allongement à la rupture. De l'effet le plus faible, à l'effet le plus prononcé ont trouve l'ABS, le PS, l'ABS/PC et le SAN.

Le mélange TOUT possède des propriétés meilleures que celles des autres matériaux de la série excepté au niveau du module E .

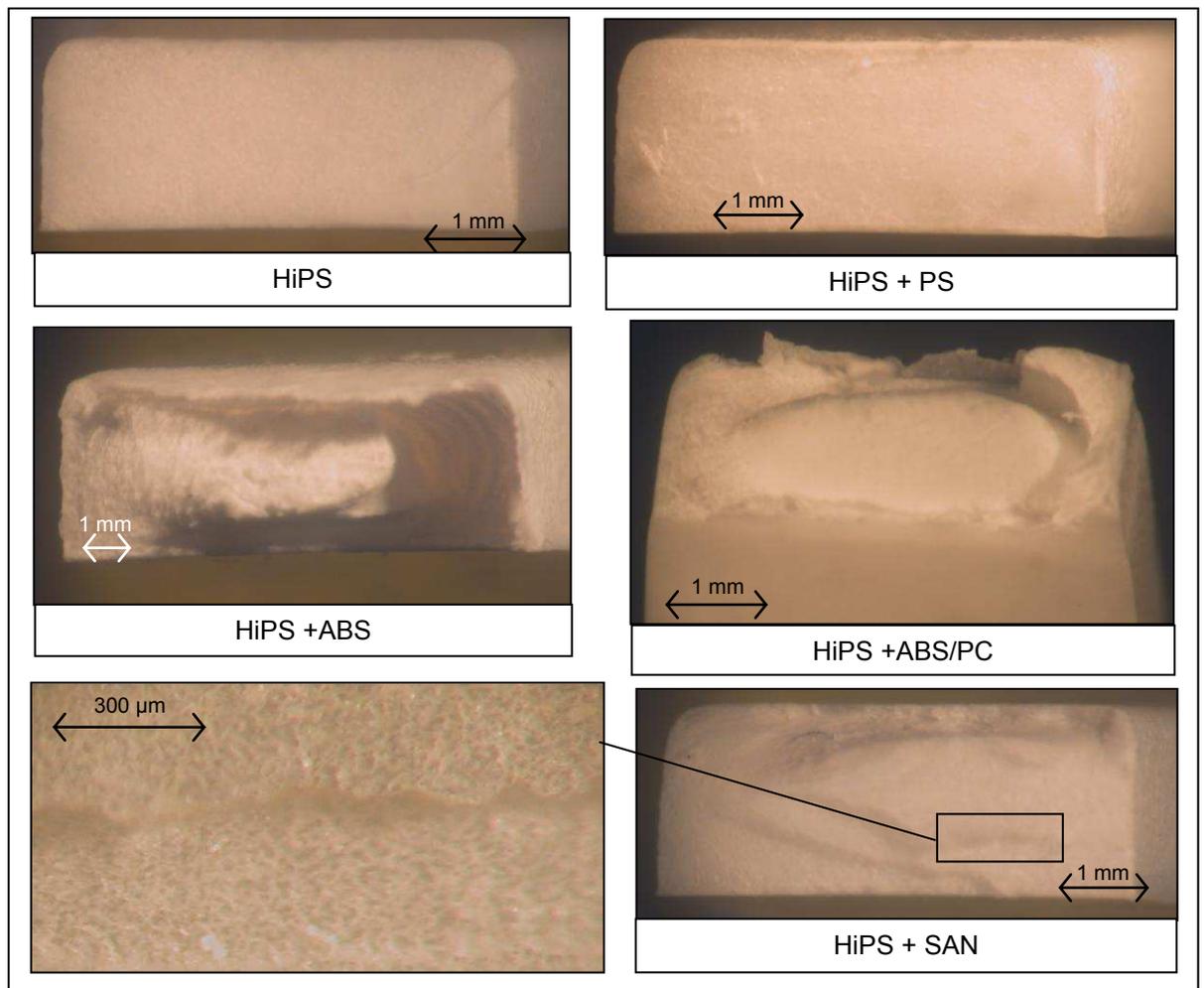


Image 1. *Faciès de rupture des éprouvettes de traction / Série HiPS*

Les observations des faciès de rupture des éprouvettes sont réalisées à l'aide d'une loupe binoculaire.

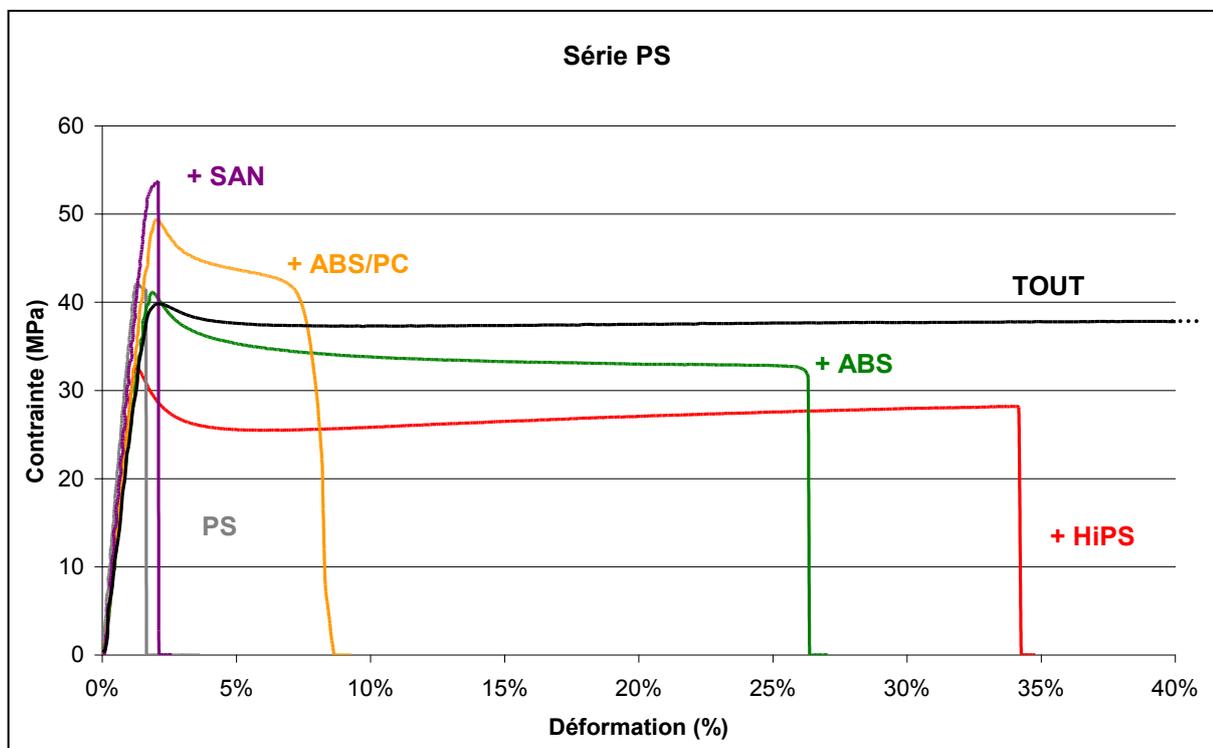
Le faciès de rupture de l'HiPS est lisse, comme pour le mélange HiPS+PS.

Pour les mélanges avec l'ABS et l'ABS/PC, la morphologie est beaucoup plus morcelée et laisse apparaître une organisation type cœur/peau. Cette organisation est plus marquée pour les éprouvettes avec de l'ABS/PC que pour celle avec de l'ABS.

Sur l'échantillon HiPS+SAN, le faciès est moins lisse que sur le matériau seul et proche de la structure cœur/peau. L'observation à plus fort grossissement met en évidence la présence de petits cristaux clairs dispersés dans une matrice plus blanche. Ces observations laissent supposer que le SAN se disperse dans l'HiPS sous forme de gouttelettes et cela dans toute l'éprouvette.

La formation d'une structure cœur/peau laisse supposer une mauvaise compatibilité entre les matériaux. La comparaison des mélanges avec l'ABS et l'ABS/PC montrent une meilleure homogénéité avec la présence du PC. Le PS a une bonne affinité avec l'HiPS, du fait de leur nature chimique similaire.

3.2 Série PS



Graphique 4. Essais vidéo-traction sur les mélanges contenant du PS

	E (Gpa)	σ_y (Mpa)	σ_{max} (Mpa)	σ_r (Mpa)	ϵ_r (%)
TOUT	2,5	33	40	37	77
PS+HiPS	3,1	30	32	28	34
PS+ABS	3,6	34	41	32	26
PS	3,7	28	42	41	2
PS+ABS/PC	2,9	40	49	40	7
PS+SAN	3,6	35	53	53	2

Tableau 2. Données obtenues des essais de traction / Série PS

Le mélange avec du SAN ou de l'ABS/PC permet d'améliorer les propriétés du PS mais l'allongement à la rupture reste assez faible. Avec de l'ABS, la déformabilité est grandement améliorée sans trop modifier les autres propriétés mécaniques. Avec l'HiPS les contraintes à la rupture et max diminuent fortement au profit de l'allongement.

