



HAL
open science

Mise en oeuvre de mélanges de polyoléfines
compatibilisées par ajout de copolymères ou à l'aide
d'irradiation gamma : Caractérisation d'espèces réactives
par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Elie Fel

► To cite this version:

Elie Fel. Mise en oeuvre de mélanges de polyoléfines compatibilisées par ajout de copolymères ou à l'aide d'irradiation gamma : Caractérisation d'espèces réactives par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Matériaux. INSA de Lyon, 2014. Français. NNT : 2014ISAL0049 . tel-01249410

HAL Id: tel-01249410

<https://theses.hal.science/tel-01249410v1>

Submitted on 4 Jan 2016

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.

Thèse de doctorat

Mise en œuvre de mélanges de polyoléfines compatibilisées par ajout de copolymères ou à l'aide d'irradiation gamma. Caractérisation d'espèces réactives par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

Présentée devant

L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir

le grade de Docteur

École doctorale des Matériaux de Lyon

Par

Elie FEL

Soutenue le Mardi 3 Juin 2014
devant le Jury

BAHLOULI Nadia	Prof. (Université de Strasbourg)	- Rapporteur
BONNEVIOT Laurent	Prof. (E.N.S Lyon)	- Examineur
CASSAGNAU Philippe	Prof. (Université Lyon 1)	- Co-directeur de thèse
HABAS Jean-Pierre	Prof. (Université Montpellier 2)	- Rapporteur
MASSARDIER-NAGEOTTE Valérie	MdC. (INSA de Lyon)	- Directrice de thèse
ROUIF Sophie	Dr (Ionisos)	- Examinatrice
VERGNES Bruno	Prof. (Mines Paris Tech)	- Examineur

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<p><u>CHIMIE DE LYON</u> http://www.edchimie-lyon.fr</p> <p>Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3^e étage Insa : R. GOURDON</p>	<p>M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr</p>
E.E.A.	<p><u>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> http://edeea.ec-lyon.fr</p> <p>Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr</p>	<p>M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</p>
E2M2	<p><u>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</u> http://e2m2.universite-lyon.fr</p> <p>Insa : H. CHARLES</p>	<p>Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@univ-lyon1.fr</p>
EDISS	<p><u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTÉ</u> http://www.ediss-lyon.fr</p> <p>Sec : Insa : M. LAGARDE</p>	<p>Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr</p>
INFOMATHS	<p><u>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES</u> http://infomaths.univ-lyon1.fr</p> <p>Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3^e étage infomaths@univ-lyon1.fr</p>	<p>Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr</p>
Matériaux	<p><u>MATERIAUX DE LYON</u> http://ed34.universite-lyon.fr</p> <p>Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</p>
MEGA	<p><u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> http://mega.universite-lyon.fr</p> <p>Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr</p>
ScSo	<p><u>ScSo*</u> http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/</p> <p>Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT</p>	<p>M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr</p>

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements :

Mise en œuvre de mélanges de polyoléfines compatibles par ajout de copolymères ou à l'aide d'irradiation gamma.
Caractérisation d'espèces réactives par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

Résumé

Des procédés innovants basés sur l'extrusion à haute vitesse et l'irradiation sous rayonnement γ , ont été étudiés en vue d'améliorer la compatibilisation de deux polyoléfines non miscibles : le polypropylène PP et le polyéthylène PE. Dans un premier temps, l'étude de la distribution des temps de séjour de polypropylènes dans l'extrudeuse à haute vitesse a été réalisée. L'impact des conditions opératoires (débit et vitesse de rotation des vis) ainsi que l'impact du profil de vis et de la viscosité du polypropylène d'étude ont été mis en avant. Certains résultats expérimentaux sont souvent en accord avec ceux du logiciel de simulation d'extrusion bi-vis Ludovic, bien qu'il puisse y avoir des écarts pour les hautes vitesses de rotation des vis.

Dans un deuxième temps, une fois l'écoulement caractérisé, nous avons réalisé des mélanges PP/PE, les paramètres qui ont varié sont la quantité d'énergie apportée durant le mélange (vitesse de rotation des vis) ainsi que la présence ou non de copolymère préformé et le type d'atmosphère utilisée durant l'extrusion. Faire varier le taux de cisaillement ne permet pas la modulation des propriétés finales du mélange surtout lorsque l'on extrude sous atmosphère inerte. L'utilisation de copolymère préformé, de type éthylène-octène, permet d'améliorer considérablement les propriétés de notre mélange en créant une interphase "cœur-couronne" entre la matrice PP, le compatibilisant et la phase dispersée PE.

Pour terminer, une étape d'irradiation γ a été ajoutée au procédé de mise en œuvre classique de nos mélanges. En première partie de cette étude, la simulation de spectres RPE a permis d'identifier et quantifier les différentes espèces radicalaires créées. Dans la deuxième partie, l'influence de la place de la séquence d'irradiation a été étudiée : avant extrusion, entre extrusion et injection, après injection et avant recuit. Les meilleures améliorations ont été obtenues lorsque l'irradiation est suivie d'un traitement thermique. En conclusion, il est possible d'améliorer la compatibilité d'un mélange PP/PE en jouant essentiellement sur l'ordre des étapes de production sans avoir à modifier la formulation de ce dernier.

MOTS-CLÉS : Extrusion bi-vis à haut cisaillement, Distribution des Temps de Séjour, Logiciel Ludovic, PP, PE, Compatibilisation, éthylène-octène, Irradiation Gamma, Résonance Paramagnétique Électronique, Simulation.

Processing of polyolefin blends compatibilized with copolymers or γ -irradiation. Characterisation of macroradicals thanks to Electron Spin Resonance (ESR)

Abstract

Innovative processes, based on high shear twin screw extrusion and γ -irradiation, have been used to increase the compatibility of two immiscible polyolefins: polypropylene PP and polyethylene PE. In a first part, the residence time distribution of polypropylenes in the twin screw extruder (TSE) has been investigated. The impact of the processing conditions (throughput and screw rotation speed), the screw profile and the polypropylene viscosity were underlined. Some of the experimental results are often in good agreement with those predicted by simulation software of twin screw extrusion (Ludovic), except for some experiments at high screw rotation rates.

In a second part, once polymer flow was characterised in the TSE, we realized PP/PE blends. The impact of the mechanical energy (screw rotation speed), the presence or absence of copolymers and the nature of the extrusion atmosphere were analysed. Using high shear rate does not allow modulating the final properties of the blends particularly once inert atmosphere is used. The use of ethylene-octene copolymers increases significantly the final properties of the PP/PE blends by creating a “core-shell” morphology between the PP matrix, the copolymer and the PE dispersed phase.

To finish, a γ -irradiation process step has been added to the classical processing of PP/PE blends. In a first part of this study, the simulations of ESR spectra have permitted to identify and quantify the different radicals created. In a second part, the sequence order of the γ -irradiation has been investigated: before extrusion, between extrusion and injection, and after injection followed by a thermal treatment. The best results were obtained once γ -irradiation is followed by a heat treatment. As a conclusion, the compatibility of immiscible polyolefins can be improved only by changing the order of the different processing steps without changing the formulation.

KEYWORDS : High Shear Twin Screw Extrusion, Residence Time Distribution, Ludovic software, PP, PE, Compatibilisation, Ethylene-Octene, Gamma-Irradiation, Electron Spin Resonance, Simulation.

Abréviations // Abbreviations:

TSE: Twin Screw Extruder.

RTD // DTS: Residence Time Distribution // Distribution des Temps de Séjour.

U(t): Signal UV en sortie d'extrudeuse en fonction du temps, pour la mesure de la DTS.

E(t): Fonction de normalisation de la fonction UV.

t_{\min} : temps minimum de séjour (s).

t_m : temps moyen de séjour (s).

σ_t : variance de la fonction de normalisation.

PP: polypropylene // polypropylène.

PE: polyethylene // polyéthylène.

HDPE: High Density Polyethylene // Polyéthylène haute densité.

LDPE: Low Density Polyethylene // Polyéthylène basse densité.

PP/PE: polypropylene/polyethylene blend // mélange polypropylène/polyéthylène.

PP-g-MA: polypropylène greffé anhydride maléique.

PE-g-MA: polyéthylène greffé anhydride maléique.

EO: ethylene-octene copolymer / copolymère d'éthylène-octène.

EP: ethylene-propene copolymer // copolymère d'éthylène-propylène.

PP/PE/EO: polypropylene/polyethylene blend containing ethylene-octene copolymer // mélange de polypropylène/polyéthylène contenant un copolymère d'éthylène-octène.

EPR // RPE : Electron Paramagnetic Resonance // Resonance Paramagnétique Electronique

ROO•: peroxide // peroxyde.

RO•: alkoxy // alcoxy.

R•: free radical // radical libre.

MFI: Melt Flow index // Indicateur de fluidité ($\text{g} \cdot 10\text{min}^{-1}$)

$\dot{\gamma}$: taux de cisaillement (s^{-1}).

E: Yong's modulus // module d'Young (MPa)

σ_M : Maximal strength// contrainte maximale (MPa)

ε : elongation at break // allongement à la rupture (%)

I: Impact resilience // Résistance au choc Charpy ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$).

T_g : Glass transition temperature // température de transition vitreuse ($^{\circ}\text{C}$)

ω : Fréquence ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$)

$|\eta^*|$: Complexe dynamic viscosity // viscosité dynamique complexe (Pa.s)

G' : Storage complex modulus // module de conservation complexe (Pa).

G'' : Viscoelastic complexe modulus // module de dissipation complexe (Pa).

SEM // MEB: Scanning Electron Microscopy // Microscope Electronique à Balayage.

SEC: Size-Exclusion Chromatography // Chromatographie d'Exclusion Stérique.

\overline{M}_n : Number average molar mass // Masse molaire moyen en nombre ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

\overline{M}_w : Mass average molar mass // Masse molaire moyen en poids ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

I_p : Polydispersity ratio // Indice de polydispersité.

Introduction Générale

La production mondiale de matières plastiques est en augmentation depuis les années 1950. Si, dans ces années, la production mondiale était estimée à 1,5 et 0,35 millions de tonnes au niveau Européen, en 2012, ces valeurs sont respectivement passées à 288 et 57 millions de tonnes (PlasticsEurop 2012). Les plastiques sont de plus en plus utilisés et répandus. Leurs domaines d'applications très variés vont des produits de commodité dans les domaines de l'emballage ou de l'agriculture jusqu'à des produits hautement technologiques dans le domaine de la médecine ou de l'aérospatiale. De plus, les plastiques sont également utilisés dans le domaine de l'automobile ou des équipements électriques et électroniques. En effet, leur utilisation est motivée par le remplacement des matériaux métalliques, car ils sont beaucoup plus légers. Cette démarche permet d'avoir un impact positif sur la consommation de carburant dans le secteur de l'automobile par exemple.

La consommation accrue des matières plastiques rend de plus en plus évidente la question de la gestion de ces matériaux en fin de vie. Sur les 57 millions de tonnes produites en 2012, 27 se sont retrouvées dans les secteurs des traitements des matériaux en fin d'utilisation. A l'heure actuelle, les quatre voies principales de valorisation développées sont les suivantes :

- Réutilisation du matériau pour la même fonction.
- Broyage mécanique, utilisation des résidus de broyage comme matière première dans la fabrication de nouveaux matériaux.
- Dépolymérisation du plastique, la matière plastique est dépolymérisée afin de récupérer les monomères de base, qui pourront être utilisés de nouveau. Si la dépolymérisation n'est pas complète, on peut former des hydrocarbures qui pourront servir de carburant par exemple.
- Récupération énergétique, car ces matériaux ont une forte valeur calorifique qui peut être réutilisée lors de l'incinération de ces derniers.

Malheureusement, aujourd'hui, la principale voie de traitement des déchets plastiques en fin de vie n'est pas la valorisation matière mais le stockage en décharge, suivi de près par la récupération énergétique. En effet, les déchets plastiques sont généralement le résultat de mélanges complexes de polymères qu'il est assez difficile de séparer pendant l'étape de tri, et dont les propriétés se dégradent au cours du temps.

Néanmoins, de nouvelles législations européennes tendent à favoriser le recyclage des matériaux plastiques en fin de vie. Par exemple, dans le domaine de l'automobile, la directive européenne 2000/53/CE, sur les véhicules hors d'usage (VHU), implique, qu'en 2015, un minimum de 95% du poids d'un VHU soit valorisé en tant que matière. En 2011, on estime qu'environ 85% des VHU sont valorisés (recyclage et valorisation énergétique), des efforts sont donc encore à fournir. La gestion des déchets métalliques est largement maîtrisée par les différents acteurs des filières concernées, des efforts relatifs au recyclage des plastiques doivent donc être faits pour atteindre cet objectif.

De nombreuses études sont donc menées de nos jours afin de faciliter le recyclage des matériaux polymères. Notamment sur l'amélioration de la dépolymérisation en termes d'efficacité chimique et de contrôle de procédé (Nishida 2011, Al-Salem 2009). D'autres études développent des techniques d'identification des polymères afin d'être plus facilement triés et valorisés dans la conception de nouveaux matériaux (Louizi 2013, Feliks 2010). Pour terminer, la maîtrise de mélanges complexes de polyoléfines immiscibles peut être un atout majeur (Abgrall 2013, Viot 2010, Bertin 2002, Santos 2002), mais demande l'utilisation de compatibilisants et/ou de charges.

Dans ce contexte, nous avons travaillé sur des voies alternatives de réalisation de mélanges de polyoléfines, avec principalement l'utilisation de polypropylène comme matrice et de polyéthylène comme phase dispersée. Malgré une structure chimique très voisine, ils forment un mélange avec deux phases distinctes. Plusieurs équipes ont pu mettre en évidence cette morphologie par microscopie électronique à balayage (Lin 2009, Souza 2002, Li 1996, Bains 1994, Cheung 1990), et ce malgré une faible valeur de tension de surface entre le PP et le PE (Souza 2002, Hemmati 2000, Bralow 1984). Par contre, d'autres recherches ont pu mettre en avant que le contrôle de la mise en œuvre de ce type de mélange pouvait améliorer leur miscibilité, en jouant notamment sur le temps de recristallisation ou bien la température de mise en œuvre (Avalos 2004, Shanks 2000). Ainsi, l'ajout de copolymère a souvent permis, dans un premier temps, de savoir si on peut envisager la valorisation de mélanges de polyoléfines (Abgrall 2013, Louizi 2013) et est facilement transposable à l'échelle industrielle.

Les objectifs visés par cette thèse sont la modulation des propriétés de mélanges de polyoléfines en jouant sur le procédé et la formulation. Nous avons travaillé sur la combinaison de l'extrusion réactive bi-vis à haut cisaillement (mise en œuvre de polymères

ayant été traités par irradiation sous rayonnement gamma) ou non (ajout de copolymère compatibilisant).

Dans le premier chapitre, nous avons étudié la distribution des temps de séjour lors de l'extrusion du polypropylène. L'étude de l'impact de la vitesse de rotation des vis, du débit, de la viscosité du polypropylène et du profil de vis sur la distribution des temps de séjour sera détaillée. De plus, l'utilisation d'un logiciel de simulation d'extrusion a permis de confronter résultats expérimentaux et calculés.

Dans le second chapitre, l'étude de l'utilisation combinée de l'extrusion à haute vitesse et de copolymère préformé afin de moduler les propriétés des mélanges de polyoléfines sera développée. Une revue des principaux paramètres qui permettent l'établissement d'une morphologie fine et les principales stratégies qui permettent d'améliorer la compatibilité des mélanges PP/PE a été réalisée en vue d'interpréter l'étude de l'évolution des propriétés thermo-mécaniques et rhéologiques.

Pour terminer, le dernier chapitre sera consacré au développement de nouveaux procédés de mise en œuvre de mélanges PP/PE, avec notamment l'utilisation combinée d'irradiation sous rayonnement gamma et d'extrusion bi-vis à haut cisaillement. Dans la première partie de ce chapitre, l'identification et la quantification des macroradicaux créés lors de l'irradiation gamma dans nos matériaux sera détaillée. Ce chapitre se terminera par l'étude de l'impact de l'ordre des différentes séquences du procédé.

Les travaux présentés dans cette étude seront menés sur des grades de polymères commerciaux, n'ayant pas subi de phase d'utilisation et donc non issus du secteur du tri. En effet, la constance dans le temps de la nature et des propriétés des matériaux issus de ce secteur est un point délicat. Néanmoins, il peut aussi s'avérer difficile d'étudier des mélanges modèles réalisés à partir de grade de polymères commerciaux, du fait d'un manque d'informations sur leur formulation (nature et quantité d'additifs et stabilisants).

Sommaire

Résumé	9
Abstract	10
Abréviations // Abbreviations:	11
Introduction Générale.....	13
Chapitre I:.....	23
Distribution des temps de séjour dans une extrudeuse à haute vitesse, influence des paramètres d'extrusion, de la viscosité du polypropylène et du profil de vis.....	23
A. Préambule :	25
A.1 Matériel et Méthodes :	25
A.1.a Matériel :	25
A.1.a.i Description des polypropylènes commerciaux retenus :	25
A.1.a.ii Profil de vis utilisés :	26
A.1.b Méthodes :	28
A.1.b.i Introduction à la mesure de la Distribution des Temps de Séjour (DTS): ...	28
A.1.b.ii Exploitation des résultats et formules utilisées :	29
A.1.c Simulation :	31
A.1.c.i Différents logiciels de simulation les plus utilisés :	31
A.1.c.ii Données nécessaires pour le Logiciel Ludovic :	32
A.2 Description de l'impact de l'extrusion bi-vis à haute vitesse sur les polypropylènes d'études :	33
B. Residence time distribution in a high shear twin screw extruder:	39
B.1 Abstract.....	39
B.2 Introduction	40
B.3 Theoretical aspects	42
B.3.a Residence Time Distribution (RTD).....	42
B.3.b Numerical modelling software:	42
B.4 Materials and methods	44
B.4.a Materials	44
B.4.b Twin Screw Extruder.....	44
B.4.c UV tracer & UV-fluorescence device.....	45
B.4.d Bulk temperature:	45
B.5 Results and discussions	46
B.5.a Impact of the TSE on the PP rheological behaviour:.....	46
B.5.b Impact of the throughput on the residence time distribution (RTD):	47
B.5.c Impact of the screw rotation speed on the residence time distribution (RTD): ..	49
B.5.d Simulation with Ludovic [®] software:	52
B.6 Conclusion	55

C. Influence de la viscosité du polypropylène et du profil de vis sur la Distribution des Temps de Séjour (DTS) :	57
C.1 Influence de la viscosité du PP :	57
C.2 Influence du profil de vis sur le PP12 :	59
D. Conclusions du chapitre I:	61
Chapitre II:	63
Compatibilisation d'un mélange PP/PE par extrusion à haute vitesse et utilisation de copolymère préformé.	63
A. Mélanges de polyoléfines à base de polyéthylène et de polypropylène :	65
A.1 Immiscibilité des mélanges PP/PE :	65
A.1.a Considérations thermodynamiques :	65
A.1.b Morphologie des mélanges immiscibles :	66
A.1.b.i Rupture des gouttes de la phase dispersée :	67
A.1.b.ii Coalescence des gouttes de la phase dispersée :	69
A.1.b.iii Etablissement de la morphologie durant l'extrusion :	70
A.1.b.iv Conclusions :	72
A.2 Amélioration de la miscibilité de mélanges PP/PE :	73
A.2.a Les stratégies possibles :	73
A.2.b Compatibilisation avec utilisation de copolymère :	74
A.2.c Compatibilisation avec utilisation de copolymère synthétisé in-situ :	76
A.2.d Compatibilisation avec utilisation de charges :	78
A.2.e Conclusions sur l'amélioration de la miscibilité de mélanges PP/PE :	80
A.3 Comportement de mélanges de polyoléfines:	81
A.3.a Comportement mécanique de la matrice PP :	82
A.3.a.i Écoulement plastique :	83
A.3.a.ii Fissuration :	83
A.3.a.iii Conclusion sur le comportement mécanique du PP :	84
A.3.b Comportement du mélange PP/PE :	85
A.4 Conclusions sur l'étude bibliographique de mélanges PP/PE :	87
B. Étude expérimentale de la compatibilisation d'un mélange PP/PE avec un copolymère préformé et un procédé d'extrusion à haut cisaillement :	89
B.1 Réalisation de mélanges PP/PE :	89
B.1.a Conditions opératoires :	89
B.1.a.i Profil de vis utilisé :	89
B.1.a.ii Matières premières :	90
B.1.b Les différents mélanges réalisés :	91
B.2 Caractérisations des mélanges PP/PE extrudés :	92
B.2.a Propriétés mécaniques:	92
B.2.a.i Test de traction :	92
B.2.a.ii Choc Charpy :	93

B.2.b Propriétés rhéologiques :	93
B.2.c Propriétés thermiques :	93
B.2.d Analyses morphologiques:	93
B.3 Résultats et discussions:	94
B.3.a Étude préliminaire du comportement de mélanges PP/PE sans compatibilisant :	95
B.3.b Morphologie de mélanges PP/PE:	98
B.3.c Comportement rhéologique de mélanges PP/PE :	101
B.3.c.i Influence de l'extrusion à haute vitesse sur le PP et le PE:	101
B.3.c.ii Influence de l'extrusion à haute vitesse sur les mélanges PP/PE :	101
B.3.d Conclusion de l'étude préliminaire de mélanges PP/PE sans compatibilisant :	102
B.4 Ajout de compatibilisants de type éthylène-octène (EO), caractérisation des mélanges PP/PE/EOi :	103
B.4.a Impact sur le comportement mécanique et thermique :	104
B.4.a.i Extrusion sous air et à 300 tr.min ⁻¹ :	104
B.4.a.ii Influence de l'augmentation de la vitesse de rotation :	107
B.4.a.iii Conclusion sur l'ajout de copolymère sur les comportements mécanique et thermique :	109
B.4.b Impact sur la morphologie :	109
B.4.c Impact du compatibilisant sur les propriétés rhéologiques de mélanges PP/PE :	112
B.4.c.i Extrusion de mélanges à 300 tr.min ⁻¹ :	112
B.4.c.ii Influence de l'augmentation de la vitesse de rotation des vis :	114
B.4.c.iii Conclusion sur le comportement rhéologique :	115
B.5 Conclusion sur l'ajout de copolymères sur les propriétés de mélanges PP/PE :.....	116
C. Conclusion du chapitre II:	117

Chapitre III.....

Influence de l'irradiation gamma sur :Structures macroradicalaires des polyoléfines et sur les propriétés finale d'un mélange..... 119

A. Comparative study of Gamma-Irradiated PP and PE polyolefins Part I: Identification and Quantification of Radical using Electron Paramagnetic Resonance.....	125
A.1 Abstract:	125
A.2 Introduction:	126
A.3 Preamble:	128
A.4 Materials and Methods:	129
A.4.a Materials:	129
A.4.b Gamma Irradiation:	129
A.4.c EPR analyses:	129
A.4.d Simulation: expected shapes of the EPR signals of PP and PE:	130
A.4.d.i Nomenclature of the different peaks in an EPR signals:	130
A.4.d.ii EPR signal of PP:	130
A.4.e EPR signal of PE:	131
A.5 Results:	133
A.5.a Polyolefins EPR spectra of different PP and PE grades:	133

A.5.b Influence of the temperature during EPR measurements:.....	135
A.5.b.i PP ₁ EPR spectrum:	135
A.5.b.ii PP ₂ EPR spectrum:.....	136
A.5.b.iii HDPE EPR spectrum:	136
A.5.c EPR simulation spectra of γ -PP ₁ and γ -HDPE:.....	137
A.5.c.i γ -PP ₁ at 250 and 330 K:.....	137
A.5.c.ii γ -HDPE at 250 and 330 K:.....	138
A.5.d Stability of PP ₁ and HDPE radicals stored at 250K and room temperature:....	140
A.5.d.i γ -PP ₁ stored at 250K:	140
A.5.d.ii γ -PP ₁ stored at room temperature:.....	141
A.5.d.iii γ -HDPE stored at 250K:	143
A.5.d.iv γ -HDPE stored at room temperature:	144
A.5.e Time decay of macroradicals created in γ -PP ₁ and γ -HDPE:.....	145
A.6 Conclusion :.....	147
B. Gamma-Irradiation and processing of PP and PE polyolefin samples. Part II: Impact of the process including high shear twin screw extrusion on the mechanical, rheological, morphological and macroradical structures of PP/PE blends.	151
B.1 Abstract:.....	151
B.2 Introduction:	152
B.3 Materials and Methods:	154
B.3.a Materials:	154
B.3.a.i Polymers:	154
B.3.a.ii Twin Screw Extruder:.....	154
B.3.a.iii Injection:	155
B.3.a.iv γ - Irradiation:	155
B.3.b Methods:	155
B.3.b.i γ -irradiation sequence:.....	155
B.3.b.ii Mechanical tests:	156
B.3.b.iii Differential Scanning Calorimetry:.....	156
B.3.b.iv Scanning Electron Microscopy:	157
B.3.b.v Rheology:.....	157
B.3.b.vi RPE analyses:	157
B.4 Results and Discussion :.....	158
B.4.a Impact of high shear TSE and γ -irradiation steps onto neat PP and PE:	158
B.4.b Impact of γ -irradiation during PP/PE blend processing:	161
B.4.c Thermal and SEM analyses:	163
B.4.d EPR measurements of the macroradical species in the blend:	166
B.4.d.i Simulation of 1-B EPR spectrum:	166
B.4.d.ii Increase of temperature in a 1-B sample before injection:.....	168
B.4.d.iii Identification of macroradical structures:	169
B.5 Conclusions:	171
C. Conclusions du chapitre III:	175
Conclusion Générale:.....	177

Annexes	183
Annexes Chapitre I:.....	185
Annexes Chapitre II:	197
Annexes Chapitre III:	211
Références:	229

Chapitre I:

Distribution des temps de séjour dans une extrudeuse à haute vitesse, influence des paramètres d'extrusion, de la viscosité du polypropylène et du profil de vis.

A. Préambule :

Durant la première partie de ce chapitre, nous introduirons les matériaux utilisés ainsi que la technique de mesure de la distribution des temps de séjour. Dans une deuxième partie, l'influence des paramètres d'extrusion sur un grade commercial de PP sera détaillée. Pour terminer, en troisième partie, l'étude de la variation de la viscosité du polymère ainsi que le profil de vis sera étudié.

A.1 Matériel et Méthodes :

A.1.a Matériel :

A.1.a.i Description des polypropylènes commerciaux retenus :

Les polypropylènes choisis pour l'étude sont les suivants : polypropylène PPH7060 (Atofina, France) de grade commercial 12, que l'on nommera PP12, polypropylène PP 571P (Sabic, Pays-Bas) de grade commercial 5,7, que l'on nommera PP5 et polypropylène PP 579S (Sabic, Pays-Bas) de grade commercial 47, que l'on nommera PP47. Leurs viscosités dynamiques complexes ($|\eta^*|$) et modules élastiques complexes (G') sont représentés sur la Figure 1 a) et b) respectivement.

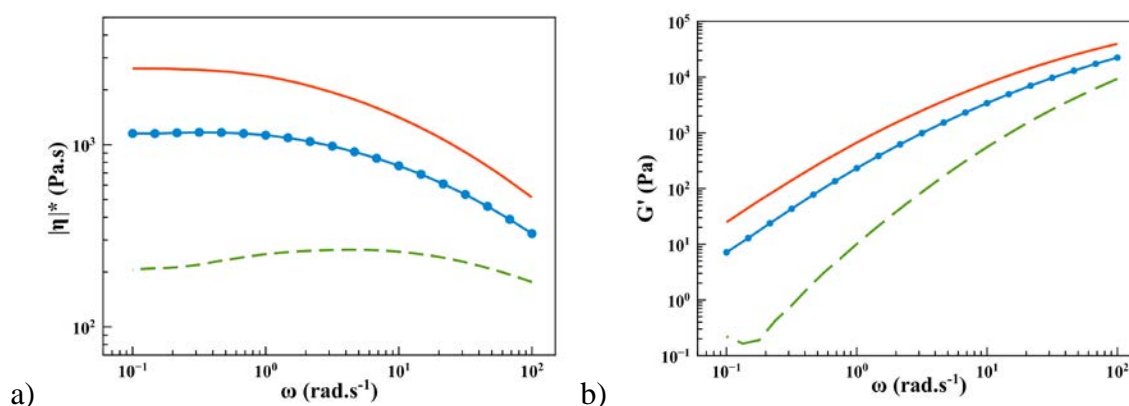


Figure 1 : a) Viscosité dynamique complexe et b) module complexe élastique en fonction de ω pour les trois PP à 200 °C : PP5 (—), PP12 (—●—) et PP47 (---).

Ces trois PP ont bien un comportement Newtonien aux basses fréquences, c'est-à-dire que $|\eta^*|$ tend vers une constante, η_0 . De plus, on vérifie bien que :

$$\eta_0 (\text{PP5}) > \eta_0 (\text{PP12}) > \eta_0 (\text{PP47}) \quad (1)$$

Ces résultats étaient attendus. Le grade d'un polymère est inversement proportionnel à sa masse molaire (Grasseley 1974). La viscosité complexe limite et la masse molaire d'un

polymère sont proportionnelles, d'où la relation établie à l'équation 1 (Steehan 1998, Minoshima 1980).

La même tendance pour le module complexe élastique est observée aux basses fréquences. Une légère diminution de $|\eta^*|$ et de G' est observée pour PP47 aux faibles fréquences. Cela provient d'un artefact de mesure, la précision du capteur pour ce grade ne suffit pas pour mesurer avec précision les valeurs de $|\eta^*|$ et de G' , certaines fluctuations peuvent apparaître.

A.1.a.ii Profil de vis utilisés :

Pour cette étude, l'extrudeuse utilisée est une ZSE 18 HPe (Leistritz), et nous avons pu faire varier le profil de cette extrudeuse bi-vis à haute vitesse. Nous avons à notre disposition au laboratoire deux profils de vis distincts, dont les caractéristiques sont détaillées par la suite. La seule différence entre les deux profils de vis est l'organisation des éléments le long de la vis, le rapport L/D (longueur sur diamètre des vis) est maintenu constant est égal à 60.

- Légendes des éléments de vis :

Il existe deux principales catégories d'éléments de vis. La légende de ces derniers est la suivante :

- *GFA, GFA L ou GFM : éléments de convoyage ou contre filet.*

$$X_1 X_2 X_3 _ X_4 _ XX_5 _ XX_6 (_ L)$$

avec :

X_1 : G = corotating	X_4 : nombre de lobes
X_2 : F = transport	XX_5 : pas
X_3 : A = entgrenant / F = gros volume / M = element de mélangeage.	XX_6 : longueur des éléments de vis
	L : contre filet

- *KB : éléments de malaxage*

$$XX_1 X_2 _ X_3 _ XX_4 _ XX_5 _ XX_6$$

avec :

XX_1 : bloc de pétrissage	XX_4 : longueur des blocs de pétrissage
X_2 : nombre de pétrissage	XX_5 : angle d'orientation
X_3 : nombre de lobes	XX_6 : RE = transport / LI = contre-flux

- Profil de vis sans contre-filet :

Le premier profil étudié, profil A, est celui représenté Figure 2.

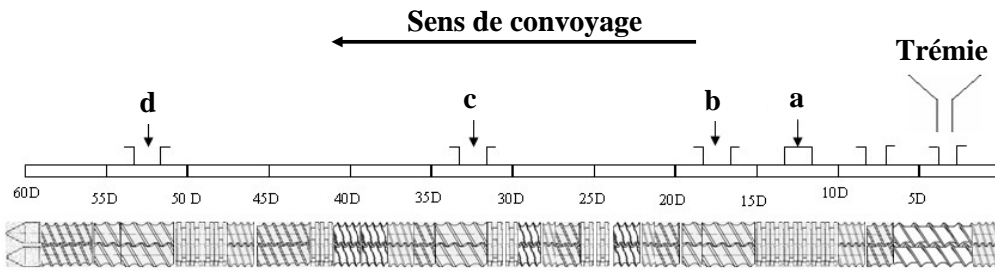
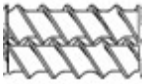




Figure 2 : Schéma du profil A (les dimensions des éléments sont données en annexes).

Ce profil est constitué de trois types d'éléments de vis :

-  GFA et GFF : éléments de convoyage qui permettent le transport de la matière fondue.
-  GFM : éléments de convoyage et de retour matière qui permettent d'améliorer la dispersion d'un mélange, élément récent (Arash 2012).
-  KB : éléments de malaxage qui permettent de cisailer la matière fondue.

La plupart de ces éléments sont détaillés dans les documents techniques de Leistritz, dont certaines informations de dimensionnement sont données en Annexe, ou bien dans la littérature, par exemple dans l'ouvrage de Klemens Kohlgrüber sur les extrudeuses bi-vis (Arash 2012, Villmow 2011, Kohlgrüber 2007).

Les différentes zones a, b, c et d le long du profil de vis sont différents systèmes d'entrée/sortie (injecteur, gaveur latéral, extraction de gaz...) qui permettent de contrôler l'atmosphère, d'incorporer une charge ou un autre composant du mélange, ou bien d'extraire un gaz relâché durant certaines extrusions.

- Profil de vis avec contre-filet :

Un autre profil de vis a pu être utilisé, ce dernier, par rapport au profil A, comporte un nouveau type d'élément, des contre-filets dénommés GFA L. Un schéma montrant la différence avec le profil A est représenté sur la Figure 3. Ce profil sera appelé Profil B.

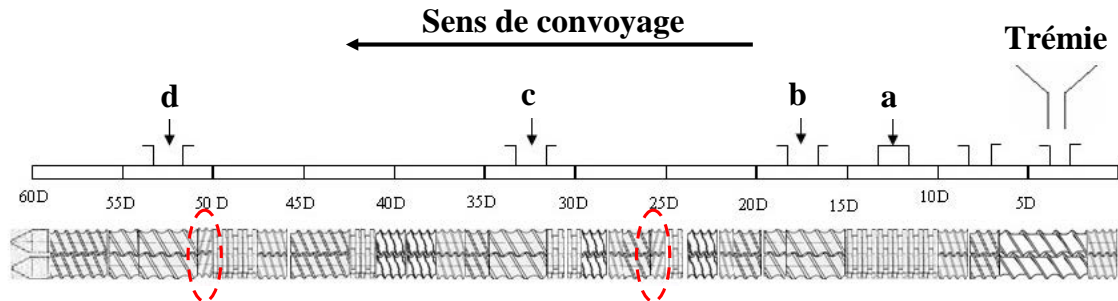


Figure 3 : Schéma du profil B (les dimensions des éléments sont données en Annexe).

Les différences avec le profil A sont mises en avant via les cercles rouges en pointillés. Les éléments de contre-filet ont été ajoutés après la deuxième (25D) et la dernière (50D) zone de malaxage pour permettre un mélange plus efficace et plus intime (Domenech 2013, Kohlgrüber 2007, David 2004).

A.1.b Méthodes :

A.1.b.i Introduction à la mesure de la Distribution des Temps de Séjour (DTS):

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la distribution des temps de séjour pendant un procédé. Ces dernières dépendent du type de sollicitation choisie. Mais toutes ces méthodes se rejoignent sur le mode de fonctionnement. Pour pouvoir mesurer une distribution des temps de séjour, une particule traceuse est ajoutée durant une formulation. On mesure ensuite la réponse de cette dernière en sortie d'extrudeuse. Il existe deux modes de mesure de la réponse, soit on la fait en continu, ce qui est généralement employé, soit on la mesure de façon discontinue en analysant le jonc de polymère extrudé. La dernière méthode se révélant fastidieuse est généralement peu utilisée de nos jours.

La réponse de la particule traceuse peut être analysée par différentes techniques qui dépendent de sa nature. Elle peut être analysée soit par des mesures optiques, si la particule est un colorant (Bigio 2011, Kao 1984) ; soit par mesure de susceptibilité paramagnétique, si la particule est radioactive (Wolf 1976) ; soit par spectroscopie Infra-Rouge ou fluorescence UV, si la particule possède des fonctions chimiques qui sont reconnaissables via

les longueurs d'ondes sollicitées (Hu 2004, Nietsch 1997, Cassagnau 1991), ou bien par des analyses ultra-sonores, si la particule perturbe la propagation des ondes sonores (Sun 2003, Jen 2000). Une condition primordiale est que la particule n'interfère pas sur le mécanisme d'écoulement du polymère étudié, ou bien qu'elle ait une structure chimique très semblable.

Pour terminer, cette dernière doit être introduite très rapidement durant la manipulation. Généralement, on utilise un granulé d'environ un gramme d'un mélange maître du polymère d'étude contenant environ 15 % en masse de la particule traceuse (Cassagnau 1991, Kao 1984).

Pour la suite de l'étude, nous avons utilisé une technique de mesure utilisant la fluorescence UV en continu via l'ajout d'un traceur UV. Le protocole de travail suivant a été suivi :

- mise en service de l'extrudeuse, réglages des paramètres d'extrusion.
- atteinte d'un régime stationnaire, mesure de la ligne de base du signal UV du polymère extrudé, jusqu'à ce qu'elle soit stable.
- introduction d'un granulé d'un gramme environ du mélange "polymère-traceur" au niveau de la trémie d'alimentation.
- enregistrement du signal UV en sortie, avec retour à une ligne de base stable pour terminer la manipulation.

La particule traceuse utilisée est le 9-(Hydroxyméthyl)-anthracène, dont la formulation chimique est donnée en Figure 4.

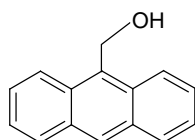


Figure 4 : Structure chimique du 9-(Hydroxyméthyl)-anthracène

Des détails sur le montage de la mesure en fluorescence UV sont donnés en annexe.

A.1.b.ii Exploitation des résultats et formules utilisées :

Une fois le traceur choisi et la technique de détection mise au point, il ne reste plus qu'à enregistrer son signal en sortie d'extrudeuse. Pour pouvoir comparer chaque séquence de mesure des temps de séjour, un traitement mathématique de la réponse mesurée doit être effectué (Fang 2011, Poulesquen 2003a, Oberlehner 1994, Cassagnau 1991, Kao 1984).

Les formules mathématiques utilisées ainsi que leurs dénominations sont les suivantes :

- la fonction de normalisation, $E(t)$:

$$E(t) = \frac{U(t)}{\sum_0^{\infty} U(t)\Delta t} \quad (2)$$

avec :

$U(t)$: signal UV mesuré à l'instant t Δt : temps d'acquisition entre deux mesures d'UV

t : temps en seconde (s)

- le temps moyen de séjour, t_m :

$$t_m = \sum_0^{\infty} tE(t)\Delta t \quad (3)$$

- la variance, σ_t :

$$\sigma_t = \sum_0^{\infty} (t-t_m)^2 E(t)\Delta t \quad (4)$$

- θ un paramètre adimensionnel :

$$\theta = \frac{t}{t_m} \quad (5)$$

- la fonction de normalisation $E(t)$ peut être représentée en fonction de θ :

$$\begin{aligned} tE(t) &= \theta E(\theta) \\ E(\theta) &= E(t)t_m \end{aligned} \quad (6)$$

- le temps minimum, t_{\min} , paramètre temporel défini par :

$$E(t_{\min}) \gg 0 \quad (7)$$

Une fois le signal UV mesuré en sortie d'extrudeuse et en utilisant les formules mathématique, on peut remonter à la détermination de la distribution des temps de séjour et notamment le temps moyen d'extrusion comme le montre la Figure 5.

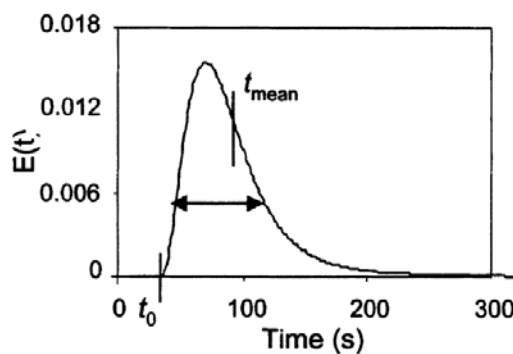


Figure 5 : Représentation attendue de la fonction de normalisation en fonction du temps :

t_0 correspond à notre t_{\min} , t_{mean} à notre t_m et la double flèche à σ_t (Poulesquen 2003a).

A.1.c Simulation :

A.1.c.i Différents logiciels de simulation les plus utilisés :

La modélisation du flux de polymère dans les extrudeuses peut se faire grâce à des logiciels permettant de modéliser l'évolution des propriétés du polymère extrudé le long du profil de vis tel que :

- Polyflow, développé dans les années 80 par Fluent Incorporation.
- Akro-Co-Twin Screw, développé dans les années 90 par l'University of Akron's Institute of Polymer Engineering.
- Morex, développé début des années 90 par l'Institute of Plastics Processing de l'Aachen University of Technology.
- TXS, développé courant 90 par Poly Tech dont un module complémentaire, WinTXU, est utilisé pour le design d'éléments de vis et d'axes supports des éléments de vis.
- Sigma, développé par des projets entre l'Institute of Plastics Engineering de l'University de Paderborne et une dizaine d'entreprises.
- Ludovic, développé fin des années 90 par le CEntre de Mise En Forme des matériaux (CEMEF) de l'école des Mines de Paris basé à Sofia Antipolis.

Plus de détails peuvent être trouvés dans la littérature sur les logiciels cités (Anysis 2013, Temarex 2013, TXS 2013, Sigma 2013, Ludovic 2013, Haberstroh 2011, Kohlgrüber 2007, Markarian 2005).

Les différences entre les logiciels de simulations dépendent essentiellement des modèles de calculs choisis. Certains des modèles traitent des problématique d'écoulement de la matière en 3D, comme Poly Flow, alors que d'autres se contentent de 1D ou 2D. De plus, certains d'entre eux contiennent des bases de données spécifiques à des profils commerciaux développés par des fabricants d'extrudeuses bi-vis. Par exemple, le logiciel Akro-Co-Twin Screw possède une trentaine de profils commerciaux dans sa base de données de différentes compagnies (Coperion Werner and Pfleidere, Clextral ou Leistritz etc...).

En ce qui concerne notre étude, nous avons utilisé le logiciel Ludovic pour simuler et comparer les résultats obtenus avec l'expérience. Le principe de calcul de ce logiciel est basé sur l'association en cascade de différents types de réacteurs chimiques idéaux à l'intérieur desquels on connaît l'écoulement du polymère (Vergnes 1998). Le modèle considère que le profil de vis est constitué de réacteurs élémentaires, et calcule la température et la pression

pour chacun d'eux. Le calcul considère chaque élément l'un après l'autre le long de la vis en vérifiant les conditions aux limites entre chacun. Les données du premier réacteur (filière de sortie) sont données soit aléatoirement par le logiciel, soit par des mesures expérimentales. Le calcul a convergé lorsqu'on retrouve les valeurs expérimentales de température et de pression dans le réacteur où se produit la fusion (proche de la trémie d'alimentation). Sinon le modèle définit d'autres conditions dans le premier réacteur (filière) et réitère tous les calculs.

A.1.c.ii Données nécessaires pour le Logiciel Ludovic :

L'utilisation du logiciel Ludovic est relativement intuitive. Avant de pouvoir effectuer un calcul, il suffit de décrire le système d'extrusion en trois étapes principales:

- description de l'extrudeuse : types d'éléments (convoyeur, malaxeur...), géométrie (nombre de filets, longueur des pas...), longueur de l'extrudeuse, diamètre des vis, diamètre du fourreau et entre axes entre les vis.
- description des propriétés rhéologiques et thermiques du polymère utilisé. Nous avons choisi de caractériser l'évolution de la viscosité de notre polymère d'étude via le modèle de Carreau-Yasuda (Yasuda 1981):

$$\eta = \eta_0(T) \left((1 + \lambda(T) \dot{\gamma})^a \right)^{\frac{m-1}{a}} \quad (8)$$

avec:

η_0 : viscosité complexe terminale aux basses fréquences (Pa.s).

λ : temps de relaxation (s).

$\dot{\gamma}$: taux de cisaillement (rad.s^{-1}).

a et m : paramètres de simulation qui dépendent du polymère d'étude.

- description des conditions d'extrusion : débit matière, vitesse de rotation des vis et profil de température le long du fourreau.

Pour finaliser la description du comportement rhéologique du polymère durant l'extrusion, une mesure de l'évolution de la viscosité dynamique complexe en fonction du taux de cisaillement doit être réalisée. Via un solveur, on détermine les constantes du modèle de Carreau-Yasuda pour chaque polymère étudié. L'ensemble des valeurs utilisées pour la modélisation des différents polymères est donnée plus loin dans le chapitre.

Pour terminer, il reste aussi à décrire les échanges thermiques entre le polymère et le fourreau chauffant. Ce paramètre est assez difficile à déterminer. On considère que c'est le fourreau qui chauffe le polymère, la vis n'intervient pas dans les échanges thermiques et, de

manière générale, les polymères ont un mauvais coefficient de transfert thermique. Pour notre étude, nous avons fixé à $350 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ le coefficient d'échange thermique, ce dernier est en adéquation avec les travaux de Vergnes et al (1998), et il permet d'obtenir, pour des conditions d'extrusion classique, une température de sortie du polymère proche de celle mesurée durant les expériences.

Une fois toutes ces données renseignées, la simulation de l'extrusion du polymère dans une extrudeuse bi-vis peut être réalisée.

A.2 Description de l'impact de l'extrusion bi-vis à haute vitesse sur les polypropylènes d'études :

Une des raisons principales de l'étude de la distribution des temps de séjour durant l'extrusion bi-vis provient du fait que le procédé est qualifié de procédé d'extrusion en continu. Dans les mélangeurs classiques rencontrés dans les études de mélange de polymère de type mélangeur interne Haake ou micro-bis, la durée de mélange est connue et fixée par l'opérateur. On est en circuit fermé, avec un processus de recirculation interne du mélange. Les différentes matières sont introduites dans le mélangeur, subissent un cycle thermomécanique pendant plusieurs minutes généralement. Le mélange est soit recueilli sur les pales du mélangeur, soit sous forme de jonc ou injecté directement via un système de micro injection (permettant de réaliser des échantillons de caractérisation). De plus, dans ce type de mélangeur, les composants sont introduits en quantité limitée, qui dépend fortement de la géométrie (volume libre) du mélangeur utilisé.

L'avantage de l'extrusion bi-vis est de pouvoir réaliser des mélanges en continu. Les différents composants sont introduits le long de la vis, subissent un programme thermomécanique et sont récoltés sous forme d'un jonc de polymère que l'on fait refroidir puis que l'on granule. La durée de passage dans l'extrudeuse ne dépend alors pas de l'opérateur, mais des conditions opératoires et des propriétés des différents composants. Cette donnée permet de savoir combien de temps met(tent) le ou les composants en mélange pour parcourir le profil de vis utilisé. Selon les conditions opératoires, on peut constater des auto-échauffements non négligeables du PP en sortie d'extrudeuse, comme on peut le voir sur la Figure 6. D'autres résultats de température sortie matière sont donnés à titre indicatif dans les annexes.