Le mélange TOUT est encore bien plus déformable que les matériaux de cette série mais ces propriétés mécaniques sont plus faible que pour PS+SAN et PS+ABS/PC.

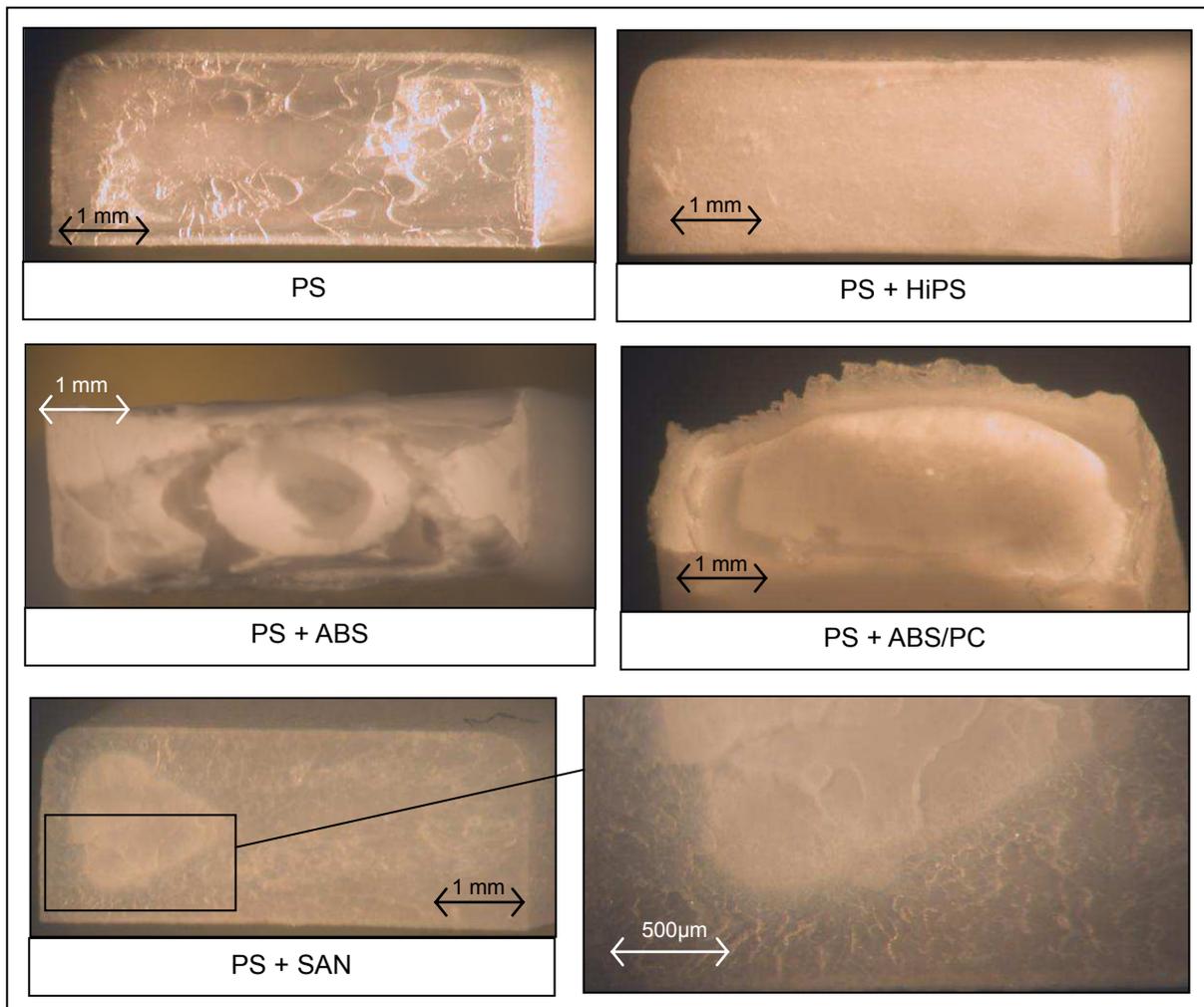


Image 2. *Faciès de rupture des éprouvettes de traction / Série PS*

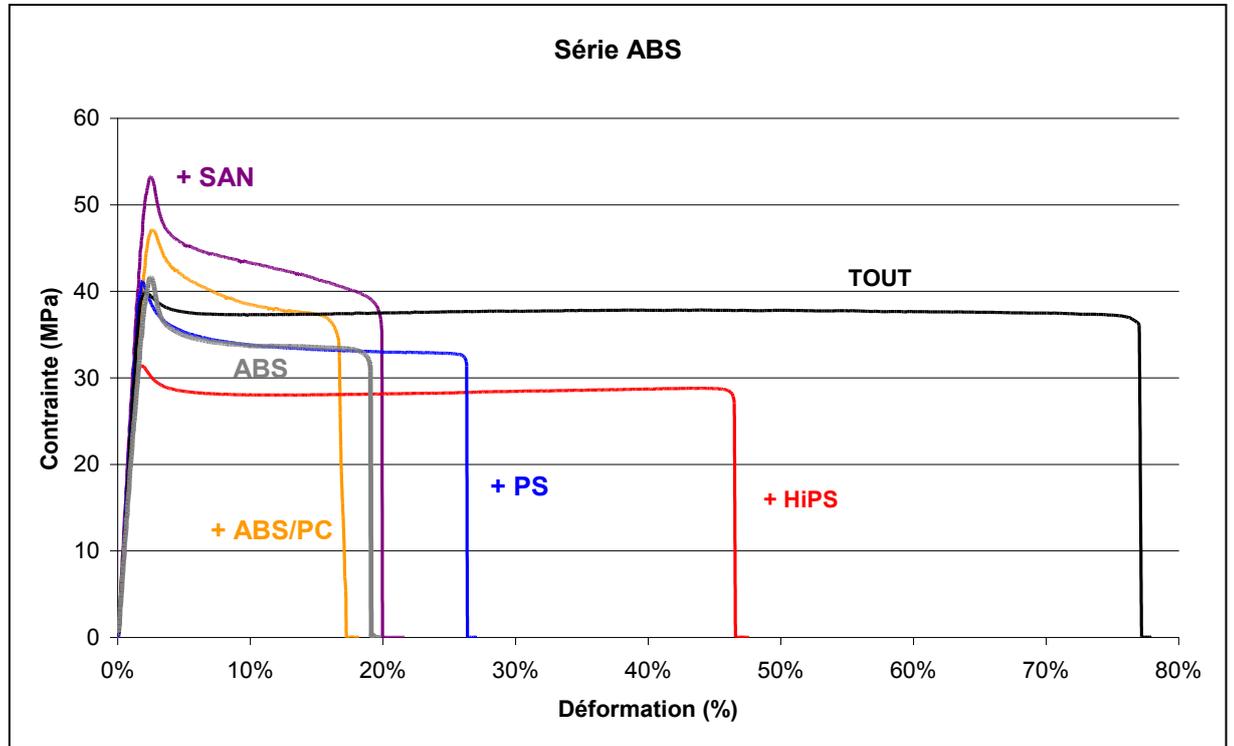
Sur les images des éprouvettes pour le PS, la zone de rupture est lisse. Les craquelures sont observables car la matrice PS est transparente. Avec du HiPS le faciès de rupture reste le même.

Pour les mélanges avec de l'ABS et de l'ABS/PC on observe une structure type cœur/peau mais cette structure est plus affinée pour le mélange PS+ABS/PC.

Le mélange PS+SAN semble donner lieu à une ségrégation entre les deux polymères. La partie blanche correspond probablement au SAN car le matériau pur est plus opaque que le PS. Cependant le mélange réalisé est de 50/50 or la tache ne représente pas la moitié du volume. Deux explications sont possibles, soit une partie du SAN s'est mélangée au PS soit la rupture a lieu sur la section où le SAN est le moins présent, le PS étant plus fragile que le SAN.

Le HiPS est bien compatible avec le PS. Pour l'ABS et l'ABS/PC le mélange avec le PS n'est pas parfait mais la présence du PC semble l'améliorer. Le mélange PS+SAN n'est pas homogène, il y a ségrégation entre les deux polymères.

3.3 Série ABS



Graphique 5. Essais vidéo-traction sur les mélanges contenant de l'ABS

	E (Gpa)	σ_y (Mpa)	σ_{max} (Mpa)	σ_r (Mpa)	ϵ_r (%)
TOUT	2,5	33	40	37	77
ABS+HiPS	2,4	26	31	28	47
ABS	2,2	22	41	32	19
ABS+PS	3,6	34	41	32	26
ABS+ABS/PC	2,4	29	47	35	16
ABS+SAN	2,9	28	53	38	20

Tableau3. Données obtenues des essais de traction / Série ABS

Pour les mélanges contenant de l'ABS, l'allongement à la rupture augmente avec

l'addition de PS et de HiPS. Cependant, avec l'HiPS, il y a une diminution des contraintes σ_{max} et σ_r de l'ordre de quelques MPa.

Un gain au niveau de la contrainte max est obtenu par l'ajout de SAN et d'ABS/PC sans modification notable de l'allongement à la rupture.

Au niveau du module de Young on passe de 2,2 pour l'ABS à 2,9 avec l'ajout de SAN et à 3,6GPa avec le PS. Il n'y a pas de véritable effet sur le module pour HiPS et ABS/PC.

Sur cette série le mélange TOUT fait parti des meilleurs échantillons avec une forte déformabilité et une contrainte max dans la moyenne des autres échantillons. L'échantillon contenant du HiPS est bien en dessous en termes de propriétés.

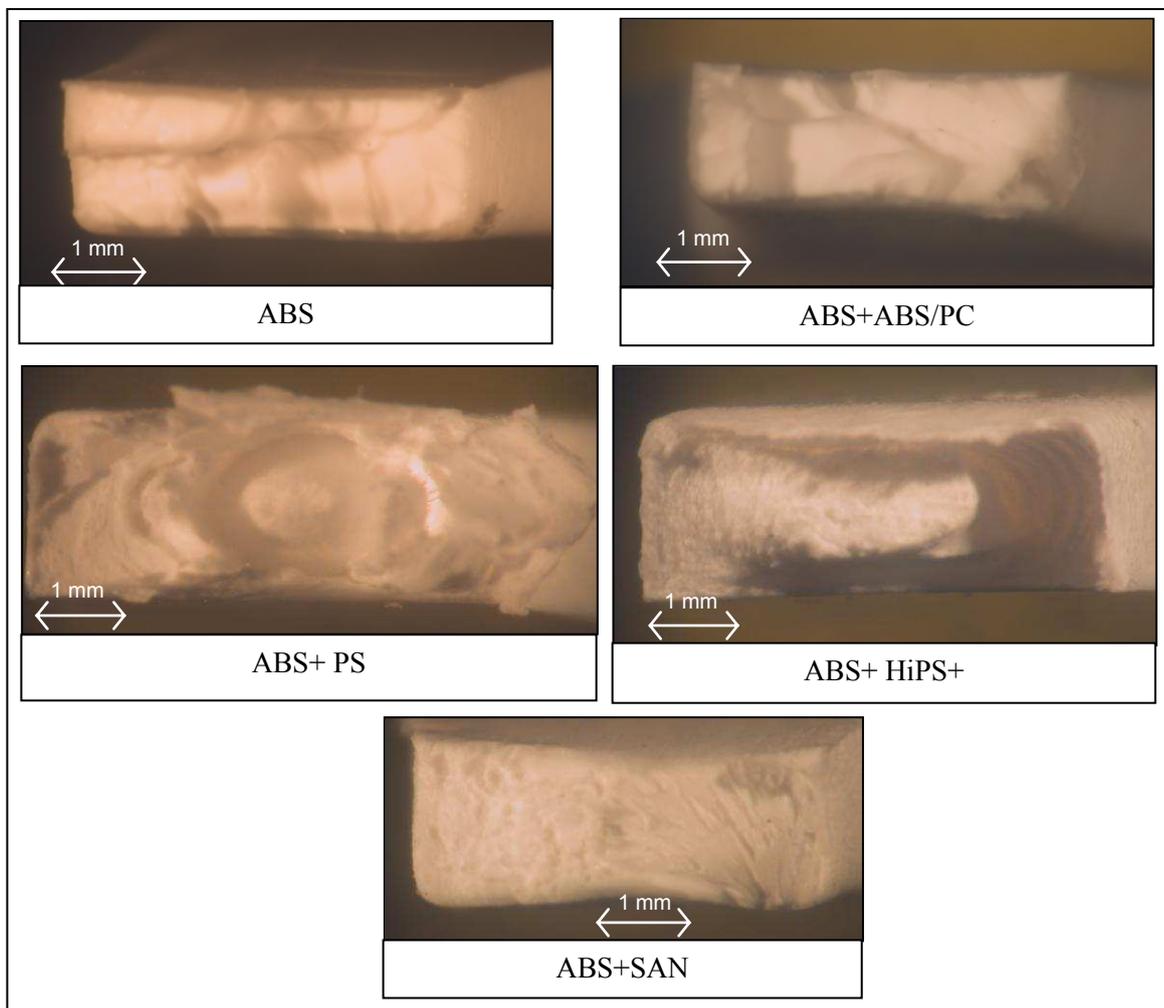


Image 3. *Faciès de rupture des éprouvettes de traction / Série ABS*

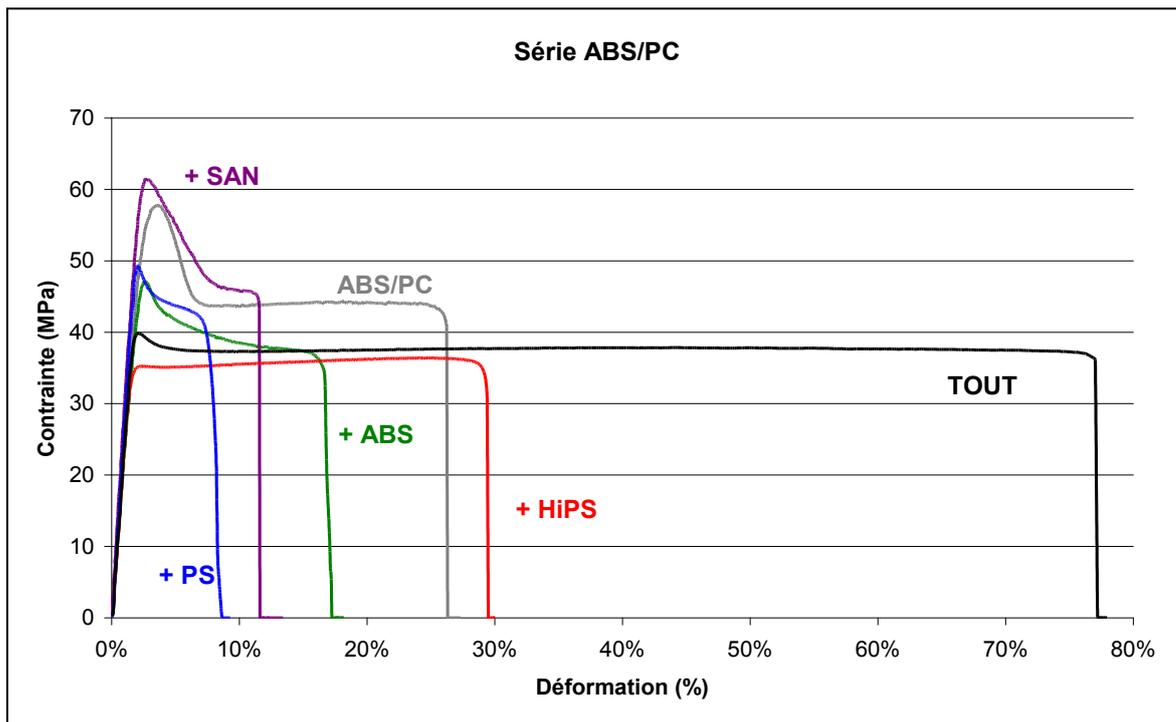
La zone de rupture de l'éprouvette de traction pour l'ABS est un peu morcelée, le même faciès est visible pour le mélange ABS+ABS/PC.

Les mélanges avec le PS et l'HiPS forment, comme observé précédemment, une structure type cœur/peau. Mais la structure semble plus affinée avec le HiPS.

Pour le mélange ABS+SAN le faciès de rupture est plus ou moins lisse.

L'ABS se mélange donc bien avec l'ABS/PC et le SAN du fait de leurs structures chimiques proches. En revanche des problèmes de mélange sont observés avec le PS et l'HiPS.

3.4 Série ABS/PC



Graphique 6. Essais vidéo-traction sur les mélanges contenant de l'ABS/PC

	E (Gpa)	σ_y (Mpa)	σ_{max} (Mpa)	σ_r (Mpa)	ϵ_r (%)
TOUT	2,5	33	40	37	77
ABS/PC+HiPS	2,9	28	35	36	30
ABS/PC+ABS	2,4	29	47	35	16
ABS/PC+PS	2,9	40	49	40	7
ABS/PC	2,7	27	57	40	26
ABS/PC+SAN	3	36	61	45	12

Tableau 4. Données obtenues des essais de traction / Série ABS/PC

Les mesures réalisées sur ces échantillons mettent en évidence deux phénomènes en fonction du matériau ajouté à l'ABS/PC, une augmentation de l'allongement à la rupture ou une augmentation de la contrainte max. Le module de Young n'est lui pas significativement modifié avec ces différents ajouts.

L'augmentation de l'allongement est observé avec l'HiPS, elle s'accompagne d'une diminution des contraintes max et rupture.

Au niveau de la contrainte max on observe une augmentation avec l'ajout de SAN mais la déformation à la rupture est diminuée de 2.

Avec un mélange type ABS/PC+ABS ou ABS/PC+PS les propriétés obtenues sont moins bonnes que pour le matériau brut.

La comparaison avec le mélange TOUT montrent que celui-ci est beaucoup plus déformable que les mélange à base d'ABS/PC. Cependant la contrainte max de ce matériau est plus faible que celle des autres matériaux excepté pour l'ABS/PC + HiPS.