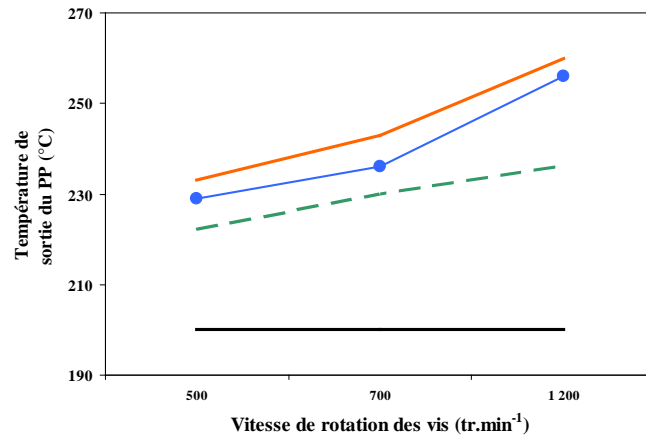


Figure 6 : Température de sortie du PP en fonction de la vitesse de rotation des vis et du grade de PP choisi : PP5 (—), PP12 (—●—) et PP47 (- - -), pour une température de consigne de 200 °C (—) et un débit matière de 4 kg.h⁻¹.

En fonction du polymère d'étude, on peut se rapprocher dangereusement de la température de dégradation, température critique pour les propriétés du matériau extrudé. La valeur réelle de la température de sortie du PP est mesurée directement via l'utilisation d'un thermocouple placé dans le jonc du polymère extrudé (Nietsch 1997, Cassagnau 1991), et montre un auto-échauffement qui varie en fonction de la vitesse des vis. Des phénomènes de refroidissement subis par le jonc extrudé au contact de la filière ou de l'air ainsi que la difficulté de bien fixer le thermocouple dans ce dernier minimise légèrement la température de sortie. Néanmoins, cette augmentation de température en sortie met en avant des phénomènes de dissipations viscoélastiques, pouvant dégrader notre matériau d'étude. Durant notre étude, on a pu constater par exemple que, pour le PP12 et le PP47, une chute de la viscosité dynamique complexe avait lieu lors de l'extrusion avec un débit matière de 4 kg.h⁻¹ et une vitesse de rotation des vis de 1 200 tr.min⁻¹ avec le profil A. Cette diminution met en évidence des ruptures de chaînes des PP provoquant une légère diminution de leur masse molaire (Steehan 1998, Minoshima 1980, Grasseley 1974), comme on peut le voir sur la Figure 7.

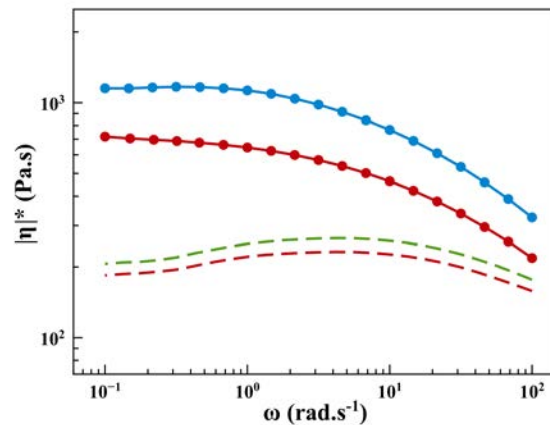


Figure 7 : Viscosité dynamique complexe avec le Profil A pour les grades commerciaux PP12 (—●—) et PP47 (— —) et après extrusion à 4 kg.h^{-1} et $1\,200 \text{ tr.min}^{-1}$ (rouge).

Ce même phénomène de diminution de la viscosité complexe a pu être observé tout au long de la thèse, même sur des mélanges PP/PE, des exemples seront donnés par la suite.

Dans une dynamique de recherche d'optimisation d'un procédé d'extrusion à haute vitesse, pour moduler les propriétés finales de polymère(s) extrudé(s), une étude sur la distribution des temps de séjour doit permettre de choisir le temps de mise en œuvre en fonction des conditions opératoires. L'originalité de cette étude est de se placer dans des conditions d'extrusion très proches des cadences industrielles, et d'utiliser des vitesses de rotation de vis largement supérieures aux conditions d'extrusion que l'on peut trouver dans la littérature.

Partie B de ce chapitre acceptée dans le journal
International Polymer Processing :

B. Residence time distribution in a high shear twin screw extruder:

Elie FEL^a, Valérie MASSARDIER^a, Flavien MELIS^b, Bruno VERGNES^c
and Philippe CASSAGNAU^b

*a : INSA-Lyon, CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères/IMP@INSA,
17 avenue Jean Capelle – 69621 VILLEURBANNE (France).*

Corresponding author: philippe.cassagnau@univ-lyon1.fr

*b : Université de Lyon, CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères/IMP@Lyon1,
15 Boulevard Latarjet– 69621 VILLEURBANNE (France).*

*c : MINES ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF),
UMR CNRS 7635, BP 207, 06904 SOPHIA-ANTIPOLIS (France).*

B.1 Abstract

The residence time distributions (RTD) of a high shear twin screw extruder were measured by an on-line UV fluorescence device. First, by increasing throughput (Q) and screw speed (N), a decrease of the complex viscosity of the studied polypropylene (PP) was observed, revealing chain scissions. It was associated to high viscous dissipation taking place during extrusion, and more particularly under high shear conditions. Then the impact of these experimental conditions on the RTD was carried out. As expected, an increase of usual throughputs and screw speeds decrease mostly the RTD characteristic data. In this study industrial rate have been studied: throughput varied from 1.5 up to 22 kg.h⁻¹ and screw speed varied from 200 rpm up to 1 200 rpm. However, by increasing the screw speed over usual values (from 500 up to 1 200 rpm), the variation of some experimental RTD characteristics were unexpected. Indeed, the slope of the shape of the experimental RTD function $E(t)$ changed significantly. This phenomenon will be called lag or delay time. This result was only observed at low throughputs and high screw rotation speeds. To finish, a modeling software (Ludovic[®] software) of twin screw extrusion process was used to compare experimental and calculated results. For usual processing conditions (up to 700 rpm), the simulation predicts nicely the experimental RTDs. However, at high screw speed ($N > 800$ rpm) and moderate throughput ($Q = 4\text{kg.h}^{-1}$), the simulation fails to predict the RDT delay time. Hence, some side effects apparently occurred during high shear extrusion at low throughputs.

Key words: Residence time distribution, Twin Screw Extrusion, High shear processing, Ludovic software, Polypropylene

C. Influence de la viscosité du polypropylène et du profil de vis sur la Distribution des Temps de Séjour (DTS) :

Dans cette troisième partie la synthèse des résultats complémentaires obtenus en analyse DTS sur l'impact de la viscosité et du profil de vis est présentée. L'ensemble des résultats est donné en annexe. Au niveau de la méthodologie de l'étude, nous avons suivi la même démarche que dans la partie B : pour chaque paramètre d'étude (viscosité et profil) nous avons fait varier la vitesse de rotation des vis et le débit. Pour finir, certains résultats ont été comparés avec ceux donnés par le logiciel de simulation Ludovic. Par contre, il ne nous a pas été possible de réaliser toutes les expériences souhaitées avec le polypropylène de référence PP5. Ce dernier ayant une trop forte viscosité, des problèmes de stagnation de la matière dans la zone de fusion ont été observés et ont perturbé considérablement l'écoulement de ce polymère durant son extrusion.

C.1 Influence de la viscosité du PP :

Les résultats de DTS, temps minimum t_{\min} , temps moyen de séjour t_m , et la variance σ_t dépendent sensiblement de la viscosité du polymère. En effet, les valeurs sont augmentées lorsque l'on travaille avec une viscosité plus importante surtout à bas débits et faibles vitesses de rotation des vis (inférieure à 4 kg.h^{-1} et 500 tr.min^{-1}). En revanche, pour des conditions plus proches de celle rencontrées en industrie (débit supérieur à 8 kg.h^{-1}), les paramètres mesurés de la DTS ne semblent plus dépendre de la viscosité du polymère. Cette ambivalence se retrouve dans la littérature, où certaines études montrent la dépendance de la viscosité sur les résultats de la DTS (Elkouss 2006, Alternero 1986), alors que d'autres études ne constatent pas d'influence (Poulesquen 2000a, Gao 2000). Les tableaux récapitulant les différents résultats de la DTS sont donnés en annexe.

Tout comme pour le PP12, quelle que soit la viscosité du PP d'étude, l'augmentation du débit ou de la vitesse de rotation des vis entraîne généralement une diminution des paramètres DTS mesurés, ce qui est conforme avec la littérature (Elkouss 2006, Carneiro 2004, Poulesquen 2003b, Puaux 2000, Hu 1999, Kao 1984)

La Figure 1 présente l'influence de la vitesse de rotation des vis sur la forme de la fonction de normalisation $E(t)$ pour un débit de 4 kg.h^{-1} . On peut constater que la viscosité du polypropylène a un impact sur la forme de la fonction de normalisation $E(t)$. Plus le polymère

a une viscosité importante, plus la forme de la fonction est inhabituelle. On remarque que le phénomène de changement de pente de la fonction $E(t)$ avec le PP12 mis en avant dans la partie B est également présent avec le PP5, par contre ce dernier tend à disparaître avec le PP47. En effet, il semble se produire à des vitesses de rotation plus importantes (supérieures à $700 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$) comparé aux autres PP, Figure 17c).

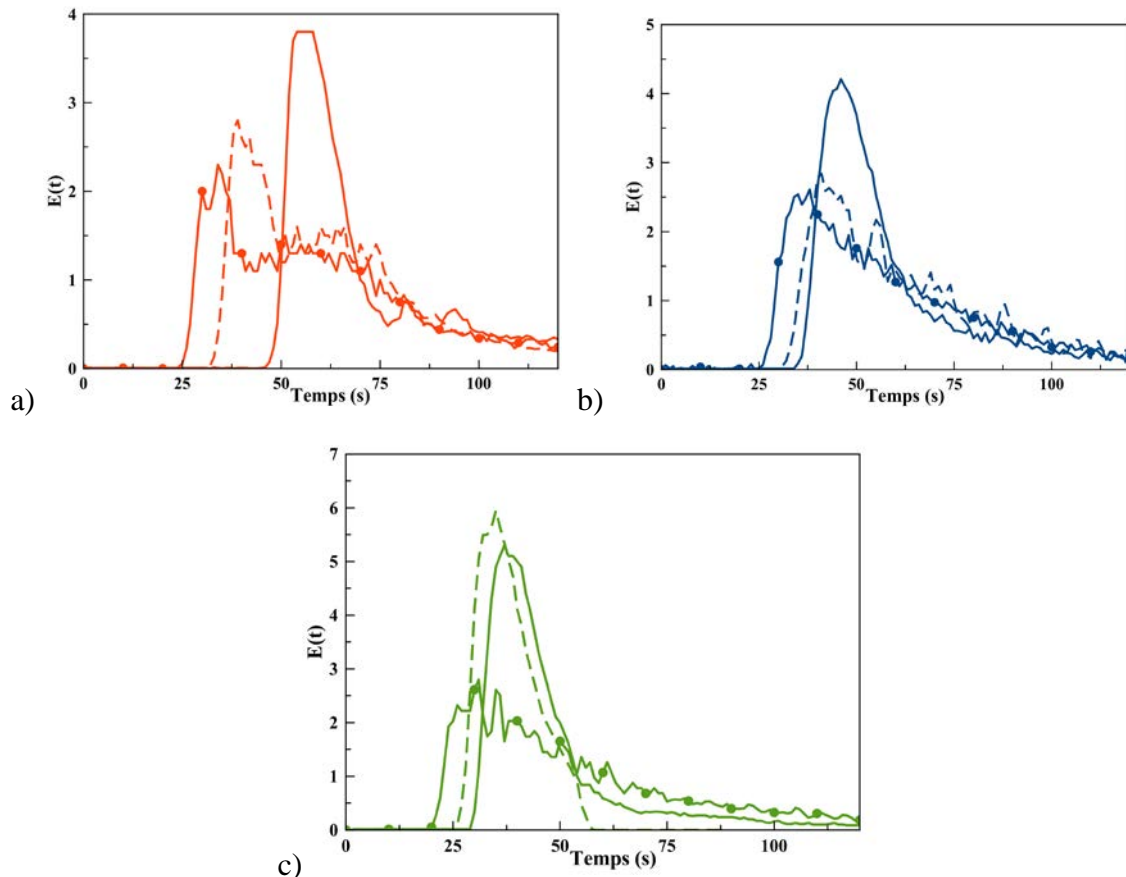


Figure 1: Fonction de normalisation, $E(t)$, en fonction de l'augmentation de la vitesse de rotation des vis pour les trois polymères d'étude : a) PP5 (orange), b) PP12 (bleue) et c) PP47 (verte) extrudés à $4 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ et pour trois vitesses de rotation des vis : 500 (—), 700 (— —) et $1\,200$ (●—) $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$.

Ce changement de la forme de la fonction de normalisation $E(t)$, forme plus étendue à la base et hauteur maximale plus faible, est en étroite relation avec l'augmentation de la température de sortie du polypropylène étudié. Avec un PP de forte viscosité, la température de sortie peut avoisiner les 260°C , pour une consigne de 200°C à $1\,200 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ et $4 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ pour le PP5 par exemple. Les phénomènes d'auto-échauffement peuvent être considérables, et entraîner des phénomènes de glissement le long de la vis du système "polymère-traceur". Ces

problèmes combinés à des retards de fusion de ce même système peuvent être responsables du changement de pente de la fonction $E(t)$.

C.2 Influence du profil de vis sur le PP12 :

Nous avons voulu voir l'effet de l'ajout de contre-filet le long de notre profil de vis. La Figure 2 rappelle la configuration des profils utilisés.

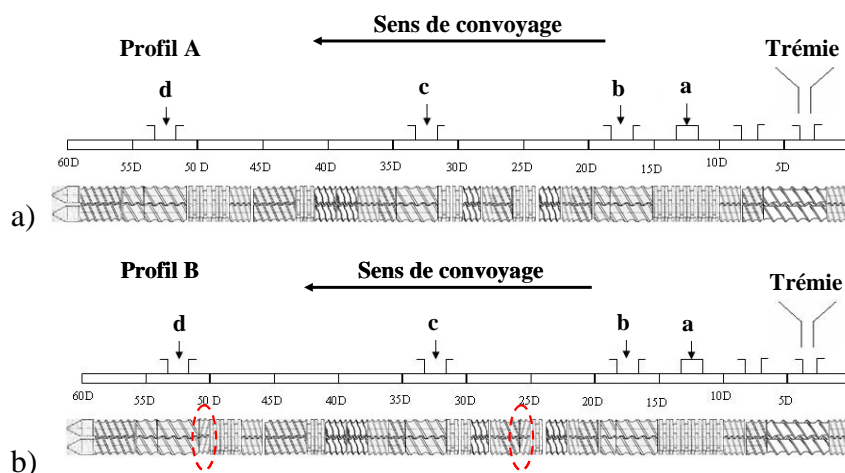


Figure 2: Profil de vis: a) sans contre-filet, profil A et b) avec contre-filet, profil B.

La présence de contre filet (profil B) n'interfère pas sur l'impact de l'augmentation du débit ou de la vitesse de rotation des vis. On constate toujours une diminution des paramètres mesurés temps minimum t_{\min} , temps moyen de séjour t_m , et la variance σ_t . De plus, ces résultats sont supérieurs à ceux obtenus avec le profil A, notamment au niveau du t_{\min} et du t_m . Par conséquent, la température de sortie du PP12 tend à être plus importante lorsque l'on extrude avec le profil B, car le PP reste plus longtemps dans l'extrudeuse surtout au niveau des zones de malaxage. On pourrait alors s'attendre à une augmentation du changement de pente de la fonction de normalisation $E(t)$ pour le profil B également. Avec ce profil, les valeurs de variance sont moindres, et en meilleure adéquation avec la simulation de $E(\theta)$ qu'avec le profil A, comme on peut le voir sur la Figure 3. On tend à avoir une stabilisation de la forme de la courbe de $E(\theta)$ montrant que la présence de contre filet permet de limiter les problèmes de retard de fusion du système "polymère-traceur" et de minimiser le glissement à la paroi en augmentant le gradient de pression dans les zones de malaxage.

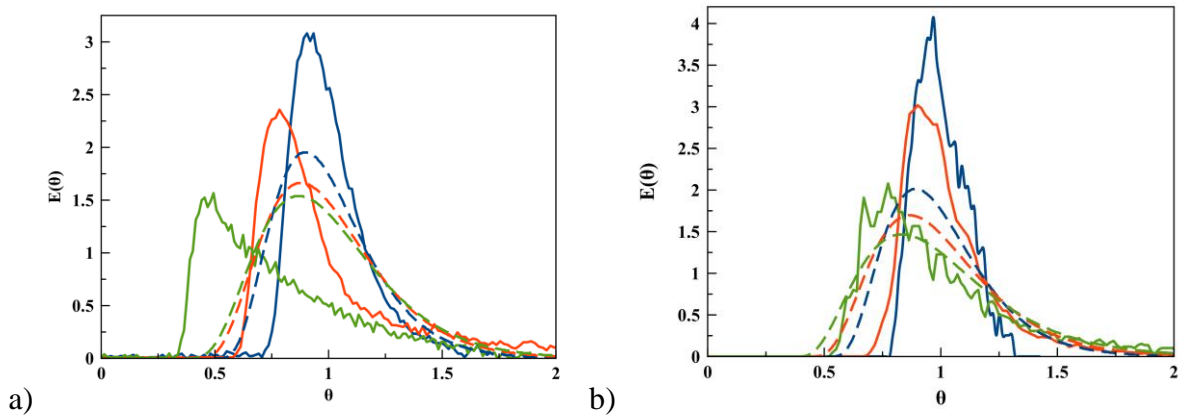


Figure 3 : Comparaison de la fonction de normalisation $E(\theta)$ entre expérience (—) et simulation (---), a) Profil A et b) Profil B : pour un débit de 4 kg.h^{-1} et trois vitesses de rotation des vis 200 (bleue), 500 (orange) et 1 200 (verte) tr.min^{-1} en fonction de θ .

D. Conclusions du chapitre I:

Durant cette étude, il a été question de mesurer et qualifier l'impact des conditions d'extrusion bi-vis à moyennes et hautes vitesses sur la distribution des temps de séjour. Nous avons fait varier trois paramètres : les conditions opératoires (débit matière et vitesse de rotation des vis), la viscosité du polypropylène d'étude et le profil de vis.

De manière générale, pour le profil A, l'augmentation du débit matière et de la vitesse de rotation des vis, diminue significativement les données caractéristiques de la DTS, à savoir le temps minimum, le temps moyen et la variance. L'augmentation du débit a peu d'influence sur la température de sortie du polypropylène du fait de sa mauvaise conductivité thermique. En revanche, à débit constant, l'augmentation de la vitesse de rotation des vis augmente significativement cette donnée. Dans ce cas, des phénomènes d'auto-échauffements sont à prendre en considération, afin d'éviter de se rapprocher de conditions de dégradation du polymère d'étude. De plus, à bas débit (inférieur à 4 kg.h^{-1}), extruder à haute vitesse peut engendrer des défauts d'extrusion qui impactent sur la forme de la fonction de normalisation $E(t)$. Ces derniers peuvent provenir de problèmes de retard de fusion du système "polymère-traceur" ou de glissements le long de la vis.

En ce qui concerne la viscosité du polypropylène étudié, lorsqu'on extrude à bas débits et faibles vitesses de rotation des vis, la viscosité a son importance. Les données caractéristiques de la distribution des temps de séjour sont augmentées quand la viscosité augmente. Par contre, lorsque le débit et la vitesse de rotation des vis augmentent, l'impact de la viscosité semble être plus marginal. Aucune loi de comportement n'a pu être donnée durant cette étude, seulement une tendance empirique. L'influence de la viscosité sur la distribution du temps de séjour n'est pas toujours facile à interpréter, comme cela est rapporté dans la littérature.

Le profil de vis a une influence assez significative, surtout aux faibles débits et vitesses de rotation des vis. La présence de contre-filets permet de minimiser les instabilités d'extrusion durant le passage du polymère. Nous avons pu mettre en avant que la fonction de normalisation pouvait avoir une forme originale quand il n'y avait pas de contre-filet. Par contre, le fait de changer certains éléments par des contre-filets, redonne une forme attendue à la fonction de normalisation. Les contre-filets permettraient de minimiser les glissements à la paroi du polypropylène lors de l'auto-échauffement en générant un gradient de pression améliorant la circulation du PP fondu sur les vis. on peut aussi chercher un autre moyen de

mieux gérer les mécanismes de fusion du système "polymère-traceur", très mal connus à ce jour.

Pour terminer, malgré la forme originale obtenue pour certaines fonctions de normalisation durant des extrusions à bas débit et hautes vitesses de rotation des vis, une bonne corrélation entre les résultats obtenus avec la simulation et les expériences pour la distribution des temps de séjour a pu être constatée, notamment lorsque le profil de vis contient des contre-filets (profil B).

Le procédé d'extrusion bi-vis à haute vitesse permet de balayer un intervalle de temps moyens de séjour assez large, allant d'une demi-minute à plusieurs minutes. De plus, on a pu constater que pour certaines conditions d'extrusion, l'écoulement du polymère semble se trouver soumis à des instabilités qui confèrent une forme originale à la fonction de normalisation. Ce nouveau comportement peut être utilisé dans le domaine d'application de la coloration des polymères. En effet, pour une même quantité de colorant, assimilable à notre système "polymère-traceur", l'augmentation de la distribution du temps moyen de séjour permettrait de teinter une plus grande quantité de matière, notamment à bas débits et fortes vitesses de rotation des vis.

Chapitre II:

Compatibilisation d'un mélange PP/PE par extrusion à haute vitesse et utilisation de copolymère préformé.

A. Mélanges de polyoléfines à base de polyéthylène et de polypropylène :

A.1 Immiscibilité des mélanges PP/PE :

A.1.a Considérations thermodynamiques :

La miscibilité d'un mélange est régie par la thermodynamique du système (Koning 1998, Barlow 1981). Il faut pouvoir créer au sein du mélange des interactions qui permettent le mélange intime au niveau moléculaire des différents composants. Cette caractéristique peut être décrite avec l'énergie libre de mélange qui s'exprime par la relation de Gibbs selon l'équation 1 :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (1)$$

avec : ΔG_m : l'énergie libre
 ΔS_m : l'entropie de mélange,
 ΔH_m : l'enthalpie de mélange
 T : la température (Kelvin).

Pour qu'un mélange soit miscible au sens thermodynamique il faut que l'énergie libre ΔG_m soit négative. En ce qui concerne les mélanges de polymères la variation d'entropie du mélange est considérée comme quasi nulle entre l'état d'avant et après mélange. Du fait des grandes masses molaires des constituants, la conformation des molécules n'évolue pas significativement pour pouvoir les considérer sous deux états différents après mélange. Le deuxième terme de l'équation 1 peut être négligé. L'enthalpie de mélange ΔH_m représente l'affinité entre les différents constituants. Donc, les trois cas de figures dans le domaine des polymères sont :

$\Delta H_m < 0$: le mélange est donc miscible. Les interactions attractives qui peuvent avoir lieu sont du type donneur-accepteur à savoir ion-dipôle, dipôle-dipôle ou liaisons hydrogènes. Le matériau possède une moyenne arithmétique de celles de ses composants. Peu de couples de polymères sont miscibles. Les matériaux de notre étude ne correspondent pas à ce cas de figure.

$\Delta H_m \approx 0$: il y a peu d'interactions positives ou négatives entre les différents composants. On a la formation d'au minimum deux phases distinctes dans le mélange. La tension de surface reste faible entre les phases, les forces intra-composant sont légèrement plus fortes et ne permettent pas le mélange intime au niveau moléculaire sur l'ensemble du domaine des différentes phases. Une morphologie fine reste néanmoins possible. Par contre, il est possible

de les compatibiliser (Abgrall 2013, Louizi 2013a, 2013b, Souza 2002), les matériaux servant à notre étude correspondent à ce cas là.

$\Delta H_m > 0$: les interactions dans les différents constituants sont bien trop grandes. La tension interfaciale est alors bien trop élevée. Il y a donc très peu de mélange entre les composants. Une morphologie grossière dans ce cas est observable (Palmer 2005, Lee 2000, Schoolenberg 1998). L'interface est franche, l'adhésion entre les composants est faible. Le mélange est très fragile mécaniquement.

L'équation 1 ne suffit pas à elle seule pour caractériser la morphologie d'un mélange entre deux composants immiscibles. En effet, cette dernière caractérise un état d'équilibre. Or, le mélange est réalisé durant un procédé de mise en œuvre, ce dernier va être soumis à différentes contraintes telles que des cisaillements, des flux élongationnels ou bien à des gradients de températures qui vont venir impacter l'équilibre thermodynamique, et donc la morphologie du mélange.

A.1.b Morphologie des mélanges immiscibles :

Il existe trois types de morphologie pour caractériser les mélanges immiscibles : 1) morphologie nodulaire, 2) morphologie fibrillaire et 3) morphologie co-continue. Un exemple pour chaque morphologie est donné Figure 1.

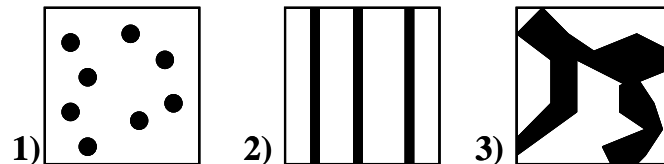


Figure 1: Différents types de morphologie : 1) nodulaire, 2) fibrillaire et 3) co-continue.

L'établissement de ces morphologies dépend de la composition du mélange et du rapport de viscosité entre les différents composants. Une fois en mélange, la phase dispersée est soumise à une compétition entre la rupture et la coalescence de ses gouttelettes. Plusieurs études (Jordhamo 1986, Barlow 1981) proposent une relation semi-empirique pour prévoir la co-continuité d'un mélange :

$$\frac{\eta_A}{\eta_B} = \frac{\phi_A}{\phi_B} \approx 1 \quad (2)$$

avec: η_i : viscosité du polymère i ϕ_i : fraction volumique de polymère i

Dans notre étude, nous nous sommes placés en dehors du domaine de co-continuité. On traitera donc de la morphologie d'une phase dispersée dans l'autre sous forme de gouttelettes. Sous l'effet d'un écoulement, les différents nodules de la phase dispersée vont entrer en collision ou se déformer. La morphologie fibrillaire étant obtenue lors de collisions successives de gouttelettes proches (Migler 2001) ou bien lors de grandes déformations de ces dernières (Van Puyvelde 2000). Ces mécanismes de déformation dépendent du rapport de viscosité entre les phases et de la contrainte d'écoulement appliquée. De plus, en fonction de la miscibilité des phases en mélanges, les frontières de ces dernières seront plus ou moins marquées. Dans le but d'affiner certaines morphologies, on peut ajouter un composé appelé copolymère. Ce dernier a la particularité de pouvoir être miscible simultanément dans plusieurs phases qui ne le sont pas. Cette technique permet d'augmenter localement la miscibilité des phases, et de rendre moins franches leurs frontières.

A.1.b.i Rupture des gouttes de la phase dispersée :

Les premières études sur les déformations de gouttelettes sous cisaillements ont été entreprises par Taylor sur des fluides newtoniens en cisaillement simple (Taylor 1932, 1934). Puis, Grace a complété ces travaux en traitant des flux élongationnels (Grace 1982). Il a mis en évidence que la goutte pouvait se déformer de manière ellipsoïdale lorsque l'on applique un cisaillement au système. Si la taille de la goutte est suffisamment grande, cette dernière peut se rompre en plusieurs autres gouttes. Par contre, la déformation a lieu si la goutte est suffisamment grande. La compétition entre ces deux forces est exprimée par le nombre capillaire défini par Taylor avec l'équation 3 :

$$Ca = \frac{\tau}{\sigma/r} = \frac{\eta_m \dot{\gamma} r}{\sigma} \quad (3)$$

avec:

τ : la contrainte de cisaillement (N)

η_m : la viscosité de la matrice

σ : la tension interfaciale (N.m⁻¹)

$\dot{\gamma}$: la vitesse de cisaillement (s⁻¹)

r : le rayon de la goutte (m)

Ce nombre permet de mettre en évidence le potentiel de rupture d'une goutte suivant sa taille. En dessous d'une certaine limite, appelée nombre capillaire critique Ca_{crit} , la goutte ne peut pas être déformée suffisamment et la rupture en gouttelettes de plus petites tailles est

dès lors impossible. Cette limite est très dépendante du type de déformation (cisaillement simple ou flux élongationnel) et du rapport de viscosité (p) mis en jeu (Figure 2).

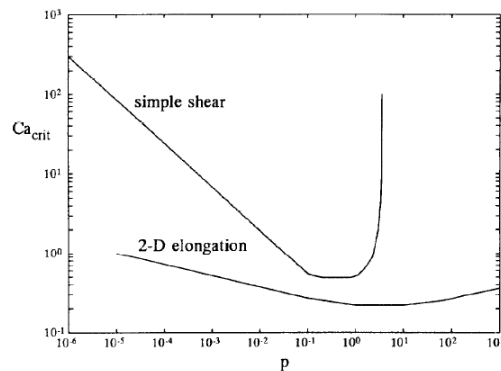


Figure 2 : Evolution du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité p pour deux types de cisaillement simple (simple shear) ou flux élongationnel (2-D elongation) (Jassen 1993, Grace 1982).

On peut constater que lorsqu'un cisaillement élongationnel a lieu, la valeur du Ca_{crit} est très faible et ce pour des rapports de viscosité grands, donc la rupture d'une gouttelette en plusieurs est possible. L'obtention d'une morphologie fine est dès lors possible.

Différents mécanismes de rupture des gouttes sont proposés dans la littérature. Ces derniers ne décrivent pas exactement tous les mêmes ruptures car elles dépendent du rapport de viscosité, de la valeur du Ca par rapport au Ca_{crit} et de la présence ou non de compatibilisant (Van Puyvelde 2001, Hu 2000, Jassen 1993, Utracki 1992, Stone 1986). Mais, toutes les théories se rejoignent sur l'affinement de la morphologie dans un flux élongationnel, c'est-à-dire la rupture de gouttelettes en gouttelettes plus petites. La rupture de la goutte peut se faire selon trois mécanismes : soit par un ou plusieurs équilibres successifs de rupture de gouttelettes, comme le proposent Jassen et al sur la Figure 3.i) et ii) (Jassen 1993) ; soit par une rupture graduelle menant à une distribution de la taille des nodules, comme le suggèrent Stone et al Figure 3.iii) (Stone 1986). Ce dernier mécanisme de rupture est d'autant plus accentué lorsque le mélange a été compatibilisé. Un autre composant miscible dans les phases en mélanges vient s'intercaler au niveau des interfaces et on peut obtenir une morphologie "cœur-couronne", plus de détails seront donnés ultérieurement. Ce dernier modifie le faciès de rupture de la goutte, comme le décrivent Hu et al sur la Figure 3.iv) (Hu 2000).

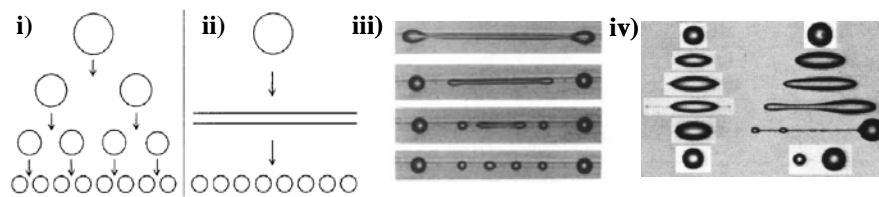


Figure 3 : Schématisation des deux principaux mécanismes de rupture de goutte :

- i) rupture d'équilibres successifs, ii) rupture après étirage (Janssen 1993),
- iii) rupture graduelle sans compatibilisant (Stone 1986)
- et iv) rupture non graduelle avec compatibilisant (Hu 2000).

A.1.b.ii Coalescence des gouttes de la phase dispersée :

Si le champ de cisaillement est maintenu constant, on peut imaginer des trajectoires de gouttes ayant subi une rupture ou non se croiser dans le mélange fondu. On parle alors de coalescence. En ce qui concerne ce mécanisme, ce dernier est largement décrit dans la littérature (Abgrall 2013, Martin 2000, Delamare 1996, Elmendrop 1986, Roland 1984) et est présenté en quatre étapes principales schématisées Figure 4:

- 1) rapprochement de deux gouttes.
- 2) déformation des gouttes et évacuation de la phase continue entre les gouttes par un processus de drainage.
- 3) rupture du film de la matrice.
- 4) élargissement du cou de la goutte.

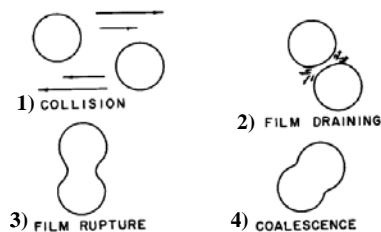


Figure 4 : Mécanisme de coalescence de deux gouttes (Roland 1984).

Néanmoins, toutes les collisions ou rapprochement de gouttelettes ne mènent pas à la coalescence de deux gouttelettes (Van Puyvelde 2001, Hu 2000). En effet, le phénomène de drainage du film de la matrice prisonnière entre les deux gouttes se révèle être une étape limitante. On parle alors d'épaisseur critique de la matrice entraînant la rupture des interfaces matrice/nodule (Elmendrop 1984). Bien que le temps de contact entre deux gouttes soit court,

le drainage augmente avec l'augmentation de la viscosité de la matrice mais diminue avec l'augmentation de la tension interfaciale ou de la vitesse de cisaillement (Utracki 1992, Roland 1984). De plus, le caractère élastique des polymères peut aussi intervenir dans ce processus. L'augmentation du rapport d'élasticité entre la goutte et la matrice tend à limiter la déformation de cette dernière, et donc la mobilité de l'interface. Une goutte très élastique aura du mal à coalescer (Xu 2007, Stone 1986). Pour terminer, l'ajout de compatibilisant peut également venir perturber la coalescence des nodules. Ce dernier venant améliorer l'adhésion des différentes phases entre elle, il va avoir un rôle limitant dans le drainage du film de la matrice, comme le montre la Figure 5 (Van Puyvelde 2001).

Il n'existe pas de modèle prédéfini capable de prédire la coalescence mais plutôt des tendances.

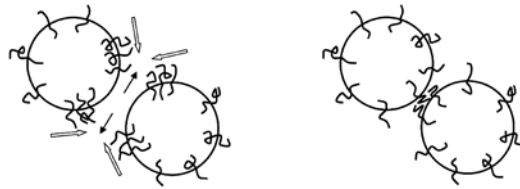


Figure 5 : Schéma de l'effet limitant du compatibilisant sur le drainage de la matrice entre deux gouttes (Van Puyvelde 2001).

A.1.b.iii Etablissement de la morphologie durant l'extrusion :

De nombreuses études traitent de l'évolution de la morphologie de mélanges de polymères le long d'axes d'extrudeuses bi-vis, notamment De Loor et al (De Loor 1994a, 1994b). Les mécanismes de fusion des différents polymères vont avoir une importance forte sur l'établissement de la morphologie. Il est généralement question de mécanismes de fusion entraînant des morphologies assez complexes du mélange au tout début du profil de vis. On parle de morphologie en tissu puis en dentelle lorsque la matière fond et est écrasée contre la paroi chaude de l'extrudeuse. Puis, les mécanismes de rupture et de coalescence rentrent en jeu (Canto 2014, 2006, Wu 2011, Yquel 2009, Sundararaj 1992, Scott 1995, 1991).

La morphologie du mélange évolue légèrement le long de l'axe des vis, comme on peut le voir sur la Figure 6. On considère néanmoins que des phénomènes de coalescence sont prépondérants dans les zones de malaxage. Sur la Figure 6, on constate une augmentation du diamètre moyen après le bloc de malaxage en position 450-500 mm. On considère également que des phénomènes de rupture sont majoritaires dans les zones de contre-filets, comme on

peut aussi le voir sur la Figure 6, où après le bloc contre-filet en position 500-550 mm on a une légère diminution du diamètre moyen (De Loor 1994a).

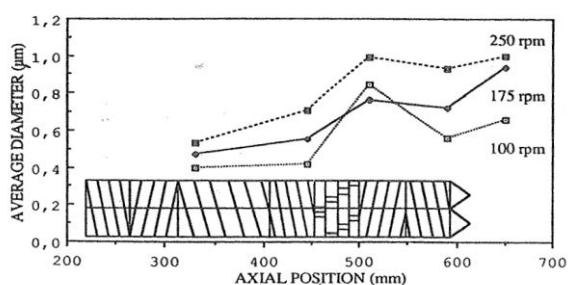


Figure 6 : Évolution du diamètre moyen le long d'un axe bi-vis pour un débit donné et trois vitesses de rotation des vis (De Loor 1994a).

Un autre paramètre peut aussi avoir son importance, le débit matière. Comme le montre l'étude de Canto et al (2014), une augmentation du débit a tendance à diminuer le diamètre de la phase dispersée, comme on peut le voir sur la Figure 7. Les auteurs mettent en avant un lien entre le temps moyen de séjour et le diamètre des nodules. Les mécanismes de coalescence sont favorisés lors d'un temps de séjour moyen court (faible débit), d'où une augmentation du diamètre de la phase dispersée. D'autres paramètres sont aussi leur importance, le profil de vis et le profil de température le long des vis. Pour avoir une idée globale, l'étude d'Yqel et al (2009) donne une bonne description des différents paramètres. Les mécanismes de fusion se produisent dès le premier élément dit restrictif (malaxeur généralement) et une diminution de température peut entraîner des retards de fusion et/ou de compatibilisation par exemple.

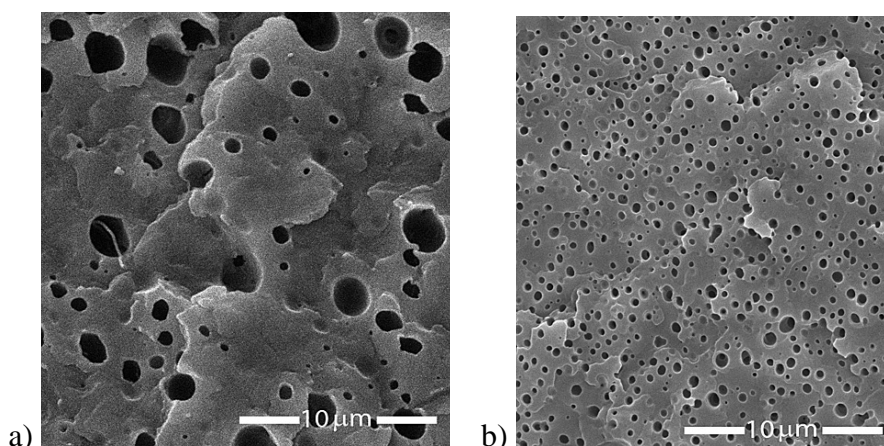


Figure 7 : Photographies au MEB du diamètre d'un mélange de PP/EVA réalisé à deux débits : a) 1 kg.h^{-1} et b) 5 kg.h^{-1} (Yqel 2009).

Malheureusement, des différentes études réalisées, il n'est pas évident de faire ressortir des lois de comportements pour la morphologie en fonction des nombreux paramètres de mise en œuvre: débit matière, vitesse de rotation des vis, éléments le long des vis, température fourreau, technique de refroidissement du jonc extrudé, et présence ou non de compatibilisant (Canto 2014, 2006, Wu 2011, Yquel 2009, De Loor 1994a, Lim 1994, Bordereau 1992, Scott 1991). Les nuances développées dans chaque étude sont fortement dépendantes du couple de polymère choisi pour le mélange, mais aussi de la difficulté d'échantillonnage le long de la vis. Dans notre étude, la collecte d'échantillons le long de l'axe de la bi-vis n'a pas pu être réalisée. De plus, après l'étape d'extrusion, l'ensemble des mélanges caractérisés est passé par une étape d'injection, cette étape pouvant modifier légèrement la morphologie obtenue en sortie d'extrudeuse bi-vis.

A.1.b.iv Conclusions :

Pour conclure, les paramètres les plus influents sur la morphologie sont la composition du mélange, la tension interfaciale et les propriétés viscoélastiques (dépendantes du taux de cisaillement du mélange et de la température). Différents modèles ont été établis, et un des plus utilisés est celui de Serpe (Serpe 1990), il permet de prédire la dimension des nodules par l'équation 4 :

$$\Phi = \frac{\sigma}{\dot{\gamma} \eta_b} \frac{\left(\frac{\eta_d}{\eta_m}\right)^k}{(1 - 4(\varphi_d \varphi_m))^{0,8}} \quad (4)$$

avec :

Φ : diamètre de la goutte dispersée (m)

η_m : viscosité de la matrice (Pa.s)

σ : tension interfaciale

φ_d : fraction volumique de la phase dispersée

$\dot{\gamma}$: taux de cisaillement (.s⁻¹)

φ_m : fraction volumique de la matrice

η_b : viscosité du mélange (Pa.s)

η_d : viscosité de la phase dispersée (Pa.s)

$k = 0,84$ si $\frac{\eta_d}{\eta_m} > 1$ et $k = -0,84$ si $\frac{\eta_d}{\eta_m} < 1$

La génération d'une morphologie de mélange résulte de l'équilibre entre les différents mécanismes présentés : rupture et coalescence des gouttes, comme illustré Figure 8.

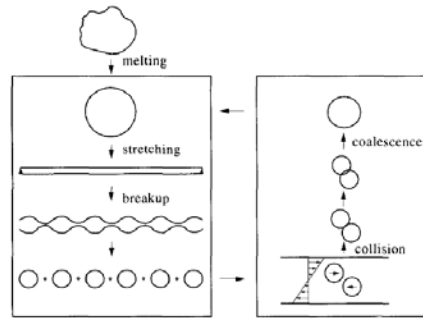


Figure 8 : Équilibre entre rupture et coalescence des gouttes dispersées dans une matrice (Koning 1998).

Le modèle de Koning, Figure 8, représente bien cette compétition. Une petite nuance peut être rajoutée : la distribution de taille des gouttes peut être plus importante du fait de ruptures non uniformes. Ces mécanismes se répètent tant que le mélange est fondu, et est soumis à des contraintes de cisaillement. L'ajout de compatibilisant, venant améliorer l'adhésion des différentes phases immiscibles, vient complexifier l'équilibre rupture/coalescence des nodules. Lorsque ce type de mélange est réalisé en extrudeuse bi-vis, on peut parfois considérer que la morphologie finale du mélange le long de l'axe de la bi-vis est obtenue lors de la zone de fusion, et varie peu le long de l'axe des extrudeuses bi-vis (Canto 2014, 2006, Wu 2011, Yquel 2009, De Loor 1994a, 1994b, Lim 1994, Bordereau 1992, Scott 1991).

La morphologie peut être contrôlée par le profil de vis et par le taux de cisaillement appliqué, le rapport de viscosité entre la matrice et la phase dispersée ainsi que par leur tension interfaciale. Pour obtenir une morphologie plus fine, d'après le modèle de Serpe, l'augmentation du taux de cisaillement ou la diminution de la tension interfaciale sont deux paramètres facilement modulables. L'ajout de copolymère est principalement utilisé pour améliorer la miscibilité de phases immiscibles, tout en diminuant leur tension interfaciale. En fonction de sa structure et de sa nature chimique, il est également possible de moduler les propriétés finales du mélange.

A.2 Amélioration de la miscibilité de mélanges PP/PE :

A.2.a Les stratégies possibles :

Il existe trois principales stratégies pour augmenter la miscibilité d'un mélange de phases immiscibles tout en améliorant certaines propriétés.

Dans un premier temps, on peut ajouter dans la formulation un composé appelé copolymère, qui vient migrer sélectivement à l'interface des phases et permet d'améliorer l'adhésion entre elles, d'abaisser la tension de surface et donc d'augmenter leur miscibilité (Abgrall 2013, Louzi 2013a, Louzi 2013b, Macaubas 2001, Koning 1998, Kim 1996, Lyatkaya 1995). On parle de compatibilisant préformé. Cette stratégie est souvent mise en compétition avec une autre stratégie qui est la formation *in-situ* d'un copolymère.

Dans un second temps, il est possible de réaliser le copolymère pendant la préparation du mélange. On crée des liaisons chimiques entre différentes phases par greffage ou introduction de groupements chimiques spécifiques. Ainsi, suivant l'agent de couplage choisi, des réactions entre les différentes phases pourront avoir lieu, donnant lieu soit à des interactions dites fortes comme des liaisons covalentes soit à des interactions qualifiées de plus faibles comme des liaisons hydrogène ou de Van der Waals (Gao 2012, Cassagnau 2007, Colbeaux 2005, 2004, Hassan 2003, Tselios 1998, Cheung 1990). Mais cette stratégie peut rencontrer des difficultés de mise en œuvre. En effet, la formation *in-situ* du copolymère doit pouvoir se réaliser dans des milieux réactionnels très visqueux (aux alentours de 10^3 Pa.s), à des températures assez élevées (supérieures à 200°C) et pour des temps de séjour de l'ordre de la minute de mélange dans le procédé.

Pour terminer, il est possible d'utiliser des charges, et notamment des nanocharges, permettant soit d'écranter les interactions répulsives entre composants, soit de créer des interactions spécifiques entre les différentes phases (Abgrall 2013, Louzi 2013c, Fenouillot 2009, Gonzalez 2002).

L'objectif de ce chapitre étant principalement la modulation des propriétés de mélanges PP/PE via l'utilisation d'extrudeuse bi-vis à haut cisaillement, on se focalisera dans la partie expérimentale sur la stratégie d'ajout de copolymère compatibilisant.

A.2.b Compatibilisation avec utilisation de copolymère :

De nombreuses études traitent de la compatibilisation des mélanges PP/PE via l'utilisation de copolymères préformés. Parmi les copolymères très utilisés, on trouve ceux à base d'éthylène (copolymères éthylène-octène, appelés EO, et copolymères éthylène-propylène, appelés EP). Il est difficile de choisir un copolymère a priori puisqu'il faut considérer la nature et la viscosité de la matrice et de la phase dispersée. On peut ainsi trouver le PP sous forme d'homopolymère (Kock 2013a, 2013b, Lin 2009) ou de mélange de PP et de copolymère (Abgrall 2013, Louzi 2013, Zhang 2010, Tan 2005), appelé polypropylène choc

(principalement utilisé pour la fabrication de pare-chocs de voitures). En ce qui concerne le PE, ce dernier peut être polymérisé de différentes façons. On obtient des PE avec des structures différentes, à savoir soit du polyéthylène basse densité, PEBD, avec un fort taux de ramifications le long de la chaîne carbonée de PE (Kock 2013a, 2013b, Radonjic 2002, Bertin 2002), ou du polyéthylène haute densité, PEHD, avec un taux de ramifications beaucoup plus faible (Abgrall 2013, Louizi 2013, Lin 2009). De plus, il existe d'autres grades de PE qui correspondent à des taux de ramification plus ou moins importants par rapport aux deux PE précédemment cités. Koning et Utracki donnent une liste non exhaustive des différents types de mélanges de polyoléfines ainsi que des copolymères utilisés (Koning 1998, Utracki 1997).

Lin et al (2009) ont étudié l'impact de la structure de copolymères de type EO dans un mélange PP/PEHD. Ils ont pu mettre en avant qu'un copolymère multi bloc donnait de meilleures propriétés mécaniques, notamment au niveau de la résilience au choc Charpy sur une large gamme de températures (de -40°C à 40°C) par rapport à un copolymère linéaire.

Toutes les études se recoupent en disant que l'ajout de copolymère bien choisi permet de créer une interphase entre les phases immiscibles par la migration sélective du copolymère aux interfaces des phases en mélange, comme le montre la Figure 9. On parle d'une morphologie "cœur-couronne" entre le compatibilisant et la phase dispersée. Le poids moléculaire et la structure du copolymère peuvent être un frein quant à l'efficacité de ce dernier, du fait de problèmes potentiels de cinétique de migration du copolymère. Il n'existe pas de loi empirique pour orienter le choix d'un copolymère par rapport à un autre. En effet, le changement de matrice ou le choix du procédé de mise en forme peuvent avoir des impacts sur les propriétés mécaniques d'un mélange. Pour un mélange PP/PEHD (75/25) compatibilisé avec un mélange de copolymères de type EP et EO, la substitution de la matrice PP par une matrice de PP choc avec le même taux de EO ne donne pas les mêmes améliorations au niveau de l'allongement à la rupture, passant de près de 700 % à 150 % (Abgrall 2013). Donc pour valider le choix d'un type de copolymère, une étude préliminaire des propriétés mécaniques est primordiale, afin de cibler au mieux les exigences d'un cahier des charges.

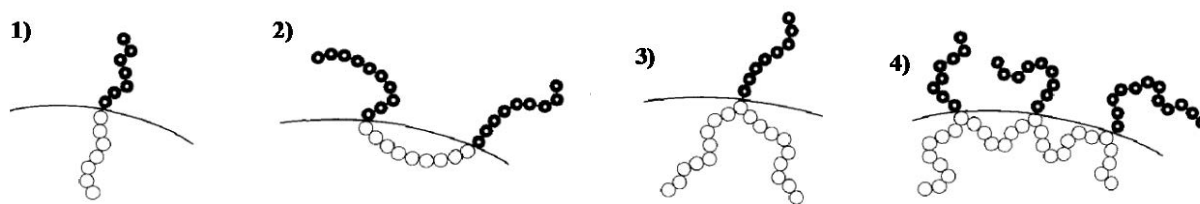


Figure 9 : Schéma des différents types de copolymères à blocs que l'on peut rencontrer :

1) Diblock, 2) Triblock, 3) Singlegraft and 4) Multigraft (Koning 1998).

L'ajout de copolymère reste néanmoins une voie efficace pour compatibiliser les mélanges de polyoléfines. Le choix le plus judicieux serait d'opter pour un copolymère à blocs qui présente une bonne miscibilité avec les différentes phases et avec une masse molaire « optimisée » afin d'avoir une bonne migration à l'interface. Cette technique demande donc de pouvoir synthétiser des copolymères avec des structures assez spécifiques et peut impliquer des coûts assez élevés. C'est pourquoi une autre stratégie alternative consiste en la réalisation de ces copolymères *in-situ*, c'est-à-dire pendant l'élaboration du mélange.

A.2.c Compatibilisation avec utilisation de copolymère synthétisé *in-situ* :

La compatibilisation *in-situ* présente l'avantage de pouvoir synthétiser des copolymères avec des structures originales. Les réactions mises en œuvre sont principalement des réactions de greffage, ces dernières sont considérées comme rapides. Il existe trois principales voies de synthèse de ces copolymères : copolymérisation dite vivante, substitution chimique après polymérisation ou bien, couplage chimique entre fonctions chimiques spécifiques des polymères d'étude. Les deux premières voies sont qualifiées de "grafting from" et la dernière de "grafting onto". La structure des polymères d'étude, PP et PE, ne permet pas de réaliser des couplages chimiques facilement. Une étape de greffage doit d'abord être réalisée. Cette dernière consiste à introduire une espèce réactive sur le PP ou le PE, afin de pouvoir générer des radicaux permettant greffage. La Figure 10, donne l'exemple du greffage de l'anhydride maléique sur du PP via l'utilisation d'un peroxyde (Cassagnau 2007).

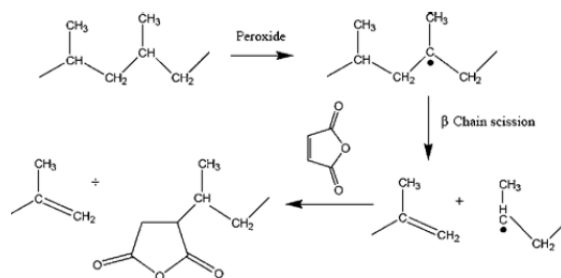


Figure 10: Greffage de l'anhydride maléique sur du PP via l'utilisation d'un peroxyde (Cassagnau 2007).

Par contre, cette étape de greffage doit être bien maîtrisée car des réactions secondaires peuvent avoir lieu. Comme on peut le voir, le peroxyde a tendance à couper les chaînes des macromolécules de PP, dégradant le PP (Azizi 2004, Colbeaux 2001, Cheung 1990). Sur le PE, des réactions de réticulation peuvent avoir lieu, le rendant plus visqueux, et donc moins bien manipulable (Colbeaux 2001, Do 1996, Lazar 1990). Une fois le greffage réalisé sur les macromolécules de PP et PE, des réactions de couplage chimique peuvent avoir lieu.

Colbeaux et al (2005, 2004) ont étudié l'impact du choix d'agents de couplage entre polyoléfines greffées dans un mélange PP/PE. Dans leurs études ils ont utilisé des PP et PE greffés avec de l'anhydride maléique, PP-g-MA et PE-g-MA, et deux types d'agents de couplage : un composé organique, le 1,12 diamine dodécane et deux sels organiques, l'acétate de zinc et le bicarbonate de sodium. La particularité de ces agents de couplage, c'est d'être bifonctionnels. De cette étude, ressort que, pour avoir de bonnes propriétés mécaniques et un bon affinement de la morphologie, un minimum de 30 % en masse de polyoléfines greffées doit être introduit. En ce qui concerne le choix de l'agent de couplage, ce dernier va dépendre du choix de la propriété mécanique que l'on souhaite améliorer : le composé organique a tendance à améliorer l'allongement à la rupture et les sels à augmenter la résilience au choc Charpy. Par contre, ils n'ont pas pu statuer sur les réactions chimiques mises en jeu entre les différentes polyoléfines greffées, c'est-à-dire inter ou intra couplage chimique entre les greffons introduits sur les chaînes de PP et PE et les agents de couplage. Néanmoins, la formation de copolymères, entre PP-g-MA et PE-g-MA à l'aide d'agents de couplage de type diamine est envisageable.

Il est alors possible via différentes techniques, réactions radicalaires ou irradiations, de venir greffer des fonctions réactives sur les macromolécules de nos PP et PE, généralement des anhydrides, des alcools ou des amines. Ces dernières vont permettre de réaliser des

interactions de différentes natures (liaisons hydrogène ou interactions de Van der Waals), des liaisons covalentes, entre les greffons introduits et des agents de couplages de type amine, anhydride, époxy... Une des réactions de couplage les plus utilisées est celle entre un anhydride et une amine, car elle est très rapide (Macosko 2005, Orr 2001). Une voie récente de compatibilisation des mélanges PP/PE consiste à venir introduire des charges réactives. C'est une stratégie analogue à la compatibilisation *in-situ*, dans le sens où des polyoléfines ayant aussi subi des réactions de greffage sont utilisées et vont venir réagir sur des charges ayant subi des traitements chimiques spécifiques. Cette stratégie consiste simplement à tenter de remplacer les agents de couplage par des charges, et de renforcer mécaniquement le mélange.

A.2.d Compatibilisation avec utilisation de charges :

La compatibilisation de mélanges PP/PE est fortement motivée par l'augmentation des propriétés mécaniques comme l'allongement à la rupture ou la résilience au choc Charpy, mais cette augmentation s'accompagne généralement d'une diminution de la rigidité du mélange. L'addition de charges permet, dans certains cas, de renforcer mécaniquement le mélange. Il existe plusieurs types de charges, celles les plus couramment utilisées dans les mélanges de polyoléfines sont le talc (Abgrall 2013, Denac 2005, Choi 2004) et la montmorillonite (Labaume 2013, Ville 2012, Zhang 2006). De part leurs structures chimiques, présence de fonctions silanols (Si-OH) pour le talc ou bien présence de fonctions siloxane (Si-O-Si) en surface des montmorillonites, ces dernières sont largement utilisées telles quelles ou greffées, en mélanges avec des polyoléfines polaires, comme les polyamides. On peut noter que, dans la littérature, d'autres charges peuvent être utilisées comme du carbonate de sodium (Cheraghi 2013, Ersoy 2007, Gonzalez 2002), des silices (Louizi 2013, Elias 2007), du noir de carbone (Huang 2013, Ou 1996) ou bien des nanoparticules d'alumine, ou de titane (Evgeni 2006, Fan 2006). De plus, l'utilisation de ces charges sous forme de nanoparticules est de plus en plus répandue.

On peut donner, à titre d'exemple, l'utilisation du carbonate de calcium, CaCO_3 , comme charge renforçante dans un mélange de PP/PEHD dans l'étude de Gonzalez et al (2002). Ces derniers ont utilisé deux granulométries de CaCO_3 différentes, 3 et 1,8 μm de diamètre moyen, et quatre types d'agents de couplage dont trois étaient des oxydes de titane et un oxyde de zirconium. Quelle que soit la granulométrie utilisée, ils ont pu montrer que, sans ajout d'agent de couplage, une augmentation de la cristallinité et des pertes de propriétés

mécaniques étaient obtenues, alors que, lorsque ce dernier était ajouté à la formulation, une diminution de la cristallinité, combinée à une augmentation de certaines propriétés mécaniques, était observée. En fonction de l'agent de couplage utilisé, il est possible de moduler les propriétés mécaniques désirées, comme dans l'étude de Colbeaux et al (2004). En effet, une augmentation du module d'Young et de l'allongement à la rupture est observée lors de l'utilisation d'agents de couplages à base de titane, alors que l'oxyde de zirconium n'impacte que le module d'Young. De plus, des effets de synergie ont été constatés lors de l'utilisation de mélanges d'agents de couplage. En effet, lors de l'ajout d'un mélange de deux oxydes de titane, la résilience au choc Charpy a augmenté de manière significative, passant de 12 pour le mélange PP/PEHD/CaCO₃ sans agent, à près de 16 J.m⁻¹ ; alors qu'avec un seul agent de couplage, l'augmentation de la résilience était aux alentours de 13 J.m⁻¹.

Pour conclure, l'utilisation de charges, dans le but de renforcer les propriétés mécaniques finales du mélange, connaît un fort développement. Néanmoins, suivant les conditions de mise en œuvre, des évolutions non attendues des propriétés des mélanges utilisant des charges peuvent être observées, contrairement aux mélanges utilisant des copolymères. En effet, ces derniers forment un système enchevêtré assez facilement et ce, quelle que soit l'orientation du copolymère. En fonction de la forme de la charge considérée, l'orientation de cette dernière dans le mélange se fait préférentiellement selon l'écoulement du mélange durant la mise en œuvre et va avoir une importance cruciale en fonction de la direction de la contrainte (σ) appliquée (Abgrall 2013, Fenouillot 2009, Kim 2007, Lertwimolnun 2005). Un exemple est donné sur l'apparition de cavité et sur la déformation des feuillets de montmorillonite dans une matrice PA6, Figure 11. Lorsque les feuillets sont perpendiculaires ou possèdent un angle avec la direction de la contrainte appliquée, des cavités apparaissent dans la charge, générant une rupture précoce, Figure 11.a et b, alors que lorsque les feuillets et la contrainte ont la même orientation, le glissement des feuillets les uns par rapport aux autres peut avoir lieu sans entraîner de rupture précoce, Figure 11.c.

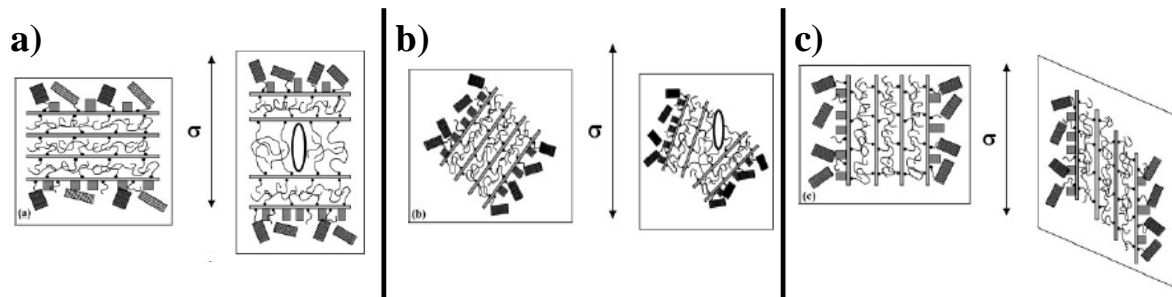


Figure 11: Représentation schématique des mécanismes de rupture/déformation autour de feuillets de montmorillonites modifiées dans une matrice PA6 en fonction de l'orientation de ces derniers et de la direction de la contrainte appliquée (Kim 2007).

Le contrôle de l'orientation des charges durant la mise en œuvre du mélange est un paramètre important pour la compatibilisation par ajout de charges.

Nous allons maintenant voir comment on caractérise une compatibilisation dans le cas d'un copolymère préformé. En effet, nous devons nous confronter à la modulation des propriétés de mélanges de PP/PE via l'utilisation d'un procédé d'extrusion bi-vis en continu. Ce dernier, au vu des résultats obtenus dans le premier chapitre, est un procédé dont le temps moyen de séjour est de l'ordre de la minute, et dont la distribution des temps de séjour est asymétrique lorsque l'on utilise d'importantes vitesses de rotation des vis. Donc, le développement de compatibilisations *in-situ*, et l'utilisation de charges peuvent souffrir de problèmes d'efficacité et de reproductibilité.

A.2.e Conclusions sur l'amélioration de la miscibilité de mélanges PP/PE :

Pour améliorer la miscibilité des polyoléfines PP et PE il existe trois stratégies principales, l'ajout de copolymère préformé, la réalisation de copolymère *in-situ*, ou l'utilisation de charges. Toutes ces stratégies ont leurs avantages et inconvénients. L'utilisation de copolymère préformé peut souffrir d'un coût élevé de ce dernier, la réalisation de copolymère *in-situ* doit être maîtrisée et contrôlée tout le long de la fabrication ; l'orientation des charges durant la mise en œuvre peut provoquer des évolutions non désirées. Néanmoins, quelle que soit la stratégie envisagée, l'amélioration de certaines propriétés peut être spectaculaire, notamment au niveau des propriétés mécaniques comme l'allongement à la rupture. C'est pourquoi l'utilisation de copolymère ou de charges reste une très bonne alternative quant à l'amélioration de la miscibilité de certaines polyoléfines entre elles.

Il n'est pas rare de voir des études utiliser plusieurs stratégies en même temps, afin de tirer avantage de ces dernières comme dans l'étude de Louizi et al (2013). Ils ont utilisé un

copolymère préformé de type EO afin d'améliorer la miscibilité entre la matrice PP choc et des nodules de PEHD, extrudés à haute vitesse, ce qui conduit à une amélioration de l'allongement à la rupture. Toujours avec de l'extrusion à haute vitesse, ils ont utilisé des nano charges de silice afin d'améliorer le renfort mécanique du mélange, mis en évidence par une augmentation du module d'Young.

Pour terminer, on peut aussi s'inspirer de ces stratégies de compatibilisation pour des matériaux en fin de vie. Il est intéressant de noter qu'une réaction de photo-oxydation sur un PE durant sa première vie d'utilisation est susceptible de former des fonctions réactives de type hydroperoxyde, carbonyle ou vinyle le long de la chaîne carbonée (Gulmine 2006). Ces groupements peuvent, par la suite, être utilisés pour créer des interactions soit par couplage chimique soit par interactions électrostatiques avec un polymère polaire. Ainsi, l'utilisation de matière recyclée et oxydée pour améliorer la compatibilisation de mélange de polyoléfines peut être favorable à une compatibilisation *in-situ*.

A.3 Comportement de mélanges de polyoléfines:

L'efficacité d'une compatibilisation se caractérise par l'augmentation conjointe ou non de propriétés spécifiques qui dépendent des exigences de cahiers des charges à satisfaire. Il peut alors être envisagé d'améliorer soit l'adhésion entre constituants immiscibles, et de ce fait, on cherchera à augmenter l'allongement à la rupture ou la résilience au choc Charpy. Ou bien alors, on désire augmenter la rigidité du mélange, et, donc, on cherchera, dans ce cas, à augmenter le module d'Young ou la contrainte maximale lors d'un essai de traction par exemple. L'efficacité d'une compatibilisation sera qualifiée en fonction de l'optimisation souhaitée d'une propriété. Des études traitent de l'optimisation de propriétés autres que mécaniques comme la conductivité thermique, électrique ou magnétique du mélange de polyoléfine, mais, au vu des domaines d'application des polymères d'étude, emballage et automobile principalement, on ne s'attachera qu'à la modulation des propriétés mécaniques et rhéologiques des mélanges PP/PE.

Nous étudions des mélanges de polyoléfines dont la matrice est le polypropylène. Une étude du comportement de cette polyoléfine seule va d'abord être présentée, puis celle du mélange entre le polypropylène et le polyéthylène. Et pour terminer, l'avantage de l'ajout d'un copolymère sera détaillé.

A.3.a Comportement mécanique de la matrice PP :

Le comportement mécanique de la matrice PP dépend du type de sollicitation. Dans notre étude nous nous sommes concentrés sur les essais mécaniques de type traction uniaxiale et choc Charpy. Ces essais correspondent à une sollicitation lente et une grande déformation pour la traction uniaxiale ; à une sollicitation instantanée et une petite déformation pour le choc Charpy .

Le PP est un matériau semi-cristallin, ce qui veut dire qu'il est hétérogène : il est constitué d'une partie amorphe et de zones cristallines. Ces dernières n'ont pas le même comportement en terme de déformation microscopique. Dans la phase amorphe, les macromolécules n'ont pas d'orientation privilégiée, tandis que dans les zones cristallines, des interactions entre macromolécules sont présentes et font qu'elles sont orientées localement (Dijkstra 2002, Shanks 2000) comme le montre la Figure 12. Une même macromolécule de PP peut se localiser à la fois dans une ou plusieurs zone(s) cristalline(s) et dans la phase amorphe, on parle de macromolécule "lien".

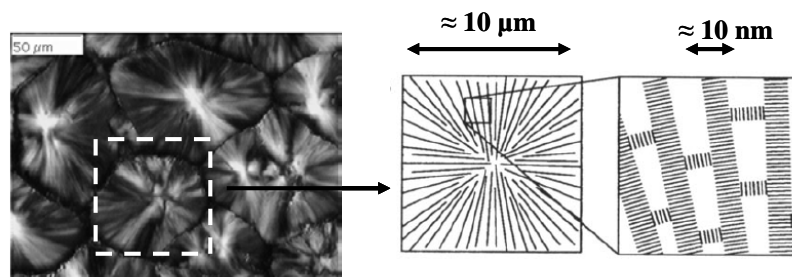


Figure 12: Photographie de sphérolithes d'un PP à gauche et à droite schématisation d'un sphérolite, les grandes lignes noires correspondent aux zones cristallines, l'alternance de petites lignes noires et blanches symbolise l'orientation des macromolécules dans les zones cristallines, et les zones blanches correspondent à la phase amorphe (Dijkstra 2002, Shanks 2000).

En fonction de la vitesse de déformation ou de la température, le PP peut se déformer de deux manières distinctes. Les travaux de Gensler et Tai mettent en avant les mêmes conclusions quant aux conditions de réalisation du test. Pour des vitesses de déformation lentes (haute température), le PP peut se déformer plastiquement, on parle d'écoulement plastique. Par contre, pour des vitesses plus grandes (basse température), le PP est fragile, on parle de fissuration (Gensler 2000, Tai 2000).

A.3.a.i Écoulement plastique :

L'écoulement plastique a lieu lors d'une sollicitation mécanique lente (exemple traction uniaxiale 30 mm.min^{-1} à 25°C) ou à hautes températures. Ainsi, les déformations de la phase amorphe et les zones cristallines se font en concomitance. Localement, on étire la phase amorphe à son maximum qui transmet l'effort de contrainte aux lamelles cristallines. Les macromolécules de PP s'orientent dans le sens principal de la déformation, on parle de comportement ductile. Pourtant, la phase amorphe est une phase où les enchevêtrements sont nombreux. La mobilité des chaînes de PP va en être limitée, créant localement un champ de contrainte, on parle alors de rigidification sous contrainte. Cette augmentation de contraintes au sein de la phase amorphe va être transmise à la phase cristalline, créant des défauts à la périphérie des zones cristallines, on parle de dislocation. La création de ces dernières entraîne la fragmentation des zones cristallines dans le sens de la direction de la contrainte (Seguela 2001, Coulon 1998, G'Shell 1994). La déformation est alors propagée de proche en proche via les macromolécules "lien" (Bartczak 2010, Dijkstra 2002, Aboulfaraj 1995). L'écoulement plastique de l'éprouvette continue jusqu'à ce que les déformations conjointes de la phase amorphe et la fragmentation des zones cristallines soient possibles. Si la contrainte au sein du matériau augmente brutalement, un autre type de déformation peut intervenir, on parle de fissuration.

A.3.a.ii Fissuration :

La fissuration a lieu lorsque la vitesse de sollicitation est trop grande ou à basse température (exemple choc Charpy à -20°C). Le principal défaut de ce mode de déformation provient du fait que la mobilité des macromolécules de PP est très réduite. La première étape de ce type de déformation se situe au niveau des enchevêtrements, Figure 13.a. Les macromolécules sont soumises à des contraintes triaxiales. Il y a alors compétition entre l'écoulement plastique ou la génération de cavités (Pawlak 2011, van Melick 2003, Kramer 1983). Or, le temps de sollicitation étant très court, les chaînes de PP enchevêtrées n'ont pas le temps de transmettre la contrainte aux zones cristallines, et se rompent. Du vide apparaît dans la phase amorphe, Figure 13.b. Si la sollicitation continue, un phénomène de nucléation de ces vides menant à la formation de cavités intervient (van Melick 2003, Kramer 1983). La cavité ainsi formée a généralement une forme ovale suivant le sens de direction de la sollicitation, Figure 13.c, on parle de cavité ayant une forme de cigare (Donald 1982).

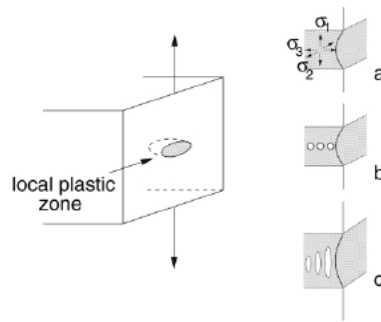


Figure 13: a) Contrainte triaxiale d'une macromolécule, b) création et nucléation de micro vides et c) écoulement plastique le long des cavités avec création d'un réseau de cavités (van Melick 2003).

Puis, dans un second temps, lors de la création de ces micros vides, les macromolécules avoisinant ce vide ne sont plus soumises qu'à des contraintes biaxiales. Donc, localement, près du vide, l'écoulement plastique de la phase amorphe est possible. Généralement, il y a formation d'un réseau de cavités allongées, on parle de micro-fibrilles. Ces dernières vont s'orienter selon la direction de la déformation. Mais, la mobilité des macromolécules de PP est non seulement très limitée par la présence de ces cavités mais aussi par les enchevêtrements initialement présents dans les micro-fibrilles. La rigidification sous contrainte apparaît alors dans ces ponts. La suite de la déformation va dépendre de la concentration en micro-fibrilles créées, des propriétés intrinsèques de la matrice, de la capacité de désenchevêtrement des macromolécules et des conditions d'essai (Corte 2007, Kramer 1983). Si les macromolécules dans les fibrilles ne peuvent s'accommoder à la déformation, alors elles rompent. La nucléation incontrôlée de ces macro-ruptures entraîne la fissuration du PP.

A.3.a.iii Conclusion sur le comportement mécanique du PP :

Pour terminer sur le comportement mécanique du PP, il se résume à la compétition entre la fragmentation des zones cristallines par des dislocations à l'interface zone amorphe-zone cristalline ou par la nucléation de cavités et l'écoulement plastique de micro-fibrilles (Debileck 2011, Pawlak 2005, Galeski 2005, Kramer 1983, Donald 1982). Le facteur impactant le plus sur cette compétition est la mobilité des macromolécules de la phase amorphe du PP (Argon 2005, Pawlak 2005). Par contre, la cavitation va dépendre seulement de la structure du PP (mise en œuvre, cristallisation sous contrainte...) ou de la présence de défauts durant la formulation (charges non voulues, dislocation des zones cristallines...) et

non des conditions d'essai des tests de déformation. Pour un essai donné, schématisé sur la Figure 14, la compétition entre l'écoulement plastique et la fissuration intervient après la formation de cavités. Par conséquent, en fonction de la mobilité des chaînes de PP, on pourra avoir un mécanisme de fissuration si le désenchevêtrement n'est pas possible avec une montée très rapide de la contrainte subie par le PP pour de très faibles déformations, schématisées par la courbe 1). Si la mobilité est possible, les chaînes de PP vont pouvoir accommoder la déformation, le PP va pouvoir se déformer facilement sans subir d'importantes contraintes, comme schématisé par la courbe 2). Le PE étant lui aussi semi-cristallin, il se déforme de la même manière (Pawlak 2013b, 2011).

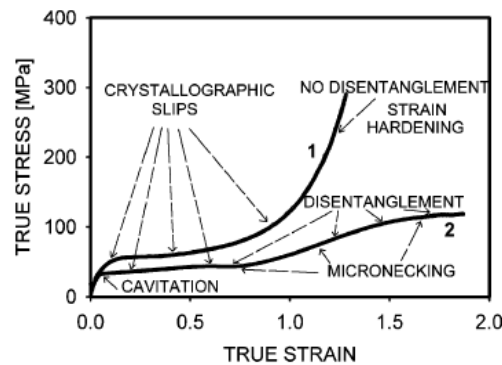


Figure 14: Compétition entre cavitation et fragmentation : 1) à basse température ou grande vitesse de sollicitation où le désenchevêtrement n'est pas possible, on parle de fissuration et 2) à haute température et faible vitesse de sollicitation où le désenchevêtrement est possible, on parle d'écoulement plastique (Pawlak 2005).

A.3.b Comportement du mélange PP/PE :

Le comportement mécanique des différentes phases PP ou PE en mélange ne va pas changer, il y a toujours compétition entre l'écoulement plastique et la fissuration. En dépit de la structure chimique très voisine de PP et PE le mélange est immiscible. Il en résulte que certaines propriétés du mélange sont plus faibles, comparées à celles de chaque polyoléfine seule, et notamment au niveau des propriétés mécaniques. De nombreuses études montrent que cela est essentiellement dû à un manque d'adhésion entre les différentes phases qui ne permet pas de solliciter la phase dispersée et de créer rapidement des défauts dans le matériau (Abgrall 2013, Lin 2009, Creton 2001, Kim 1998). Lin et al (2009) ont étudié les mécanismes de déformation des nodules dans des mélanges compatibilisés de type PP/PEHD via l'utilisation de quatre types de copolymères : EO (éthylène-octène à bloc ou statistique), EP (éthylène-propylène) et SBS (styrène-butadiène-styrène) lors de traction uniaxiale. Ils ont pu mettre en avant que, quel que soit le système considéré, la déformation du mélange

s'accompagne de la formation de cavités entre le PP et le PE. Le contrôle de l'apparition de ces cavités, est un des paramètres les plus importants. De part les différentes observations microscopiques réalisées durant leur étude, ils viennent étayer la description faite par Creton et al (2001) sur la croissance de cavités au voisinage de l'interface PP/PE suivant la direction de la contrainte σ :

- Une mauvaise adhésion entre nodule et matrice, est caractérisée par une décohésion rapide sur une grande partie de la surface du nodule.
- Une adhésion intermédiaire, est caractérisée par un contrôle limité de la croissance des cavités, et permet la déformation de la matrice.
- Une forte adhésion est caractérisée par des cavités localisées au voisinage de nodules à la forme étirée.

Ces trois catégories d'adhésion sont respectivement représentées sur la Figure 15.

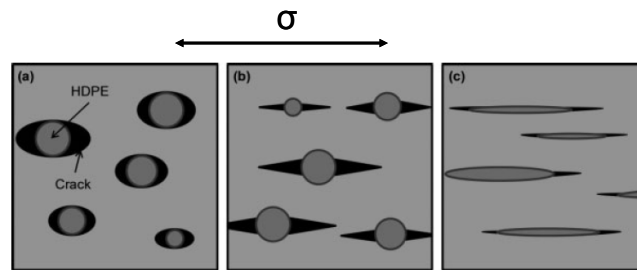


Figure 15: Représentation de l'adhésion entre PP/PE durant un essai de traction uniaxiale :

a) adhésion faible, b) adhésion intermédiaire, et c) forte adhésion (Lin 2009).

Donc, lorsque de bonnes propriétés mécaniques sont atteintes, on peut considérer que la morphologie attendue au niveau de l'interphase PP et PE correspond au moins au cas b) de la Figure 15. Ce type de caractérisation morphologique peut s'avérer fastidieux et demande une maîtrise poussée de la cassure à froid de nos polyoléfines d'étude. De plus, certains essais mécaniques peuvent être réalisés à différents taux de déformation ou à des températures différentes, pouvant occulter le comportement mécanique d'une polyoléfine d'étude. Par exemple, un essai de traction uniaxiale trop rapide entraîne plus facilement un mécanisme de fissuration. Une augmentation de température favorise l'écoulement plastique et cela pour le PP et le PE (Pawlak 2010a, 2010b, Hadal 2004, van der Wal 1998). Néanmoins, l'avantage de la caractérisation mécanique est de pouvoir traiter rapidement un bon nombre de formulations.

A.4 Conclusions sur l'étude bibliographique de mélanges PP/PE :

La morphologie que va adopter notre mélange d'étude est du type matrice – nodule. Le diamètre moyen de la phase dispersée dépend de plusieurs facteurs tels que le taux de cisaillement appliqué lors du mélange, le rapport de viscosité ou bien la tension interfaciale entre les deux phases. Le modèle de Serpe décrit cette dépendance (Serpe 1990). Des variations peuvent être constatées entre les mesures expérimentales et la prédiction du diamètre des nodules. En effet, la phase dispersée pendant la mise en œuvre est soumise à un équilibre entre rupture et coalescence. Le premier permet d'affiner une morphologie, tandis que le deuxième augmente le diamètre des nodules. Lors d'une extrusion bi-vis, le diamètre des nodules peut subir des variations le long de la vis, après une zone de malaxage le diamètre tend à augmenter alors qu'après un contre-filet il a tendance à diminuer (Canto 2014, 2006, Wu 2011, Yquel 2009, De Loor 1994a, 1994b). En fonction des éléments de vis choisis on peut déplacer l'équilibre rupture/coalescence. Malheureusement, il n'existe pas de modèle, on ne retrouve dans la littérature que des tendances sur l'évolution d'une morphologie le long d'un axe d'extrudeuse bi-vis.

Un autre moyen permettant d'avoir un impact sur la morphologie est l'amélioration de la compatibilisation entre les phases. Pour ce faire, il existe trois stratégies, i) addition d'un copolymère préformé, ii) réalisation de copolymère *in-situ* durant le mélange, ou iii) ajout de charges permettant d'écranter les interactions répulsives entre les phases immiscibles. Il n'est pas rare de voir des études utiliser plusieurs stratégies en même temps. En effet, l'utilisation de copolymère préformé ou *in-situ* a tendance à améliorer la déformation du mélange en le rendant plus ductile. Par contre, l'utilisation de charges permet d'augmenter sa rigidité. La stratégie utilisée dans la suite de ce chapitre est l'utilisation d'un copolymère préformé dans un système où le PP est la matrice et les nodules du PE.

Pour terminer sur cette première partie d'étude de la compatibilisation des mélanges PP/PE, les faibles propriétés des mélanges non compatibilisés sont dues à une mauvaise adhésion entre le PP et le PE. Des cavités en périphérie des nodules de PE sont créées, provoquant une rupture précoce du mélange. L'ajout de copolymère va permettre de limiter l'apparition de ces cavités tout en améliorant l'adhésion entre la matrice PP et les nodules de PE. La création d'une bonne interface permet de transmettre efficacement les déformations de la matrice vers les nodules via le copolymère. Les qualités intrinsèques (enchevêtrement, structure chimique, rigidité et souplesse) ainsi que la quantité de copolymère ajouté vont

moduler ces améliorations. De même, les conditions opératoires des essais de caractérisation (température, vitesse de déformation...) caractériseront différents types de comportement.

Nous voulons voir si avec une formulation donnée et des conditions opératoires différentes il est possible de moduler également les propriétés de PP/PE. Les mélanges de PP/PE étant généralement réalisés à l'échelle laboratoire, à l'aide de micro-extrudeuses et de mélangeurs internes, peu d'études se focalisent sur l'impact même du procédé sur le mélange final. Nos travaux, à l'aide d'une extrudeuse bi-vis à haut cisaillement, seront plus facilement extrapolables à l'échelle industrielle.

B. Étude expérimentale de la compatibilisation d'un mélange PP/PE avec un copolymère préformé et un procédé d'extrusion à haut cisaillement :

B.1 Réalisation de mélanges PP/PE :

B.1.a Conditions opératoires :

B.1.a.i Profil de vis utilisé :

Le profil de vis choisi pour cette étude est le profil B, Figure 1, détaillé dans le chapitre 1 sur la distribution des temps de séjour. Pour rappel, ce dernier possède la particularité d'avoir deux contre filets: un, après la deuxième zone de mélangeage et le deuxième au niveau de la dernière zone de mélangeage. Ces derniers permettent d'avoir une distribution des temps de séjour plus longue, et minimisent les éventuels défauts d'extrusion mis en avant dans le premier chapitre.

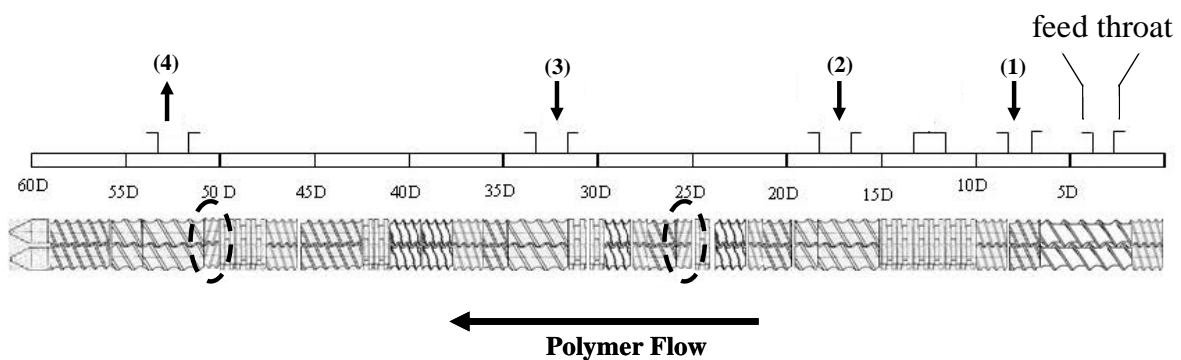


Figure 1: L/D = 60, (1), (2), (3) zones d'introduction de gaz, liquide, charge ou d'autres constituants, (4) zone de dégazage et cercle en pointillé emplacement des contre-filets.

Il a été choisi de réaliser les mélanges de polyoléfines avec un débit matière de 4 kg.h^{-1} , avec des vitesses de rotation des vis de 300, 800 et $1\,200 \text{ tr.min}^{-1}$. Deux types d'atmosphères ont été choisis pour extruder les différents mélanges : air ou balayage d'azote. Ainsi, pour chaque type de formulations, six mélanges ont été extrudés. Dans la suite de l'étude, nous ne donnerons que les résultats obtenus avec l'air comme atmosphère ; ceux obtenus sous balayage d'azote seront donnés à titre indicatif ou détaillés dans les annexes.

L'énergie spécifique mécanique, SME (specific mechanical energy) permet de quantifier l'énergie apportée au système pour mettre en œuvre un ou des mélanges de polymères . Cette dernière est définie par l'équation 1:

$$SME = \frac{\tau \cdot N}{Q} \quad (1)$$

avec:

τ : couple moteur de l'extrudeuse (N.m) N : vitesse de rotation des vis (tr.min⁻¹)

Q : débit matière dans l'extrudeuse (kg.h⁻¹)

B.1.a.ii Matières premières :

Dans cette étude, nous allons réaliser des mélanges entre un polyéthylène haut densité (phase dispersée) et un polypropylène (phase majoritaire). La matrice choisie est un polypropylène homopolymère PPH7060 de Total Petrochemicals, que l'on nommera PP. Il est principalement employé dans la conception de conditionnements plastique, de jouets, d'appareils ménager, de mobiliers de jardins et de couvercles plastiques. Du point de vue de ses divers domaines d'application, ce PP est susceptible de se retrouver dans les déchets plastiques. La phase dispersée, quand à elle, correspond au grade Lupolen HDPE 4261 AIM de LyondellBasel, que l'on nommera PE. Il rentre essentiellement dans la composition des réservoirs d'essence pour les voitures. Lui aussi a de fortes probabilités de se retrouver comme déchet de véhicules hors d'usage (VHU). L'étude du mélange de ces deux types de futurs déchets pourrait être une première étape d'anticipation dans la gestion de la réutilisation de ces matériaux après un cycle de vie. L'ensemble des différentes propriétés de ces deux polymères est répertorié dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Indices de fluidité des polyoléfines étudiés

Matériau	Nom Commercial	MFI (g.10min ⁻¹)	Module d'Young (MPa)	Allongement à la rupture ^c (%)	Contrainte maximale (MPa)	Résilience Choc Charpy (kJ.m ²)
PP	PPH 7060	20 ^a	1 550 +/- 50	1 400 +/- 30	37	1,84 ^d
PEHD	Lupolen 4261 AIM	12 ^b	800 +/- 7	150 +/- 12	23	140 ^e

a: 2,16 kg et 230°C

b: 12,5 kg et 265°C

c: vitesse traverse 30 mm.min⁻¹

d: mesurée à -20°C

e: donnée fournisseur à -30°C

Comme énoncé en début de chapitre, on va étudier l'influence de compatibilisants sur les propriétés finales du mélange. Les compatibilisants choisis sont des copolymères statistiques d'éthylène-octène, provenant de deux fournisseurs différents. On a utilisé une série de compatibilisants de Dow Chemicals et une autre d'ExxonMobil Chemical, présentant des caractéristique de fluidité et de masses molaires quelque peu différentes, comme présenté

dans le Tableau 2. Les densités des différents copolymères utilisés sont assez proches. Par contre, on peut constater qu'ils ne sont pas 100% amorphes, chacun d'eux possède une partie cristalline. Au vu des thermogrammes, on peut dire que l'enthalpie de fusion du copolymère est minimale pour EO1 et EO3, intermédiaire pour EO2 et maximale pour EO4.

Tableau 2 : Dénomination des copolymères utilisés

Copolymère	Nom Commercial	MFI ^a (g.10min ⁻¹)	M _n ^b	M _w ^b	I _p ^b	Densité	Taux d'octène (wt %)	T _g ^c (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)
EO1	Engage 8842	1	68 500	196 700	2,9	0,855	15	-58	12
EO2	Engage 8100	1	57 500	146 500	2,6	0,87	12	-52	33
EO3	Exact 5361	3	44 200	123 000	2,8	0,86	14	-55	7
EO4	Exact 0203	3	27 500	85 500	3,1	0,902	6	non mesurable	77

a: 2,16 kg et 230°C (donnée fournisseur) // b: SEC réalisées à chaud dans du TCB (réalisées à IMP@UJM) // c: thermogrammes donnés en annexe

B.1.b Les différents mélanges réalisés :

Les mélanges préparés sont essentiellement constitués d'une matrice polypropylène et d'une phase dispersée de polyéthylène haute densité. Nous avons fait le choix de ne pas faire varier la composition des mélanges étant donné que l'on fait varier les conditions opératoires, à savoir la vitesse de rotation des vis et la nature du gaz injecté dans l'extrudeuse. En effet, quel que soit le mélange considéré, il y a 80 % en masse de PP et 20 % en masse de PE. Les différents mélanges, réalisés avec un débit de 4 kg.h⁻¹ sous air, ainsi que leur dénomination, sont listés dans le Tableau 3.

Du fait du nombre important de mélanges traités, l'influence des paramètres d'injection n'a pas été mise en avant dans cette étude (pression d'injection, température du moule ou temps de maintien). Les éprouvettes de test classiques de type haltère pour les essais de traction, un barreau assez épais pour faire de l'essai choc et un disque pour faire des essais choc 2D ou des mesures de rhéologie sont réalisés dans un même moule. Pour chaque formulation, pour s'assurer de la reproductibilité des essais, près d'une vingtaine d'éprouvettes ont été réalisées. Les paramètres d'injection sont fournis en annexe.

Tableau 3 : Récapitulatif des conditions opératoires de chaque mélange réalisé ainsi que leur dénomination.

Atmosphère	Débit Matière (kg.h ⁻¹)	Vitesse de rotation des vis (tr.min ⁻¹)	Couple Moteur (%)	Énergie Mécanique Spécifique SME ^a (Wh.kg ⁻¹)	Taux de cisaillement ^b (s ⁻¹)	Dénomination	Copolymère Ethylène-Octène			
							PP (wt%)	PEHD (wt%)	Quantité (wt%)	Référence EO
Air	300	800	55	307	170	PP/PE_300_O ₂	80	20	0	
			52	290		PP/PE/EO1_300_O ₂	76	19	5	EO1
			50	279		PP/PE/EO2_300_O ₂	76	19	5	EO2
			50	279		PP/PE/EO3_300_O ₂	76	19	5	EO3
			50	279		PP/PE/EO4_300_O ₂	76	19	5	EO4
	4	800	45	669	430	PP/PE_800_O ₂	80	20	0	
			44	654		PP/PE/EO1_800_O ₂	76	19	5	EO1
			43	639		PP/PE/EO2_800_O ₂	76	19	5	EO2
			45	669		PP/PE/EO3_800_O ₂	76	19	5	EO3
			44	654		PP/PE/EO4_800_O ₂	76	19	5	EO4
	1 200	800	41	915	740	PP/PE_1200_O ₂	80	20	0	
			44	981		PP/PE/EO1_1200_O ₂	76	19	5	EO1
			40	892		PP/PE/EO2_1200_O ₂	76	19	5	EO2
			40	892		PP/PE/EO3_1200_O ₂	76	19	5	EO3
			41	915		PP/PE/EO4_1200_O ₂	76	19	5	EO4

a: calculée via l'équation 1 // b: calculé via Ludovic

B.2 Caractérisations des mélanges PP/PE extrudés :

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées afin d'observer les évolutions des différents mélanges préparés. Les appareils utilisés ainsi que leur mode de fonctionnement sont donnés dans cette partie à titre indicatif, d'éventuelles notifications complémentaires sont données en annexe.

B.2.a Propriétés mécaniques:

B.2.a.i Test de traction :

Les propriétés mécaniques peuvent apporter des informations cruciales sur le comportement du mélange, comment on a pu le voir dans la première partie de ce chapitre. Au minimum dix éprouvettes de traction ont été testées, pour chaque lot d'échantillon, pour s'assurer d'une bonne répétabilité des mesures. La vitesse de traction a été fixée à 30 mm.min⁻¹ et la température de la salle se situait aux alentours des 20°C. Ces conditions opératoires fixées permettent de déterminer avec précision des propriétés aux grandes déformations, telles que l'allongement à la rupture (ϵ), la contrainte maximale (σ_M). Nous n'avons pu qu'estimer le module d'Young des différents mélanges car nous ne disposions pas d'extensomètre sur l'appareil utilisé.

B.2.a.ii Choc Charpy :

Un autre test mécanique permet de se rendre compte des interactions créées dans un mélange, c'est le choc Charpy. Ce dernier permet de se rendre compte de l'efficacité d'une compatibilisation. Les essais sont réalisés selon la norme standard ISO 179 A, à -20°C sur des éprouvettes de types barreaux non entaillés, dont les dimensions sont les suivantes : 80x10x4 mm. Pour chaque lot d'échantillon, au minimum dix essais ont été réalisés.

B.2.b Propriétés rhéologiques :

Les propriétés rhéologiques des différents mélanges ont été caractérisées via un rhéomètre de type ARES de TA Instrument. Une géométrie plan/plan a été utilisée, de diamètre 25 mm, l'entrefer réglable a été fixé aux alentours de 2 mm. L'enceinte peut être thermorégulée via un système de chauffe et de thermocouple réparti dans l'enceinte. Les essais ont tous été réalisés à 200°C sous atmosphère ambiante, des mesures sous azote ont été réalisées et ont donné les mêmes tendances.

B.2.c Propriétés thermiques :

Les propriétés thermiques des différents mélanges sont mesurées par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) entre 25°C et 200°C avec un calorimètre Q20 de TA Instrument. La vitesse de chauffe et de refroidissement est de 10 K.min⁻¹ dans cette étude. La première montée en température n'a pas été prise en compte pour effacer l'histoire thermique du matériau lors de l'échantillonnage. Les propriétés thermiques mesurées sont révélées lors du premier refroidissement et de la deuxième montée en température de l'échantillon. Les matières premières choisies étant semi-cristallines il n'est pas évident de mesurer la température de transition vitreuse via ce type de technique.