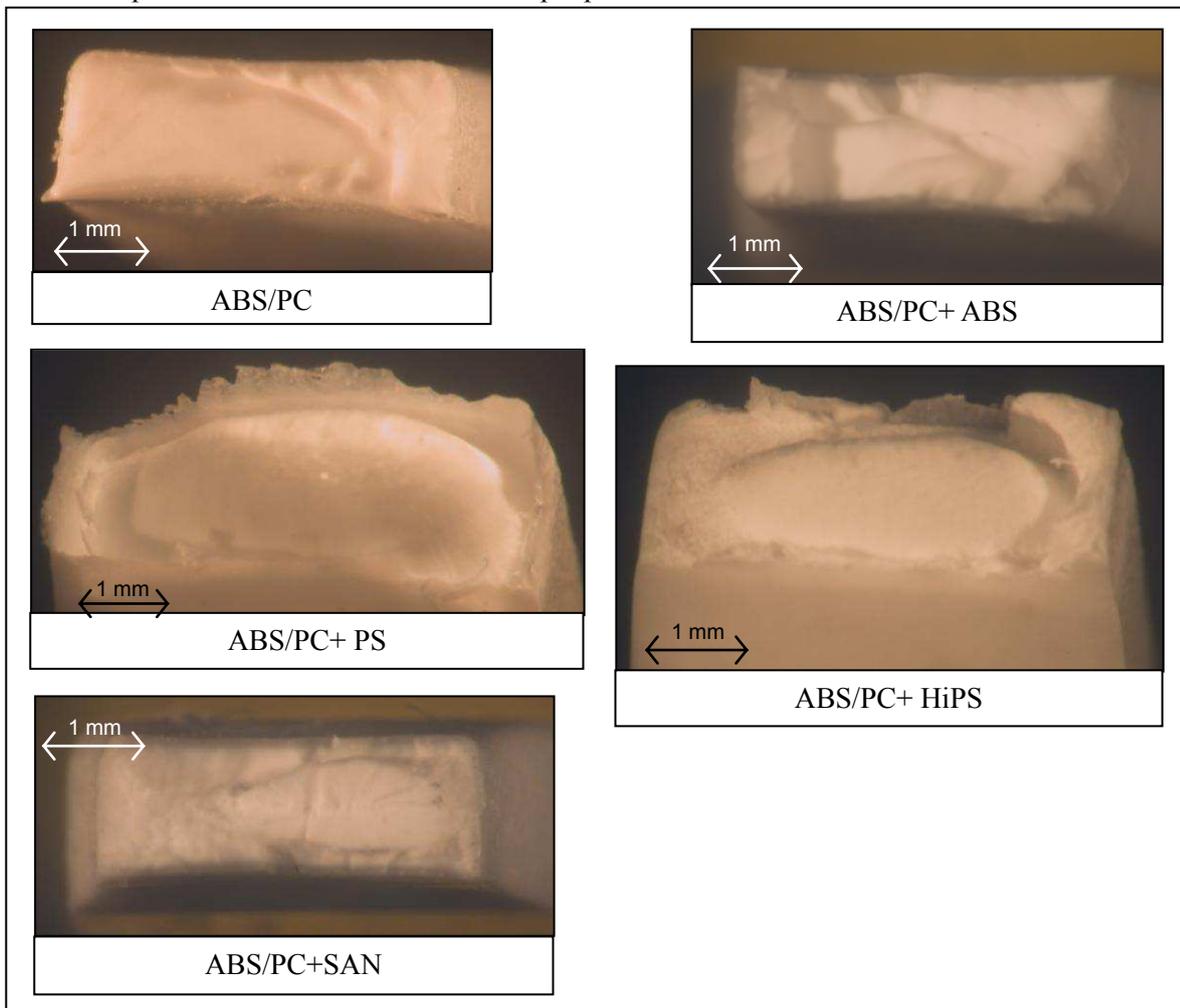
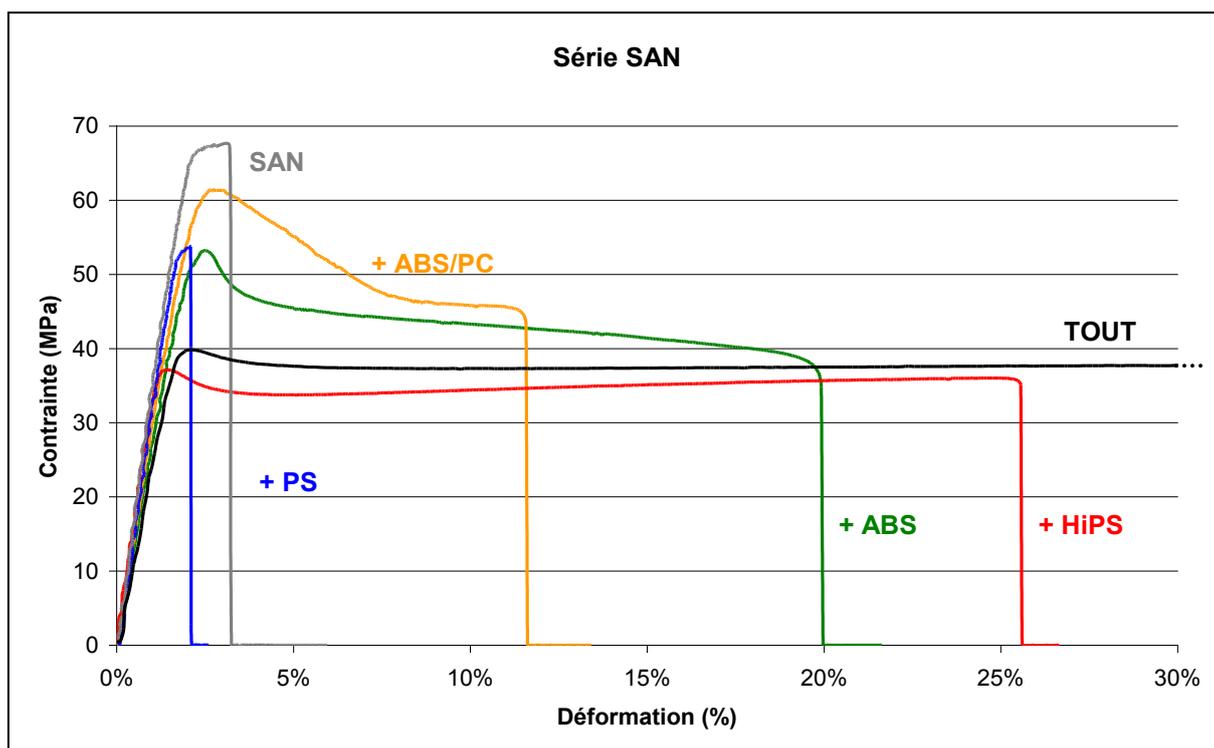


Image 4. *Faciès de rupture des éprouvettes de traction / Série ABS/PC*

Les observations des éprouvettes pour l'ABS/PC montrent un faciès plutôt lisse qui devient légèrement plus morcelé dans les mélanges ABS/PC+ABS et ABS/PC +SAN. La forme cœur/peau est observée dans les mélanges avec le PS et l'HiPS. La présence d'élastomère dans HiPS ne semble pas entraîner de modification dans le faciès de rupture.

3.5 Série SAN



Graphique 7. Essais vidéo-traction sur les mélanges contenant du SAN

	E (Gpa)	σ_y (Mpa)	σ_{max} (Mpa)	σ_r (Mpa)	ϵ_r (%)
TOUT	2,5	33	40	37	77
SAN+HiPS	3,1	33	37	35	26
SAN+ABS	2,9	28	53	38	20
SAN+PS	3,6	35	53	53	2
SAN+ABS/PC	3	36	61	45	12
SAN	3,7	38	67	67	3

Tableau 5. Données obtenues des essais de traction / Série SAN

Sur cette série des matériaux contenant du SAN on observe une diminution des contraintes et du module de Young au profit d'un gain sur l'allongement à la rupture. C'est l'exact inverse de la série HiPS. De l'effet du plus important sur les propriétés mécaniques au moins, on trouve HiPS, ABS, PS et enfin ABS/PC.

Les propriétés du mélange TOUT sont bien inférieures à celles de cette série, excepté en terme d'allongement.