B.2.d Analyses morphologiques:

Pour les mélanges présentant des évolutions de propriétés remarquables, des observations morphologiques ont été réalisées. Elles ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage (MEB) grâce à un appareil XLS 120 Philips. Une attention particulière doit être prise dans notre étude car nous travaillons avec des polyoléfinés dont la température de transition vitreuse est en dessous de la température ambiante. Il faut alors réaliser des cryo-factures pour caractériser la morphologie réelle de nos matériaux. Le sens de fracture est perpendiculaire au sens d'écoulement dans les éprouvettes de traction injectées ou

jonc extrudé (Figure 2). Le contraste entre les nodules de PE et la matrice PP n'a pas besoin d'être accentué par un traitement spécifique de la surface. Par contre, lorsque des copolymères sont présents dans la formulation, une extraction sélective de ces derniers doit être réalisée. Ce traitement consiste en une immersion de l'échantillon cryo-fracturé pendant 2 à 6 heures, suivant la résistance du compatibilisant au solvant, dans un bain d'heptane sous agitation à température ambiante.

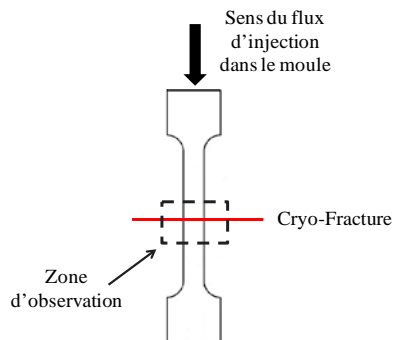


Figure 2: Schéma de l'orientation de la cryo-fracture (ligne rouge) d'une éprouvette de traction.

Chaque cliché MEB a été observé directement après fracture et dépôt métallique sur la surface. Par contre, aucune étape de lissage de la surface n'a été réalisée. Ne n'avons donc pas pu effectuer d'études statistiques pour déterminer les valeurs moyennes du diamètre des nodules ainsi que de la distance entre nodules (dispersion).

B.3 Résultats et discussions:

Pour se rendre compte de l'impact du procédé sur les propriétés finales du mélange, nous allons comparer les propriétés mesurées avec celles de la matrice PP. L'influence du procédé seul sur les propriétés rhéologiques a été mise en avant dans le chapitre DTS. On rappelle que, quelle que soit la configuration d'extrusion, il y a une tendance à diminuer le module complexe élastique et la viscosité dynamique complexe des polypropylènes étudiés. De plus, comme énoncé et détaillé dans la première partie de ce chapitre, il est assez difficile de réaliser un mélange entre PP et PE avec de bonnes propriétés mécaniques sans ajouter au minimum un troisième constituant au mélange. Dans cette partie, nous allons étudier l'impact de l'utilisation d'une extrudeuse bi-vis à haut cisaillement, procédé faisant intervenir des vitesses de rotation de vis non usuelles et des énergies mécaniques spécifiques (Tableau 3) importantes.

B.3.a Étude préliminaire du comportement de mélanges PP/PE sans compatibilisant :

Nous allons étudier le comportement mécanique du mélange PP/PE via deux essais permettant de solliciter ce dernier à différentes vitesses et taux de déformation : le choc Charpy et la traction uniaxiale.

Dans un premier temps, les résultats de résilience au choc Charpy pour les mélanges PP/PE extrudés sous air sont représentés dans la Figure 3, ceux obtenus sous azote sont donnés en annexe.

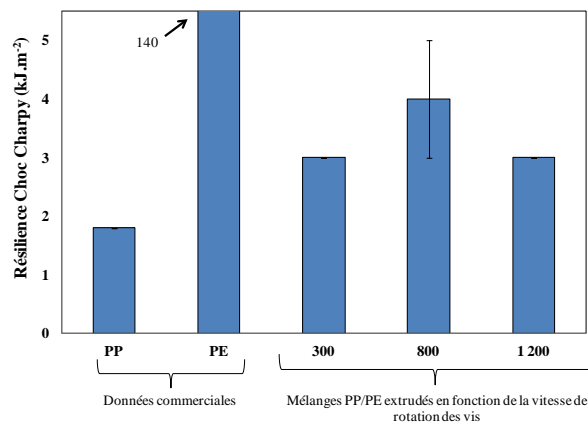


Figure 3: Résiliences au choc Charpy (-20°C) du mélange PP/PE extrudé à différentes vitesses de rotation des vis.

Pour le PP et le PE extrudés seul, les résiliences au choc Charpy sont similaires à celles des matières commerciales quelle que soit la vitesse de rotation des vis. Par contre, on constate, pour le mélange PP/PE une augmentation de cette dernière, quelle que soit la vitesse de rotation des vis utilisée, par rapport à la valeur de celle de la matrice seule. Pour le mélange réalisé à 800 tr.min⁻¹, on arrive presque à doubler cette valeur sans rien ajouter dans la formulation. Par contre, pour 1 200 tr.min⁻¹, on constate une diminution de la résilience au choc Charpy. Ces mêmes comportements sont aussi observés lors de l'extrusion sous azote. Sauf que, dans ce cas, la valeur maximale pour la résilience est obtenue à 300 tr.min⁻¹.

Cette augmentation de la résilience est due à la présence de la phase dispersée de PE. Malgré une tension interfaciale faible (Chen 2011, Souza 2003, 2002, Hemmati 2001), on observe, sur la Figure 4, une morphologie de type matrice-nodule. On parlera alors de nodules de PE dispersés dans la matrice PP. Aux conditions expérimentales d'essai de choc Charpy, l'état physique des deux constituants n'est pas le même. Le PP est considéré comme fragile,

donc cassant, car la température d'essai est inférieure à sa température de transition vitreuse. Pour le PE en revanche, on est au dessus de cette dernière, les nodules de PE sont considérés comme souples, ils auront donc une résilience plus importante que la matrice PP, comme on peut le voir sur la Figure 3. L'augmentation de la résilience met en avant le fait que les nodules de PE participent à la résistance à la propagation de la fissure durant l'essai (D'Orazio 1982). Il existe donc une ou des interaction(s) entre la matrice PP et les nodules PE. Pour bien se rendre compte du type d'interactions créées dans cette zone, un test de traction uniaxiale est réalisé, ce test mécanique fait intervenir des taux et des vitesses de déformations différentes (Colbeaux 2005, Gensler 2000).

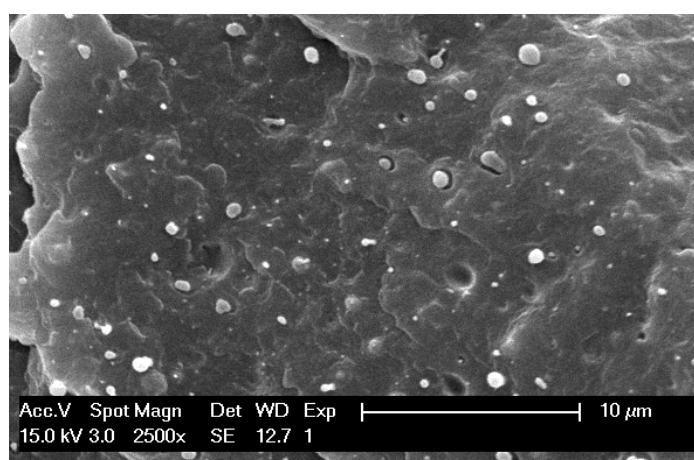


Figure 4: Morphologie du mélange PP/PE réalisé à 300 tr.min⁻¹.

Les résultats du test de traction uniaxial sont présentés, dans un second temps, dans le Tableau 4.

Tableau 4: Impact de l'extrusion à haute vitesse et du mélange sur le module d'Young, contrainte maximale et allongement à la rupture pour le PP, le PE et les mélanges PP/PE.

Formulation	Echantillon	Module d'Young E (MPa)	Contrainte maximale σ_m (MPa)	Allongement à la rupture ϵ (%)
Références commerciales	PP	1 550 +/- 50	37	1400 +/- 30
	PE	800 +/- 6,5	23	150 +/- 12
Extrudés à 1 200 tr.min ⁻¹	PP_1200	495 +/-63	31 +/-1	1 255 +/-20
	PE_1200	326 +/-4	22	327 +/- 4
Mélanges	PP/PE_300_O ₂	830 +/- 24	31 +/- 1	58 +/- 8
	PP/PE_800_O ₂	772 +/- 34	31	44 +/-2
	PP/PE_1200_O ₂	870 +/- 55	32	20 +/- 3

On peut d'abord constater que l'extrusion à 1 200 tr.min⁻¹ impacte peu l'allongement à la rupture du PP seul ; par contre, elle augmente celui du PE seul. En ce qui concerne le module d'Young, ce dernier subit une très nette diminution quel que soit le polymère étudié, diminuant de près de moitié environ. Néanmoins, la mesure du module d'Young n'est donnée qu'à titre indicatif, car elle a été réalisée à des vitesses de traction importantes (30 mm.min⁻¹) et sans extensomètre. Pour terminer, la contrainte maximale reste presque constante, donc le mécanisme de déformation de chaque polymère n'est pas perturbé par l'extrusion à haute vitesse. Au vu de l'évolution des propriétés mécaniques des polymères extrudés on peut dire que :

- Le PP subit des ruptures de chaînes mises en évidence par une diminution du module d'Young et de l'allongement à la rupture, ce qui est en accord avec la chute des propriétés rhéologiques précédemment montrées (chapitre 1).
- Le PE subit des réactions de greffages et/ou réticulations. Des résultats complémentaires seront donnés dans la partie rhéologie qui suit.

Par conséquent, on peut espérer que lors du mélange de ces deux composés via l'extrusion à haute vitesse, les radicaux potentiellement créés par les deux polymères pourront se combiner à l'interface entre PP et PE.

Le Tableau 4 donne les propriétés mécaniques des mélanges PP/PE extrudés sous air à 300, 800 et 1 200 tr.min⁻¹. On peut voir que pour les mélanges réalisés entre 300 et 1 200 tr.min⁻¹, l'allongement à la rupture diminue fortement. La même tendance est observée pour les mélanges extrudés sous azote, mais les allongements à la rupture sont sensiblement supérieurs (annexe). Quoi qu'il en soit, on est bien loin de l'allongement à la rupture que l'on pourrait prédire avec une loi des mélanges et qui serait d'environ 1 140%, ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'une miscibilité faible ou nulle. Néanmoins, les autres propriétés mécaniques mesurées sont de l'ordre de grandeur de celles que l'on peut trouver pour un mélange PP/PE non compatibilisé (Abgrall 2013, Louizi 2013, Sadik 2012). L'utilisation d'un procédé à haut cisaillement n'a pas permis d'améliorer la compatibilisation et donc les propriétés finales du mélange.

De plus, au niveau thermique, le seul résultat notable est la légère diminution du taux de cristallinité des différentes phases dans le mélange par rapport aux polymères seuls, comme on peut le voir sur le Tableau 5 (les thermogrammes sont donnés en annexe). Par exemple, pour le PE, on passe de 45% à 35% environ lorsqu'il est en mélange et il n'y a qu'un seul pic de cristallisation. Cette diminution peut provenir de modifications dans la

cristallisation des deux polymères car elles ont lieu pratiquement en même temps (Abgrall 2013, Chen 2011, Jose 2004, Zhang 2002). Lorsque l'on augmente la vitesse de rotation des vis, il n'y a pas d'évolution significative des températures de fusion des différentes phases en mélange ainsi que des taux de cristallinité respectifs.

Tableau 5: Propriétés thermiques des polymères PP, PE et les mélanges extrudés sous différentes conditions.

Formulation	Domaine du PE			Domaine du PP			Température de cristallisation (°C)
	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g de PE)	Cristallinité (%)	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g de PP)	Cristallinité (%)	
PP	-	-	-	162	88	42	114
PE	128	132	45	-	-	-	113
PP/PE_300_O2	127	110	38	163	70	34	114
PP/PE_800_O2	127	106	37	162	76	36	114
PP/PE_1 200_O2	126	100	34	162	78	37	114
PP/PE_300_N2	126	108	37	162	74	36	114
PP/PE_800_N2	127	109	37	163	72	35	114
PP/PE_1 200_N2	127	106	36	163	74	36	114

De manière générale, la dispersion des nodules de PE dans une matrice PP, a pour principale conséquence, dans un premier temps, d'augmenter la résilience au choc Charpy à - 20°C. Mais, dans un deuxième temps, à température ambiante, on constate une diminution de l'allongement à la rupture et du module d'Young du mélange. En effet, la morphologie matrice-nodule du mélange et la faible variation du taux de cristallinité des phases en mélanges ne permettent pas d'inhiber les phénomènes de décohésion à l'interface (Lin 2009, Kim 1998) ou de cavitations au sein des PP et PE (Pawlak 2013a, 2013b, 2010). On peut considérer cette compatibilisation comme faible. Des défauts au sein du matériau sont créés, notamment des amorces de fissures qui fragilisent le mélange. Bien que l'extrusion à haut cisaillement ait généré des réactions radicalaires sur les polymères extrudés séparément, l'utilisation de ce procédé pour réaliser les mélanges n'a pas permis d'obtenir des radicaux (par rupture de chaînes) pouvant former des copolymères PP-PE en quantité suffisante pour influencer les propriétés (mécaniques...) et la morphologie.

B.3.b Morphologie de mélanges PP/PE:

En augmentant la vitesse de rotation des vis, on tend à augmenter l'intensité du cisaillement appliqué en fondu lors du mélange. Comme on peut le voir sur le Tableau 3, il y a une augmentation de l'énergie mécanique spécifique (SME : specific mechanical energy). On passe de 170 à 700 s⁻¹ lorsque l'on extrude de 300 à 1 200 tr.min⁻¹. Donc, on fournit plus d'énergie en mélangeant à 1 200 tr.min⁻¹. De plus, pour un débit de 4 kg.h⁻¹, on a pu voir dans

le chapitre 1 que le temps de séjour entre 200 et 1 200 tr.min^{-1} était du même ordre de grandeur. On peut donc estimer que lorsque'on augmente la rotation des vis sans changer le débit, on applique un plus fort taux de cisaillement pour une durée d'extrusion sensiblement identique.

Les morphologies des joncs en sortie d'extrudeuse du mélange PP/PE obtenus à différentes vitesses de rotation des vis sont données Figure 5

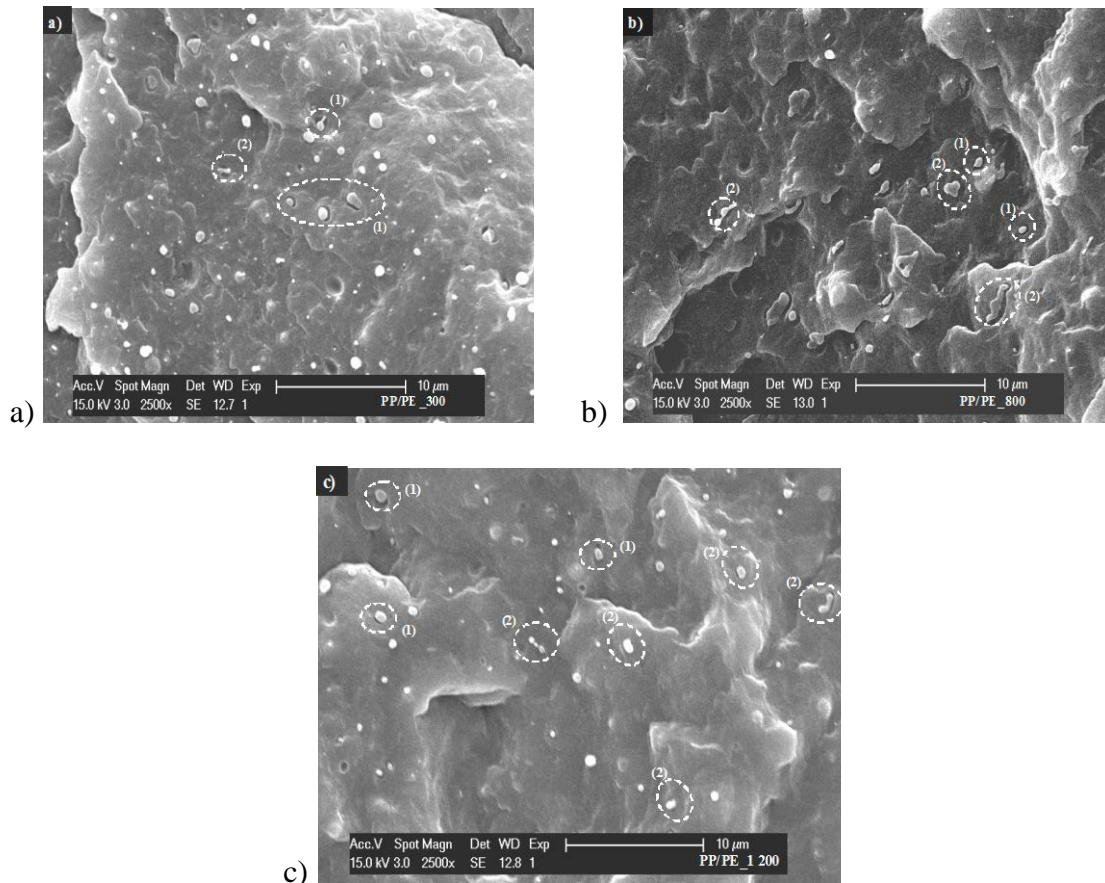


Figure 5: Morphologies du mélange PP/PE en fonction de la vitesse de rotation des vis :
a) 300, b) 800 et c) 1 200 tr.min^{-1} .

Sur l'ensemble des clichés MEB réalisés, la morphologie obtenue est du type matrice-nodule. De plus, on constate deux aspects de surface bien différents :

- (1) : mélange immiscible entre les nodules PE et la matrice PP. Les nodules sont facilement visibles, cela montre que le mélange n'est pas intime (Chen 2011, Souza 2003, 2002, Hemmati 2001). Par conséquent, des défauts de type décohésions ou cavités sont présents au niveau de leur interface, fragilisant le matériau (Kim 1998), comme on a pu le constater avec les propriétés mécaniques.

- (2) : mécanisme de rupture ou de coalescence des nodules de PE non compatibilisés (Puyvelde 2001, Hu 2000, Koning 1998, Janssen 1993, Utracki 1992). Le fait de trouver ce type de morphologie pour nos nodules de PE confirme le fait d'une déformation élongationnelle permettant d'affiner la taille de nodule. Ce comportement est bien cohérent avec les schémas donnés dans l'étude bibliographique (Partie A, Figure 8).

L'augmentation de la vitesse de rotation des vis tend à améliorer la distribution des nodules de PE dans la matrice PP. La distance moyenne entre nodules semble être moins dispersée lorsque l'on extrude à 1 200 par rapport à 300 tr.min⁻¹ (Figure 5.a et c). Pour les mélanges réalisés à 800 tr.min⁻¹, les nodules ont tendance à avoir une forme plus allongée qu'à 300 ou 1 200 tr.min⁻¹ et il est plus difficile de juger de la distance entre les nodules.

Le diamètre moyen des nodules de PE ne semble pas diminuer significativement. Par rapport au modèle de Serpe (Partie A, Équation 4), le diamètre des nodules est inversement proportionnel au taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) que l'on multiplie par 4 lorsque l'on passe de 300 à 1 200 tr.min⁻¹ (Tableau 3). Donc, mélanger à haute vitesse n'implique pas une diminution évidente du diamètre des nodules de la phase dispersée (Wu 2011, Yquel 2009). L'évolution du rapport de viscosité le long de la vis de l'extrudeuse doit aussi avoir son importance. Durant l'établissement de la morphologie dans l'extrudeuse, le mélange est soumis à de forts taux de cisaillement mais également à des auto-échauffements non négligeables, de l'ordre de 50°C. De plus, ce dernier est mesuré en sortie d'extrudeuse (chapitre 1), donc il peut être plus important dans les zones de malaxage. Ainsi, la variation du rapport de viscosité est non négligeable dans l'établissement d'une morphologie finie lors d'extrusion bi-vis à haut cisaillement.

Les caractérisations mécaniques et morphologiques se font sur le matériau à l'état solide, nous allons essayer de confirmer les comportements mis en avant précédemment lorsque le mélange est à l'état fondu.

B.3.c Comportement rhéologique de mélanges PP/PE :

B.3.c.i Influence de l'extrusion à haute vitesse sur le PP et le PE:

Les propriétés rhéologiques, module de conservation G' , module visqueux G'' et viscosité dynamique complexe $|\eta^*|$ du PP et PE extrudés sous air à différentes vitesses de rotation des vis sont présentées sur la Figure 6.

On a pu montrer que lorsque l'on augmente la vitesse de rotation des vis, le PP subit des réactions de dégradations du type β -scissions, entraînant une diminution des propriétés rhéologiques mesurées (rappel du chapitre 1). En ce qui concerne le PE, on peut constater que l'inverse se produit. L'augmentation du module élastique et de la viscosité dynamique complexe indiquent que ce dernier subit des réactions de réticulations et/ou greffages durant l'extrusion à haute vitesse, ce qui est en accord avec l'évolution des propriétés mécaniques. Maintenant, nous allons voir l'influence de l'extrusion bi-vis sur le mélange PP/PE à l'état fondu.

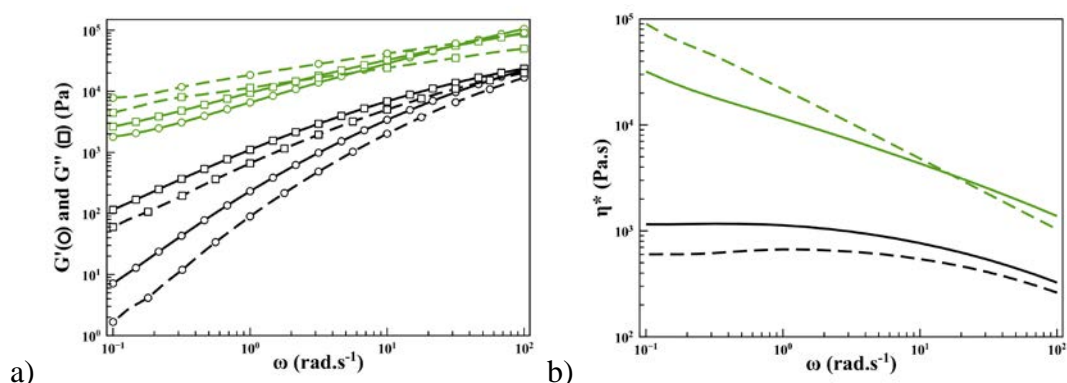


Figure 6: a) Module de conservation G' (○) et module visqueux G'' (□) ;
b) Viscosité dynamique complexe $|\eta^*|$ des grades commerciaux PP (noir), PE (vert), et des PP et PE extrudés à $1\,200\text{ tr.min}^{-1}$ (---).

B.3.c.ii Influence de l'extrusion à haute vitesse sur les mélanges PP/PE :

Les propriétés rhéologiques, module de conservation G' , module visqueux G'' et viscosité dynamique complexe $|\eta^*|$ du mélange PP/PE extrudé sous air à différentes vitesses de rotation des vis sont présentées sur la Figure 7.

On constate deux résultats importants sur la gamme de fréquence de sollicitation choisie, valable également lors de l'extrusion sous azote (annexe). D'abord, quelle que soit la vitesse d'extrusion choisie, les valeurs de G' , G'' et $|\eta^*|$ du mélange sont supérieures à celles

de la matrice PP seule. Ces augmentations proviennent du fait que l'on introduit dans la matrice une phase plus visqueuse. De plus, le comportement rhéologique du mélange est toujours Newtonien, comme pour la matrice PP.

Par contre, lorsque l'on augmente la vitesse de rotation, on diminue les propriétés rhéologiques du mélange et on se rapproche de celles du PP commercial. Tout comme pour les polymères extrudés seuls, l'augmentation de la vitesse de rotation engendre des réactions de dégradations. De plus, cette diminution nous permet de dire que les réactions subies par le PP et le PE ne peuvent pas se recombinaient efficacement à l'interface. Ce résultat est en accord avec la diminution des propriétés mécaniques du mélange lorsque l'on augmente la vitesse de rotation des vis.

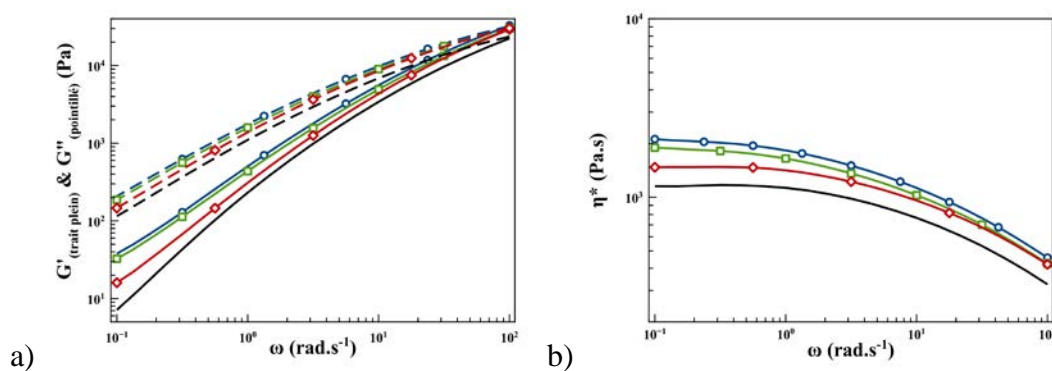


Figure 7: a) Module de conservation G' (—), module visqueux G'' (---) et b) Viscosité dynamique complexe $|\eta^*|$ du mélange PP/PE en fonction de la vitesse de rotation des vis : 300 (○), 800 (□) et 1 200 (◇) tr.min^{-1} , les différentes propriétés du PP commercial sont rappelées (noir).

B.3.d Conclusion de l'étude préliminaire de mélanges PP/PE sans compatibilisant :

L'utilisation de l'extrusion à hautes vitesses a permis de mettre en avant certaines modulations des propriétés des polymères PP et PE extrudés séparément. On a pu constater que, pour le PP, des diminutions de certaines propriétés avaient lieu, notamment l'allongement à la rupture ou bien la viscosité dynamique complexe limite, alors que pour le PE, l'inverse se produisait. Ces réactions sont expliquées par des réactions de dégradations (générant des macroradicaux) durant l'extrusion: le PP subit des ruptures de chaînes et le PE des réactions de greffages et/ou de réticulations. On espérait pouvoir recombinaient les radicaux créés à l'interface entre le PP et le PE, et ainsi améliorer la compatibilité de ces deux composants en ne faisant varier que l'énergie apportée au mélange durant l'extrusion. Mais l'évolution des propriétés mécaniques et rhéologiques n'a pas été satisfaisante. L'ensemble

des propriétés mécaniques et rhéologiques a diminué lorsque l'on a augmenté la vitesse de rotation des vis, bien que le taux de cristallinité des deux phases ait légèrement diminué par rapport aux polymères commerciaux. Cette diminution est essentiellement due à la cristallisation simultanée des deux phases, révélée par un seul pic de cristallisation. La présence d'oxygène dans l'extrudeuse facilite la création de macroradicaux (Silva 2008, Kauss 2005), les réactions entre macroradicaux devraient avoir lieu plus facilement.

La morphologie matrice-nodule est observée pour ce type de mélange malgré une tension interfaciale faible entre les deux composants. Le diamètre des nodules de PE ne diminue pas significativement lorsque l'on augmente le taux de cisaillement durant le mélange, comme aurait pu le prédire le modèle de Serpe. Donc, le rapport de viscosité des deux composants semble avoir plus d'impact que l'augmentation du taux de cisaillement. L'établissement d'une morphologie fine pour les mélanges PP/PE semble difficile à atteindre lors de l'extrusion à haute vitesse, probablement à cause de phénomènes d'auto-échauffements dans les zones de malaxage (Wu 2011, Yquel 2009). Ces derniers rendraient la phase dispersée plus visqueuse (augmentation de la viscosité complexe lors de l'extrusion du PE), et donc elle aurait des difficultés à se rompre selon les mécanismes détaillés dans la partie bibliographique.

Pour résumer, nos conditions expérimentales basées sur l'extrusion bi-vis à hautes vitesses ne permettent pas une compatibilisation efficace entre le PP et le PE et on observe une évolution du rapport de viscosité entre la phase dispersée et la matrice le long de la vis.

Maintenant, nous allons voir si l'ajout de compatibilisant permettrait de moduler les différentes propriétés mécaniques en fonction de l'interphase créée durant l'extrusion. Le but recherché est d'avoir des propriétés finales supérieures à celles des mélanges PP/PE.

B.4 Ajout de compatibilisants de type éthylène-octène (EO), caractérisation des mélanges PP/PE/EOi :

L'addition de copolymères est une des voies les plus utilisées dans l'amélioration des propriétés des mélanges PP/PE. Dans notre étude, nous nous sommes focalisés sur l'utilisation de copolymère éthylène-octène, dont les différentes caractéristiques sont listées dans le Tableau 2 de la partie B.I de ce chapitre. Pour rappel, nous utilisons des copolymères de masses moléculaires décroissantes pour les EO1 à EO4. La même démarche d'étude que pour les mélanges PP/PE va être utilisée dans cette partie.

B.4.a *Impact sur le comportement mécanique et thermique :*

B.4.a.i Extrusion sous air et à 300 tr.min⁻¹ :

La Figure 8, représente la résilience au choc Charpy et le comportement uniaxial des mélanges contenant 5 % en masse de copolymère de type EO extrudés sous air et à 300 tr.min⁻¹. Les résultats obtenus sous azotes sont donnés en annexe.

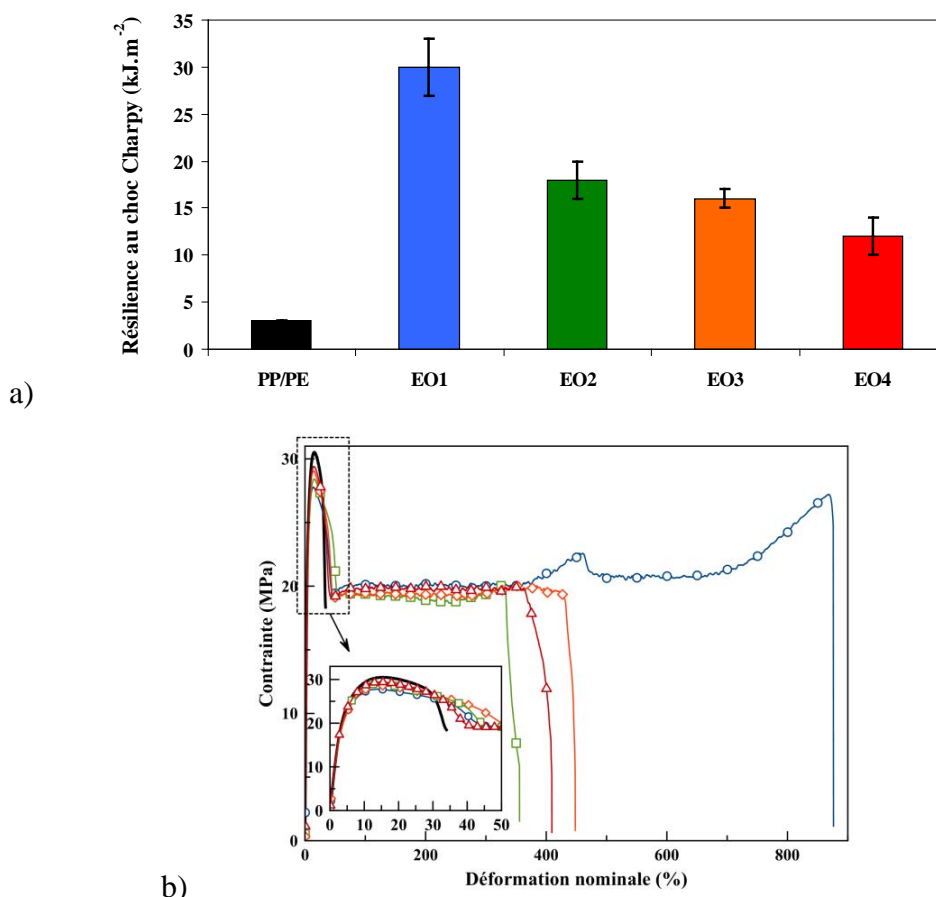


Figure 8: a) Résilience au choc Charpy à -20°C et b) comportement en traction uniaxiale à température ambiante des mélanges en fonction du type de copolymère choisi pour des mélanges extrudés sous air à 300 tr.min⁻¹ : sans EO (**noir**, —), avec EO1 (**bleu**, ○), EO2 (**vert**, □), EO3 (**orange**, ◇) et EO4 (**rouge**, △).

Sur la Figure 8.a, en présence de copolymère, on constate une très forte augmentation de la résilience au choc Charpy à -20°C. L'augmentation la plus significative est obtenue avec le copolymère EO1 et la moins bonne est obtenue avec le copolymère EO4. Cette tendance est aussi vraie lors de l'extrusion sous azote. Pour l'allongement à la rupture, Figure 8.b, on constate les mêmes évolutions, avec les mêmes copolymères.

L'augmentation de la résilience à -20°C est due au fait que le copolymère utilisé est amorphe, et possède une température de transition vitreuse inférieure à la température d'essai, de l'ordre de -50°C (Tableau 2). L'étude bibliographique de la compatibilisation par ajout de copolymère préformé, démontre que ce dernier migre à l'interface entre la matrice et les nodules, et crée ainsi une interphase. L'analyse de la morphologie de nos mélanges confirme cette création d'interphase pour le système matrice PP – copolymère EO – nodule PE, comme on peut le voir sur la Figure 9, avec l'exemple du mélange PP/PE/EO1 extrudé à 300 tr.min^{-1} . Pour rappel, la morphologie a été réalisée sur des éprouvettes de traction cassées à froid, et le compatibilisant a été extrait par de l'heptane. On constate qu'en périphérie des nodules de PE il y a des zones noires. Elles correspondent au compatibilisant EO1 qui a été solubilisé par l'heptane. Ainsi, la morphologie cœur-couronne est bien obtenue pour nos mélanges PP/PE/EO1. La même observation a été faite pour les mélanges réalisés avec les autres compatibilisants. La création de cette interphase permet alors de transmettre les efforts de contraintes de la matrice vers les nodules lors du choc Charpy, même si le PP et le PE ne sont pas dans le même état physique. De plus, cette hypothèse est vérifiée par la bonne amélioration de l'allongement à la rupture lors de l'essai de traction uniaxial réalisé à température ambiante, où, là, les deux polymères sont dans le même état physique.

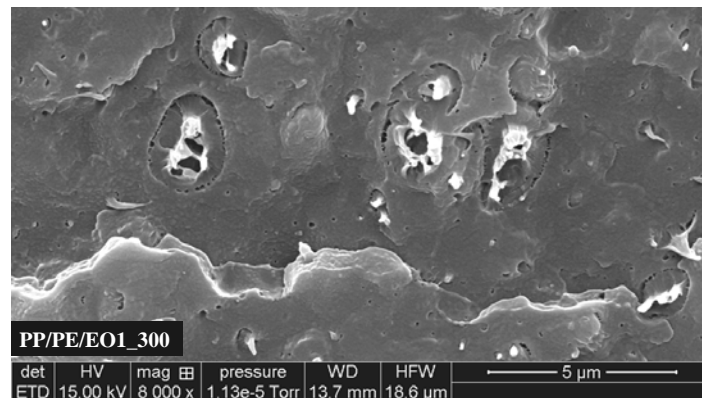


Figure 9: Morphologie du mélange PP/PE/EO1 extrudé à 300 tr.min^{-1} et sous air.

Un résultat tout aussi intéressant est la valeur de la contrainte au seuil d'écoulement plastique lors de l'essai de traction uniaxiale. Elle est la même pour tous les mélanges réalisés, avec ou sans compatibilisant, donc le choix du copolymère introduit ne perturbe pas l'écoulement plastique du mélange (Abgrall 2013, Lin 2009). De plus, pour chaque éprouvette de traction, un phénomène de striction est observable lors de l'essai de traction uniaxiale. Ce qui n'était pas le cas lors de l'essai du mélange sans compatibilisant, comme on peut le voir sur la Figure 10.

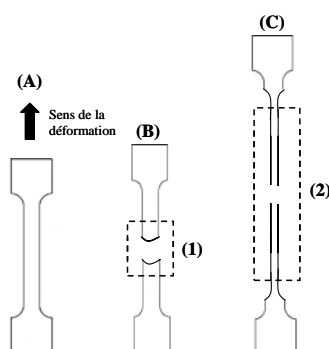


Figure 10: Déformation des haltères de traction en fonction de la formulation choisie : (A) haltère en traction uniaxiale, (B) mélange PP/PE après rupture et courte zone de striction (1) localisée, (C) mélange PP/PE avec EO après rupture et zone de striction (2) homogène et étendue sur l'ensemble de l'échantillon.

L'augmentation conjointe de la résilience au choc Charpy et de l'allongement à la rupture est due au fait que le copolymère est venu se localiser à l'interface entre PP et PE, une interphase est ainsi créée. Cette dernière permet une meilleure transmission de la contrainte mécanique de la matrice vers les nodules. De plus, il est connu que l'ajout de copolymère dans un mélange immiscible permet de contrôler l'apparition de défauts de type décohésions et cavités (Abgrall 2013, Kim 1998). Par conséquent, l'augmentation des propriétés mécaniques est fonction de la qualité de l'interphase créée entre la matrice PP, le copolymère EO et le nodule PE.

De cette première analyse, on peut constater que l'emploi du copolymère EO1 permet de créer une interphase de très bonne qualité, ce dernier possédant la plus grande masse molaire et le plus fort taux de fonction octène (Tableau 2). Il peut donc permettre de créer une interphase avec plus d'enchevêtrements qu'un copolymère avec une masse molaire et un taux d'octène plus petits, comme par exemple EO4. En effet, les moins bons résultats obtenus avec ce copolymère sont probablement dus à sa faible masse molaire et à son faible taux d'octène.

L'ajout de compatibilisant permet d'améliorer la compatibilité entre deux phases immiscibles, donc de perturber leur cristallisation, en diminuant ainsi leurs taux de cristallinité comme on peut le voir dans le Tableau 6 (Abgrall 2013, Chen 2011, Jose 2004, Zhang 2002). On constate une diminution relative des taux de cristallinité pour les phases PE et PP dans les mélanges compatibilisés, par rapport aux polymères seuls. Par contre, il n'y a

qu'avec le copolymère EO1 que le taux de cristallinité de la phase PE par rapport au mélange non compatibilisé diminue de manière significative, cela peut justifier la meilleure amélioration des propriétés mécaniques des mélanges contenant EO1. Pour le taux de cristallinité de la phase PP, l'ajout de copolymère ne semble pas avoir d'influence par rapport au mélange non compatibilisé. Il n'y a toujours qu'un seul pic de cristallisation pour les mélanges compatibilisés.

Tableau 6: Influence du copolymère choisi sur les propriétés thermiques :

Référence	Domaine du PE			Domaine du PP			Température de cristallisation (°C)
	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g de PE)	Cristallinité (%)	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g de PP)	Cristallinité (%)	
PP	-	-	-	162	88	42	114
PEHD	128	132	45	-	-	-	113
PP/PE_300_O2	127	110	38	163	70	34	114
PP/PE/EO1_300_O2	127	94	33	163	70	33	113
PP/PE/EO2_300_O2	126	109	38	162	75	38	112
PP/PE/EO3_300_O2	126	109	38	161	72	35	111
PP/PE/EO4_300_O2	126	107	37	163	69	33	111

Nous allons maintenant voir l'impact de l'augmentation de la vitesse de rotation des vis sur des mélanges contenant l'EO1.

B.4.a.ii Influence de l'augmentation de la vitesse de rotation :

La Figure 11.a et b représente la résilience au choc Charpy et l'allongement à la rupture pour le mélange PP/PE contenant EO1 extrudé sous air ou sous azote, respectivement. Les propriétés des autres mélanges sont données en annexe.

Quand on extrude sous air, on constate une diminution plus marquée de la résilience au choc Charpy, par rapport à l'allongement à la rupture, pour le mélange PP/PE/EO1 lorsque l'on augmente la vitesse de rotation des vis. Cela est aussi observable pour les autres copolymères lorsque l'on extrude sous air. Par contre, sous azote, une légère diminution est observable entre 300 et 800 tr.min⁻¹, mais les propriétés semblent être constantes, voire légèrement augmentées entre 800 et 1 200 tr.min⁻¹. Pour terminer, lors de l'extrusion sous azote par rapport à celle sous air, la résilience au choc est environ doublée pour 300 et 800 tr.min⁻¹ et quasiment triplée pour 1 200 tr.min⁻¹. Le choix d'une atmosphère moins oxydante se justifie donc pleinement.

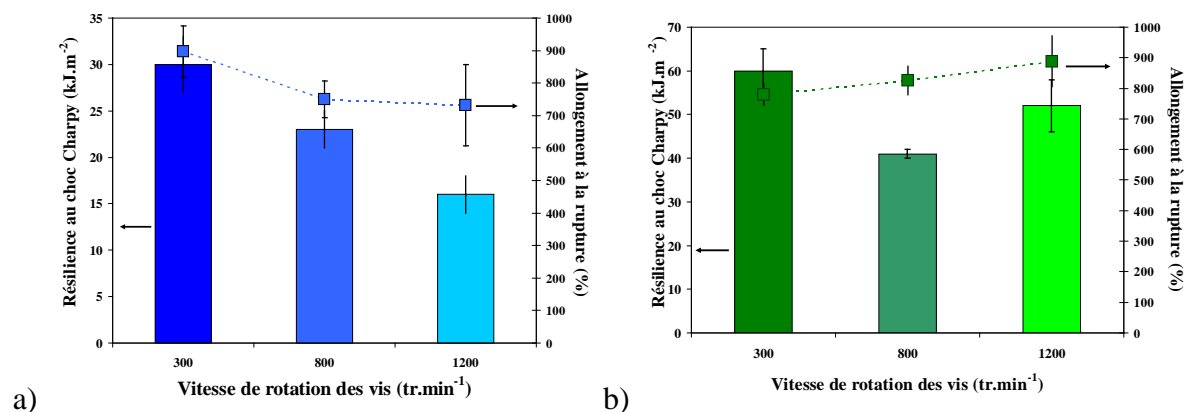


Figure 11: Résilience au choc Charpy (histogramme) et allongement à la rupture (symboles) pour des mélanges contenant EO1 et extrudés à 300, 800 et 1 200 tr.min⁻¹ :
a) sous air et b) sous azote.

Au niveau thermique, l'augmentation de la vitesse de rotation des vis ne semble pas avoir d'impact sur l'évolution du taux de cristallinité ou la température de fusion des différents domaines, comme le montre le Tableau 7 pour le copolymère EO1. L'ensemble des propriétés des autres copolymères est donné à titre indicatif en annexe, et quel que soit l'atmosphère ou la vitesse de rotation des vis choisie, les meilleures propriétés sont obtenues avec le copolymère EO1 et les moins bonnes avec EO4.

Tableau 7: Influence de l'augmentation de la vitesse de rotation des vis sur les propriétés thermiques :

Echantillon	Domaine du PE			Domaine du PP			Température de cristallisation (°C)
	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g de PE)	Cristallinité (%)	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g de PP)	Cristallinité (%)	
PP	-	-	-	162	88	42	114
PE	128	132	45	-	-	-	113
PP/PE_300_O2	127	110	38	163	70	34	114
PP/PE/EO1_300_O2	127	94	33	163	70	33	113
PP/PE/EO1_800_O2	127	100	35	164	69	33	110
PP/PE/EO1_1200_O2	127	96	33	164	69	33	110
PP/PE_300_N2	126	108	37	162	74	36	114
PP/PE/EO1_300_N2	127	103	35	163	71	34	112
PP/PE/EO1_800_N2	127	108	37	163	74	35	112
PP/PE/EO1_1200_N2	127	106	37	163	75	36	111

B.4.a.iii Conclusion sur l'ajout de copolymère sur les comportements mécanique et thermique :

Comme attendu, l'ajout de copolymère a augmenté de manière significative les propriétés de résilience et d'allongement à la rupture de notre mélange PP/PE/EOi.

L'augmentation simultanée de ces propriétés nous laisse envisager qu'une interphase est créée entre les différents constituants: matrice PP-copolymère EO-nodule PE, et permet de contrôler l'apparition des décohésions et/ou des cavités qui étaient initialement responsables des faibles propriétés mécaniques du mélange. La morphologie des mélanges est du type cœur-couronne, ce qui confirme bien cette hypothèse; tout comme la diminution des taux de cristallinité des différentes phases dans les mélanges compatibilisés par rapport à celles des mélanges non compatibilisés. Par contre, l'augmentation de la vitesse de rotation des vis ne permet pas spécialement d'améliorer les propriétés mécaniques ou thermiques. Une légère diminution est notable surtout lorsque l'on extrude sous air, mais cette dernière reste assez marginale.

En fonction du copolymère choisi, il est possible de créer une interphase pouvant donner des propriétés finales assez différentes aux mélanges. Dans ce système là, l'utilisation d'un copolymère avec un fort taux d'octène et une masse molaire importante est recommandée.

B.4.b Impact sur la morphologie :

Dans l'étude préliminaire du mélange PP/PE sans compatibilisant, on a pu mettre en avant que la morphologie adoptée par le système était de type matrice-nodule. Nous ne regardons que les deux mélanges qui ont présenté des comportements mécaniques assez distincts, c'est-à-dire les mélanges PP/PE/EO1 et PP/PE/EO4 sur les éprouvettes de traction cassées à froid puis traitées à l'heptane.

La Figure 12 représente la morphologie des mélanges PP/PE/EO1 et PP/PE/EO4 extrudés à trois vitesses de rotation de vis et sous air.

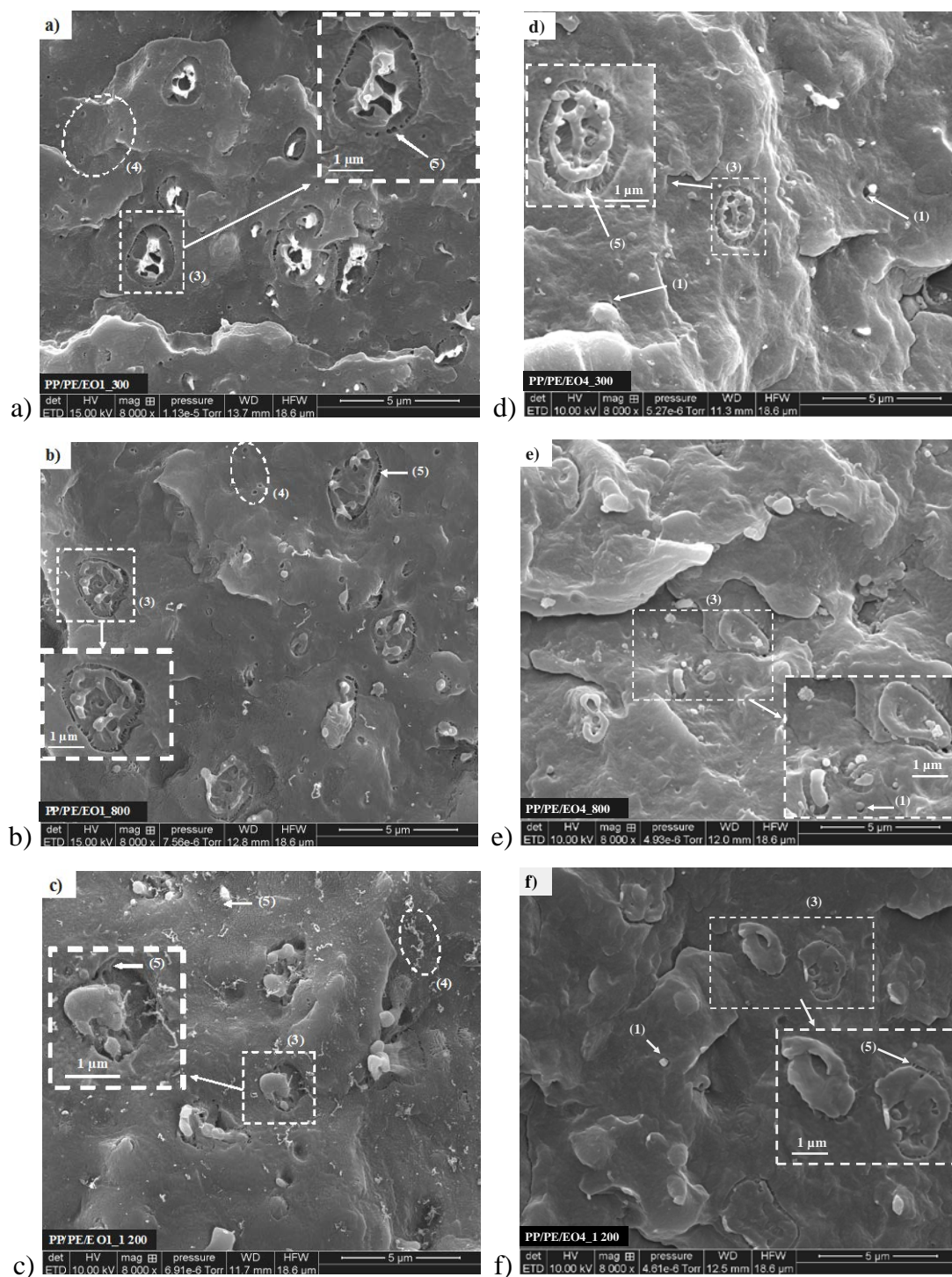


Figure 12: a) b) et c) Morphologies du mélange PP/PE/EO1 après extraction du compatibilisant à l'heptane pour trois vitesses de rotation des vis : a) 300, b) 800 et c) 1 200 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. d) e) et f) Morphologies du mélange PP/PE/EO4 après extraction du compatibilisant à l'heptane pour trois vitesses de rotation des vis : d) 300, e) 800 et f) 1 200 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Pour chaque cliché MEB, l'encadré en pointillé représente une zone avec un plus fort grossissement.

Sur les différents clichés MEB, on constate trois types d'aspects de surface, différents de ceux présents pour les mélanges PP/PE :

- (3) : nodule de PE présentant une structure "cœur-couronne" (Louizi 2013, Abgrall 2013). Contrairement à l'aspect de décohésion (1), montré dans les mélanges de PP/PE sans compatibilisant, ils n'ont plus l'aspect de nodules sortant de la matrice, mais semblent être plus liés à celle-ci.
- (4) : micros cavités ou filaments assez longs présents en extrême surface de chaque échantillon. Cela peut être du compatibilisant qui se serait aggloméré et qui n'aurait pas eu le temps de migrer jusqu'aux nodules de PE (Macaubas 2001). Les micros cavités semblent dues à l'extraction avec heptane, et les micros filaments à une moins bonne cassure à froid.
- (5) : dans chaque couronne de nodule de PE, on peut voir des ponts de matière reliant les nodules et la matrice. L'ajout de compatibilisant a permis d'augmenter la compatibilité du PP et du PE à l'interface, on parle bien d'interphase.

Malheureusement, sur ces clichés MEB, il est assez difficile de trouver des nodules distincts. L'extraction sous heptane n'est peut être pas efficace pour ce type de compatibilisant, et ne nous permet pas de voir clairement tous les nodules. La dimension des nodules de PE semble être proche de 1 μm . Par contre, quel que soit le copolymère utilisé, EO1 ou EO4, une morphologie "cœur-couronne" a été formée, ce qui est en accord avec la littérature (Louizi 2013, Abgrall 2013, Lin 2009, Van Puyvelde 2001, Koning 1998).

Contrairement à l'emploi du copolymère EO1, avec le compatibilisant EO4, on retrouve des aspects de décohésion (1). En effet, sur certains clichés, des cavités et/ou des décohésions ont lieu en périphérie de certains nodules. Ces cavités ne sont pas forcément dues à l'extraction à l'heptane, car ce compatibilisant a une solubilité moindre que l'EO1. Néanmoins, sur certains nodules, l'extraction du compatibilisant EO4 semble être partielle. On peut aussi observer l'aspect de surface caractéristique d'une interphase (pont de matière liant le nodule et la matrice), comme pour le mélange avec l'EO1 (5).

Pour terminer, le manque d'efficacité de l'extraction à l'heptane nous gêne pour évaluer l'évolution du diamètre et de la dispersion des nodules de PE. Néanmoins, la diminution du diamètre des nodules ne semble pas avoir lieu. Comme pour les mélanges PP/PE non compatibilisés, la variation du rapport de viscosité le long du profil de vis, notamment dans les zones de malaxage où l'auto-échauffement est maximal, ne permet pas l'affinement de la phase dispersée qui a une viscosité plus importante que la matrice. On

montre qu'avec ce système de polymères et de copolymères, l'amélioration des propriétés mécaniques n'implique pas une diminution significative du diamètre de la phase dispersée.

Pour conclure, sur certains clichés, on a pu constater des agglomérats de copolymères, mis en évidence soit par des micro-cavités (après extraction à l'heptane), soit par des filaments très allongés. Le pourcentage massique de 5% est peut être surestimé. Pour optimiser l'effet du copolymère à l'interface entre PP et PE, on peut travailler avec des taux massiques de copolymère plus faibles.

B.4.c Impact du compatibilisant sur les propriétés rhéologiques de mélanges PP/PE :

L'étude préliminaire du mélange PP/PE a permis de mettre en avant que les propriétés rhéologiques (module complexe élastique G' et viscosité dynamique complexe $|\eta^*|$) du mélange sont supérieures du fait de l'utilisation d'une phase dispersée qui a une viscosité plus importante que la matrice. Le comportement Newtonien de la matrice est néanmoins conservé mais lorsque l'on augmente la vitesse de rotation des vis, une diminution globale de G' et $|\eta^*|$ est observée.

B.4.c.i Extrusion de mélanges à 300 tr.min⁻¹ :

Les propriétés rhéologiques, G' et $|\eta^*|$, sont présentées Figure 13 et 14, respectivement, pour les mélanges extrudés à 300 tr.min⁻¹ et sous air avec les copolymères EO1 et EO4.

On constate que, sous air, l'évolution du module complexe dépend du copolymère choisi. Par exemple, sous air, avec le copolymère EO1, on a une augmentation du module complexe élastique sur toute la gamme de fréquences par rapport à celui obtenu pour le mélange non compatibilisé. Par contre avec l'utilisation du copolymère EO4, aux fortes fréquences, on a une diminution de G' et une légère augmentation aux faibles fréquences, par rapport au mélange PP/PE. Quel que soit le copolymère choisi, on constate que G' et $|\eta^*|$ sont supérieurs à ceux de la matrice seule aux faibles fréquences.

L'augmentation du module élastique complexe, Figure 13, est principalement due à la présence de la phase dispersée possédant des G' et $|\eta^*|$ plus grands que ceux de la matrice (Figure 6). Donc, il existe une ou des interaction(s) plus fortes entre la matrice et les nodules, lorsque l'on ajoute un copolymère, qui permet de mieux solliciter les nodules compatibilisés par rapport au mélange PP/PE. Parallèlement, plus l'interaction entre la matrice et les nodules

est importante, plus le mélange semble être visqueux, d'où une augmentation de la viscosité dynamique complexe que l'on peut observer sur les Figures 14.a et b, surtout lorsque l'on extrude sous air.

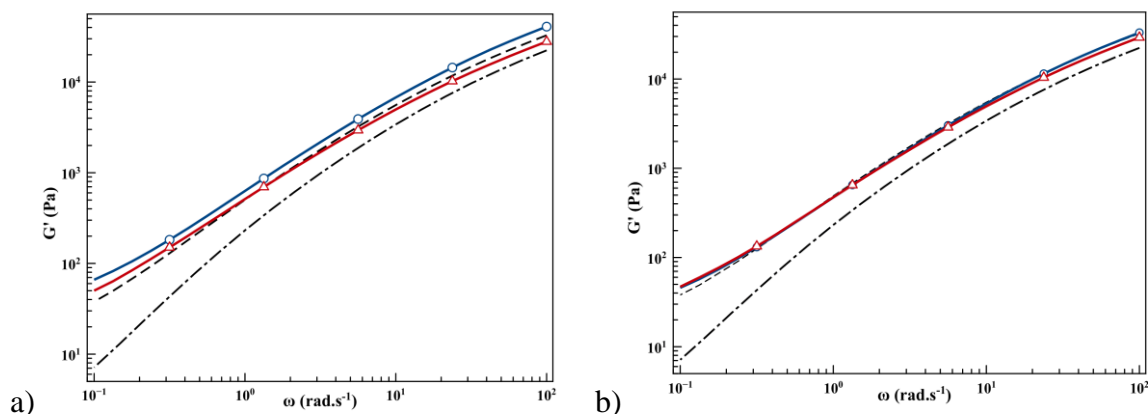


Figure 13: Module élastique complexe (G') du PP (— . —), PP/PE (— —) et des mélanges compatibilisés, PP/PE/EO1 (○) et PP/PE/EO4 (△) extrudés à 300 tr.min⁻¹ :
a) sous air et b) sous azote.

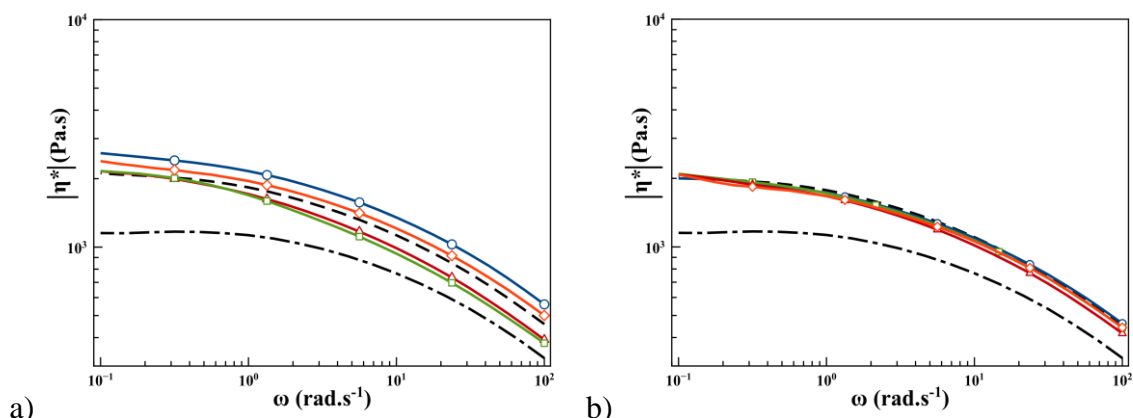


Figure 14: Viscosité dynamique complexe ($|\eta^*|$) du PP (— . —), PP/PE (— —) et des mélanges compatibilisés, EO1 (○), EO2 (□), EO3 (◇) et EO4 (△) extrudés à 300 tr.min⁻¹ a) sous air et b) sous azote.

On peut constater que l'amélioration des grandeurs G' et $|\eta^*|$ des différents mélanges compatibilisés est en accord avec l'amélioration des allongements à la rupture et des résiliences au choc Charpy. En effet, les meilleures améliorations mécaniques sous air ont été obtenues avec le copolymère EO1. En ce qui concerne les propriétés rhéologiques, G' et $|\eta^*|$, nous avons la même tendance, les meilleures améliorations sont obtenues avec EO1. Donc, les interactions dans l'interphase avec le copolymère EO1 sont supérieures à celles que l'on peut créer avec les autres copolymères, et c'est aussi vrai à l'état fondu.

Pour terminer, la Figure 29 b) montre la $|\eta^*|$ des différents mélanges extrudés à 300 tr.min^{-1} sous azote. Il n'est pas possible, dans ce cas là, de différencier les différents mélanges. La même analyse peut être faite avec le module complexe élastique, Figure 28 b). Ce même comportement rhéologique peut expliquer des allongements à la rupture sensiblement du même ordre de grandeur.

B.4.c.ii Influence de l'augmentation de la vitesse de rotation des vis :

Maintenant, nous allons voir l'influence de l'augmentation de la vitesse de rotation des vis sur les propriétés rhéologiques du mélange PP/PE/EO1, Figure 15, les propriétés des autres mélanges sont données en annexe.

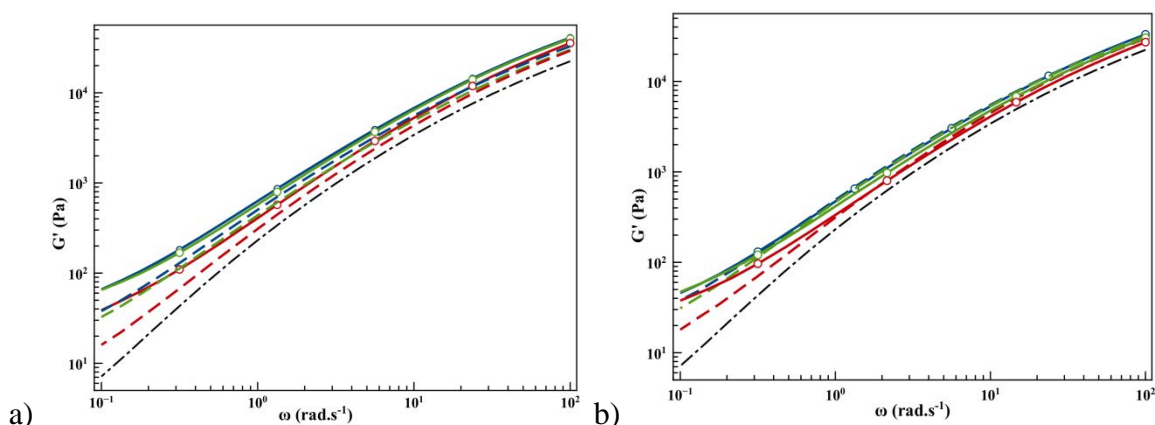


Figure 15: Module complexe élastique (G') du PP (— . —), de mélanges PP/PE (— —) et PP/PE/EO1 (○) à différentes vitesse de rotation des vis : 300 (bleue), 800 (verte) et 1 200 (rouge) tr.min^{-1} extrudés : a) sous air et b) sous azote.

On constate trois résultats. Premièrement, le module complexe élastique diminue lorsque l'on augmente la vitesse de rotation des vis comme pour les mélanges non compatibilisés. Par contre, on a toujours un module plus important dans le cas du mélange contenant EO1, quelle que soit l'atmosphère choisie. Deuxièmement, les modules complexes élastiques sont plus importants sous air que sous azote, mais l'écart diminue lorsque l'on augmente la vitesse de rotation des vis. Troisièmement, les modules complexes élastiques sous azote semblent être à peu près constants, quelle que soit la vitesse de rotation. Cette tendance est en adéquation avec l'évolution des allongements à la rupture et de la résilience des mélanges compatibilisés (Figure 11). On avait constaté que ces propriétés avaient tendance à diminuer pour les mélanges PP/PE/EO1 extrudés sous air, et à rester plus ou moins constants

pour les mêmes mélanges extrudés sous azote. Donc la qualité de l'interphase créée lors de l'extrusion sous air est plus sensible à l'augmentation de la vitesse de rotation que lorsque les mélanges sont extrudés sous azote.

La même évolution est notable sur la viscosité dynamique complexe. Sous air, la variation de cette propriété est plus importante que sous azote, comme le montre la Figure 16.a et b.

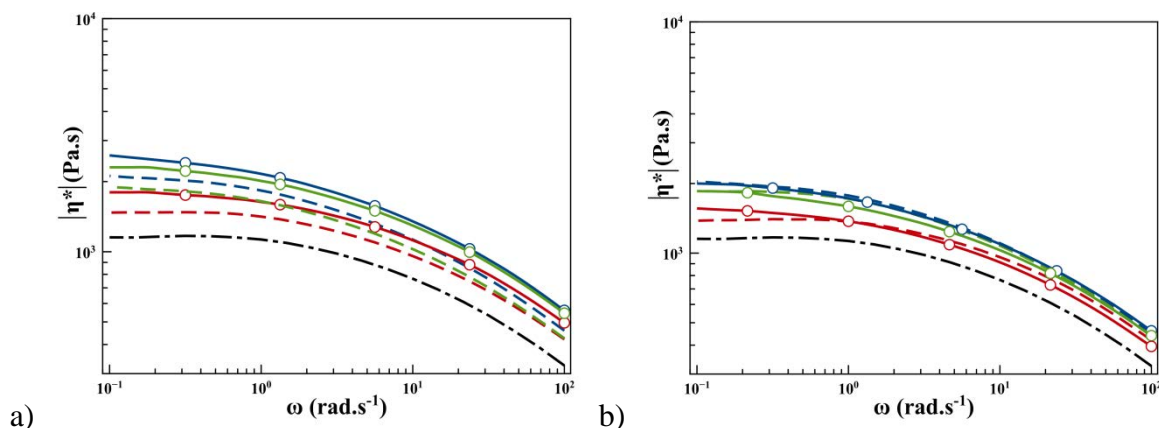


Figure 16: Viscosité dynamique complexe du PP (— . —) et des mélanges PP/PE (— — —) et PP/PE/EO1 (○) extrudés à différentes vitesses de rotation des vis : 300 (bleue), 800 (verte) et 1 200 (rouge) tr.min⁻¹ extrudés : a) sous air et b) sous azote.

B.4.c.iii Conclusion sur le comportement rhéologique :

La présence du copolymère permet à la phase dispersée d'augmenter le module élastique et la viscosité complexe limite aux basses fréquences par rapport au mélange PP/PE.

En ce qui concerne le choix de l'atmosphère, l'extrusion sous azote permet d'obtenir des mélanges compatibilisés dont les propriétés rhéologiques ne varient pas en fonction du copolymère choisi et de la vitesse de rotation des vis, restant très proches de celles du mélange PP/PE, contrairement à l'extrusion sous air.

Par contre, l'augmentation de la vitesse de rotation des vis, comme pour les mélanges non compatibilisés, diminue l'ensemble des propriétés rhéologiques étudiées. Un exemple relatif à la valeur de la viscosité complexe limite est donné en Figure 17. Néanmoins, on peut constater que pour une même formulation, ces diminutions sont moins marquées lors de l'extrusion sous azote.

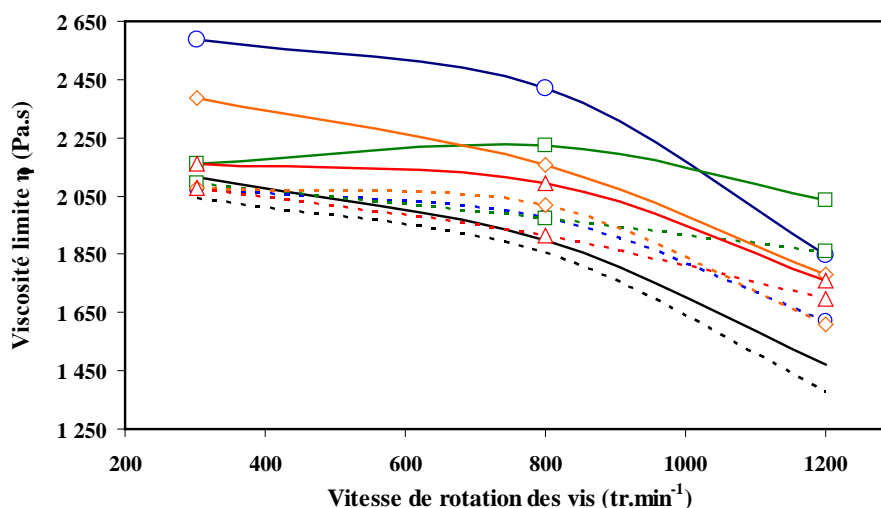


Figure 17: Viscosité limite complexe η_0 en fonction de la vitesse de rotation des vis pour les mélanges extrudés sous air (—) et sous azote (.....) en fonction du compatibilisant choisi : EO1 (○), EO2 (□), EO3 (◇) et EO4 (△).

B.5 Conclusion sur l'ajout de copolymères sur les propriétés de mélanges PP/PE :

L'utilisation d'un copolymère préformé de type EO a montré des résultats encourageants et très prometteurs. En effet, l'ensemble des propriétés étudiées, telles que l'allongement à la rupture ou le module complexe élastique, ont été augmentées permettant de mettre en avant une bonne interaction entre la matrice et les nodules. Nous avons utilisé quatre copolymères de masses moléculaires et de teneurs en octène différentes. Il en résulte que les meilleures améliorations obtenues ont été atteintes lorsque l'on utilise le copolymère EO1, qui possède la plus grande masse molaire et le plus fort taux d'octène.

Les augmentations conjointes des propriétés mécaniques et rhéologiques sont en faveur d'une morphologie de type "cœur-couronne" entre la matrice, le copolymère et les nodules. Cette hypothèse a été vérifiée par des observations MEB des différents mélanges. Cette morphologie correspond à la création d'une interphase entre les deux phases immiscibles PP et PE et celle-ci va permettre de transmettre efficacement les contraintes ou cisaillements subis par la matrice aux nodules. Par contre, tout comme pour les mélanges non compatibilisés, l'évolution du rapport de viscosité entre les nodules et la matrice doit varier de manière importante le long de l'axe de la vis, notamment au niveau des zones de malaxage où l'auto-échauffement est important. Ainsi, même si on extrude à hautes vitesses, l'affinement de la morphologie pour notre système PP/PE n'a pas été observé du fait d'une plus forte viscosité de la phase dispersée.

De plus, l'utilisation d'un procédé d'extrusion à haute vitesse permet de modifier légèrement les propriétés mécaniques et rhéologiques finales des mélanges PP/PE/EOi. En fonction du copolymère choisi et de l'atmosphère d'extrusion, on peut cibler des mélanges de PP/PE/EOi avec des propriétés légèrement différentes. Ainsi, le choix de ce type de procédé permet, pour une formulation donnée, de moduler les propriétés finales du mélange. Néanmoins, lors de l'extrusion sous haute vitesse et sous air, des phénomènes de dégradations non négligeables sont à prendre en compte.

C. Conclusion du chapitre II:

Dans ce chapitre, il a été question de compatibiliser un mélange PP/PE avec utilisation d'un copolymère préformé de type éthylène-octène, et de tenter de moduler les propriétés finales du mélange compatibilisé par extrusion à haute vitesse.

La première partie de cette étude expérimentale a été la réalisation de mélanges PP/PE par extrusion à haute vitesse qui permet d'apporter plus d'énergie lors du mélange. On a pu montrer que le PP a tendance à subir des réactions de coupures de chaînes, alors que le PE a tendance à se ramifier et/ou réticuler. La création de radicaux à l'origine des évolutions observées pourrait, a priori, laisser envisager la possibilité de recombinaisons aux interfaces entre le PP et le PE, pour former des copolymères PP-PE. Malheureusement, les résultats obtenus lors de la réalisation du mélange PP/PE n'ont pas été encourageants. La présence de stabilisants dans les formulations de polyoléfines, ou la variation du rapport de viscosité durant l'établissement du mélange peuvent expliquer les faibles propriétés mécaniques obtenues, notamment au niveau de l'allongement à la rupture. Néanmoins, la légère amélioration de la résilience au choc Charpy et du module complexe élastique aux faibles fréquences associées à une co-cristallisation potentielle peuvent s'expliquer par une faible compatibilisation entre le PP et le PE.

Dans un deuxième temps, nous avons choisi de compatibiliser nos mélanges PP/PE via l'utilisation de copolymère préformé. Il est conseillé dans la littérature d'utiliser un copolymère à blocs possédant un poids moléculaire assez important, mais pas trop pour ne pas gêner sa diffusion à l'interface PP et PE. Dans notre étude, les meilleures améliorations mécaniques et rhéologiques ont été obtenues avec le copolymère ayant la plus grande masse moléculaire, et le plus fort taux d'octène (huit carbones pendants), fonction chimique pendante permettant d'augmenter les enchevêtrements à l'interphase. Ainsi, les interactions

créées au sein de cette interphase sont plus importantes, permettant de mieux solliciter les nodules de PE.

Pour terminer, l'utilisation d'une extrudeuse à haute vitesse permet, pour une formulation donnée, de moduler légèrement les propriétés finales des mélanges compatibilisés. L'extrusion sous air permet de moduler plus facilement les propriétés finales du mélange compatibilisé par rapport à l'extrusion sous azote lorsque l'on augmente la vitesse de rotation des vis. De plus, sous azote, les différentes propriétés mécaniques et rhéologiques tendent à être sensiblement les mêmes, et ne dépendent pas significativement du type de copolymère utilisé, contrairement à l'extrusion sous air. Par exemple, sous air et à 300 tr.min^{-1} , l'allongement à la rupture pour le mélange PP/PE/EO1 est d'environ 900% et pour le mélange PP/PE/EO4 il est d'environ 300%. Alors que lors de l'extrusion sous azote et à la même vitesse, les allongements à la rupture sont de l'ordre de 700% et 600% respectivement.

Pour conclure, l'utilisation d'un copolymère préformé permet, via l'utilisation d'une extrudeuse, d'avoir des propriétés largement supérieures à celles du mélange PP/PE, même aux hautes vitesses et également de les moduler, notamment lors de l'extrusion sous air.

Chapitre III

Influence de l'irradiation gamma sur : Structures macroradicalaires des polyoléfines et sur les propriétés finale d'un mélange.

Dans la première partie de ce chapitre, on étudie la nature des radicaux, créés par irradiation γ , sur des PP et PE.

La deuxième partie est consacrée à la mise en œuvre à l'état fondu de PP et PE, traités par irradiation γ , ainsi qu'à l'étude de leurs propriétés. L'interprétation est également basée sur l'étude de spectres RPE.

Partie A de ce chapitre en cours de soumission dans le
journal Polymer :

A. Comparative study of Gamma-Irradiated PP and PE polyolefins

Part I: Identification and Quantification of Radical using Electron Paramagnetic Resonance

Elie FEL^a, Valérie MASSARDIER^a, Lhoussain KHROUZ^b, Laurent BONNEVIOT^b,

a : INSA-Lyon, CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères/IMP@INSA, 17 avenue Jean Capelle – 69621 VILLEURBANNE (France).

b : University of Lyon, CNRSUMR 5182, Ecole Normale Supérieure de Lyon, Laboratoire de Chimie – 69364 Lyon (France).

A.1 Abstract:

Three grades of polypropylene and two grades of polyethylene were γ -irradiated with 25 kGy integral dose in air atmosphere and investigated using electron paramagnetic resonance (EPR). All the spectra exhibited a mixture of free radicals, the absolute spin concentration of which was obtained from EPR signal simulations and intensity calibration using references of known spin concentrations. The free radicals were identified and their concentrations were related to both formulation and cristallinity of the polymer. The recombination of each species was monitored versus temperature. The evolution of concentration versus time was measured for two same polymers, revealing the coexistence of a zero and a first order recombination mechanisms. In addition, it was observed that polymers exposed to air at higher temperature are characterized by a higher degree of oxidation of the macroradicals. The macroradical concentration decays were found relatively slow implying terminations and/or dismutation processes taking place for several weeks after γ -irradiation.

Key Words:

γ -irradiation, polypropylene, polyethylene, electron paramagnetic resonance simulation

Partie B de ce chapitre en cours de soumission dans le
journal Polymer :

B. Gamma-Irradiation and processing of PP and PE polyolefin samples. Part II: Impact of the process including high shear twin screw extrusion on the mechanical, rheological, morphological and macroradical structures of PP/PE blends.

*Elie FEL^a, Lhoussain, KHROUZ^c, Valérie MASSARDIER^a, Laurent BONNEVIOT^c,
Philippe CASSAGNAU^b,*

*a : INSA-Lyon, CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères/IMP@INSA,
17 avenue Jean Capelle – 69621 VILLEURBANNE (France).*

*b : University of Lyon, CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux
Polymères/IMP@Lyon1, 15 Boulevard Latarjet– 69621 VILLEURBANNE (France).*

*c : University of Lyon, CNRSUMR 5182, Ecole Normale Supérieure de Lyon, Laboratoire
de Chimie – 69364 Lyon (France).*

B.1 Abstract:

This work shows the positive impacts of high shear extrusion associated with a γ -irradiation step on a polyolefin blend process. Compared with neat PP, the use of high shear extrusion process improves the impact strength (at -20°C) of PP/PE blends with low contents of polyethylene (typically $< 20\text{wt } \%$). Nevertheless, as insufficient elongations at break have been obtained for tensile tests at room temperature, γ -irradiation step has been added in the processing sequence, between extrusion and injection which improves all the mechanical properties. This improvement has been discussed in terms of creation of secondary interactions or covalent bonds at the interface of the γ -irradiated polymers. Rheological and EPR measurements of the extruded blends after γ -irradiation reveal that macroradical reactions between γ -PP and γ -PE could have occurred. Indeed, the rheological measurements have highlighted an increase of the absolute complex viscosity, at low frequencies, of the γ -irradiated blends. In addition, the EPR theoretical spectrum carried out with the macroradicals structures pointed out in our first study does not fit the experimental EPR spectrum, which means that reactions have occurred. Besides, the increase of temperature in the sample affects the shape of the EPR spectrum, revealing that some macroradicals react to one another, which creates new macroradical structures.

Key words:

Polyolefin blends, high shear process, γ -irradiation, twin screw extruder, compatibility, electron paramagnetic resonance (EPR), EPR simulation, reinforcement, lightening

Des résultats complémentaires sont donnés à titre
indicatif dans les annexes.

C. Conclusions du chapitre III:

Dans nos deux dernières études, il a été question d'analyser l'impact de l'utilisation de l'irradiation-gamma, afin de modifier la structure chimique de nos polymères d'étude ainsi que certaines propriétés de mélanges de polyoléfines.

En effet, la première partie de ce dernier chapitre a pu mettre en avant l'importance de la formulation du polymère choisi. En fonction de cette dernière, on a pu observer des changements de forme du spectre RPE, traduisant des variations de nature des macroradicaux formés dans le matériau d'étude. La présence de stabilisant dans la formulation, ou bien la morphologie des macromolécules vont avoir un impact direct sur le spectre. De plus, des variations de température lors de la mesure ou bien la durée du stockage des polymères irradiés affectent considérablement la forme du spectre mesuré, et donc la structure des macroradicaux. Il a été mis en avant qu'à température ambiante on forme trois structures de macroradicaux dans un PP₁ et seulement deux dans un HDPE. L'augmentation de la température favorise la mobilité des macroradicaux, et entraîne une disparition totale de ces derniers par recombinaison et/ou dismutation. Le paramètre temps de stockage, permet de moduler la structure des macroradicaux du fait de recombinaisons et de transferts. L'augmentation de la température de stockage peut permettre d'obtenir plus rapidement une structure particulière de macroradicaux piégés.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, l'impact de la séquence d'irradiation-gamma a été étudié sur les propriétés finales d'un mélange de polypropylène/polyéthylène, ainsi que sur les structures des macroradicaux créées. Il a été mis en avant que la meilleure séquence entre l'irradiation-gamma, l'extrusion et l'injection est lorsqu'on irradie un mélange extrudé puis qu'on l'injecte. En effet, lorsqu'on irradie une certaine quantité de polymère avant d'extruder, cela ne permet pas d'améliorer la compatibilité entre le PP et le PE. Des chutes de l'allongement à la rupture, ainsi que de la viscosité dynamique complexe mettent en avant des phénomènes de dégradations. Par contre lorsque l'irradiation-gamma est suivie d'un traitement thermique, et plus particulièrement d'une étape d'injection, une amélioration de l'allongement à la rupture ainsi que de la viscosité dynamique complexe aux basses fréquences suggère des réactions entre le PP et le PE irradiés. On peut supposer la formation de copolymère PP-PE à l'interface des deux homopolymères. Des analyses au microscope optique ont révélé des ponts de matières présents entre la matrice PP et les nodules PE, montrant une meilleure interface, entre ces deux phases. De plus, des analyses

complémentaires de la structure des macroradicaux, par RPE, ont permis de mettre en évidence des réactions entre macroradicaux à l'état solide. En effet, lorsque le mélange est réalisé avant l'irradiation-gamma, la structure des macroradicaux dans le mélange est différente de ce que pourrait prédire une loi de mélange des structures des macroradicaux créées séparément dans les polymères du mélange. Via des simulations de spectres, on a pu établir que lorsque le mélange est déjà réalisé, on forme trois structures de macroradicaux, contrairement au cinq que prédirait une loi des mélanges. De plus, une élévation de température fait également évoluer la proportion de ces structures et, au dessus de 330K, l'augmentation de la mobilité des macroradicaux permet de faciliter les réactions entre eux.

Conclusion Générale:

Les extrudeuses bi-vis à haut cisaillement sont de plus en plus utilisées dans les études de mise en œuvre des polymères ainsi que dans le domaine industriel. En effet, ce type de technologie permet d'obtenir des taux cisaillement de l'ordre de plusieurs centaines de s^{-1} . Ces derniers sont largement supérieurs aux taux usuellement rencontrés avec les extrudeuses conventionnelles, les mini extrudeuses bi-vis ou les mini mélangeurs internes qui sont inférieurs à la centaine de s^{-1} . L'intérêt pour l'irradiation sous rayonnement est motivé par le changement de la structure chimique à l'état solide de certains matériaux.

Ainsi, ces technologies peuvent servir à améliorer la miscibilité de polymères immiscibles, et permettre de développer de nouvelles techniques de compatibilisation. Dans notre étude, l'extrusion bi-vis a permis de réaliser des formulations en continu. Il est possible d'ajouter le long du profil de vis des charges, des additifs, ou un autre composant au cours d'un cycle thermomécanique. C'est pourquoi, dans un premier temps, l'étude de l'impact des paramètres d'extrusion sur la distribution des temps de séjour d'un polymère durant son passage en extrudeuse a été réalisée.

L'étude de la distribution des temps de séjour renseigne sur plusieurs paramètres liés au temps de passage du polymère dans un procédé. Nous avons pu faire varier les paramètres suivants : le débit matière, la vitesse de rotation des vis, la viscosité du polypropylène extrudé et le profil de vis.

Les résultats obtenus ont mis en évidence qu'une augmentation du débit permettait de diminuer significativement les temps de séjour minimal et moyen du polymère au cours de l'extrusion. L'augmentation de la vitesse de rotation des vis conduit à des conclusions proches, mais avec une certaine nuance lorsque l'on utilise des débits qualifiés de peu importants (inférieurs à $8 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$). En effet, une forme inattendue (asymétrique) de la forme de la fonction de normalisation ainsi qu'une légère augmentation du temps moyen de séjour ont été constatés pour certaines conditions d'extrusion. Nous avons fait l'hypothèse que des retards à la fusion ou des phénomènes de glissement à la paroi pouvaient avoir lieu durant l'extrusion à haute vitesse et bas débit, ce qui pouvait augmenter le temps moyen de séjour et la distribution des temps de séjour.

Néanmoins, en travaillant avec des polypropylènes de plus faibles viscosités, ou des profils possédant des contres filets, on a pu mettre en évidence que ces types de défauts tendaient à disparaître. De plus, la confrontation entre mesures expérimentales et celles obtenues via un logiciel de simulation de l'extrusion (Ludovic) a donné satisfaction, surtout lorsque des contre filets étaient ajoutés au profil de vis.

De cette étude, on a pu mettre en évidence que l'extrusion bi-vis à haute vitesse permettait de moduler les temps de séjour moyens dans une fourchette de 30 secondes à plus de 3 minutes. La modulation du profil de vis est un atout car cela permet de réaliser des extrusions avec plus de transport ou de malaxage de la matière. L'utilisation de contre filets lors de l'extrusion à hautes vitesses est préconisée si on souhaite avoir une distribution des temps de séjour qualifiée de normale.

Au vu des résultats obtenus durant l'étude de la distribution des temps de séjour, nous avons fait le choix de réaliser des mélanges de polyoléfinés avec un profil contenant des contre filets, afin de minimiser les défauts de fusion et de glissements à la paroi.

L'extrusion sous haut cisaillement des polymères PP et PE séparément a montré que les réactions radicalaires subies par ces deux polyoléfinés jouent un rôle important sur leurs propriétés. Le PP subit des ruptures de chaînes, entraînant une diminution de sa viscosité dynamique complexe et de son allongement à la rupture ; et le PE subit des réactions de greffage et /ou de réticulation, mises en avant par un comportement opposé au PP. Ainsi, l'extrusion à haute vitesse pourrait être une nouvelle voie de compatibilisation des mélanges PP/PE. Néanmoins, nos essais d'extrusion sous air ou sous azote n'ont pas permis d'obtenir de bons allongements à la rupture. De plus, aucune diminution du diamètre des nodules dispersés n'a pas pu être constatée avec notre système d'étude lorsque l'on augmente la vitesse de rotation des vis. Un facteur limitant dans ce cas ci est le rapport de viscosité entre les nodules et la matrice, qui augmente quand on travaille avec des taux de cisaillement plus importants. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à l'ajout de copolymère préformé, de type éthylène-octène, EO, qui est une des stratégies utilisées pour la compatibilisation de mélanges de polyoléfinés.

De cette étude, on a pu mettre en avant que l'utilisation de copolymère de type EO, permet d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques et rhéologiques du mélange. L'utilisation de copolymère permet la création d'une morphologie "cœur-couronne" entre la matrice PP, le copolymère EO et les nodules de PE. Le copolymère migre à l'interface entre

PP et PE, augmente la miscibilité des deux phases et une interphase est ainsi créée. Son efficacité va dépendre du type d'interactions qui vont pouvoir être créées et notamment des enchevêtrements entre les différents constituants. Quel que soit le copolymère utilisé, l'atmosphère d'extrusion choisie ou la vitesse de rotation des vis, le copolymère EO1 a permis d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques et rhéologiques du mélange. L'utilisation du copolymère EO1, possédant le poids moléculaire et le taux d'octène les plus importants, permet de créer un système d'enchevêtrement plus important. Une meilleure adhésion entre la matrice et les nodules est ainsi créée.

De plus, l'utilisation de l'extrusion bi-vis à haut cisaillement permet de moduler facilement les propriétés finales du mélange extrudé en fonction de l'atmosphère choisie. Il est plus facile de moduler les propriétés finales des mélanges PP/PE/EOi lors de l'extrusion sous air que lors de l'extrusion sous azote. Par contre, lors de l'extrusion sous azote, le choix du copolymère ou de la vitesse de rotation des vis ne semble pas avoir d'impact majeur, les propriétés mécaniques et rhéologiques sont du même ordre de grandeur. Pour terminer, l'extrusion sous azote permet d'obtenir des mélanges avec des propriétés supérieures à ceux extrudés sous air, car la dégradation observée de la matrice durant l'extrusion sous hautes vitesses est limitée.

Un de nos objectifs étant la modulation des propriétés des mélanges PP/PE sans ajout de compatibilisant, nous avons essayé d'optimiser les interactions entre PP et PE, à l'aide de combinaisons de procédés pouvant inclure l'irradiation sous rayonnement gamma. Nous avons commencé par la caractérisation et l'identification des macroradicaux créés sous irradiation gamma par résonance paramagnétique électronique (RPE). On a pu mettre en avant que, suivant le type de polyoléfine choisie et son grade, la quantité et la nature des macroradicaux peuvent varier, en étant influencées par la présence de stabilisants dans les formulations commerciales. Ces derniers peuvent piéger des macroradicaux formés durant l'irradiation gamma. Pour nos polymères d'étude, on a pu caractériser trois espèces radicalaires pour le PP et deux pour le PE. Des analyses complémentaires sur la stabilité au stockage et des simulations des spectres RPE des macroradicaux créés ont mis en avant que les structures radicalaires dans le PP et le PE étaient différentes. Dans le PP, on a tendance à créer un peroxyde comme espèce radicalaire principale et deux structures de macroradicaux libres. Dans le PE, on a tendance à créer deux espèces d'alcoyle en proportions égales. La différence entre les deux structures de macroradicaux libres et alcoyle créées respectivement dans γ -PP et γ -PE, est liée aux fonctions chimiques que l'on peut trouver sur la chaîne

carbonée où le radical est présent. S'il n'y a que des liaisons covalentes simples, on parle alors de macroradicaux de type alkyle, sinon on a une double liaison carbone-carbone, et on parle d'allyle. Par conséquent, dans notre système d'étude, lors de l'irradiation de nos polymères PP et PE, on crée cinq structures de macroradicaux différents assez stables dans le temps, même lors d'un stockage à température ambiante. Ces macroradicaux sont préférentiellement localisés dans les zones cristallines ou à la frontière zone amorphe-zone cristalline.

L'utilisation des macroradicaux peut être un atout lors de la réalisation de mélanges PP/PE par extrusion bi-vis. Différentes séquences d'irradiation ont été étudiées : avant extrusion, entre extrusion et injection et après injection. L'irradiation avant extrusion d'une certaine quantité massique de PP et de PE (10 et 25%) n'a pas donné entière satisfaction. Par contre, au niveau des propriétés rhéologiques, module complexe élastique ou viscosité dynamique complexe, et de l'allongement à la rupture ; aucun changement particulier n'a pu être mis en avant par rapport au mélange PP/PE sans traitement. En effet, pour 10% en masse de matière irradiée utilisée, on retrouve les propriétés rhéologiques du mélange PP/PE. Ce résultat est néanmoins encourageant quant à l'utilisation de matière recyclée, qui, comme nos polymères irradiés, peut s'être oxydée.

Les meilleures améliorations ont été obtenues lorsque l'irradiation gamma avait lieu entre l'extrusion et l'injection. Via cette séquence de procédé, on a pu améliorer toutes les propriétés étudiées. Tous les résultats se recoupent et permettent de mettre en avant la formation de copolymères au sein du mélange. Des analyses RPE sur l'irradiation de mélanges PP/PE montrent que le spectre obtenu est différent de celui qu'on obtient théoriquement avec une loi des mélanges des différents macroradicaux créés séparément dans le PP et PE. Des réactions rapides entre les différents macroradicaux à l'état solide ont lieu, changeant la structure des macroradicaux créés dans le mélange, et doivent se réaliser préférentiellement à l'interface entre PP et PE. De plus, une élévation de la température du mélange des macroradicaux montre une évolution des structures radicalaires et de leur quantité, ce qui permet de mettre en avant des réactions entre macroradicaux, principalement entre γ -PP et γ -PE. Ces réactions sont d'autant plus facilitées que la température de traitement thermique qui suit est importante (gamma-irradiation après injection). Pour terminer, l'utilisation de l'extrusion à haute vitesse n'a pas permis de moduler la structure ou la quantité des radicaux créés dans le mélange, mais permet toujours de moduler les propriétés finales des différents mélanges.

Ainsi, il a pu être mis en évidence que l'utilisation de l'irradiation sous rayonnement gamma combinée à l'extrusion bi-vis à hautes vitesses pour la mise en œuvre de mélanges PP/PE présente des avantages. L'amélioration de propriétés mécaniques, comme la résilience au choc Charpy et l'allongement à la rupture, ainsi que le changement rhéologique aux basses fréquences permettent de mettre en avant de nouvelles voies de compatibilisation sans avoir à faire d'ajout dans la formulation.

Nos travaux ouvrent donc de nouvelles voies pour la mise en œuvre de mélanges de polymères et la modulation de leurs propriétés.

ANNEXES

Annexes Chapitre I:

A.1.a.ii Profils de vis utilisés:

L'extrudeuse utilisée est un modèle Leistritz ZSE 18 HPe, une photographie de l'appareil est donnée Figure 1, ainsi que le détail des éléments de vis Tableau 1. Le modèle est constitué de quatre parties :

- 1) : poste de commande tactile qui commande les postes 2) et 3)
- 2) : système d'alimentation en granulés de l'extrudeuse
- 3) : système bi-vis - fourreau thermorégulé par 11 blocs
- 4) : système de refroidissement du jonc de polymère extrudé : banc d'eau à température ambiante.

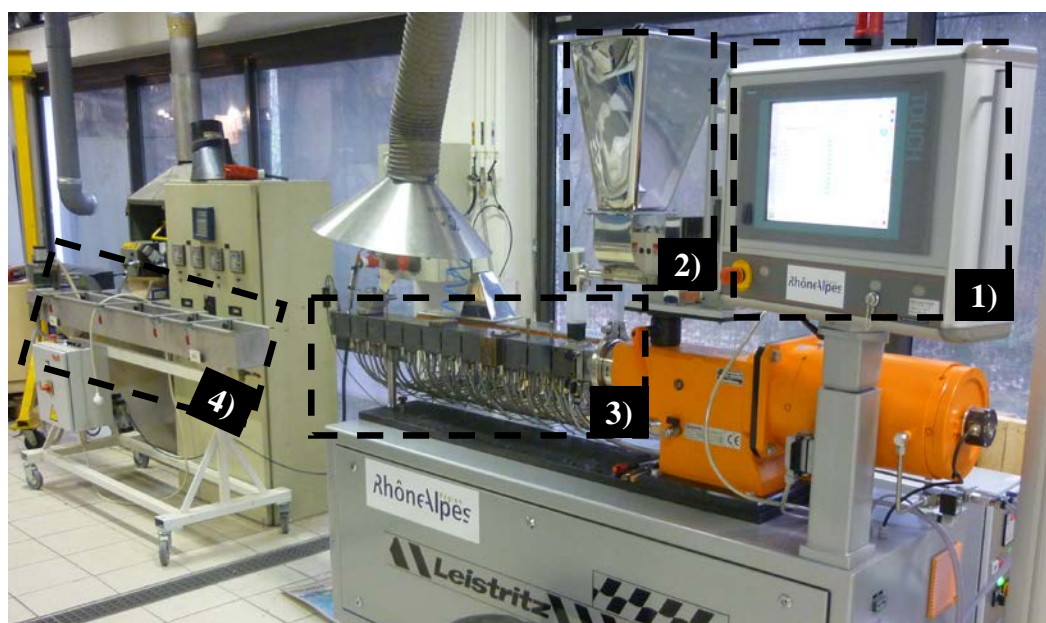


Figure 1: Modèle ZSE 18 HPe extrudeuse bi-vis à hautes vitesses de Leistritz.