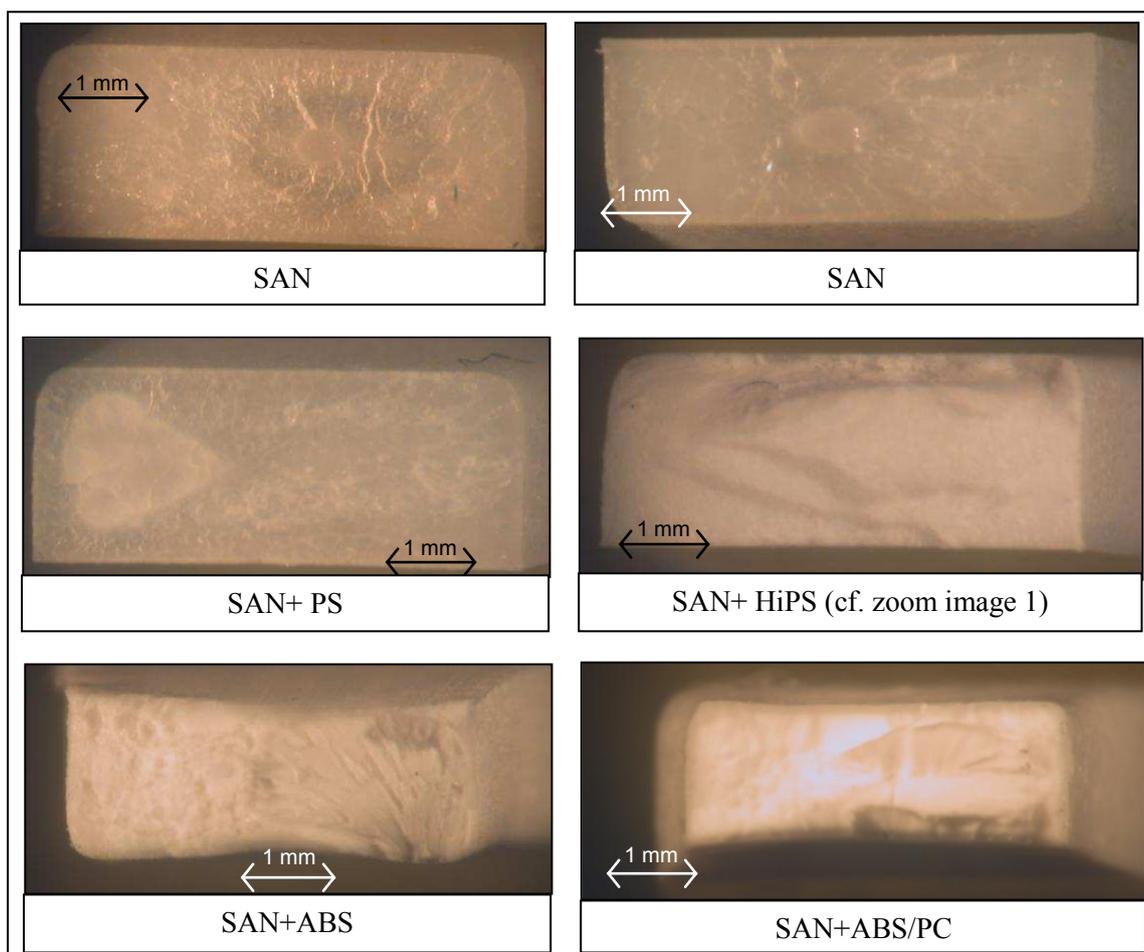


Image 5. *Faciès de rupture des éprouvettes de traction / Série SAN*

Les faciès de rupture de la série SAN sont très différents entre eux. Pour le matériau seul, le faciès est lisse mais pour trois éprouvettes sur quatre on observe la présence d'une bulle d'air. La présence de bulles dans le matériau peut être liée à des problèmes de mise en œuvre et de dégradation.

Dans le mélange SAN+PS une tache blanche est observée laissant supposer une séparation entre les deux polymères.

Le faciès de rupture du mélange avec HiPS est plutôt lisse mais laisse apparaître une

structure de type cœur/peau. Les observations réalisées à fort grossissement sur le mélange SAN + HiPS (Image 1), montre la présence de gouttes bien réparties dans toute la matrice. Il y a vraisemblablement dispersion du SAN dans l'HiPS. Cette dispersion doit être favorisée par l'élastomère contenu dans l'HiPS.

Pour l'ABS et l'ABS/PC les zones de ruptures ont une morphologie similaire, un peu morcelé.

3.6 Mélange TOUT :

Le mélange TOUT a été réalisé à partir des 5 matériaux étudiés dans les proportions suivantes (en poids) :

9,75% de PS

22,75% d'HiPS

27 % d'ABS

27 % d'ABS/PC

13,5% de SAN

Les essais de tractions ont montré de bonnes propriétés pour ce mélange notamment en matière d'allongement à la rupture. En effet le mélange TOUT a une ϵ_r bien plus importante que les matériaux seuls et les mélanges binaires. Au niveau des valeurs des différentes contraintes (σ_r σ_{max} σ_y) les valeurs mesurées sont dans la moyenne des matériaux étudiés. Le module de Young est un peu faible.



Image 6. *Eprouvette de traction du mélange TOUT, vue de profil*

Le faciès de rupture est très déformé avec une structure cœur/peau beaucoup plus prononcée que dans les autres échantillons. La zone de rupture laisse apparaître des aiguilles désolidarisées les une des autres. Il semble que la cohésion entre les différents matériaux composants le mélange n'est pas eu lieu. Cette observation est étonnante comparé aux valeurs

élevées de ε_r supposant une bonne cohésion.

Conclusion

Les essais de traction ont permis de déterminer l'influence de chacun des matériaux étudiés sur les autres dans des mélanges binaires 50/50. Deux types de tendance ont été mis en évidence, l'augmentation de l'allongement avec la diminution des autres propriétés mécaniques, et le phénomène inverse. De ces essais on peut classer les matériaux suivant leurs effets, de celui qui renforce le plus la ductilité à celui qui favorise la rigidité : HiPS, ABS, PS, ABS/PC et SAN (même classement pour les matériaux bruts).

Cependant ce classement n'est pas totalement juste. Les problèmes liés à la comptabilisation doivent être pris en compte pour comprendre mieux l'influence des polymères sur les propriétés finales des mélanges.

Les observations des faciès de rupture des éprouvettes de traction ont révélées des premières informations sur la compatibilité des polymères. Le mélange semble être bon entre le PS et l'HiPS ainsi qu'entre l'ABS, l'ABS/PC, et le SAN. Une structure cœur/peau est mise en évidence dans les mélanges entre PS ou HiPS avec ABS ou ABS/PC. Cette structure est plus affinée avec l'ABS/PC. Pour les mélanges PS ou HiPS avec SAN il y a ségrégation entre les polymères mais dans le mélange HiPS + SAN il y a dispersion du SAN dans l'HiPS sous forme de gouttelettes.

Les résultats du mélange TOUT sont étonnants. La déformation à la rupture est bien plus élevée que celle de l'ensemble des matériaux étudiés, les autres propriétés mécaniques restent dans la moyenne alors que la morphologie des éprouvettes après rupture suppose une décohésion importante entre les différents composants du mélange.

Annexe 4 : Matériel et méthodes

1. Matériel

1.1. Chapitre 2 : Compatibilisation par voie ionique

Les produits chimiques : Le styrène monomère a été acheté à Sigma-Aldrich, et a été redistillé avant utilisation. L'acide méthacrylique, le 2,2-azobis(2-méthylpropionitrile) (AIBN), 2,5-bis(*tert* butylperoxy)-2,5-diméthylhexane (Luperox 101), tétrahydrofurane (THF) et le Hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (diacétone alcool) ont été achetés chez Sigma-Aldrich et utilisés sans autre conditionnement. Le carbonate de calcium a été envoyé par Solvay.

Les polymères : Le polystyrène a été commandé chez IneosNova via Biesterfeld et son nom commercial est Empera116N. C'est un PS cristal de haute fluidité ($23\text{cm}^3 \cdot 10\text{min}^{-1}$ à 200°C avec 5kg). L'ABS a été commandé chez Chi Mei Corporation via Biesterfeld et est appelé Polylac PA-747. C'est une grade d'extrusion avec un indice de fluidité de $1.2\text{g} \cdot 10\text{min}^{-1}$ (avec 5 kg à 200°C).

Le Tableau 12 récapitule tous les matériaux utilisés dans le chapitre 2.

Abréviation	Nom complet	Provenance	Caractéristiques spéciales
CaCO ₃	Carbonate de calcium	Solvay	Analyse de la taille de la poudre
S	Styrène	Sigma-Aldrich	Distillé avant usage
MAA	Acide méthacrylique	Sigma-Aldrich	-
AIBN	2,2-azobis(2-méthylpropionitrile)	Sigma-Aldrich	-
THF	Tétrahydrofurane	Sigma-Aldrich	-
Diacétone alcool	Hydroxy-4-méthyl-2-pentanone	Sigma-Aldrich	Dissout l'ABS, pas le PS
PS	Polystyrène	Empera 116N IneosNova	-
ABS	Poly(acrylonitrile-butadiène-styrène)	Polylac PA-47 Chi Mei	-
Luperox 101	2,5-bis(<i>tert</i> butylperoxy)-2,5-diméthylhexane	Sigma-Aldrich	-

Tableau 12: Récapitulatif des matériaux utilisés dans le chapitre 2

1.2. Chapitre 3 : Synthèse du SEBS-g-PC

Les produits chimiques : Le 4-hydroxybenzènesulfonate de sodium dihydraté (SHBS), l'octanoate d'étain (SnOct₂), le 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) et le tétrabutoxyde de titane (Ti(BuO)₄) ont été achetés chez Sigma-Aldrich et utilisés sans autre conditionnement.

Le cyclohexane utilisé comme solvant sélectif pour les mélange SEBS-g-MAH et PC et le chloroforme ont été commandés chez Sigma-Aldrich et utilisés sans autre conditionnement.