Tableau 1: Détails des éléments de vis des différents profils :

Profil A :

Profil A	Filière																											Trémie				
Position vis x 10 ⁻³ (m)	0	60	90	150	180	210	240	300	315	330	390	420	450	510	525	540	570	585	615	630	645	675	690	720	750	810	840	870	900	930	960	1050
longueur (mm)	60	30	60	15 (x2)	15 (x2)	15 (x2)	60	15	15	30 (x2)	30	30	60	15	15	30	15	30	15	15	30	15	30	30	60	5 (x2)	15 (x2)	15 (x2)	30	30	90	30
Pas(mm)	20	30	30			15	20			15	15	20	30			15	15	20			15	15	20	30	30				15	20	30	15
Nombre de blocs pétrissant				4	4			4	4					4	4				4	4						4	4	4				
Nombre de lobes				2	2			2	2					2	2				2	2						2	2	2				
Angle (°)				90	60 (F)			60 (F)	30 (F)					90	60 (F)				60 (F)	30 (F)						90	60 (F)	30 (F)				
Dénomination	GFA	GFA	GFA	KB	KB	GFA	GFA	KB	KB	GFM	GFA	GFA	GFA	KB	KB	GFM	GFA	GFA	KB	KB	GFM	GFA	GFA	GFA	GFA	KB	KB	KB	GFA	GFA	GFF	GFA

Profil B :

Profil B	Filière																											Trémie						
Position vis x 10 ⁻³ (m)	0	60	90	150	165	180	210	240	300	315	330	390	420	450	510	525	540	570	585	615	630	645	675	690	720	750	810	840	870	900	930	960	1050	
longueur (mm)	60	30	60	15	15	15 (x2)	15 (x2)	60	15	15	30 (x2)	30	30	60	15	15	30	15	30	15	15	30	15	30	30	60	5 (x2)	15 (x2)	15 (x2)	30	30	90	30	
Pas(mm)	20	30	30	15			15	20			15	15	20	30			15	15	20			15	15	20	30	30				15	20	30	15	
Nombre de blocs pétrissant					4	4			4	4					4	4					4					4		4	4					
Nombre de lobes					2	2			2	2					2	2					2					2		2	2					
Angle (°)					90	60 (F)			60 (F)	30 (F)					90	60 (F)										30 (F)		90	60 (F)	30 (F)				
Dénomination	GFA	GFA	GFA	GFA L	KB	KB	GFA	GFA	KB	KB	GFM	GFA	GFA	GFA	KB	KB	GFM	GFA	GFA	GFA L	KB	GFM	GFA	GFA	GFA	GFA	KB	KB	KB	GFA	GFA	GFF	GFA	

A.1.b.i Introduction à la mesure de la Distribution des Temps de Séjour (DTS):

Le schéma du montage réalisé dans la filière de l'extrudeuse est représenté sur la Figure 2. Un capteur de température a été placé dans le jonc de polymère extrudé pour mesurer la température de sortie matière, un capteur de pression et le système émetteur-récepteur des ondes UV. La température et la pression ont pu être relevées sur le pilote de commande. L'analyse du signal UV était gérée par un logiciel de traitement du signal qui pouvait donner l'absorbance UV en fonction du temps, c'est-à-dire la fonction $U(t)$.

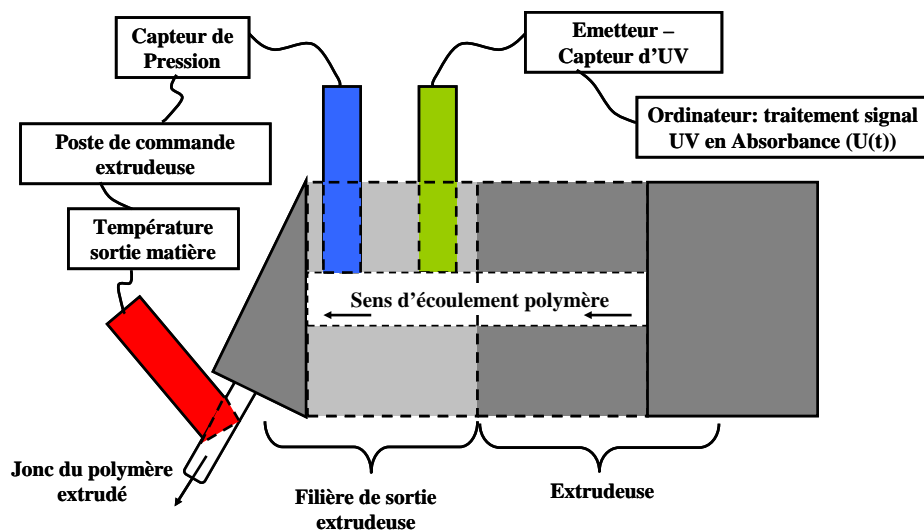


Figure 2: Schéma de la coupe de la filière en sortie d'extrudeuse avec la position des différents capteurs.

A.2 Description de l'impact de l'extrusion bi-vis à haute vitesse sur les polypropylènes d'études :

Les températures de sortie de matière mesurées pour les trois grades de polypropylènes et pour deux débits matières sont données Tableau 2.

Tableau 2: Température de sortie matière pour les trois grades de PP :

Débit Matière (kg.h ⁻¹)	Vitesse rotation des vis (tr.min ⁻¹)	MFI polypropylène (g/10min)	Température sortie matière (°C)	Débit Matière (kg.h ⁻¹)	Vitesse rotation des vis (tr.min ⁻¹)	MFI polypropylène (g/10min)	Température sortie matière (°C)
8	500	5	a	22	500	5	a
		12	230			12	229
		47	224			47	225
	700	5	a		5	a	
		12	236		12	237	
		47	230		47	230	
	1 000	5	250		5	a	
		12	246		12	247	
		47	b		47	238	
	1 200	5	257		5	a	
		12	253		12	252	
		47	241		47	242	

a: problèmes d'extrusion (PP 5 non extrudable) // b: non fait

C. Influence de la viscosité et du profil de vis sur la Distribution des Temps de Séjour :

C.1 Influence de la viscosité du PP :

- Augmentation du débit :

Le Tableau 3 donne les paramètres mesurés en DTS pour une vitesse donnée et lorsque le débit augmente en fonction de la viscosité du PP.

Tableau 3: Temps minimum, temps moyen, variance et température de sortie en fonction du débit pour différentes vitesses de rotation des vis :

Vitesse de rotation des vis (tr.min ⁻¹)	Débit matière (kg.h ⁻¹)	Temps minimum t _{min} (s)			Temps moyen t _m (s)			Variance σ _t			Température de sortie (°C)		
		PP5	PP12	PP47	PP5	PP12	PP47	PP5	PP12	PP47	PP5	PP12	PP47
500	4	48	36	29	86	56	33	2 500	270	790	233	229	222
	8	a	26	22	a	36	22	a	55	90	a	230	224
700	4	33	32	26	74	60	35	1 570	520	94	243	236	230
	8	a	25	18	a	36	20	a	60	90	a	236	230
	22	a	17	16	a	22	21	a	20	15	a	237	230
1 000	4	a	30	b	b	66	b	b	620	b	b	247	b
	8	29	18	b	42	33	b	730	150	b	250	246	b
	22	a	16	15	a	20	19	a	20	8	a	247	238
1 200	4	27	27	20	74	60	56	2 080	650	790	260	256	236
	8	25	18	13	38	34	20	210	160	30	257	253	241
	22	a	13	11	a	19	16	a	13	30	a	252	242

a: problème d'extrusion b: non fait

L'augmentation du débit diminue l'ensemble des résultats de la DTS, quelle que soit la viscosité du PP étudié. Par contre, cela ne permet pas de diminuer significativement la

température de sortie du polymère, car ce dernier est soumis à des auto-échauffements importants et son mauvais coefficient d'échange thermique ne permet pas de dissiper ces derniers.

La Figure 3 montre l'influence de l'augmentation du débit sur la fonction de normalisation $E(t)$. On constate bien un rapprochement de la fonction de normalisation près de l'axe des ordonnées (diminution de t_{\min}) et la fonction devient plus étroite (diminution de t_m et σ_t), quelle que soit la vitesse considérée

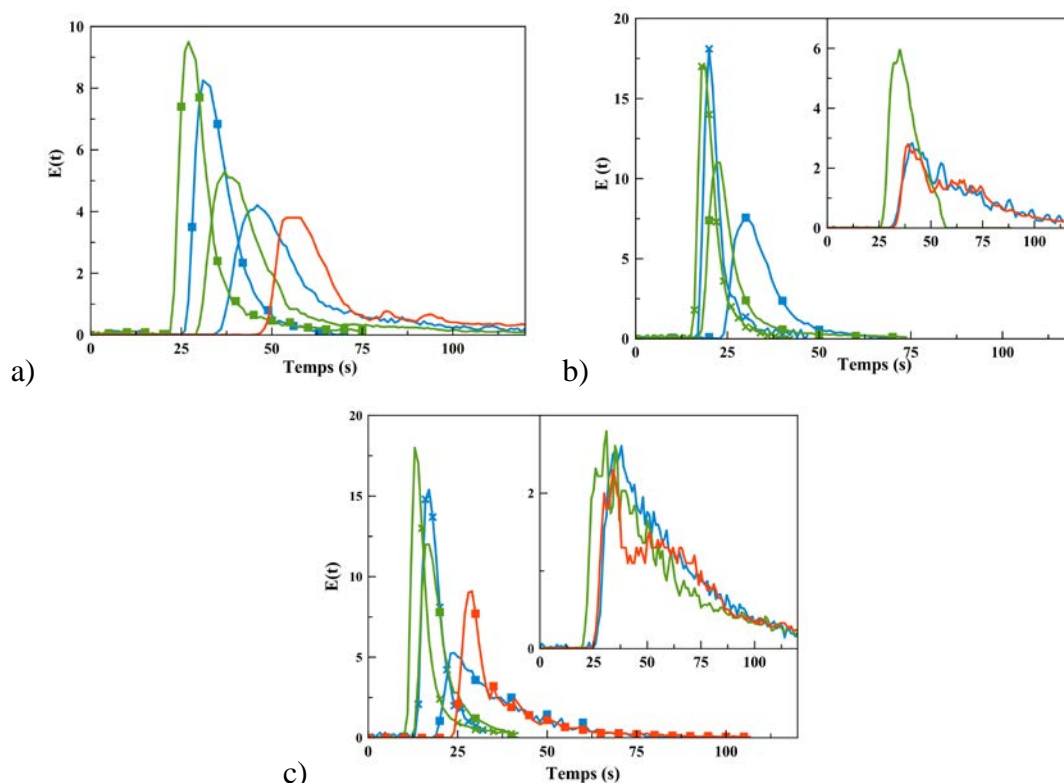


Figure 3 : Fonction de normalisation, $E(t)$, pour les trois polymères d'étude : PP5 (—), PP12 (—) et PP47 (—) en fonction de l'augmentation du débit pour trois vitesses de rotation des vis : a) 500, b) 700 et c) 1 200 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$, et pour différents débits : 4 (pas de symbole), 8 (■) et 22 (×) $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

- Augmentation de la vitesse de rotation des vis :

Le Tableau 4 donne les paramètres DTS mesurés pour un débit donné et lorsque la vitesse de rotation des vis augmente en fonction de la viscosité du PP.

L'augmentation de la vitesse de rotation des vis diminue l'ensemble des paramètres DTS étudiés, quelle que soit la viscosité du PP étudié. Par contre, elle augmente

considérablement la température de sortie du PP extrudé, dont l'auto-échauffement par rapport à la consigne peut être supérieur à 55°C.

Tableau 4: Temps minimum, temps moyen, variance et température de sortie en fonction du débit pour différentes vitesses de rotation des vis :

Débit matière (kg.h ⁻¹)	Vitesse de rotation des vis (tr.min ⁻¹)	Temps minimum t _{min} (s)			Temps moyen t _m (s)			Variance σ _t			Température de sortie (°C)		
		PP5	PP12	PP47	PP5	PP12	PP47	PP5	PP12	PP47	PP5	PP12	PP47
4	500	43	36	29	86	56	33	2 500	270	820	233	229	222
	700	31	34	26	74	60	35	1 570	520	1580	243	236	230
	1 000	<i>b</i>	33	<i>b</i>	<i>b</i>	66	<i>b</i>	<i>b</i>	620	<i>b</i>	<i>b</i>	247	<i>a</i>
	1 200	24	27	20	74	60	56	2 080	650	1625	260	256	236
8	500	<i>a</i>	26	22	<i>a</i>	36	22	<i>a</i>	55	190	<i>a</i>	230	224
	700	<i>a</i>	25	18	<i>a</i>	36	20	<i>a</i>	60	170	<i>a</i>	236	230
	1 000	18	18	<i>b</i>	42	33	<i>b</i>	730	150	<i>b</i>	250	246	<i>b</i>
	1 200	23	18	13	38	34	20	210	160	53	257	253	241
22	700	<i>a</i>	17	16	<i>a</i>	22	21	<i>a</i>	22	15	<i>a</i>	237	230
	1 000	<i>a</i>	15	15	<i>a</i>	20	19	<i>a</i>	20	8	<i>a</i>	247	238
	1 200	<i>a</i>	13	11	<i>a</i>	19	16	<i>a</i>	13	31	<i>a</i>	252	242

a: problème d'extrusion b: non fait

La Figure 4 présente les fonctions de normalisation pour quatre débits, deux polypropylènes, PP12 et PP47, et quatre vitesses de rotation des vis.

L'augmentation de la vitesse de rotation tend à rapprocher les courbes vers l'axe des ordonnées, donc à diminuer le temps minimum de séjour (t_{min}). Par contre, en fonction du PP choisi et du débit, on observe une trainée plus ou moins marquée pour les faibles débits. Néanmoins, avec un débit de 22 kg.h⁻¹, il n'y a pratiquement plus de trainée. Malheureusement, l'extrusion du PP5 n'a pas pu être effectuée, car nous avons rencontré des problèmes d'accumulation de matière en entrée d'extrudeuse et donc des erreurs de reproductibilité de la mesure en UV.

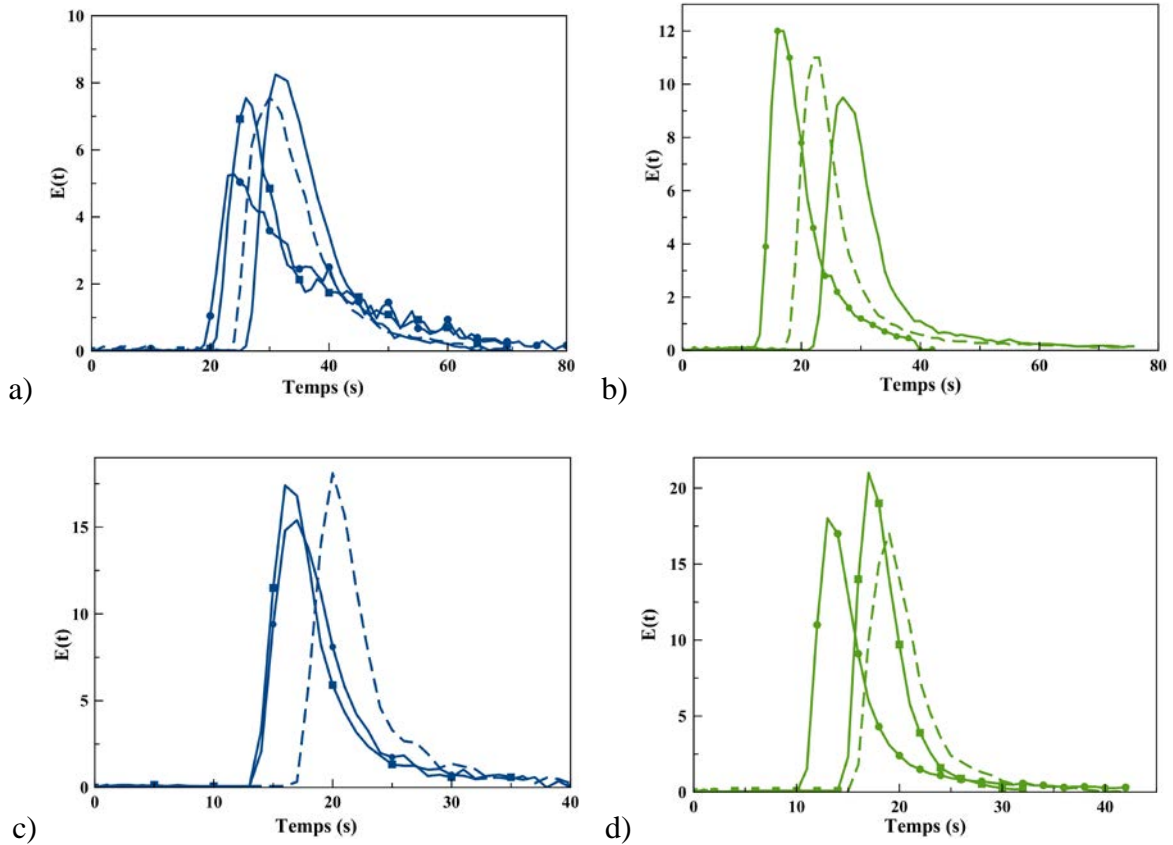


Figure 4: Fonction de normalisation, $E(t)$, en fonction de l'augmentation de la vitesse de rotation des vis 500 (—), 700 (— —), 1 000 (—●—) et 1 200 (—■—), pour le PP12 (a) et c) et PP47 (b) et d)), pour deux débits : a) et b) 8 ; c) et d) 22 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

C.2. Influence du profil de vis sur la DTS du PP12:

- Augmentation du débit :

Le Tableau 4 donne les paramètres DTS pour une vitesse donnée et lorsque le débit augmente en fonction du profil de vis choisi.

Tableau 4: Temps minimum, temps moyen, variance et température de sortie en fonction du débit pour différentes vitesses de rotation des vis :

Vitesse de rotation des vis (tr.min ⁻¹)	Débit matière (kg.h ⁻¹)	Temps minimum t_{\min} (s)		Temps moyen t_m (s)		Variance σ_t		Température de sortie (°C)	
		Profil A	Profil B	Profil A	Profil B	Profil A	Profil B	Profil A	Profil B
200	1,5	67 +/- 25	93 +/- 3	168 +/- 3	142 +/- 6	3 000 +/- 500	1340 +/- 300	212	214
	4	52	59	73 +/- 3	74	300 +/- 100	60	216	214
500	1,5	70 +/- 1	71 +/- 3	187 +/- 30	143 +/- 2	12 400 +/- 1 000	1 770 +/- 300	228	227
	4	36 +/- 1	44 +/- 4	56 +/- 4	60 +/- 3	270 +/- 10	55 +/- 3	229	229
	8	26 +/- 1	27 +/- 1	36 +/- 2	38 +/- 1	55 +/- 10	119 +/- 70	230	230
700	4	34	36 +/- 3	60	59 +/- 1	520	59	236	237
	8	25 +/- 1	18 +/- 8	36 +/- 5	34	60 +/- 9	63 +/- 3	236	238
1 000	1,5	57 +/- 4	72 +/- 20	187 +/- 13	152 +/- 20	19 200 +/- 1 000	2 260 +/- 500	236	244
	4	33 +/- 6	35 +/- 2	66 +/- 7	70 +/- 1	620 +/- 12	69	247	247
	8	18 +/- 3	21 +/- 2	33 +/- 2	33	150 +/- 40	66 +/- 3	246	248
1 200	1,5	56 +/- 3	56 +/- 2	160 +/- 35	140 +/- 4	4 000	2580 +/- 500	240	242
	4	27	35 +/- 2	60 +/- 1	67	650 +/- 73	67	256	258
	8	18 +/- 2	21	34 +/- 3	32	160 +/- 10	84	253	258

On constate bien une diminution des différents paramètres de la DTS lorsque l'on augmente le débit pour une vitesse de rotation des vis donnée.

La Figure 5 donne l'influence du débit sur la fonction de normalisation pour quatre vitesses de rotation. Les courbes de normalisation se rapprochent de l'axe des ordonnées et sont moins étendues, lorsque l'on augmente le débit. Cela est caractéristique d'une diminution conjointe du temps minimum, t_{\min} , du temps moyen de séjour, t_m , et de la variance, σ_t . On constate également que les courbes obtenues avec le profil B (courbes vertes) sont décalées par rapport à celle obtenues avec le profil A (courbes bleues). La présence de contre filet augmente légèrement les différents paramètres caractéristique de la DTS.

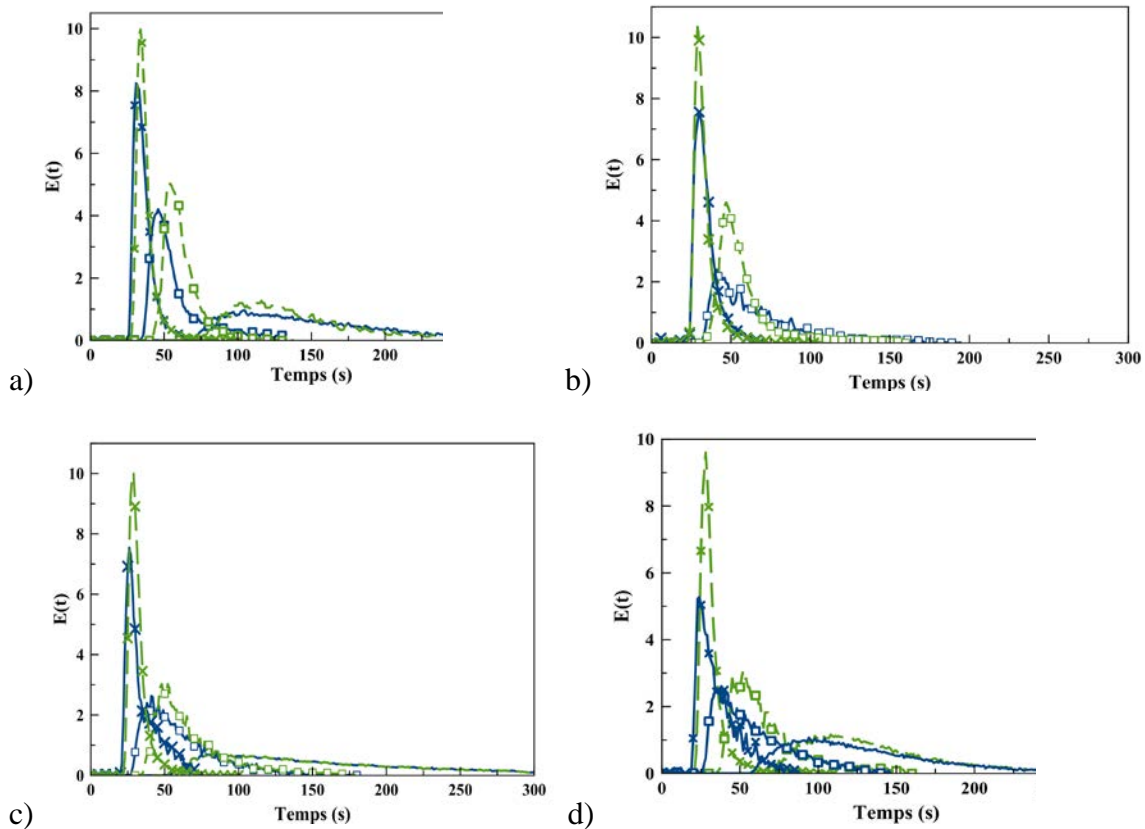


Figure 5: Fonction de normalisation, $E(t)$, suivant le profil choisi : profil A (—) et profil B (---), pour deux vitesses de rotation des vis :

a) 500, b) 700, c) 1 000 et d) 1 200 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Pour trois débits différents :

1,5 (pas de symbole), 4 (\square) et 8 (\times) $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

- Augmentation de la vitesse de rotation des vis :

Le Tableau 5 donne les paramètres DTS pour un débit donné en fonction de la vitesse de rotation des vis et du profil de vis.

On constate bien une diminution des différents paramètres de la DTS lorsque l'on augmente la vitesse de rotation des vis pour un débit donné. Ce résultat est d'autant plus vrai que le débit est important.

Tableau5: Temps minimum, temps moyen, variance et température de sortie en fonction du débit pour différentes vitesses de rotation des vis :

Débit matière (kg.h ⁻¹)	Vitesse de rotation des vis (tr.min ⁻¹)	Temps minimum t_{\min} (s)		Temps moyen t_m (s)		Variance σ_t		Température de sortie (°C)	
		Profil A	Profil B	Profil A	Profil B	Profil A	Profil B	Profil A	Profil B
1,5	200	67 +/- 25	93 +/- 3	168 +/- 3	142 +/- 6	3 000 +/- 500	1340 +/- 300	212	214
	500	70 +/- 1	71 +/- 3	187 +/- 30	143 +/- 2	12 400 +/- 1 000	1 770 +/- 300	228	227
	1 000	57 +/- 4	72 +/- 20	187 +/- 13	152 +/- 20	19 200 +/- 1 000	2 260 +/- 500	236	244
	1 200	56 +/- 3	56 +/- 2	160 +/- 35	140 +/- 4	4 000	2580 +/- 500	240	242
4	200	52	59	73 +/- 3	74	300 +/- 100	60	216	214
	500	36 +/- 1	44 +/- 4	56 +/- 4	60 +/- 3	270 +/- 10	55 +/- 3	229	229
	700	34	36 +/- 3	60	59 +/- 1	520	59	236	237
	1 000	33 +/- 6	35 +/- 2	66 +/- 7	70 +/- 1	620 +/- 12	69	247	247
	1 200	27 +/- 2	35	60 +/- 1	67	650 +/- 73	67	256	258
8	500	26 +/- 1	27 +/- 1	36 +/- 2	38 +/- 1	55 +/- 10	119 +/- 70	230	230
	700	25 +/- 1	18 +/- 8	36 5	34	60 +/- 9	63 +/- 3	236	238
	1 000	18 +/- 3	21 +/- 2	33 +/- 2	33	150 +/- 40	66 +/- 3	246	248
	1 200	18 +/- 2	21	34 +/- 3	32	160 +/- 10	84	253	258

Les fonctions de normalisation en fonction de la vitesse de rotation des vis pour les débits de 1,5 ; 4 et 8 kg.h⁻¹ sont données Figure 6.

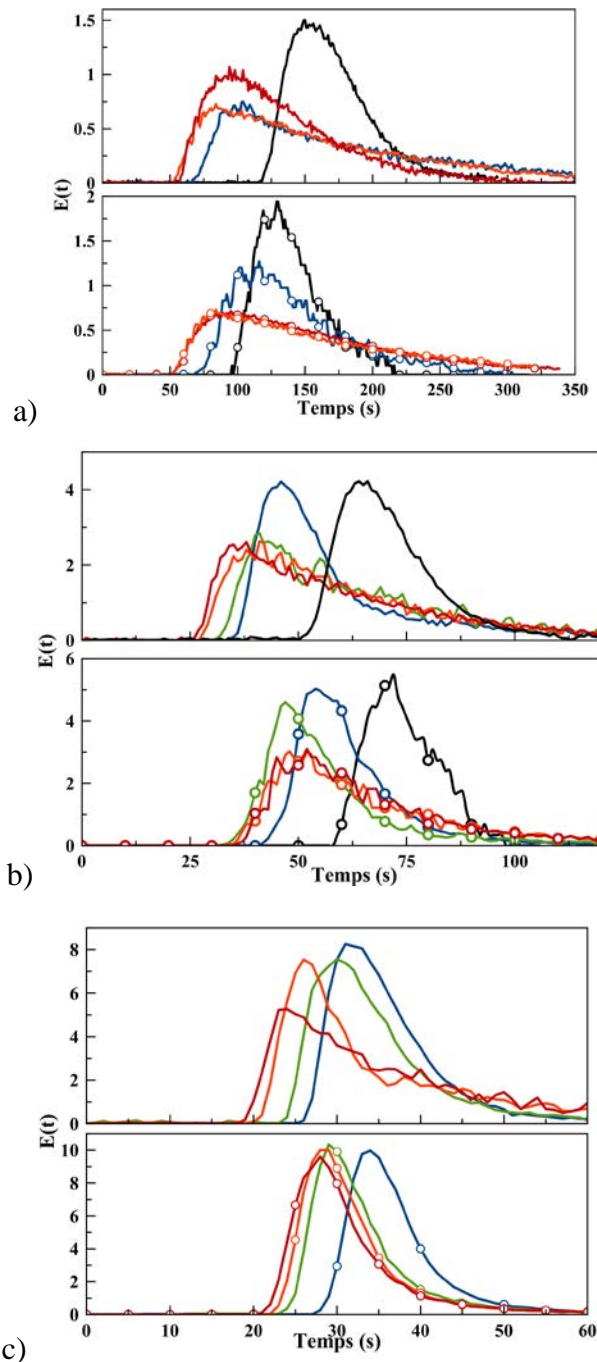


Figure 6: Fonction de normalisation, $E(t)$, en fonction du profil de vis : profil A (—) et profil B (—○—), pour des débits de a) 1,5 ; b) 4 et c) 8 kg.h⁻¹ et des vitesses de rotation de vis : 200 (noire), 500 (bleue), 700 (verte), 1 000 (orange) et 1 200 (rouge) tr.min⁻¹.

Le début des courbes obtenues avec le profil A correspond à des temps plus petits, et elles semblent plus étendues. Le changement de pente se fait pour des vitesses plus importantes voire ne se fait pas du tout pour le profil B à débit constant.

La Figure 7 montre les fonctions de normalisation $E(\theta)$ en fonction de θ trouvées expérimentalement et celles obtenues avec le logiciel de simulation Ludovic pour deux débits

différents $1,5$ et 8 kg.h^{-1} . Les mêmes résultats que pour 4 kg.h^{-1} sont retrouvés. Il y a plus de similitude entre l'expérience et la simulation pour le profil B qu'avec le profil A. Donc la présence de contre-filet permet d'obtenir un écoulement plus classique et facilement reproductible dans une simulation, néanmoins des précautions sont à prendre lorsque l'on extrude à bas débit.

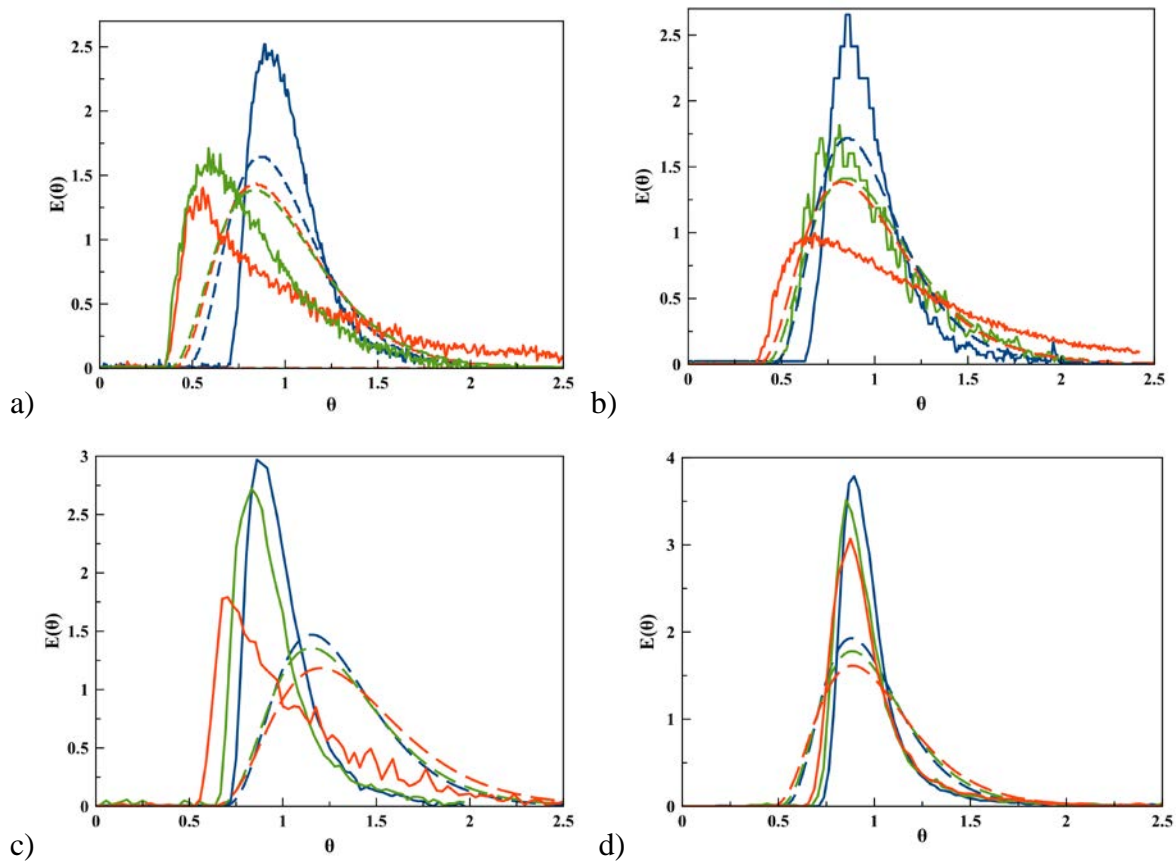


Figure 7: Comparaison de la fonction de normalisation $E(\theta)$ en fonction de θ entre expérience (—) et simulation (---), a) et c) Profil A; b) et d) Profil B; débit de 1.5 kg.h^{-1} pour a) et b) et de 8 kg.h^{-1} pour c) et d) ; trois vitesses de rotation des vis 200 (bleue), 500 (orange) et 1 200 (verte) tr.min⁻¹ en fonction de θ .

Annexes Chapitre II:

B.1.a.ii Matières premières :

La Figure 1 présente différentes propriétés des polyoléfines d'études.

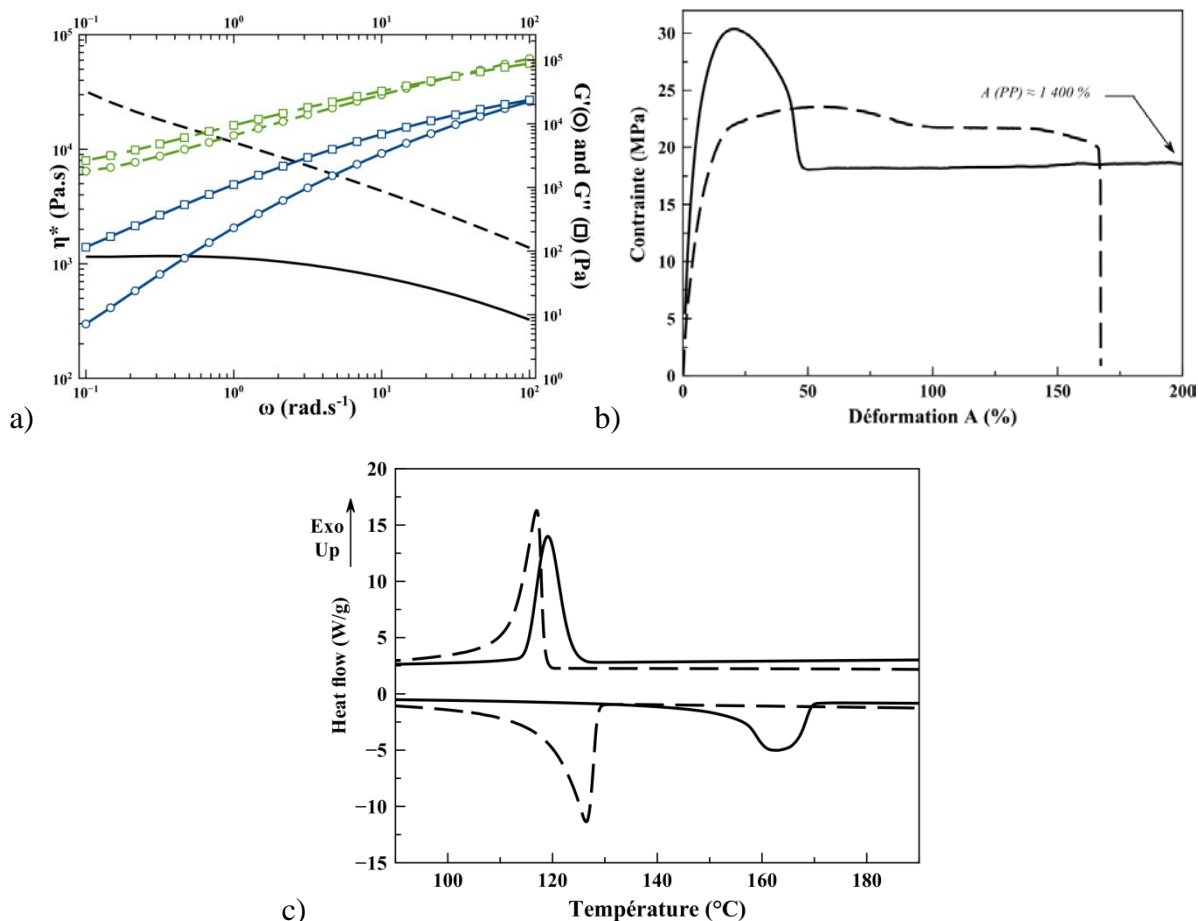


Figure 1: Principales propriétés des polymères étudiés :

- a) Propriétés rhéologiques : $|\eta^*|$: PP (—) et PE (— —) ;
 G' (O), G'' (□) de PP (bleu) et de PE (vert),
- b) Essais de traction : PP (—) and PE (— —),
- c) Essais thermiques: PP (—) and PE (— —).

La Figure 2 présente les thermogrammes (obtenus lors de la 2^{ème} montée en température) de chaque copolymère utilisé. Pour les copolymères EO1, EO2 et EO3, la température de transition est facilement repérable. Par contre, pour EO4, cela est moins facile, du fait d'une plus grande cristallinité dans le copolymère.

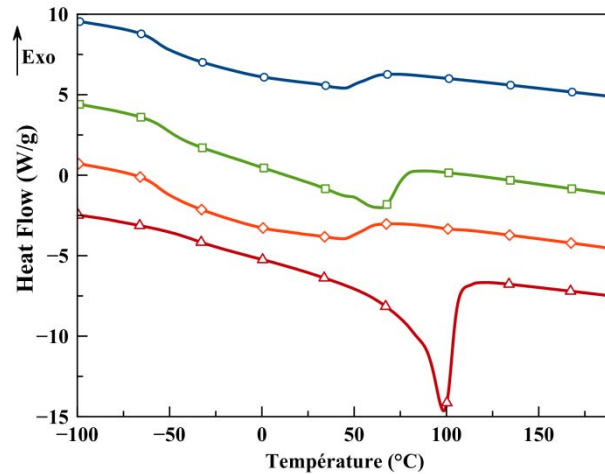


Figure 2: Thermogramme de la deuxième remontée en température des copolymères :

EO1 (○), EO2 (□), EO3 (◇) et EO4 (△).

B.1.b Les différents mélanges réalisés :

L'ensemble de mélanges extrudés sous azote est listé dans le Tableau 1.

Tableau 1: Dénomination et formulation des différents mélanges extrudés sous azote.

Atmosphère	Débit Matière (kg.h ⁻¹)	Vitesse de rotation des vis (tr.min ⁻¹)	Couple Moteur (%)	Énergie Mécanique Spécifique SME ^a (Wh.kg ⁻¹)	Taux de cisaillement ^b (s ⁻¹)	Dénomination	Copolymère Ethylène-Octène			
							PP (wt%)	PEHD (wt%)	Quantité (wt%)	Référence EO
Enrichie en Azote	4	300	54	301		PP/PE_300_N ₂	80	20	0	
			50	279	170	PP/PE/EO1_300_N ₂	76	19	5	EO1
			50	279	170	PP/PE/EO2_300_N ₂	76	19	5	EO2
			50	279	170	PP/PE/EO3_300_N ₂	76	19	5	EO3
			50	279	170	PP/PE/EO4_300_N ₂	76	19	5	EO4
		800	47	699		PP/PE_800_N ₂	80	20	0	
			42	625		PP/PE/EO1_800_N ₂	76	19	5	EO1
			43	639	430	PP/PE/EO2_800_N ₂	76	19	5	EO2
			45	669	430	PP/PE/EO3_800_N ₂	76	19	5	EO3
			44	654	430	PP/PE/EO4_800_N ₂	76	19	5	EO4
		1 200	40	892		PP/PE_1200_N ₂	80	20	0	
			39	870		PP/PE/EO1_1200_N ₂	76	19	5	EO1
			40	892	740	PP/PE/EO2_1200_N ₂	76	19	5	EO2
			42	937	740	PP/PE/EO3_1200_N ₂	76	19	5	EO3
			40	892	740	PP/PE/EO4_1200_N ₂	76	19	5	EO4

a: calculée via l'équation 1 // b: calculé via Ludovic

- Les paramètres d'injection sont les suivants :

Les différents échantillons ont été réalisés via l'utilisation d'une presse d'injection-moulage Battenfeld Unilog B2, Figure 3. Cette dernière permet d'obtenir simultanément trois types d'éprouvettes : une haltère de type ISO ½, un barreau parallélépipédique de dimensions 80×10×4 mm, et d'un disque de diamètre 60 mm et de 2 mm d'épaisseur. Cet outillage est composé d'une mono-vis de 22 mm de diamètre, d'un rapport L/D = 16 et d'une pression d'injection d'environ 2 000 bars. La force de serrage du moule est de 350 kN. Les injections

des échantillons peuvent se faire en mode automatique, afin d'atteindre un régime permanent et d'optimiser la reproductibilité de l'injection sur les propriétés des éprouvettes réalisées. La température d'injection le long de la vis d'alimentation est réglée sur trois zones. Les températures ont été fixées entre 220 et 250°C le long de cette dernière, suivant la viscosité du mélange à injecter. Les temps de cycle ont été inférieurs à la minute, et la température du moule a été fixée à 50°C environ.

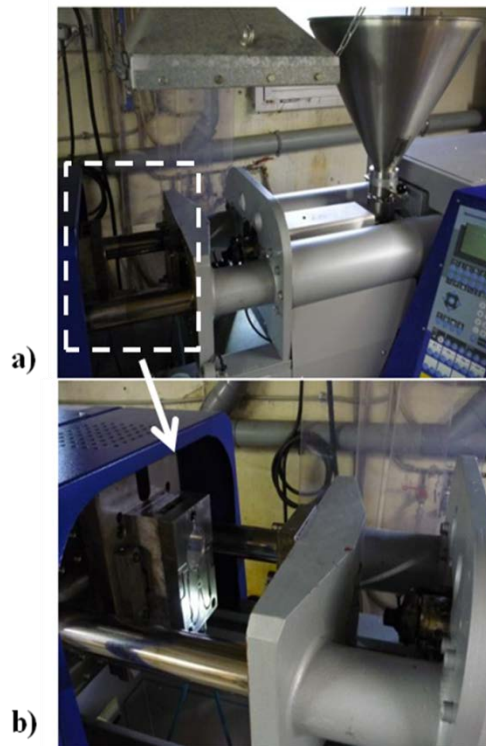


Figure 3: Machine d'injection utilisée durant l'étude : a) système d'alimentation en granulés, fourreau et vis d'injection, et b) : moule permettant de réaliser les trois types d'éprouvettes.

B.2 Caractérisations des mélanges PP/PE extrudés:

B.2.a Propriétés mécaniques :

La machine utilisée pour les essais de traction uniaxiale est la MTS 2/M Instron. La vitesse de traction a été fixée à 30 mm.min⁻¹ dans une salle thermorégulée à environ 20°C.

La machine utilisée pour faire les essais de choc Charpy est la Ceast 9050 Instron avec un marteau de 15J, les essais étaient réalisés dans la même pièce que les essais de traction (température et taux d'humidité régulés) et les éprouvettes étaient stockées dans un congélateur à -20°C.

B.2.b Propriétés rhéologiques :

Dans un premier temps, le domaine linéaire de chaque mélange a été déterminé afin de s'assurer du maintien des propriétés rhéologiques durant l'essai à un taux de déformation donné. Ce domaine est déterminé par un test en balayage en déformation à différentes fréquences données, par exemple 100 et 1 rad.s⁻¹, généralement effectué sur le module de conservation G' et le module visqueux G'' . Les propriétés rhéologiques doivent être indépendantes du taux de déformation (Loi de Hooke). Ainsi, quel que soit le taux de déformation appliqué, les propriétés doivent rester constantes dans le domaine linéaire. Un exemple sur du PP est donné Figure 4.

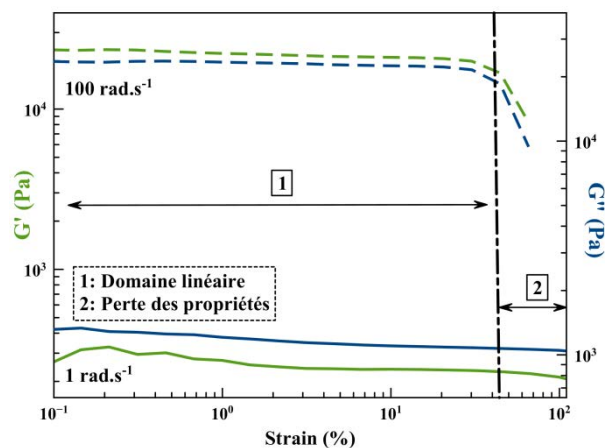


Figure 4: Balayage en déformation de PP pour deux fréquences de sollicitation 100 et 1 rad.s⁻¹.

Dans l'exemple cité, la déformation maximale que l'on peut appliquer est de l'ordre de 40%. De manière générale, on dépasse très rarement les 10% de déformation. Pour notre étude, le taux de déformation a été fixé à 5% pour l'ensemble des mélanges.

Une fois le taux de déformation choisi, l'étude de l'évolution des propriétés rhéologiques en fonction du taux de cisaillement peut être menée. Ce test consiste à appliquer une déformation constante à différents taux de cisaillement. Ces mesures permettent d'identifier le comportement rhéologique du mélange à l'état fondu, ainsi que les propriétés rhéologique en fonction de la fréquence d'oscillation telles que :

- G' : module de conservation ou élastique
- G'' : module de perte ou visqueux
- η^* : viscosité dynamique complexe

Pour certains mélanges on pourra introduire η_0 (Équation 1), qui correspond à la valeur limite de viscosité complexe lorsque le matériau possède un comportement Newtonien (c'est-à-dire que la viscosité complexe est indépendante de la fréquence de sollicitation) :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta^*(\omega) \rightarrow cste = \eta_0 \quad (\text{Équation 1})$$

C.II.3 Propriétés thermiques :

Si les pics de fusion sont bien distincts sur le thermogramme obtenu par DSC il est possible de calculer le taux de cristallinité en fusion, défini par l'équation 2:

$$\chi_i = \frac{\Delta H_f^i}{\omega_i \Delta H_m^i} \cdot 100 \quad (\text{Équation 2})$$

avec:

χ_i : taux de cristallinité du polymère i (%)

ΔH_f^i : enthalpie de fusion du polymère i (J.g^{-1})

ΔH_m^i : enthalpie de fusion théorique du polymère i 100% cristallin : 290 J.g^{-1} pour le PE et 209 J.g^{-1} pour le PP (Hammonds 2013, Bhuiyan 2013).

ω_i : fraction massique du polymère i (%)

B.3 Résultats et discussion :

B.3.a Étude préliminaire du comportement de mélanges PP/PE sans compatibilisant :

Le même résultat que pour les mélanges extrudés sous air est obtenu. L'ajout de PE a permis d'augmenter la résilience au choc Charpy des mélanges PP/PE.

La Figure 5.a et b donne les résiliences au choc Charpy et les allongements à la rupture des mélanges PP/PE extrudés sous azote, respectivement. Un allongement à la rupture assez exceptionnel d'environ 300% est obtenu pour le mélange extrudé à 300 tr.min^{-1} . Cette augmentation surprenante sans ajout de compatibilisant a pu être constatée dans plusieurs études. Une légère variation du ratio massique entre PP et PE peut aussi entraîner une légère amélioration de l'allongement à la rupture. Par exemple, Abgrall et al. ont réalisé des formulations de PP/PE avec des taux massiques différents (80/20 et 75/25). L'allongement à la rupture est multiplié par presque 20 (Abgrall 2013) sans pour autant avoir changé le

procédé avec seulement 5% en moins de PP. Les campagnes de formulation et de réalisation des essais mécaniques ont été réalisées au même moment pour notre étude.

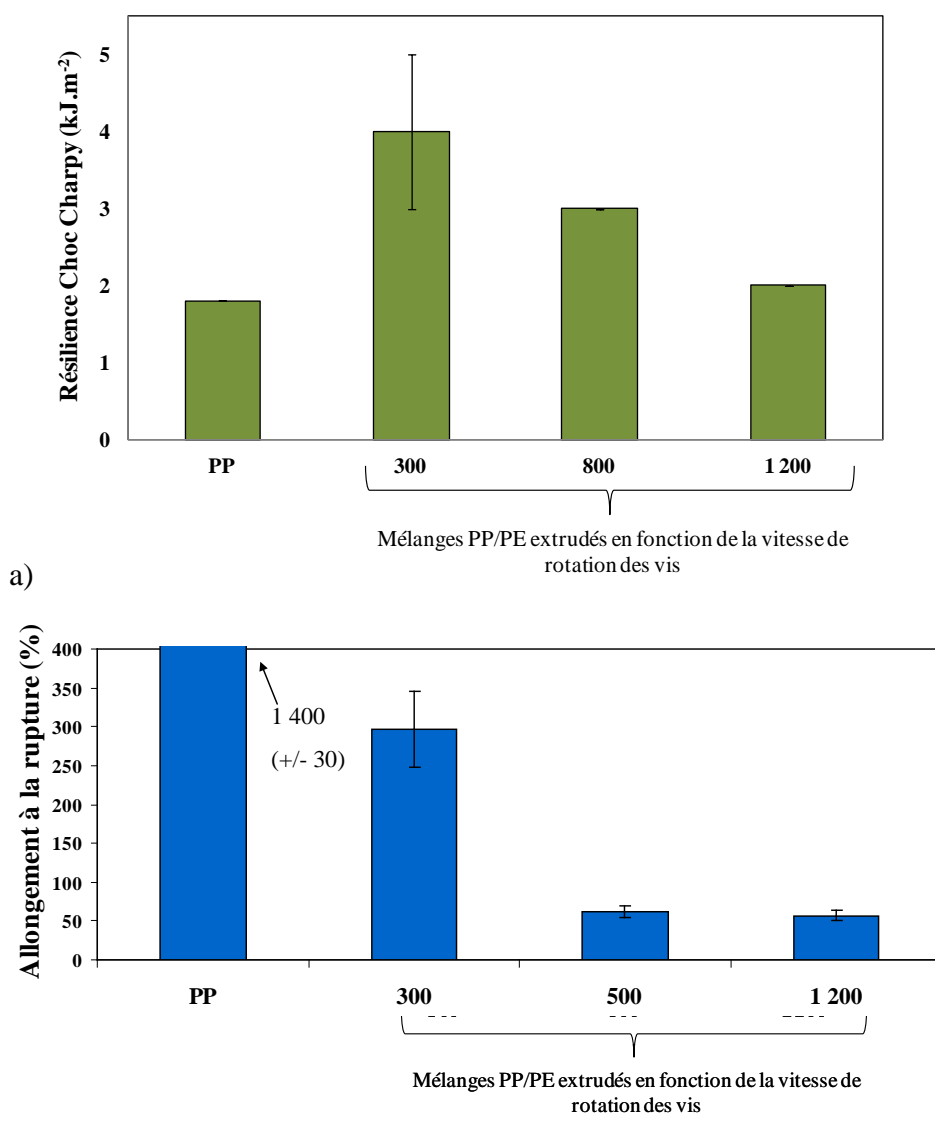


Figure 5: a) Résilience au choc Charpy et b) allongement à la rupture pour la matrice PP et les mélanges PP/PE extrudés sous azote.

B.3.b Morphologie de mélanges PP/PE :

Les morphologies des mélanges PP/PE extrudés sous air à $300 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pour deux fractions massiques de PE à 20 et 50 wt% sont présentées Figure 36. A première vue, on obtient une morphologie de type particules plus ou moins sphériques de PE dispersées dans la matrice PP.

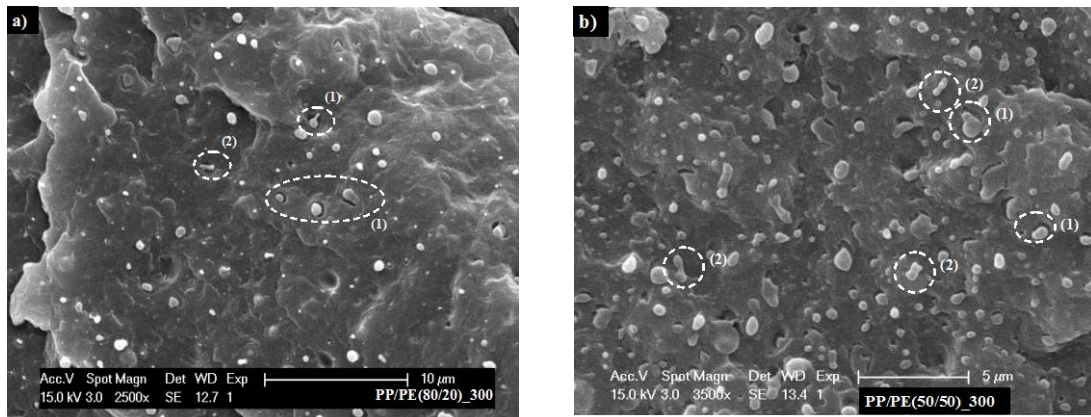


Figure 6: Morphologie d'un mélange PP/PE en fonction de la fraction massique de PE dans la matrice PP: a) 20 et b) 50 wt%.

Pour une fraction massique identique de PP et de PE on n'a pas observé de co-continuité, ou de début d'inversion de phase. Ceci est dû aux viscosités des deux phases en mélange aux taux de cisaillement rencontrés, de l'ordre de 170 s^{-1} lors de l'extrusion à 300 tr.min^{-1} (Partie B, Tableau 2). En effet, le rapport de viscosité entre la phase dispersée PE et la matrice PP est de l'ordre de 4,2. En appliquant l'expression du modèle semi-empirique de Barlow (Barlow 1984), la morphologie co-continue serait atteinte pour un rapport PP/PE = 19/81. Par conséquent, même à un taux massique de 50 % de chaque phase, une morphologie co-continue ne peut être atteinte.

B.3.c Comportement rhéologique de mélanges PP/PE :

La Figure 7 présente l'évolution des modules complexes de conservation et visqueux des mélanges PP/PE extrudés sous azote à différentes vitesses.

La même tendance que pour les mélanges extrudés sous air est observée. L'augmentation de la vitesse de rotation des vis diminue les deux modules complexes et la viscosité dynamique complexe.

Néanmoins, les propriétés (rhéologique et mécaniques) des mélanges extrudés sous air ont tendance à être légèrement inférieures à celles obtenues lors de l'extrusion sous azote, bien que l'écart ne soit pas réellement significatif. On peut expliquer cette légère différence par la présence de stabilisants, dans les grades commerciaux choisis, qui peuvent stabiliser efficacement les macroradicaux créés lors des extrusions sous air ou sous azote.

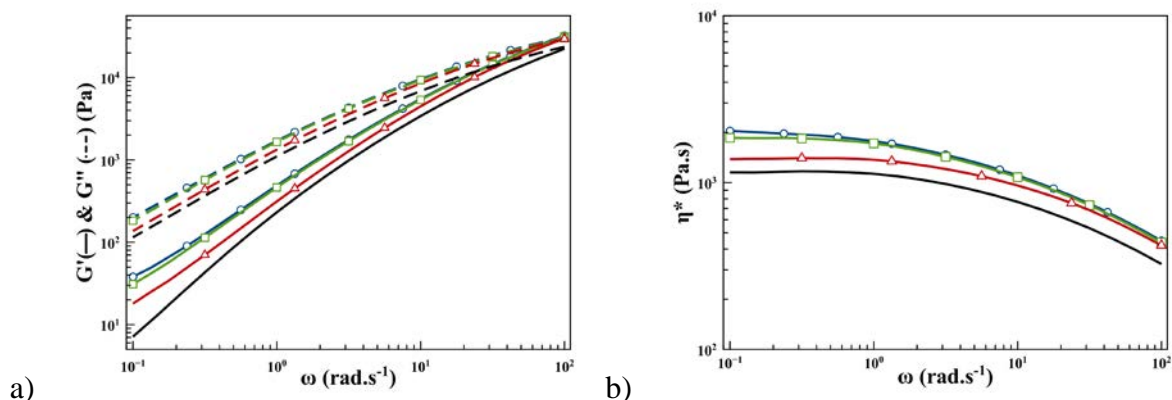


Figure 7: a) Module de conservation G' (—) et module visqueux G'' (---) ;
 b) Viscosité dynamique complexe $|\eta^*|$ de mélanges PP/PE en fonction de la vitesse de rotation des vis : 300 (○), 800 (□) et 1 200 (◇) tr.min⁻¹ et extrudés sous azote, les différentes propriétés du PP commercial sont rappelées (noir).

B.4 Ajout de compatibilisant de type éthylène-octène (EO), caractérisation des mélanges PP/PE/EO;

B.4.a.i Extrusion sous air et à 300 tr.min⁻¹ :

La Figure 8.a et b présente les résiliences au choc Charpy et les comportements en traction des mélanges extrudés sous azote et contenant un EO respectivement.

Les augmentations de la résilience et de l'allongement à la rupture lors de l'ajout de copolymère sont significatives. La meilleure amélioration est obtenue avec le copolymère EO1, et la moins bonne avec le copolymère EO4.

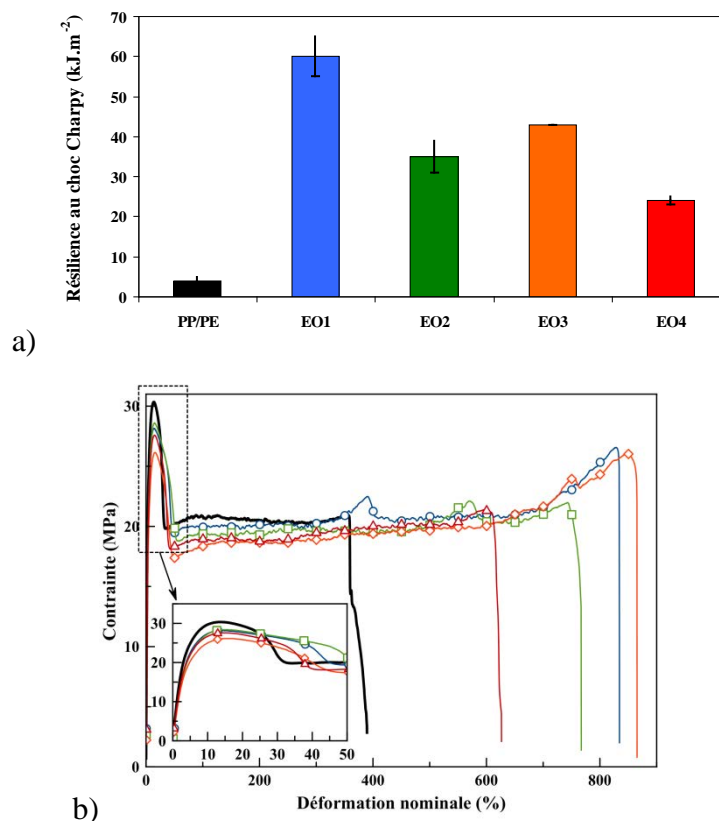


Figure 8: Comportement en traction uniaxiale de mélanges PP/PE en fonction du copolymère EO choisi : sans EO (—), EO1 (bleu, ○), EO2 (vert, □), EO3 (orange, ◇) et EO4 (rouge, △) extrudés sous azote.

B.4.a.ii Influence de l'augmentation de la vitesse de rotation des vis :

Une diminution de la résilience au choc Charpy est observable lors de l'augmentation de la vitesse de rotation des vis quelle que soit l'atmosphère choisie dans les Tableaux 2 et 3. Par contre, les propriétés en traction sont souvent maintenues. Néanmoins, on observe quelques évolutions importantes à 1 200 tr.min⁻¹, qui peuvent éventuellement s'interpréter par des phénomènes de glissement aux parois et des problèmes de mélanges à cette très haute vitesse.

Tableau 2: Propriétés mécaniques de mélanges PP/PE/EOi extrudés à différentes vitesses sous air.

Copolymère utilisé	Formulation	Module d'Young E (MPa)	Contrainte maximale σ_r (MPa)	Allongement à la rupture ϵ (%)	Résilience Choc Charpy J (kJ.m^{-2})
EO1	PP/PE/EO1_300_O ₂	633 +/- 72	28 +/- 1	897 +/- 78	30 +/- 3
	PP/PE/EO1_800_O ₂	678 +/- 30	27	750 +/- 56	23 +/- 2
	PP/PE/EO1_1200_O ₂	758 +/- 68	28	732 +/- 125	16 +/- 2
EO2	PP/PE/EO2_300_O ₂	696 +/- 64	28 +/- 1	310 +/- 52	18 +/- 2
	PP/PE/EO2_800_O ₂	715 +/- 61	27 +/- 1	357 +/- 36	17 +/- 2
	PP/PE/EO2_1200_O ₂	677 +/- 37	26	327 +/- 23	6 +/- 1
EO3	PP/PE/EO3_300_O ₂	753 +/- 90	29 +/- 1	293 +/- 150	16 +/- 1
	PP/PE/EO3_800_O ₂	728 +/- 37	28 +/- 1	241 +/- 78	13
	PP/PE/EO3_1200_O ₂	762 +/- 68	27 +/- 1	473 +/- 69	7 +/- 1
EO4	PP/PE/EO4_300_O ₂	732 +/- 50	29 +/- 1	269 +/- 137	12 +/- 2
	PP/PE/EO4_800_O ₂	812 +/- 90	30 +/- 1	126 +/- 47	13 +/- 2
	PP/PE/EO4_1200_O ₂	808 +/- 26	28	117 +/- 91	7 +/- 2

Tableau 3: Propriétés mécaniques de mélanges PP/PE/EOi extrudés à différentes vitesses sous azote.

Copolymère utilisé	Formulation	Module d'Young E (MPa)	Contrainte maximale σ_r (MPa)	Allongement à la rupture ϵ (%)	Résilience Choc Charpy J (kJ.m^{-2})
EO1	PP/PE/EO1_300_N ₂	682 +/- 14	28	779 +/- 35	60 +/- 5
	PP/PE/EO1_800_N ₂	683 +/- 14	27	825 +/- 46	41 +/- 1
	PP/PE/EO1_1200_N ₂	685 +/- 40	28 +/- 1	889 +/- 83	52 +/- 6
EO2	PP/PE/EO2_300_N ₂	721 +/- 69	28 +/- 1	805 +/- 51	35 +/- 4
	PP/PE/EO2_800_N ₂	386 +/- 78	30	657 +/- 47	31 +/- 3
	PP/PE/EO2_1200_N ₂	764 +/- 58	27	332 +/- 46	35 +/- 4
EO3	PP/PE/EO3_300_N ₂	659 +/- 21	27 +/- 1	869 +/- 74	43
	PP/PE/EO3_800_N ₂	626 +/- 19	26 +/- 1	859 +/- 61	22 +/- 2
	PP/PE/EO3_1200_N ₂	627 +/- 21	25	762 +/- 34	13 +/- 1
EO4	PP/PE/EO4_300_N ₂	736 +/- 51	27	596 +/- 59	24 +/- 1
	PP/PE/EO4_800_N ₂	666 +/- 72	28 +/- 1	622 +/- 31	19 +/- 1
	PP/PE/EO4_1200_N ₂	669 +/- 69	27 +/- 1	46 +/- 6	19

Comme il a été montré dans ce chapitre, les études en DSC montrent qu'il n'y a pas d'impact des conditions d'extrusion sur les propriétés thermiques des mélanges PP/PE/EOi, et ce, quelle que soit la vitesse de rotation des vis ou l'atmosphère choisie (Tableaux 4 et 5). Les diminutions des pourcentages de cristallinité des PP et PE en mélanges sont comparables. On tend à trouver des taux de cristallinité dans les mélanges compatibilisés inférieurs à ceux des mélanges sans compatibilisant, ce qui est souvent favorable à l'amélioration des propriétés mécaniques.

Tableau 4: Propriétés thermiques des mélanges PP/PE/EOi extrudés à différentes vitesse sous air.

Référence	Domaine du PE			Domaine du PP			Température de cristallisation (°C)
	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g de PE)	Cristallinité (%)	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g de PP)	Cristallinité (%)	
PP	-	-	-	162	88	42	114
PE	128	132	45	-	-	-	113
PP/PE_300_O2	127	110	38	163	70	34	114
PP/PE/EO1_300_O2	127	94	33	163	70	33	113
PP/PE/EO1_800_O2	127	100	35	164	69	33	110
PP/PE/EO1_1200_O2	127	96	33	164	69	33	110
PP/PE/EO2_300_O2	126	109	38	162	80	38	112
PP/PE/EO2_800_O2	127	100	35	162	78	37	111
PP/PE/EO2_1200_O2	127	109	38	163	76	36	110
PP/PE/EO3_300_O2	126	109	38	161	72	35	111
PP/PE/EO3_800_O2	127	107	37	163	80	38	110
PP/PE/EO3_1200_O2	127	99	34	162	72	34	111
PP/PE/EO4_300_O2	126	107	37	163	69	33	111
PP/PE/EO4_800_O2	126	107	37	161	73	35	112
PP/PE/EO4_1200_O2	126	105	36	162	75	36	112

Tableau 5: Propriétés thermiques des mélanges PP/PE/EOi extrudés à différentes vitesse sous azote.

Référence	Domaine du PE			Domaine du PP			Température de cristallisation (°C)
	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g de PE)	Cristallinité (%)	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g de PP)	Cristallinité (%)	
PP	-	-	-	162	88	42	114
PE	128	132	45	-	-	-	113
PP/PE_300_N2	126	108	37	162	74	36	114
PP/PE/EO1_300_N2	127	103	35	163	71	34	112
PP/PE/EO1_800_N2	127	108	37	163	74	35	112
PP/PE/EO1_1200_N2	127	106	37	163	75	36	111
PP/PE/EO2_300_N2	127	111	38	163	73	35	111
PP/PE/EO2_800_N2	127	107	37	163	71	34	111
PP/PE/EO2_1200_N2	127	107	37	163	71	34	111
PP/PE/EO3_300_N2	127	115	40	163	68	33	111
PP/PE/EO3_800_N2	127	117	40	162	72	34	111
PP/PE/EO3_800_N2	126	104	36	163	71	34	111
PP/PE/EO4_300_N2	126	105	36	163	68	33	111
PP/PE/EO4_800_N2	126	99	34	163	65	31	110
PP/PE/EO4_1200_N2	126	100	35	163	69	33	111

B.4.c Impact du compatibilisant sur les propriétés rhéologiques de mélanges PP/PE:

Les mêmes résultats que pour le copolymère EO1 sont observables sur les Figures 9 à 11. On constate une légère diminution du module complexe dynamique lorsque l'on augmente la vitesse de rotation des vis quel que soit le copolymère utilisé. Par contre, cette diminution semble être moins marquée lors de l'extrusion sous azote. Néanmoins, on reste supérieur à celui du mélange sans EO surtout aux basses fréquences de sollicitation.

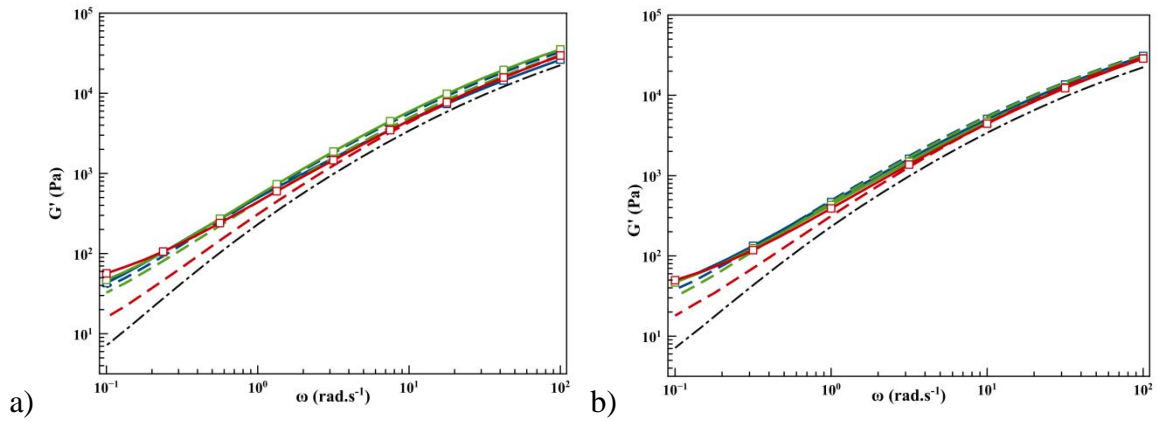


Figure 9: Module complexe élastique pour la matrice PP (.....), le mélange PP/PE (---) et PP/PE/EO2 (□) extrudés à : 300 (bleue), 800 (verte) et 1 200 (rouge) tr.min⁻¹ sous a) air et b) sous azote.

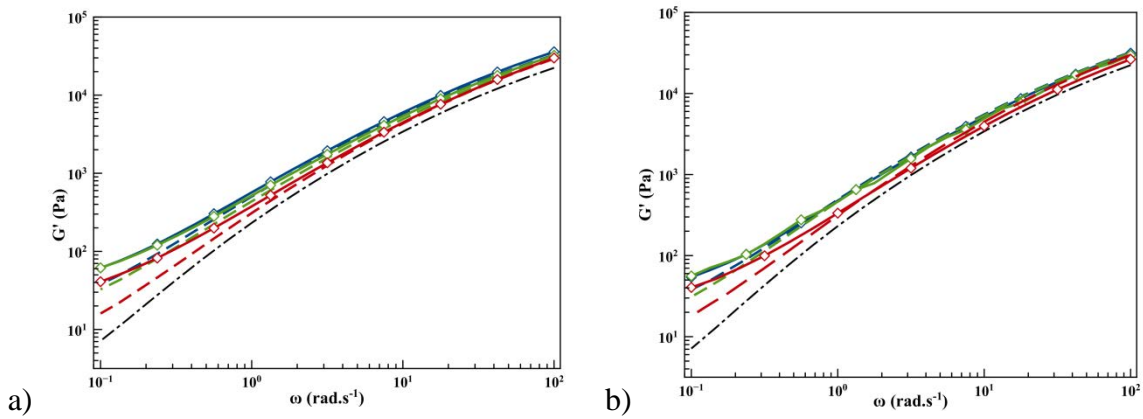


Figure 10: Module complexe élastique pour la matrice PP (.....), le mélange PP/PE (---) et PP/PE/EO3 (◇) extrudés à : 300 (bleue), 800 (verte) et 1 200 (rouge) tr.min⁻¹ sous a) air et b) sous azote.

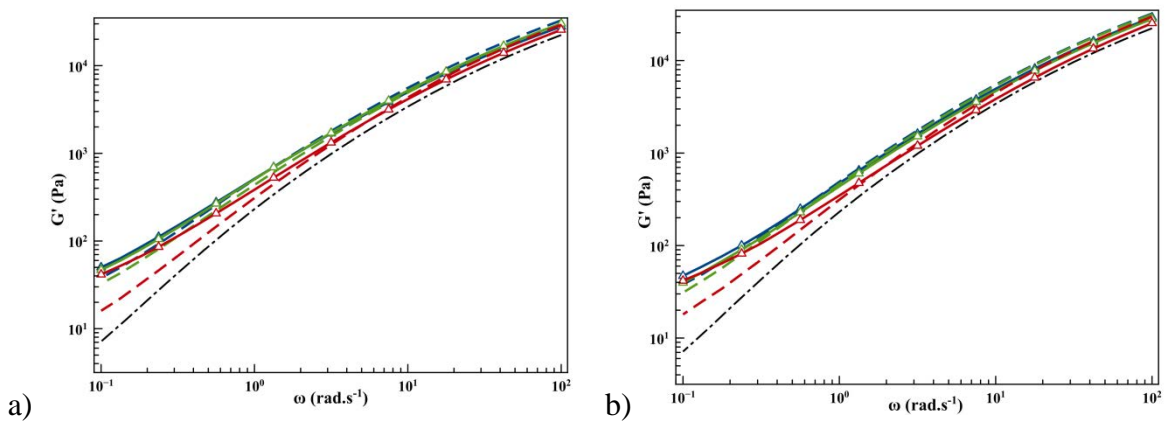


Figure 11: Module complexe élastique pour la matrice PP (.....), le mélange PP/PE (---) et PP/PE/EO4 (△) extrudés à : 300 (bleue), 800 (verte) et 1 200 (rouge) tr.min⁻¹ sous a) air et b) sous azote.

Les Figures 12 à 14 présentent la viscosité dynamique complexe pour chaque mélange PP/PE/EOi en fonction de la vitesse de rotation des vis et de l'atmosphère choisie.

Les mélanges compatibilisés ont une viscosité dynamique complexe supérieure aux mélanges non compatibilisés, notamment pour EO2 et EO3 lorsque les mélanges sont extrudés sous air. Lorsque l'on augmente la vitesse de rotation des vis, $|\eta^*|$ diminue également, quel que soit le copolymère ou l'atmosphère. Par contre, sous azote, la diminution semble être moins marquée et l'écart entre les mélanges compatibilisés et non compatibilisés est assez faible.

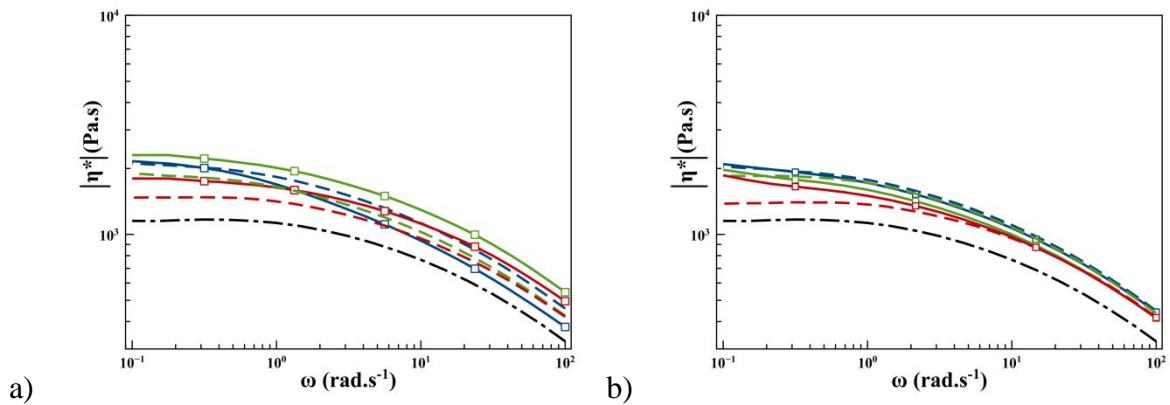


Figure 12: Viscosité dynamique complexe pour la matrice PP (---), les mélanges PP/PE (-.-) et PP/PE/EO2 (□) extrudés à : 300 (bleue), 800 (verte) et 1 200 (rouge) tr.min⁻¹ sous a) air et b) sous azote.

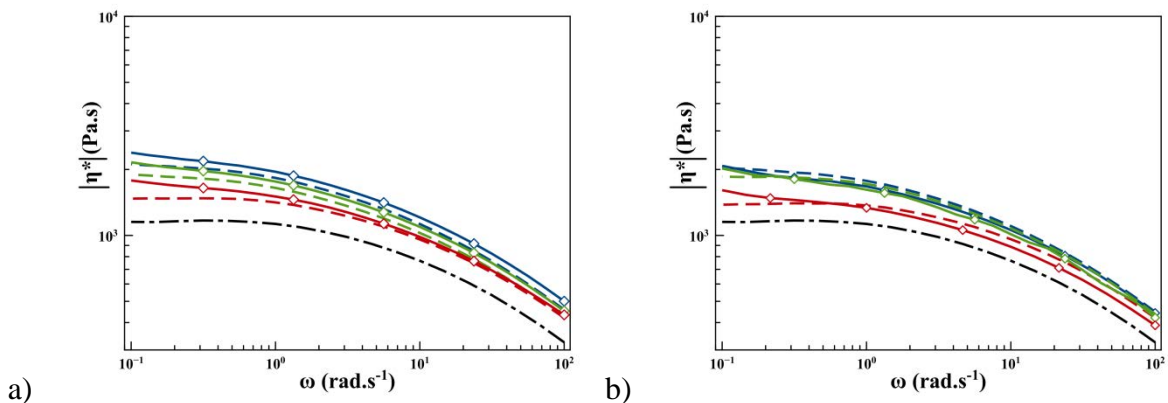


Figure 13: Viscosité dynamique complexe pour la matrice PP (---), le mélange PP/PE (-.-) et PP/PE/EO3 (◇) extrudés à : 300 (bleue), 800 (verte) et 1 200 (rouge) tr.min⁻¹ sous a) air et b) sous azote.

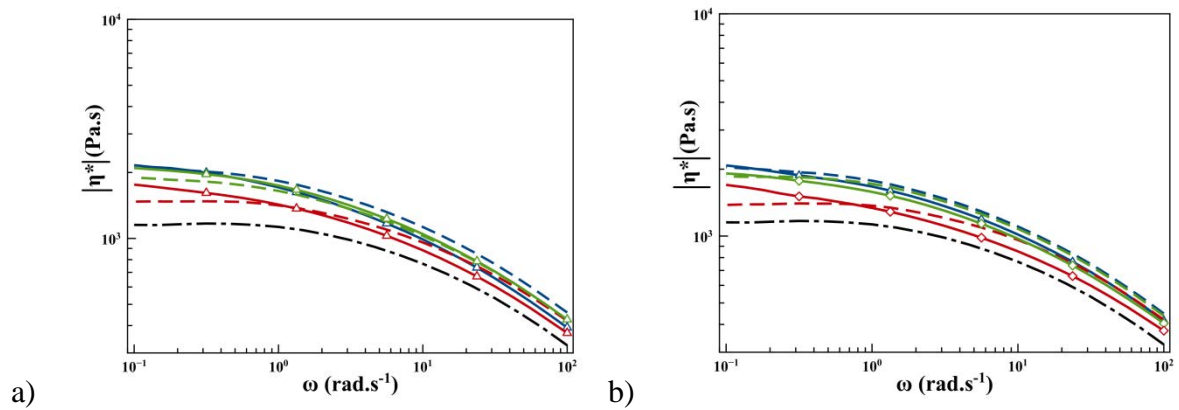


Figure 14: Viscosité dynamique complexe pour la matrice PP (---), le mélange PP/PE (-.-) et PP/PE/EO4 (Δ) extrudés à : 300 (bleue), 800 (verte) et 1 200 (rouge) tr.min⁻¹ sous a) air et b) sous azote.

Annexes Chapitre III:

L'irradiation gamma :

L'irradiation γ appartient à la famille des rayonnements indirectement ionisants, tout comme l'irradiation UV ou aux rayons X (Drobny 2012, Chmielecki 2005, Janssens 2004). Ce type de rayonnement fait intervenir des photons dont l'énergie est liée à leur longueur d'onde par la constante de Planck. Contrairement à l'irradiation sous rayonnement directement ionisant, qui correspond à l'émission d'une particule possédant une masse (électrons, ions ou neutrons...), les photons émis vont communiquer leurs énergies suivant différents mécanismes (Dumas 2013, Gillard 2005).

- Pour de faibles valeurs énergétiques (inférieures au keV), le photon est absorbé par un électron en périphérie du nuage électronique de l'atome, on parle d'effet photoélectrique. Un électron ou photoélectron est éjecté avec une énergie cinétique égale à l'énergie du photon incident.

- Pour des valeurs d'énergies intermédiaires (entre keV et MeV), on parle d'effet Compton, cela correspond à une collision inélastique du photon. Le photon cède une partie de son énergie à un électron qui est éjecté. Un photon d'énergie plus faible est transmis au sein du matériau. C'est l'effet principalement rencontré dans le domaine des polymères, car les atomes présents ont des numéros atomiques relativement faibles, et permettent plus facilement les collisions inélastiques.

- Pour des photons hautement énergétiques (d'énergie supérieure au MeV), la création d'une paire électron-trou est possible. On parle de matérialisation, l'énergie absorbée se transforme en négaton et positon.

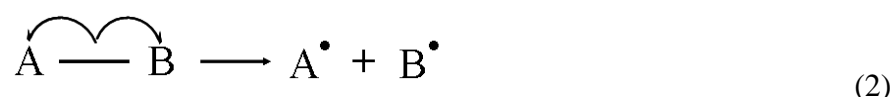
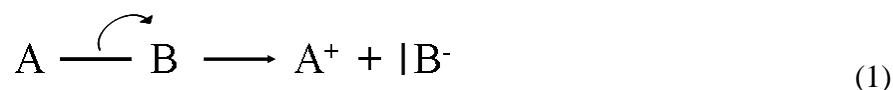
En ce qui concerne l'irradiation γ , les photons sont générés par la désintégration d'une source radioactive, et correspond à une gamme d'énergie du rayonnement électromagnétique supérieure à 100 keV. Il existe différents types de sources, qui dépendent de l'énergie du photon émis. On peut trouver des sources mono-énergétiques telles que le ^{137}Cs , dont le photon a une énergie de 661,7 keV ; les sources bi-énergétiques telles que le ^{60}Co , dont sont produits deux photons d'énergies 1 173,2 et 1 332,5 keV, ou bien les sources "multi-gamma" avec par exemple le ^{133}Ba ou le ^{152}Eu . Ces derniers, quelle que soit la source choisie sont assez énergétiques pour pouvoir rompre une liaison chimique. A titre indicatif, le

rayonnement sous UV donne des photons dont l'énergie est de l'ordre de quelques eV, et le rayonnement X suivant la puissance utilisée peut produire des photons pouvant aller de quelques eV à plusieurs dizaines de MeV. Un des avantages de ces deux techniques vis-à-vis de l'irradiation gamma est qu'elles doivent être mises sous tension pour fonctionner. Donc, on peut les arrêter en fonction de la production ou des opérations de maintenance à réaliser. De plus, les rayons γ ou X ont la particularité d'être très pénétrants, quelques mètres, ce qui est pratique pour le traitement d'objets volumineux ; ils sont produits avec des débits de l'ordre du kGy.h^{-1} . Les rayons UV ne sont pénétrants que sur quelques centimètres et ne peuvent traiter les matériaux qu'en surface; ils sont produits avec de faibles débits inférieurs à ceux des rayons X ou γ . Donc, il existe un compromis entre profondeur de traitement et débit de la dose, une dose élevée demande un temps d'irradiation long (Dumas 2013, Sigmund 2006).

Une fois la source opérationnelle, la génération de photons va permettre la création d'espèces radicalaires. La modification structurale des chaînes macromoléculaires du matériau irradié par réactions radicalaires va donc pouvoir avoir lieu.

Réactions radicalaires au sein des polymères :

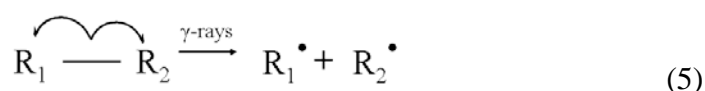
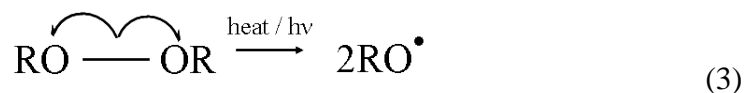
Par définition, une liaison covalente est composée de deux électrons. Cette dernière peut être rompue de façon symétrique ou asymétrique.



Un radical ionique est un radical possédant une charge positive ou négative (1), résultant d'une rupture asymétrique de la liaison chimique contrairement au radical libre qui contient un électron solitaire, résultant d'une rupture symétrique d'une liaison chimique. Ces derniers ont une très forte réactivité, et ont tendance à former des liaisons covalentes avec d'autres radicaux libres ou molécules, dans le but de créer des structures de radicaux stables (Silva 2008, Pryor 1965).

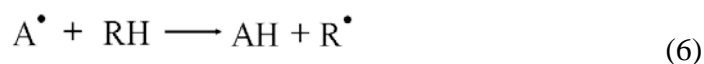
Dans notre cas d'étude, nous nous intéressons à la formation de radicaux libres dans un environnement contenant des polyoléfines classiques (PP et PE), donc principalement des liaisons carbone - hydrogène ou des doubles ou simples liaisons carbone - carbone. Les réactions radicalaires sont caractérisées selon un mécanisme comportant plusieurs étapes :

(a) La première étape, aussi appelée amorçage, consiste à générer les radicaux libres ou amorceurs. En plus de l'irradiation sous rayonnement indirectement ionisants, plusieurs voies, telles que les dissociations thermiques ou photochimiques des peroxydes ou halogènes, ou bien des réactions d'oxydoréduction n'impliquant qu'un électron célibataire peuvent amorcer.

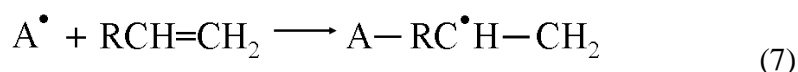


(b) Dans une seconde étape dite de propagation, les radicaux initialement formés vont venir réagir sur les espèces chimiques voisines via quatre mécanismes :

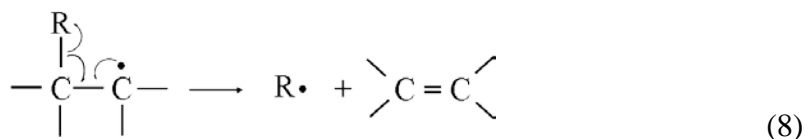
1- *Réactions de transfert d'électron*: généralement un atome d'hydrogène est arraché par l'amorceur, formant un autre radical avec une structure plus stable, on peut parler de radical aliphatique.



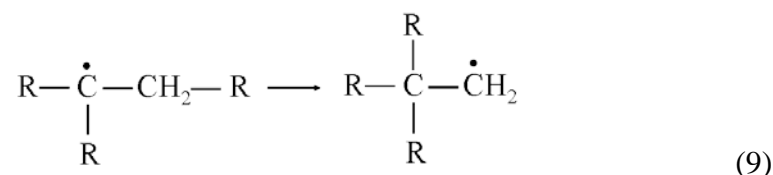
2- *Réactions d'addition*: l'amorceur peut venir se greffer sur des fonctions chimiques spécifiques telles que des doubles liaisons carbone-carbone par exemple.



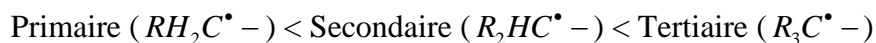
3- *Réactions de fragmentations*: aussi appelées β -scissions. C'est la réaction opposée à la réaction d'addition. Une scission en position β par rapport au radical portant l'électron célibataire se produit. Un nouveau radical libre est créé ainsi qu'une molécule avec une double liaison :



4- *Réarrangements*: ces réactions ne sont pas majoritaires, un radical peut changer de position le long de la chaîne carbonée.



La stabilité du radical aliphatique ainsi formé suit la loi de stabilité suivante:

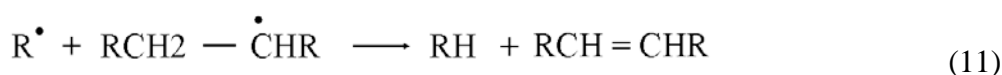


(c) La dernière étape, ou *l'étape de terminaison*, tous les radicaux libres réagissent les uns sur les autres pour former des liaisons covalentes stables. Il existe deux types de réactions de terminaison :

- *Réaction de combinaison* entre deux radicaux libres:

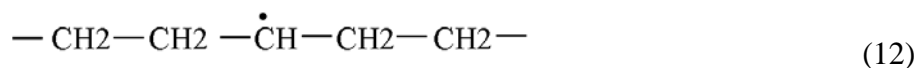


- *Réaction de dismutation*, impliquant l'échange d'atomes d'hydrogène entre deux radicaux:

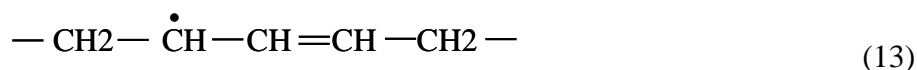


Il est connu dans la littérature que les différentes structures de radicaux libres qui peuvent être créées dans nos polypropylènes et polyéthylènes d'études lors de l'irradiation sous air correspondent à quatre grandes familles (Albano 2010, 2006, Silva 2008, 2003, Ridley 2008, Kaush 2007):

- peroxyde : ROO•
- alcoxyde : RO•
- alkyle, présence de liaison simple dans le radical



- allyle, présence d'une double liaison dans le radical



La présence des peroxydes et alcoxydes est essentiellement due à la très grande réactivité de l'oxygène avec les radicaux libres. De manière générale, les industriels essaient de les éliminer par ajout de stabilisants spécifiques dans la formulation de leurs polymères (Albano 2010, Ridley 2008, Yamazaki 1999, Chapiro 1995). En effet, ces derniers ont tendance à réagir sur les macromolécules environnantes par abstraction d'un atome d'hydrogène et à former deux nouvelles espèces: un hydroperoxyde (ROOH) et un autre

quantique peut prendre deux valeurs $S = \pm 1/2$. À ce moment cinétique est associé un moment magnétique μ , l'électron se comporte comme un dipôle magnétique. Le principe de la RPE, repose sur l'effet Zeeman. Soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur intense H , les niveaux d'énergie de spin se séparent en deux (E_1 et E_2), le spin de l'électron est soit orienté dans le même sens, soit en sens opposé au champ H . Puis, sous l'action d'un second champ magnétique perpendiculaire au premier, un photon d'énergie $h\nu$ est absorbé, permettant à l'électron de retrouver son énergie initiale, ce qui correspond à la condition de résonance :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \mu_B gH \quad (10)$$

avec:

E_i : niveau d'énergie de spin	μ_B : ou β magnéton de Bohr
h : constante de Planck	g : position du spectre dans le champ
ν : fréquence du champ magnétique	H : champ magnétique appliqué

La courbe d'absorption, ou spectre RPE, représente l'énergie absorbée par la matière en fonction du champ magnétique H appliqué. En fonction de son environnement électronique, le spin de l'électron peut interagir avec ses proches voisins, on parle de structure hyperfine. Ces interactions ont pour principale conséquence la démultiplication du signal absorbé, et renseignent sur la structure chimique du radical. Cette technique d'analyse est très similaire à la résonance magnétique nucléaire (RMN), mais elle ne sollicite que les spins des électrons libres, alors que la RMN sollicite les noyaux atomiques.

Mode opératoire et matériels mis à disposition :

○ Mode opératoire de la mesure de RPE:

Des sachets d'1 kg environ par formulation étaient réalisés afin d'être irradiés. Un deuxième sac extérieur venait en renfort du premier pour prévenir des détériorations potentielles au cours de l'irradiation.

Une fois irradié, à une dose totale de 20 kGy, les sachets étaient stockés à -20°C . Ensuite, les différents sachets irradiés étaient directement utilisés pour faire des formulations de mélanges de polymères et/ou des essais de caractérisations.

Une petite partie, d'environ 10 g, était laissée de côté à -20°C , pour réaliser les spectres RPE. Quelques grains de chaque polymères irradiés étaient introduits dans un tube

d'analyse RPE qui ne contient pas d'élément paramagnétique pouvant perturber la mesure de RPE. Les mesures de RPE ont été réalisées au plus tard une semaine après l'irradiation gamma des échantillons.

○ Matériel mis à disposition :

- Tube RPE : les tubes utilisés sont des tubes en quartz, spécifiques à la RPE, ne possédant pas d'éléments paramagnétiques.
- Spectromètre de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) ESP 500E de Bruker:

Une photographie du spectromètre RPE est donnée en Figure 2. Ce dernier comporte trois zones principales :

- (1) : régulation de la température.
- (2) : insertion du tube d'analyse avec l'échantillon dans une cavité.
- (3) : zone où est créé le champ magnétique.

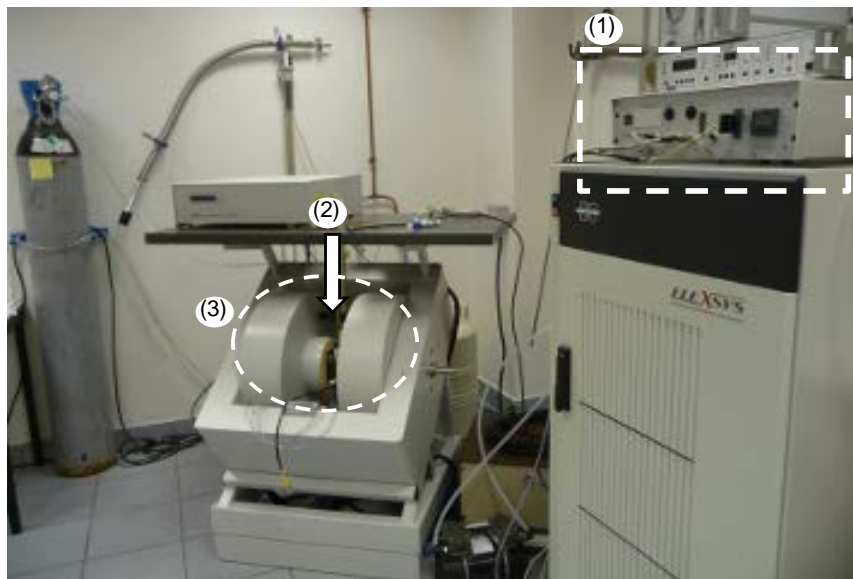


Figure 2: Représentation du spectromètre RPE.