Les polymères : Le polycarbonate a été commandé chez Chimei-Asashi via Biesterfeld et son nom commercial est Wonderlite PC-122. C'est un grade d'injection avec une fluidité de 22g.min⁻¹ (with 1.2kg at 300°C). Le polystyrène-bloc-poly(éthylène-butylène)-bloc-polystyrène greffé anhydride maléique (SEBS-g-MAH) a été commandé chez Kraton et est appelé KFG 1901G. Il contient 30% en masse de polystyrène, et 1,4 à 2% en masse d'anhydride maléique (soit environ 10,2 fonctions anhydride par chaîne polymère), situé sur le bloc poly(éthylène-butylène). Le polystyrène a été commandé chez IneosNova via Biesterfeld et son nom commercial est Empera116N. C'est un PS cristal de haute fluidité (23cm³.10min⁻¹ à 200°C avec 5kg).

Le Tableau 13 récapitule tous les matériaux utilisés dans le chapitre 3.

Abréviation	Nom complet	Provenance	Caractéristiques spéciales
PC	Polycarbonate	Wonderlite PC-122 Chimei-Asashi	-
SEBS-g-MAH	Polystyrène-bloc-poly(éthylène-butylène)-bloc-polystyrène greffé anhydride maléique	KFG1901G Kraton	10,2 fonctions anhydride maléique par chaînes
SHBS	4-hydroxybenzènesulfonate de sodium dihydraté	Sigma-Aldrich	-
SnOct ₂	Octanoate d'étain	Sigma-Aldrich	-
TBD	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène	Empera 116N IneosNova	-
Ti(BuO) ₄	Tétrabutoxyde de Titane	Polylac PA-47 Chi Mei	-
Cyclohexane	Cyclohexane	Sigma-Aldrich	Dissout le SEBS, pas le PC
Chloroforme	Chloroforme	Sigma-Aldrich	-

Tableau 13: Récapitulatif des matériaux utilisés dans le chapitre 3

1.3. Chapitre 4 : Compatibilisation des mélanges PS/PC

Les produits chimiques : L'acétone utilisé comme solvant sélectif pour les mélanges PC et PS a été commandé chez Sigma-Aldrich et utilisé sans autre conditionnement.

Les polymères : Le polycarbonate a été commandé chez Chimei-Asashi via Biesterfeld et son nom commercial est Wonderlite PC-122. C'est un grade d'injection avec une fluidité de $22\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ (with 1.2kg at 300°C). Le polystyrène a été commandé chez IneosNova via Biesterfeld et son nom commercial est Empera116N. C'est un PS cristal de haute fluidité ($23\text{cm}^3\cdot 10\text{min}^{-1}$ à 200°C avec 5kg).

Le Tableau 14 récapitule tout les matériaux utilisés dans le chapitre 4.

Abréviation	Nom complet	Provenance	Caractéristiques spéciales
PC	Polycarbonate	Wonderlite PC-122 Chimei-Asashi	-
SEBS-g-PC	Polystyrène-bloc-poly(éthylène-butylène)-bloc-polystyrène greffé polycarbonate	Synthétisé au chapitre 3	-
PS	Polystyrène	Empera 116N IneosNova	-
Acétone	Acétone	Sigma-Aldrich	Dissout le PS, pas le PC

Tableau 14: Récapitulatif des matériaux utilisés dans le chapitre 4

2. Méthodes

2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les tests de calorimétrie différentielle à balayage sont effectués à l'aide de la machine Q10 TA Instruments et de l'appareil de refroidissement LNCS, qui fonctionne avec de l'azote liquide pour atteindre de très basses températures. Les analyses sont réalisées préférentiellement sur de la poudre, dans des supports en aluminium non hermétiques. La masse introduite est comprise

entre 2 et 3 mg, comme préconisé pour cette machine.

2.2. Tests de solubilité

De nombreux tests de solubilité ont été effectués au cours de cette thèse. Ils ont permis de trouver des solvants sélectifs pour les mélanges. Entre 0,5 et 2g de polymère ont été introduits dans des bouteilles de 50mL remplies de solvant. Ces bouteilles ont été placées dans un chariot agitateur à va-et-vient pendant 24 à 48h. Les résultats pour tous les solvants testés sont indiqués dans le Tableau 15. Pour les mélanges entre PS ou HiPS d'une part, et ABS, ABS/PC ou SAN d'autre part, le diacétone alcool pourra être utilisé comme solvant sélectif. Le cyclohexane peut lui dissoudre le SEBS-g-MAH sans agir sur le PC.

Solvant	PS	SAN	HiPS	ABS	ABS/PC	PC	SEBS-g-MAH
acétone	soluble	soluble				insoluble	insoluble
methyl isobutyl kétone	soluble	soluble					
THF	soluble	soluble		insoluble		soluble	soluble
ethylformate	soluble	soluble					
N- methylpyrrolidine	soluble	soluble					
cyclohexanol	insoluble	insoluble				insoluble	insoluble
methanol	insoluble	insoluble				insoluble	insoluble
diacétone alcool	insoluble	soluble	insoluble	soluble	soluble		insoluble
M-Crésol	soluble	soluble				soluble	soluble
cyclohexane	soluble					insoluble	soluble
ethanol						insoluble	insoluble
2-propanol						insoluble	insoluble
DMSO						insoluble	insoluble
TCB	soluble			soluble	soluble	soluble	soluble
chloroforme	soluble		soluble	soluble	soluble		soluble
dichlorométhane						soluble	soluble
hydroxyde d'ammonium						soluble	insoluble

Tableau 15: Résultats des tests de solubilité des polymères natifs dans différents solvants

2.3. Broyage

Le broyage de granulés ou de mélange provenant du mélangeur interne a été effectué sur la broyeuse RETSCH ZM 2000, avec un tamis de 1mm. De petites quantités de matériaux sont introduites dans la trémie après refroidissement dans l'azote liquide. La poudre récoltée servira

pour les analyses de DSC, RMN, GPC ou encore pour les tests de solubilité.

2.4. Mélangeur interne

Les expériences en mélangeur interne ont été effectuées dans le Rhéomix Thermo Haake 600 (Figure 82). Ce mélangeur possède une cuve de 70 cm³ devant être remplie à 70% en volume pour atteindre une efficacité de mélange optimale. Les pâles utilisées sont de type « roller rotor ». Les densités ont permis de calculer la masse précise à introduire. Les expériences sont toujours effectuées à 220°C, et les produits chimiques sont introduits 1 minute après les granulés de polymère, afin que ces derniers soient en état fondu. Le piston obturateur est alors abaissé, afin de chasser l'air de la chambre et de rendre le mélangeur étanche. L'expérience est stoppée lorsque le couple enregistré est stabilisé, et le matériau est collecté dans un récipient en plastique sans autre conditionnement.

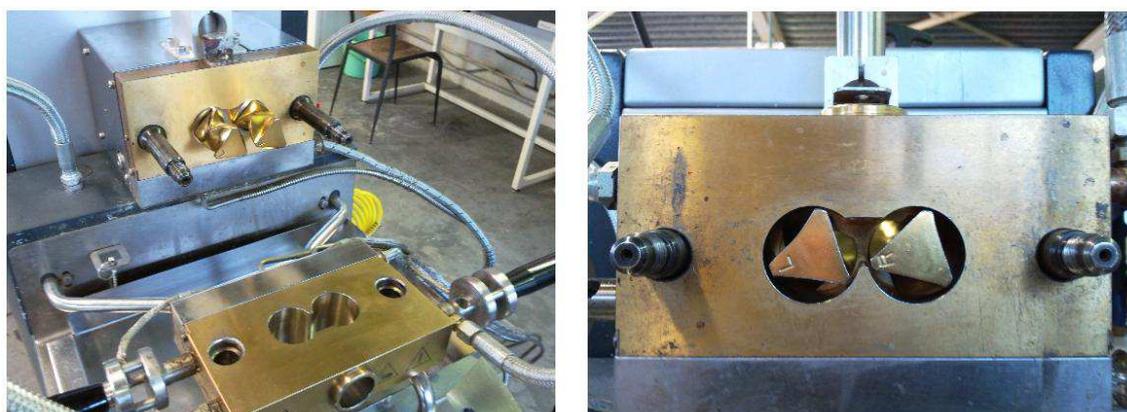


Figure 82 : Mélangeur interne Rheomix Thermo Haake 600 équipé de pâles roller rotor, disponible à l'IMP@UJM¹

2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les photographies MEB ont été prises au CMES (Centre de Microscopie Electronique Stéphanois) avec l'aide d'Isabelle Anselme-Bertrand. La plupart des clichés sont effectués après une extraction sélective sur les mélanges. Les échantillons collectés après le mélangeur interne sont cryofracturés à l'aide d'azote liquide puis plongés dans le solvant sélectif approprié. L'extraction dure 2 jours sur le chariot agitateur, puis l'échantillon est séché pendant 2 jours

sous vide (à 60°C lorsque le diacétone alcool a été utilisé, et 40°C lorsque c'est le cyclohexane). La stabilité de la masse est vérifiée pour s'assurer du bon séchage de l'échantillon. L'échantillon est ensuite fixé sur le support MEB à l'aide de scotch carbone, et de la peinture à l'argent assure la jointure entre l'échantillon et le scotch. Ce support est enfin métallisé sous vide avec un alliage or-palladium durant 60s, et l'échantillon est placé dans le MEB Hitachi 3000 sous une tension d'accélération de 5 kV.

Chaque zone observée est photographiée sous trois grossissements (x500, x1000 et x2500). Chaque échantillon est photographié à deux zones différentes pour prouver l'homogénéité des microstructures observées.

Les photographies prises des surfaces sont ensuite traitées à l'aide d'un logiciel appelé ImageJ. Une même procédure est utilisée pour ce traitement : l'échelle de l'image est introduite pour permettre les futurs calculs de diamètre de particules, puis le contraste et la luminosité sont ajustés pour faire ressortir en noir uniquement les particules ou nodules souhaités. Enfin, l'image est binarisée et l'analyse de particules disponible dans le logiciel est réalisée. Elle donne l'analyse de chaque particules ainsi que les moyennes obtenues. Sur la Figure 83 est présenté un exemple de la binarisation d'une photographie MEB.

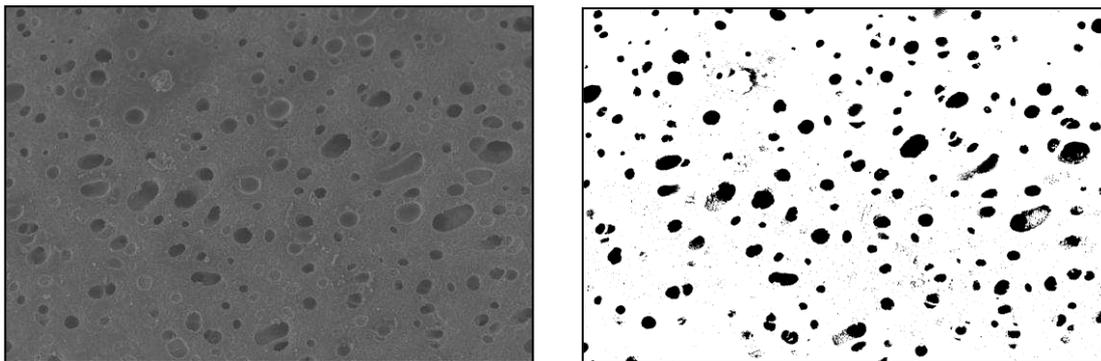


Figure 83 : Exemple de binarisation d'une photographie MEB à l'aide du logiciel ImageJ

2.6. Presse

La presse hydraulique à plateaux chauffants SCAMIA est utilisée lorsqu'il n'y a pas assez de matière pour injecter les éprouvettes de traction sur la Babyplast (voir 2.9.). Elle est également utilisée pour obtenir des barreaux pour les analyses de rhéologie à l'état solide (barreaux de 2x10x60mm) et des pastilles de 25mm de diamètre pour la rhéologie en fondu.

Les masses introduites dans les moules sont calculées à l'aide de la densité et du volume à combler. Le moule est placé entre deux feuilles de Téflon pour éviter que les échantillons ne

collent aux plateaux chauffants. Les échantillons sont ensuite placés ‘au contact’, c'est-à-dire que les plateaux chauffants sont rapprochés l'un de l'autre jusqu'au contact mais sans pression. Un premier intervalle de temps prédéfini s'écoule pour permettre aux granulés ou aux blocs de matériaux de fondre, puis la presse est montée en pression jusqu'à 200 bars durant le second intervalle de temps prédéfini. Les changements entre les différents échantillons concernent la température (entre 150 et 250°C pour cette thèse) et les deux intervalles de temps (en général entre 5 et 15 minutes). Lorsque l'échantillon est sorti de la presse, il est placé entre deux plaques froides pour éviter qu'il ne gondole sous l'effet du refroidissement.

2.7. Analyses rhéologiques

Le rhéomètre utilisé est un Rheometrics Scientific ARES, qui est modulable pour l'état solide et l'état fondu (Figure 84). Il possède également un dispositif LN₂ qui fonctionne à l'azote liquide pour atteindre les très basses températures. Aux températures supérieures à l'ambiante, c'est le dispositif de contrôle de température à air comprimé qui est utilisé.

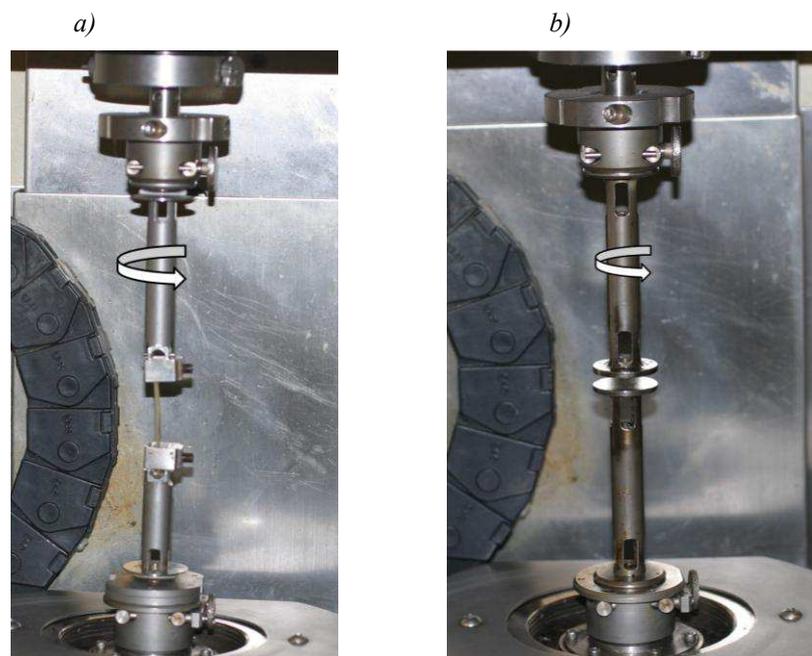


Figure 84 : Rheometrics Scientific ARES équipé pour les analyses a) à l'état solide ; b) à l'état fondu

Les analyses rhéologiques sont toujours effectuées dans le domaine linéaire du matériau étudié. Pour l'identifier, deux balayages en déformations sont effectués avant chaque analyse à 1 rad.s⁻¹, 5 points par décade (pour vérifier la reproductibilité, et donc la stabilité des matériaux).

A l'état solide, il est effectué à la plus basse température. A l'état fondu, il est effectué à 220°C (température des balayages en fréquence, et température maximum des balayages en température). Le domaine linéaire est donc l'intervalle de déformation dans lequel les modules G' et G'' (module de conservation et de perte) sont stables et indépendants de la déformation. Cette analyse préliminaire permet de définir la déformation à laquelle l'échantillon va être soumis.

A l'état solide, seuls des balayages en température sont effectués. Ils commencent à -100°C sous azote liquide, puis le dispositif à air comprimé se met en place au-dessus de 30°C. Ces balayages en température sont effectués à 1 rad.s^{-1} , 3°C.min^{-1} , un relevé de 1 point par minute et l'autotension activée à une pression d'environ 0g. Le couple exercé pour appliquer la déformation choisie est enregistré et il diminue lorsque la température augmente. Il faut donc augmenter la déformation une fois ou deux pendant la manipulation pour que la mesure reste dans les capacités basses du capteur de couple. La manipulation est terminée lorsque le capteur ne parvient plus à mesurer les modules.

A l'état fondu, les balayages en température démarrent à 220°C et la température diminue jusqu'à atteindre la limite supérieure de l'analyse à l'état solide. Les conditions sont les mêmes (1 rad.s^{-1} , 3°C.min^{-1} , un relevé de 1 point par minute). Les balayages en fréquence sont effectués à 220°C également, de 100 à $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$, avec un relevé de 5 points par décade. Le gap est d'environ 2 mm et les plateau sont de diamètre 25 mm.

2.8. Extrusion bi-vis

Toutes les campagnes d'extrusion présentées dans cette thèse se sont déroulées sur l'extrudeuse bi-vis Clextral BC 21 (Figure 85), qui présente l'avantage d'être modulable, puisque tous les éléments de vis peuvent être indépendamment montés pour définir un profil de vis le plus adapté possible.

Chaque profil de vis a été dessiné et présenté dans chaque publication. Cependant, il est à noter que le fourreau de l'extrudeuse se divise en 10 zones de température. Lorsque la température d'extrusion est de 220°C, en réalité, les deux premières zones sont chauffées à 125°C et 180°C respectivement. Lorsque celle-ci est dite à 240 ou à 260°C (notamment dans le chapitre 3), les deux premières zones sont alors fixées à 150 et 200°C.

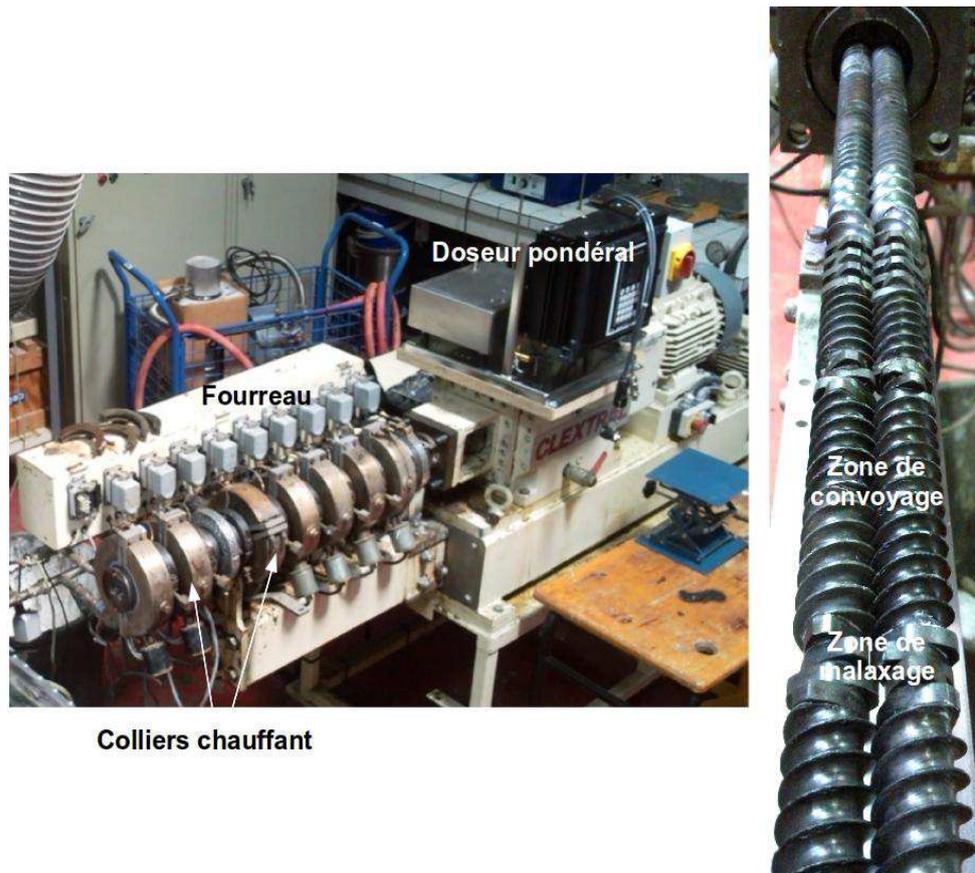


Figure 85 : Photographies de l'extrudeuse bi-vis Clextal BC 21 et des deux vis contra-rotatives¹

Lorsque les campagnes concernent des mélanges de solides, ceux-ci sont placés dans un récipient étanche, puis dans une bétonnière pendant au moins 15 minutes afin d'avoir une composition la plus homogène possible. Lorsque des liquides sont impliqués, comme ceux-ci sont présents en faibles quantités, ils sont pesés dans un grand bœcher qui est ensuite rempli de granulés. Un pré-mélange 'à la main' est alors effectué, à l'aide d'une spatule en bois. Lorsque le liquide enrobe les granulés, ceux-ci sont placés avec le reste du mélange dans le récipient étanche, puis à la bétonnière.

Le jonc sortant de la filière ronde est refroidi par air comprimé sur un tapis roulant, ou bien plongé dans l'eau, puis ce jonc est découpé pour obtenir des granulé.

Pour déterminer les temps de résidence, une petite quantité de noir de carbone est introduite dans la trémie au temps 0. Puis, un morceau du jonc sortant de la filière est prélevé toutes les 30 secondes jusqu'à 15 minutes, ou jusqu'à ce que la couleur du jonc soit stabilisée. Ces joncs sont ensuite scannés et leurs niveaux de noir sont analysés à l'aide du logiciel d'image GIMP. Ces

valeurs (en pourcentage) constituent les valeurs utilisées pour C_i dans les formules détaillées dans le chapitre 3, Article 2.

Enfin, pour les observations MEB, un morceau de jonc est prélevé puis immédiatement plongé dans l'azote liquide. Il est ensuite fracturé si besoin est, et plongé dans le solvant sélectif approprié pour suivre le protocole établi en 2.5.

2.9. Injection d'éprouvettes

Les éprouvettes de traction et de choc ont été, lorsque la quantité de matière était suffisante, injectées à l'aide de la BABYPLAST 610. Cette presse à injecter est constituée d'une zone de transport constituée d'une vis tournant à 200 rpm, entourée d'un fourreau chauffé en trois zones à 210, 220 et 220°C. Le temps d'injection est fixé à 3 secondes, le temps de maintien du moule à 15 secondes pour les éprouvettes de choc et de 0 à 10 seconde pour les éprouvettes de traction selon la fragilité du matériau. La succion est de 3mm, la charge matière de 30 à 35 mm pour les éprouvettes de choc, et 20 à 25 mm pour celles de traction. Le temps de buse est fixé à 1 seconde, la pression entre 70 et 90 bars. Les éprouvettes sont pesées pour vérifier la stabilité du processus d'injection et le bon réglage de la charge matière.

2.10. Essai de choc Charpy

Les essais de choc Charpy sont réalisés sur la Resil Impactor Junior de CEAST sur des éprouvettes injectées de dimensions 10x4x85. Celles-ci sont entaillées à l'aide de la machine NotchVis de CEAST au milieu de leur longueur sur 2mm, en utilisant un outil de rayon $0,25 \pm 0,05$ mm et $45 \pm 1^\circ$. Le pendule utilisé est le pendule 5J. Les essais sont réalisés à l'ambiante.

2.11. Essais de traction

Les essais de traction sont réalisés sur des éprouvettes injectées de dimensions ISO un demi (voir 2.9) ou pressées de dimension 2x5x40 mm de longueur utile (voir 2.6). Ces essais sont effectués sur la machine Adamel Lhomargy DY22 pour le chapitre 2 et sur la machine MTS 2/M située dans les locaux de l'IMP@INSA pour le chapitre 4. Les essais sont effectués à une vitesse de $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Au moins 6 éprouvettes de chaque mélange sont testées pour vérifier la reproductibilité et obtenir des valeurs moyennes représentatives. Ils sont effectués à l'ambiante.

2.12. Référence

Certaines photographies proviennent du manuscrit d'un ancien doctorant de l'IMP@UJM, Virgile Daux, qui a soutenu son doctorat en 2011.

- (1) Daux, V. *Elaboration et modification de séparateurs macroporeux innovants pour générateurs*

Valorisation des polymères styréniques issus des déchets d'équipement électroniques et électriques

Résumé : L'objectif de cette thèse est de valoriser les polymères styréniques issus des déchets d'équipements électroniques et électriques. Les polymères considérés sont le polystyrène (PS), le polystyrène choc (HIPS), le poly(acrylonitrile-butadiène-styrène) (ABS), l'ABS couplé avec du polycarbonate (ABS/PC) et le poly(styrène-acrylonitrile) (SAN). Une étude préliminaire a permis de définir deux mélanges à compatibiliser : le mélange PS/ABS et le mélange PS/PC. Pour le mélange PS/ABS, la voie de compatibilisation ionique est étudiée. L'ajout d'un copolymère présentant une structure ionique et la création d'un réseau in-situ sont tentés. Ces deux voies n'ont pas donné de résultats concluants en termes d'amélioration des propriétés finales du mélange. Le mélange PS/PC est lui compatibilisé par ajout d'un copolymère polystyrène-bloc-poly(éthylène-butylène)-bloc-polystyrène greffé PC. Ce copolymère est tout d'abord créé en mélangeur interne, afin d'étudier différents catalyseurs susceptibles d'initier le greffage, puis l'extrusion réactive est utilisée pour synthétiser ce copolymère à grande échelle. Plusieurs taux de copolymère sont alors introduits dans le mélange PS/PC et l'amélioration des propriétés et des microstructures prouve son effet compatibilisant.

Mots clés : Mélange de polymère – Polystyrène – Polycarbonate – ABS - Réseau ionique - Greffage - Extrusion réactive - Compatibilisation

Recycling of styrenic polymers from waste of electric and electronic equipments

Abstract: The aim of this work consists in the recycling of the styrenic polymers coming from waste of electric and electronic equipments. Polystyrene (PS), high impact polystyrene (HIPS), poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS), its alloy with the polycarbonate (ABS/PC) and poly(styrene-acrylonitrile) (SAN) are considered. A preliminary study permits to choose two blends to study: PS/ABS and PS/PC. In the case of PS/ABS blend, the ionic way of compatibilization was studied. The addition of a copolymer containing an ionic structure and the creation of an ionic network in-situ are investigated. Both these attempts are not conclusive about the improvement of the final properties of the blend. The PS/PC blend is then compatibilized by adding a polystyrene-block-poly(ethylene-butylene)-block-polystyrene grafted polycarbonate. This copolymer is first created in an internal mixer, in order to study different catalysts able to initiate the grafting, and then the reactive extrusion is used to synthesize it on a large scale. Several amounts are introduced in the PS/PC blend and the improvement of the properties and microstructures proves its compatibilizing effect.

Keywords: Polymer blend – Polystyrene – Polycarbonate – ABS – Ionic network – Grafting reaction – Reactive extrusion - Compatibilization