○ Utilisation de Matlab :

La simulation des différents spectres obtenus via l'expérience ont été réalisé en calculant l'hamiltonien suivant :

$$\hat{H} = \sum_i \left[\hat{H}_{EZI}(i) + \hat{H}_{ZFI}(i) \right] + \sum_k \left[\hat{H}_{NZI}(k) + \hat{H}_{NQI}(k) \right] + \sum_{i>j} \hat{H}_{EEI}(i, j) + \sum_{i,k} \hat{H}_{HFI}(i, k) \quad (11)$$

avec:

\hat{H}_{EZI} : Electron Zeeman Interaction : système matriciel caractérisant l'effet Zeeman sur les spins électroniques.

\hat{H}_{ZFI} : Zero-Field Interaction : système matriciel caractérisant les spins électroniques supérieurs à $\pm 1/2$ \rightarrow Terme négligé dans notre étude, car les spins sont $\pm 1/2$.

\hat{H}_{NZI} : Neutron Zeeman Interaction : système matriciel caractérisant l'effet Zeeman sur les spins des noyaux atomiques. \rightarrow Terme négligé dans notre étude, car les spins célibataires ne sont portés que par les électrons et pas par les noyaux atomiques.

\hat{H}_{NQI} : Nuclear Quadropole Interaction : système matriciel caractérisant les interactions entre noyaux atomiques. \rightarrow Terme négligé dans notre étude, pour la même raison que pour le terme relatif au « Neutron Zeeman Interaction ».

\hat{H}_{EEI} : Electron-Electron Interaction : système matriciel caractérisant les interactions entre spins présents sur un même radical. \rightarrow Terme négligé dans notre étude, car il n'y a la présence d'un seul spin électronique par radical formé.

\hat{H}_{HFI} : Hyperfine Interaction : système matriciel caractérisant les interactions entre les spins électroniques et les spins nucléaires.

En regroupant les équations (10) et (11) on obtient :

$$\mu_B g \hat{H} = \mu_B g \left(\sum_i \left[\hat{H}_{EZI}(i) \right] + \sum_{i,k} \hat{H}_{HFI}(i,k) \right) = h\nu$$

$$\mu_B g (H + A) = h\nu$$

Le langage Matlab utilisé est le suivant :

Il existe différentes fonctions qui permettent de simuler les spectres RPE sous Matlab. Ces dernières sont listées sur le site internet Easyspin, elles dépendent de la structure physique de l'échantillon. Dans notre étude, nous nous sommes focalisés sur l'étude d'échantillons à l'état solide. Ainsi, la fonction retenue est la fonction 'pepper'.

```
%////////////////////////////////////
%      Exemple de simulation d'un spectre de « peroxyde PP »
%////////////////////////////////////

%-----
% Chargement des données expérimentale de RPE
%
% [x1,y1] = eprload('xxxxx.DTA');
%-----
%-----
% Nombre des points scanés
Exp.nPoints = 2048;
%-----

%-----
% Fréquence du micro-onde
Exp.mwFreq = 9.396;
%-----
%-----
% Le centre et la largeur du champ magnétique extérieur
%
Exp.CenterSweep = [335 20]; % description de H
%-----
%-----
% Interaction de Zeeman
%
Sys.S = 1/2;
%-----
%-----
% Largeur de raie
%
Sys.lwpp = [0 0.35];
%-----
%-----
% Tenseur du champ g choisi
%
Sys.g = [2.0352 2.0088 2.004];
%-----
%-----
% calcul pour traçage du spectre simulé
%
[x,y]=pepper(Sys,Exp);
%-----
%-----
% traçage des deux spectres réel et simulé
figure ;
plot(x1,y1,x,y);
xlabel('magnetic field [G]');
ylabel('Intensity (a.u.)');
```


%-----

Si on doit simuler une structure radicalaire de type radical libre, il suffit de décrire le tenseur de la structure hyperfine via la commande dans le programme précédent:

%-----

% Tenseur anisotropique représentant les affinités électrostatique

%

Sys.A = [2.003 0 1.666] ; % 1 électron en interaction avec 1 noyau atomique

%-----

Les différentes expériences non présentées dans le Chapitre III :

Les différents procédés développés :

Dans la deuxième partie du Chapitre III, il est question de l'impact de la séquence d'irradiation-gamma lors d'un procédé de mélange de PP et PE via l'utilisation de l'extrusion et de l'injection. Différentes séquences ont été développées au laboratoire, comme le montre la Figure 3.

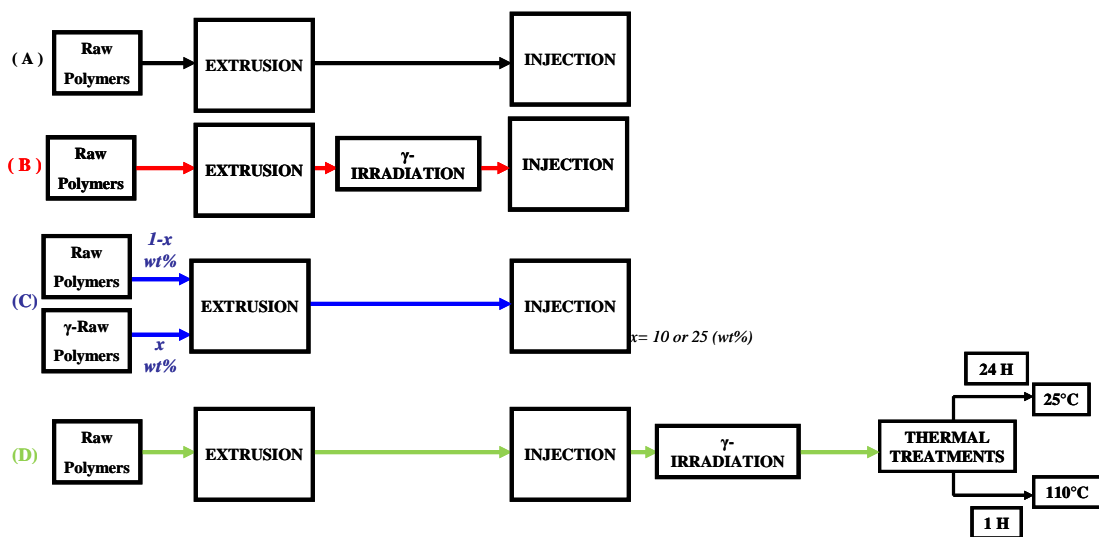


Figure 3: Différentes combinaisons de séquences d'irradiation-gamma et de mise en oeuvre.

• Les procédés A et B ont déjà été présentés dans la deuxième partie du Chapitre III. On introduit ici les procédés C et D :

- Procédé C : 10 et 25 % en masse de PP et de PE sont irradiés simultanément, stockés à froid (-20°C) puis sont introduits dans l'extrudeuse en même temps que des granulés de PP et PE non traités. Puis, le mélange est injecté afin de réaliser les différents échantillons.

Les procédés C-10 et C-25 correspondent à des échantillons obtenus avec 10% et 25% en masse de PP et PE irradiés respectivement.

- Procédé D : le mélange est réalisé en extrusion, puis injecté. Une fois les échantillons réalisés, ces derniers sont alors irradiés avec la même dose que pour les autres procédés B ou C. Une fois irradiés, ces échantillons sont directement stockés à froid (-20°C), puis deux traitements thermiques sont utilisés, un de 24 heures à température ambiante, et un second de 1 heure à 110°C (proche de la température de fusion du PE).

- Pour chaque procédé on a fait également varier l'atmosphère (air ou azote) et la vitesse de rotation des vis de 300 à 1 200 tr.min⁻¹, de façon à être dans des conditions équivalentes de celle utilisées dans le Chapitre II.

Les principaux résultats :

- Le procédé C:

Le procédé C, peut être vu comme un procédé d'extrusion réactive, où l'on introduit une certaine quantité de polymère traité par irradiation-gamma. Tout comme certaines études (Abgrall 2013, Cassagnau 2007, Colbeaux 2001) où l'on introduit des polyoléfines ayant subi une réaction chimique, comme par exemple le greffage d'acide maléique, on espère pouvoir créer des interactions spécifiques entre les PP et PE irradiés.

Des essais de choc Charpy et de tests de traction ont été réalisés, les résultats sont donnés Figure 4.

On peut constater que sur la Figure 4.a, on a bien une augmentation de la résilience au choc Charpy pour les échantillons obtenus avec le procédé C comparé à celle trouvée pour les échantillons issus du procédé A. Néanmoins, elles restent inférieures à celle obtenue avec le procédé B. Par contre, en ce qui concerne les résultats du test de traction uniaxiale, ils sont inférieurs à ceux obtenus avec le procédé A (Figure 4.b).

Un des arguments avancé dans la partie A et B du Chapitre III est que l'irradiation-gamma a permis de changer la structure chimique des PP et PE, et par conséquent des interactions secondaires ont pu être créées au sein du mélange. Cet argument est en accord avec l'augmentation de la résilience au choc Charpy des échantillons obtenus avec le procédé C, et ce, quelle que soit la vitesse de rotation des vis lors de l'extrusion. La matrice PP possédant une partie irradiée peut interagir avec une partie des nodules de PE irradiés. Par contre, lorsque l'on

applique de fortes déformations, les interactions entre PP et PE ne sont pas assez efficaces pour transmettre les contraintes mécaniques aux nodules. On observe donc une rupture prématurée de l'échantillon.

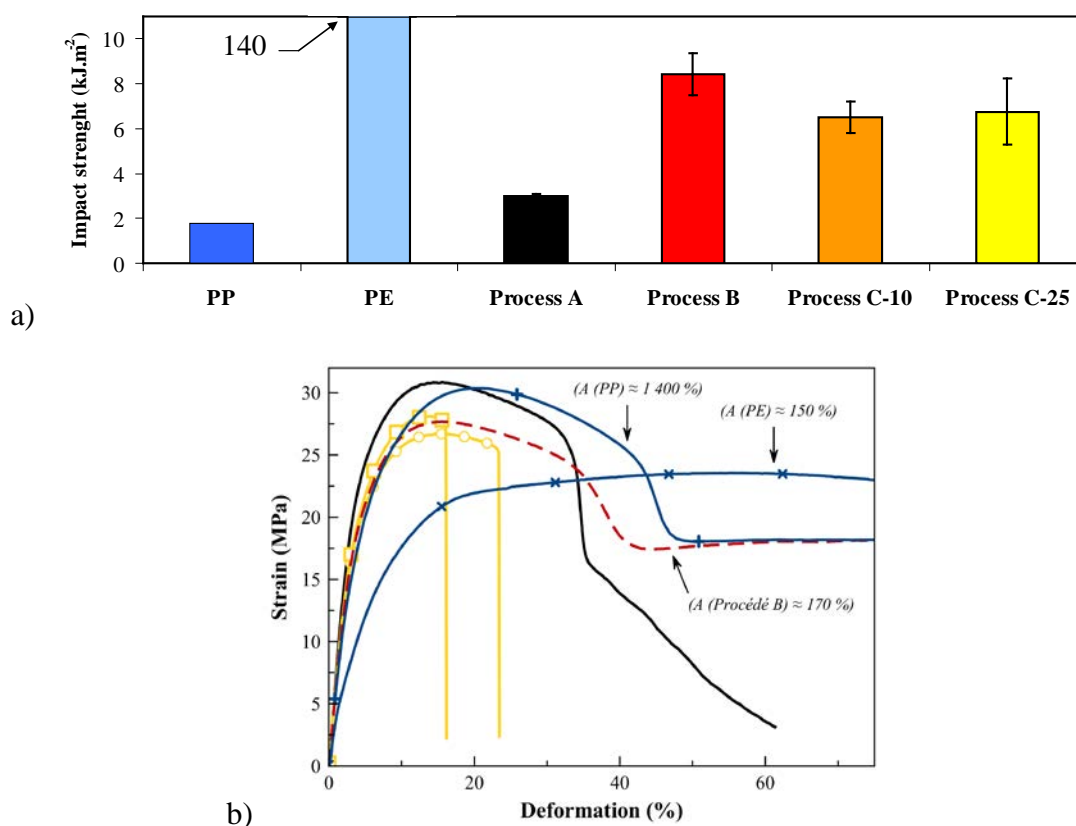


Figure 4: a) Résilience au choc Chapry pour PP et PE données en références et Procédé A (noir), Procédé B (rouge), Procédé C-10 (orange) et Procédé C-25 (jaune) extrudés à 300 tr.min⁻¹; b) Essai de traction uniaxiale pour PP (—+—), PE(—×—) en références et Procédé A (—), Procédé B (---), Procédé C-10 (—○—) et Procédé C-25 (—□—) extrudés à 300 tr.min⁻¹ sous air.

En effet, des analyses au MEB ont permis de mettre en avant que l'on a obtenu la même morphologie que les échantillons obtenus avec le procédé A, i.e matrice avec une phase dispersée en forme de nodule, et nous n'avons pas pu retrouver celle mise en avant avec le procédé B, notamment les ponts entre nodules et matrice.

La même tendance a été retrouvée également au niveau des résultats thermiques entre le procédé A et le procédé C, comme on peut le voir sur le Tableau 1 ou la Figure 5. Il y a très peu de différences entre les propriétés thermiques obtenues avec le procédé C-10 et le procédé A. En ce qui concerne le procédé C-25, il tend à former des matériaux à comportement proches de ceux issus du procédé B, notamment au niveau du pic de cristallisation, on aperçoit deux pics assez proches.

Tableau 1: Propriétés thermiques des échantillons obtenus avec les procédés A, B et C extrudés à 300 tr.min^{-1} à comparer à celles des PP et PE commerciaux :

Process	γ -raw polymers (wt %)	Melting Temperature (T_m °C)		Enthalpy of melting (ΔH_m J.g ⁻¹)		Crystallinity degree (X %)		Crystallisation temperature (T_c °C)	
		PP	PE	PP	PE	PP	PE	first peak	second peak
PP	-	163	-	86	-	41	-	119	
PE	-	-	127	-	132	-	46	117	
A_300	-	163	127	70	110	33	38	117	
B_300	-	161	124	75	82	36	28	126	118
C_300	10	162	127	71	115	34	40	114	
	25	162	127	71	95	33	34	122	117

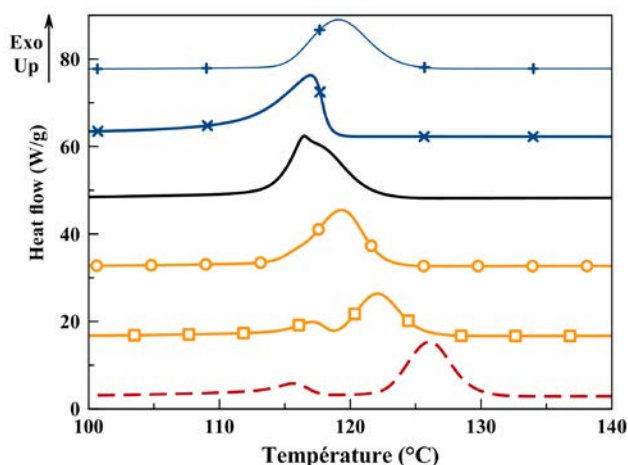


Figure 5: Thermogramme des différents échantillons PP (+—), PE (x—) en références et Procédé A (—), Procédé B (- - -), Procédé C-10 (o—) et Procédé C-25 (□—) extrudés à 300 tr.min^{-1}

Au niveau rhéologique, on retrouve beaucoup de similitude également entre les échantillons du procédé A et ceux obtenus par le procédé C. En effet, Figure 6, la viscosité dynamique complexe est donnée en fonction de la fréquence de sollicitation. On constate que les échantillons obtenus avec le procédé C ont toujours un comportement Newtonien. La diminution de la viscosité dynamique complexe est plus prononcée pour les échantillons ayant 25% en masse de polymères irradiés. Ceci s'explique par les réactions de dégradations subies principalement par le PP (β -scissions), diminuant ainsi la viscosité du mélange (Albano 2007, Berzin 2001).

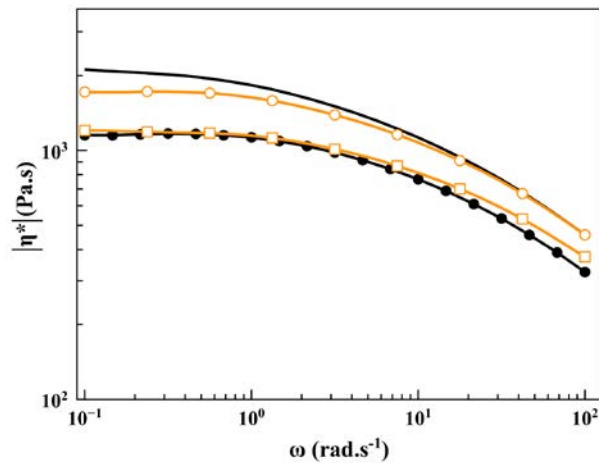


Figure 6: Viscosité dynamique complexe $|\eta^*|$ pour : PP (—●—) en tant que référence, Procédé A (—), Procédé C-10 (—○—) et Procédé C-25 (—□—) extrudés à 300 tr.min⁻¹

o Le procédé D:

En ce qui concerne le procédé D, les différents échantillons ont été injectés puis irradiés et stockés à froid (-20°C) avant de subir un traitement thermique. Ce procédé a été développé afin de venir appuyer l'hypothèse de recombinaisons qu'il peut y avoir entre le PP et le PE irradiés. Nous ne présenterons que les résultats des essais rhéologiques et thermiques, les essais mécaniques ayant souffert d'un manque de reproductibilité.

i) Influence de l'irradiation après'injection :

La viscosité dynamique complexe et le module complexe élastique sont représentés en fonction de la fréquence de sollicitation pour le PP mis en œuvre de différentes façon, Figure 7.a et b, respectivement.

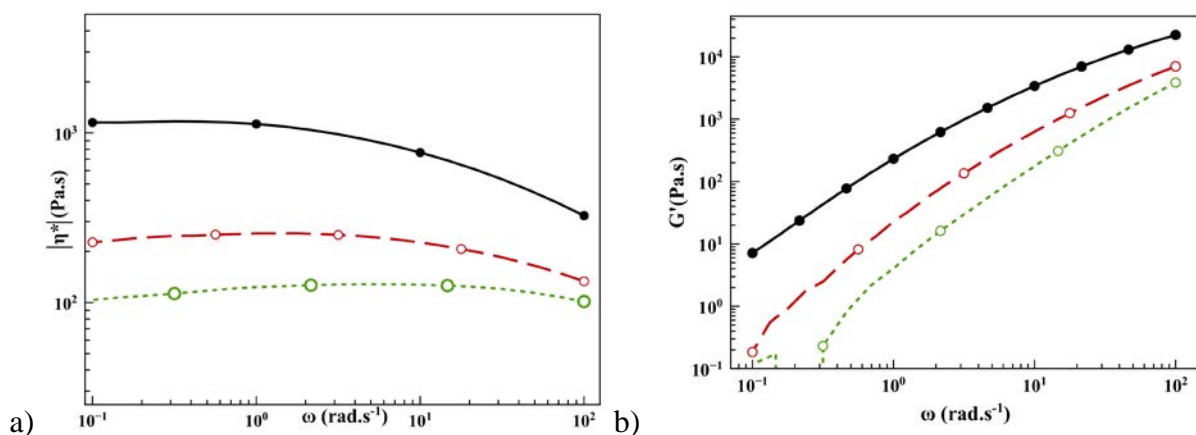


Figure 7: a) Viscosité dynamique complexe et b) Module complexe élastique du PP de référence (—●—), du PP irradié puis injecté (—○—), et du PP injecté puis irradié et traité à 110°C (—○—).

On constate une diminution significative de la viscosité dynamique complexe ainsi que du module complexe élastique lorsque l'irradiation a lieu après l'injection pour le PP comparé au PP de référence ou bien le PP irradié puis injecté. Les mêmes résultats sont observés pour les échantillons de PP injectés, irradiés puis traités à 25°C, avec une tendance à obtenir des résultats légèrement inférieurs à ceux du PP traité à 110°C. Mais cela reste indicatif car les propriétés mesurées aux basses fréquences sont très faibles, et la sensibilité du capteur peut avoir son importance, comme on peut le voir sur la Figure 7.b. Donc, lors de l'irradiation, le PP subit principalement des réactions de β -scissions (Albano 2007, Berzin 2001).

En ce qui concerne le PE le phénomène inverse est constaté. La viscosité dynamique complexe et le module élastique complexe augmentent. Cette augmentation semble maximale lorsque le PE est irradié puis injecté, comme on peut le voir sur la Figure 8.

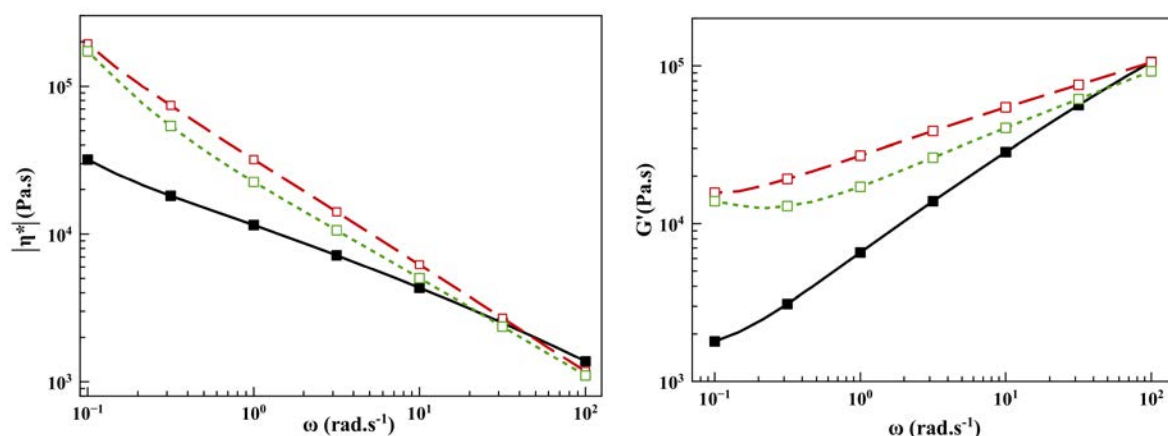


Figure 8: a) Viscosité dynamique complexe et b) Module élastique complexe du PE de référence (—■—), du PE irradié puis injecté (—□—), et du PE injecté puis irradié et traité à 110°C (·□·).

ii) Influence de l'irradiation après injection pour le mélange PP/PE:

Nous allons maintenant voir, Figure 9, l'impact du procédé D sur $|\eta^*|$ et le G' du mélange PP/PE extrudé sous air à 300 tr.min⁻¹.

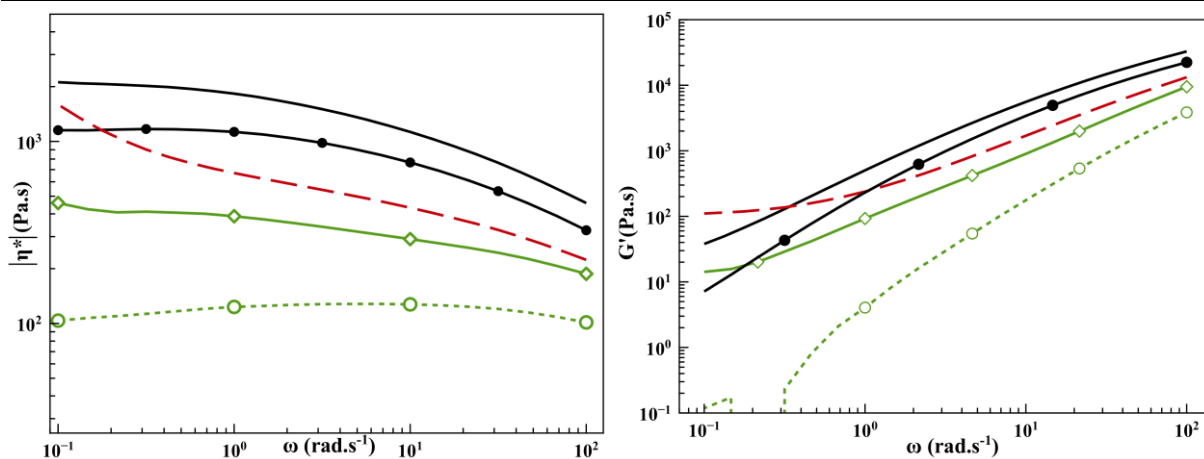


Figure 9: a) Viscosité dynamique complexe et b) Module complexe élastique du PP de référence (●—), du mélange du procédé A (—), du procédé B (— —), du procédé D (110°C) (◇.....) et du PP injecté puis irradié (110°C) (○.....).

Pour les échantillons obtenus avec le procédé D, on constate une amélioration des propriétés rhéologiques mesurées par rapport au PP injecté puis irradié. De même, on peut observer une certaine similitude avec le comportement obtenu avec le procédé B. La viscosité dynamique complexe tend à augmenter, et le module complexe élastique tend vers une constante aux basses fréquences. Le même comportement a pu être mis en avant par le traitement thermique à 25°C, avec comme pour la partie précédente une tendance à avoir des propriétés légèrement inférieures à celles obtenues avec un traitement thermique à 110°C. Donc, l'augmentation de ces propriétés montre que, notamment à l'interface PP et PE, les macroradicaux peuvent réagir. L'augmentation de la température, liée à une mobilité accrue de ces derniers permet d'envisager des réactions entre le PP et le PE irradiés, si le temps de demi-vie des radicaux n'est pas trop réduit. Il s'agit donc de trouver le compromis « optimal » mobilité – durée de vie des radicaux.

En ce qui concerne les propriétés thermiques, Tableau 2, on peut constater que l'on retrouve le même comportement thermique avec les échantillons du procédé D et du procédé B. La température de fusion des différentes phases n'a pas varié par rapport aux polymères de référence. Par contre, le taux de cristallinité a sensiblement diminué et il y a deux pics de cristallisation. On trouve néanmoins, des taux de cristallinité légèrement supérieurs à ceux correspondant aux échantillons issus du procédé B. En effet, pour le procédé B tout le mélange est fondu et donc l'organisation des zones cristallines peut évoluer après injection. Donc on peut avoir plus de recombinaisons à l'interface entre PP et PE dans le procédé B que dans le procédé D, ces dernières peuvent perturber l'organisation des zones cristallines des différentes phases.

Tableau 2: Propriétés thermiques des échantillons obtenus avec les procédés A, B et D, celles des PP et PE vierges sont données à titre de référence :

Process	Melting Temperature (T_m °C)		Enthalpy of melting (ΔH_m J.g ⁻¹)		Crystallinity degree (X %)		Crystallisation temperature (T_c °C)	
	PP	PE	PP	PE	PP	PE	first peak	second peak
PP	163	-	86	-	41	-	119	
PE	-	127	-	132	-	46	117	
A_300	163	127	70	110	33	38	117	
B_300	161	124	75	82	36	28	126	118
D_300	161	125	83	93	40	32	126	115

Les mêmes tendances aux niveaux rhéologiques et thermiques sont obtenues pour les mélanges extrudés sous azote.

Conclusions sur les différents procédés développés :

L'irradiation-gamma est intervenue à différents moments lors de la fabrication de mélanges de PP/PE, soit i) avant extrusion, ii) soit entre extrusion et injection et iii) soit après injection.

L'irradiation avant extrusion, procédé C, a été utilisée afin de changer la structure chimique d'une partie des polymères d'étude. Cela dans le but d'augmenter la compatibilité d'un mélange en s'inspirant de l'extrusion réactive. Dans un premier temps, on a pu augmenter la résilience au choc Charpy à -20°C, cela suppose que des interactions ont lieu aux interfaces matrice - nodules pour créer des interphases renforçant les matériaux. Ces dernières peuvent donc transmettre les efforts de contraintes aux nodules qui ont une résilience largement supérieure à celle de la matrice. Par contre, ces interactions peuvent être qualifiées de faibles car elles ne permettent pas d'améliorer l'allongement à la rupture lors d'un test de traction uniaxiale à température ambiante. Néanmoins, on peut constater que les propriétés rhéologiques mesurées ne diminuent pas trop. On peut même constater qu'en fonction du taux de matière irradiée on peut retrouver soit les propriétés du mélange PP/PE du procédé A avec 10% de matière irradiée ; soit celles du PP de référence avec 25% de matière irradiée.

En ce qui concerne l'irradiation-gamma après l'étape d'injection on peut retrouver des résultats assez similaires de ceux obtenus pour les échantillons du procédé B. En effet, bien que ces deux procédés soit différents, ils restent assez proches car l'étape qui suit l'irradiation est

un traitement thermique. Pour le procédé B, les deux phases sont fondues, alors que pour le procédé D on est soit à température ambiante soit proche de la température de fusion de la

phase PE ; quoi qu'il en soit on est à chaque fois au dessus de la transition vitreuse des deux phases en mélange. Au vu des résultats obtenus, il semblerait que faire fondre le mélange irradié permet d'obtenir de meilleure recombinaisons à l'interface PP et PE, et de potentiellement créer des copolymères PP-g-PE permettant d'avoir soit de meilleures propriétés mécaniques (augmentation de la résilience au choc Charpy et de l'allongement à la rupture) soit un comportement rhéologique différent aux basses fréquences (augmentation de la viscosité dynamique complexe et plateau du module élastique complexe). On obtient en partie ces résultats avec les échantillons du procédé D, bien que le comportement mécanique n'ait pas pu être étudié avec précision.

Références:

- Abgrall, F., Elaboration de mélanges ternaires a matrice polypropylene renforcés par les contributions combinées de dispersions indépendantes de polyéthylène et polyamide, Lyon : INSA de Lyon, (2013).
- Aboulfaraj, M., G'Shell, C., Ulrich, B., Dahoun, A., In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope, *Polymer*, 36, p 731-742 (1995).
- Adem, E., Burillo, G., Avalos-Borja, M., Carreon, Ma.P., Radiation compatibilization of polyamide-6/polypropylene blends, enhanced by the presence of compatibilizing agent, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Resear. B.*, 236, p 295-300 (2005).
- Al-Ali, M., Madi, N. K., Thami, N. J. Al., El-Muraikhi, M., Turos, A., Mechanical and thermal properties of gamma-ray irradiated polyethylene blends, *Vac.*, 70, p 227 – 236 (2003).
- Albano, C., Reyes, J., Ichazo, M., Gonzalez, J., Brito, M., Moronta, D., Analysis of the mechanical, thermal and morphological behaviour of polypropylene compounds with sisal fibre and wood flour, irradiated with gamma rays, *Polym. Degr. Stab.*, 76, p 191-203 (2002a).
- Albano, C., Perera, R., Silva, P., Sanchez, Y., Characterization of gamma Irradiated PEs using ESR, FTIR and DSC Techniques, *Polym. Bull*, 51, 135-142 (2002b).
- Albano, C., Perera, R., Silva, P., Sanchez, Y., Characterization of gamma irradiated PEs using ESR, FTIR, and DSC techniques, *Polym, Bul.*, 51, p 135 – 142 (2003).
- Albano, C., Perera, R., Sánchez, Y., Silva, P., Characterization of irradiated PEs/PA6 blends, *Polym. Bull.*, 57, p 901-912 (2006).
- Albano, C., Perera, R., Karam, A., Sánchez, Y., Silva, P., Characterization of gamma-stabilized PP with blends of hindered amine/phenolic stabilizers, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 265, 265–270 (2007).
- Albano, C., Perera, R., Silva, P., Effects of Gamma-Radiation in Polymer Blends in Composites with Micro and Nano Fillers and in Functionalized Polyolefins, *Rev. LatinAm. Metal. Mater.*, 30, 3-27 (2010).
- Ansys, Ansys Polyflow, Disponible sur: <http://www.ansys.com/Products/Simulation+Technology/Fluid+Dynamics/Specialized+Products/ANSYS+Polyflow> , (2013).
- Argon, A. S., Galeski, A., Kazmierczak, T., Rate mechanisms of plasticity in semi-crystalline polyethylene, *Polym.*, 46, p 11 798 – 11 805 (2005).

- Azizi, H., Ghasemi, I., Reactive extrusion of polypropylene: production of controlled-rheology polypropylene (CRPP) by peroxide-promoted degradation, *Polym. Test.*, 23, p 137 – 143 (2004).
- Bains, M., Balke, T., Reck, D., Horn, J., The compatibility of linear low density polyethylene-
Barlow, J. W., Paul, D. R., Polymer blends and alloys – A review of selected considerations, *Polym. Eng. Sci.*, 21, p 985-996 (1981).
- Barlow, J. W., Paul, D. R., Mechanical compatibilization of immiscible blends, *Polym. Eng., Sci.*, 24, p 525-534 (1984).
- Bartczak, Z., Galeski, A., Plasticity of semicrystalline polymers, *Macromol. Symp.* 294-1, p 67 – 90 (2010).
- Baseman, R. J., Pratt, D. W., Chow, M., Dowd, P., Trimethylenemethane. Experimental demonstration that the triplet state is the ground state, *A.C.S.*, 5726-5727, 1976.
- Becker, R.F., Carlsson, D.J., Cooke, J.M., Chmela, S., Stabilization of Polypropylene to γ -initiated oxidation, *Polym. Degr. Stab.*, 22, p 313-323 (1988).
- Bertin, S., Robin, J-J., Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends, *Europ. Polym. J.*, 38, p 2255-2264 (2002).
- Berzin, F. Vergnes, B., Delamare, L., Rheological behaviour of controlled-rheology polypropylenes obtained by peroxide-promoted degradation during extrusion; comparaison between homopolymer and copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, p 1 243 – 1 252, (2001).
- Bezati, F., Frolic, D., Massardier, V., Maris, E., Addition of tracers into the polypropylene in view of automatic sorting of plastic wastes using X-ray fluorescence spectrometry, *Was. Man.*, 30, p 591 – 596 (2010).
- Bhuiyan, K. H., Rahman, M., Mina, F., Islam, M. R., Gafur, A., Begum, A., Crystalline morphology and properties of mutli-walled carbon naotube filled isotactic polypropylene nanocomposites: Influence of filler size and loading, *Comp. Part A.*, 52, p 70 – 79 (2013).
- Bigio, D., Pappas, W., Brown II. H., Debebe, B., Dunham, W., Residence time distributions in a twin screw extruder, *SPE Antech Tech., Papers*, 57, p1382-1386 (2011).
- Bigio. D. I, Elkouss. P, Wetzal, M. D., Raghavan, S. R., “Influence of Polymer viscoelasticity on the Residence Distributions of Extruders”, *AICHe Journal*, 52, 4, 1451-1459 (2006).
- Bigio. D., Gao. J., Gregory. C., Briber, R. M., Wetzal, M. D., “Residence-Time Distribution Model for Twin-Screw Extruders”, *AICHe Journal*, 45, 12, 2541-2549 (1999).
- Biron, M., Propriétés des themroplastiques Tableaux comparatifs, *Tech. Ing., AM* 3 306, 1-34 (1998).

- Bordereau, V., Shi, Z. H., Utracki, L. A., Sammut, P., Carrega, M., Development of polymer blend morphology during compounding in twin screw extruder. Part III: experimental procedure and preliminary results, *Polym. Eng. Sci.*, 32, p 1 846 – 1 856 (1992).
- Brandrup, J., Immergut, E. H., *Polymer data handbook*, John Wiley & Sons, New York (1989)
- Burillo, G., Clough, R. L., Czikovszky, T. C., Guven, O., Le Moel, A., Liu, W., Singh, A., Yang, J., Zaharescu, T., *Polymer recycling: potential application of radiation technology*, *Rad. Phys. Chem.*, 64, p 41 – 51 (2002).
- Camara, S., Gilbert, B.C., Meier, R.J., van Duin, M., Whitwood, A.C., EPR studies of peroxide decomposition, radical formation and reactions relevant to cross-linking and grafting in polyolefins, *Polym.*, 47, p 4 683 – 4 693 (2006).
- Canevarolo, S.V., Chain scission distribution function for polypropylene degradation during multiple extrusions, *Polym. Degr. Stab.*, 709, p 71-76 (2000).
- Canto, L.B., Mantovani, G.L., Covas, J.A., Hage, E.Jr., Pessan, L.A., Phase morphology development during processing of compatibilized and uncompatibilized PBT/ABS blends, *J.Appl.Polym.Sci.*, 104, p 102 – 110 (2007).
- Canto, L.B., On the coarsening of the phase morphology of PP/EVA blends during compounding in a twin screw extruder, *Polym. Test.*, 34, p 175 – 182 (2014).
- Cao, K., Li, Y., Lu, Z-Q., Wu, S-L., Chen, Z-H., Yao, Z., Huang, Z-H., “Preparation and characterization of high melt strength polypropylene with long chain branched structure by the reactive extrusion process”, *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 6, 3384-3392 (2011).
- Cao, Y. and H. Li, “Influence of ultrasound on the processing and structure of polypropylene during extrusion”, *Polym. Eng. Sci.*, 42, 7, 1534-1540 (2002).
- Carneiro, O. S., Covas, J. A., Vergnes, B., “Experimental and theoretical study of the twin screw extrusion of polypropylene”, *J.Appl. Polym. Sci.*, 78, 1491-1430 (2000).
- Carneiro, O.S., Cova, J.A., Ferreira, J.A., Cerqueira, M.F., On-line monitoring of the residence time distribution along a kneading block of a twin screw extruder, *Polym. Test.*, 23, p 925-937 (2004).
- Cassagnau, P., Fenouillot, F., Bounor-Legaré, V., “Reactive processing of thermoplastic polymers: A review of the fundamental aspects”, *Int. Polym. Proc.*, 22, 3, 218-258 (2007).
- Cassagnau, P., Mélis, F., Bounor-Legare, V., “UV fluorescence monitoring of the mixing of molten polymers in a batch mixer”, *Polym. Eng. Sci.*, 43, 4, 929-932 (2003).

- Cassagnau, P., Mijangos, C., Michel, A., “An ultraviolet method for the determination of the residence time distribution in a twin screw extruder”, *Polym. Eng. Sci.*, 31, p 772-778 (1991).
- Chapiro, A., General consideration of the radiation chemistry of polymers, *Nucl. Instr. Met. Phys. Res. B*, 105, p 5-7 (1995).
- Chen, Y., Ye, L., Structure and properties of PP/POE/HDPE blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 121, 1013-1022 (2011).
- Cheraghi, H., Ghaseli, F. A., Payganeh, G., Morphology and mechanical properties of PP/LLDPE blends and ternary PP/LLDPE/Nano-CaCO₃ composites, *Stren. Mat.*, 45, p 730 – 738 (2013).
- Cheung, P., Suwanda, D., Balke, S. T., The reactive extrusion of polypropylene/polyethylene blends, *Polym. Eng. Sci.*, 30, p 1063-1072 (1990).
- Chmielewski, A.G., Haji-Saeid, M., Ahmed, S., Progress in radiation processing of polymers, *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B.*, 236, p 44 – 54 (2005).
- Choi, W. J., Kim, S. C., Effects of talc orientation and non-isothermal crystallization rate on crystal orientation of polypropylene in injection-molded polypropylene/ethylene-propylene rubber/talc blends, *Polym.*, 45, p 2 393 – 2 401 (2004).
- Colbeaux, A., Compatibilisation de mélanges polypropylene/polyethylene par extrusion reactive, Lyon : Insa de Lyon, p 351, 2001
- Colbeaux, A., Fenouillot, F., Gerard, J-F., Taha, M., Wautier, H., Compatibilization of polyolefin blend through covalent and ionic coupling of grafted polypropylene and polyethylene. II. Morphology, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, p 2237-2244 (2004).
- Colbeaux, A., Fenouillot, F., Gérard, J.F., Taha, M., Wautier, H., Compatibilization of polyolefin blend through covalent and ionic coupling of grafted polypropylene and polyethylene. I. Rheological, thermal, and mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 95, p 312-320 (2005).
- Corte, L., Leibler, L., A model for toughening of semicrystalline polymers, *Macrom.*, 40, p 5 606 -5 611 (2007).
- Costa, L., Luda, M.P., Trossarelli, L., Brach del Prever, E.M., Crova, M., Gallinaro, P., Oxidation in orthopaedic UHMWPE sterilized by gamma-radiation and ethylene oxide, *Biomat.*, 19, p 659-668 (1998).
- Costa, S.S., Vasconcelos, V., Senn Jr, M., Carvalho, L.L., Rezende, D.B., Correa, R.F., Changes in mechanical properties due to gamma irradiation of high density polyethylene (HDPE), *Braz. J. Chem. Eng.*, 24, p 259-265 (2007).

- Coulon, G., Castelein, G., G'Shell, C., Scanning force microscopic investigation of plasticity and damage mechanisms in polypropylene spherulites under simple shear, *Polymer*, 40, p 95-110 (1998).
- Creton, C., Hooker, J., Shull, K. R., Bulk and interfacial contributions to the debonding mechanisms of soft adhesives: Extension to large strains, *Langmuir*, 17, p 4 948 – 4 954 (2001).
- D’Orazio, L., Greco, R., Mancarella, C., Martuscelli, E., Ragosta, G., Silvestre; C., Effect of the addition of ethylene-propylene random copolymers on the properties of high density polyethylene/isotactic polypropylene blends: Part 1 – Morphology and impact behavior of molded samples, *Polym. Eng. Sci.*, 22, p 536-544 (1982).
- da Costa, H. M., Ramos, V. D., de Oliveira, M. G., Degradation of polypropylene (PP) during multiple extrusions: thermal analysis, mechanical properties and analysis of variance, *Polym. Test.*, 26, p 676 – 684 (2007).
- David, J.C., Chalamet, Y., Taha, M., “Reactive processing of nonmiscible polymers: Shear rate effect”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 92, 4, 2357-2362 (2004)
- Dawes, K., Glover, L., Vroom, D., The effects of electron beam and γ -irradiation on polymeric materials. In: Mark, J.E., (Ed), *Phys. Prop. Polym. Hdb.*, Springer, New York, p 861-887 (2007).
- De Loor. A., Cassagnau, P., Michel, A., Vergnes, B., Development and control of a blend morphology by In Situ cross-linking of the dispersed phase, *J. Appli. Polym. Sci.*, 53, p 1675-1686 (1994b).
- De Loor. A., Cassagnau, P., Michel, A., Vergnes, B., Morphological changes of a polymer blend into a twin screw extruder, *Int. Polym. Proc.*, 9, p 211-218 (1994a).
- Deblieck, R. A. C., van Beek, D. J. M., Remerie, K., Ward, I. M., Failure mechanisms in polyolefines: The role of crazing, shear yielding and the entanglement network, *Polymer*, 52, p 2979-2990 (2011).
- Delamare, L., Vergnes, B., Computation of the morphological changes of a polymer blend along a twin screw extruder, *Polym. Eng. Sci.*, 36, p1685-1693 (1996).
- Denac, M., Musil, V., Smit, I., Polypropylene/talc/SEBS (SEBS-g-MA) composites. Part 2. Mechanical properties, *Comp. Part A.*, 36, p 1 282 – 1 290 (2005).
- Dijkstra, P. T. S., Van Dijk, D. J., Huetink, J., A microscopy study of the transition from yielding to crazing in polypropylene, *Polym. Eng. Sci.*, 42, p152-160 (2002).
- Do, I. H., Yoon, L. K., Kim, B. K., Jeong, H. M., Effect of viscosity ration and peroxide/coagent treatment in PP/EPR/PE ternary blends, *Eur. Polym. J.*, 12, p 1 387 – 1 3 93 (1996).

- Domenech, T., Peuvrel-Disdier, E., Vergnes, B., The importance of mechanical energy during twin screw extrusion of organoclay based polypropylene nanocomposites, *Comp. Sci. Tech.*, 75, p 7-14 (2013).
- Donald, A. M., Kramer, E. J., The competition between shear deformation and crazing in glassy polymers, *J. Mater. Sci.*, 17, p 1971-1879 (1982).
- Dossogne, R., Polyethylene haute densite PE-HD, *Tech. Ing.*, A3 315, (1996).
- Drobny J.G., Radiation technology for polymers, CRC Press: Taylor & Francis Group, 2012.
- Dumas, L., Albela, B., Bonneviot, L., Portinha, D., Fleury, E., Electron spin resonance quantitative monitoring of five different radicals in γ -irradiation polyvinylidene fluoride, *Rad. Phys. Chem.*, 86, p 102-109 (2013a).
- Dumas, L., Albela, B., Bonneviot, L., Portinha, D., Fleury, E., ESR investigation of radicals formed in γ -irradiated vinylidene fluoride based copolymer: P(VDF-co-HFP), *Rad. Phys. Chem.*, 86, p 118-128 (2013b).
- Duvas, C., Polypropylènes (PP), *Tech. Ing.*, AM 3 320, 1-16 (2004).
- Elias, L., Fenouillot, F., Majeste, J. C., Cassagnau, Ph., Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silicate nanoparticles, *Polym.*, 48, p 6 029 – 6 040 (2007).
- Elkouss, P., bigio, D. I., Wetzel, M. D., Raghavan, S. R., Influence of polymer viscoelasticity on the residence distributions of extruders, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 52, p 1451-1459 (2006).
- Elmendorf, J. J., Van Der Vegt, A. K., A study on polymer blending microrheology: Part IV. The influence of coalescence on blend morphology origination, *Polym. Eng. Sci.*, 26, p 1332-1338 (1986).
- Epacher, E., Tolveth, J., Krohnke, C., Pukanszky, B., Processing stability of high density polyethylene: effect of absorbed and dissolved oxygen, *Polym.*, 41, p 8401-8408 (2000).
- Epacher, E., Tolveth, J., Stoll, K., Pukanszky, B., Two-step degradation of high density polyethylene during multiple extrusion, *J. Appl., Polym. Sci.*, 74, p 1596-1605 (1999).
- Ersoy, O. G., Nugay, N., Combined effect of the nature of the filler and the compatibiliser on the weld line properties of filled blends, *Comp. Part A.*, 38, p 167 – 173 (2007).
- Evgeni, Z., Roza, T., Narkis, M., Particulate multi-phase polymeric nanocomposites, *Polym. Comp.*, p 425 – 430 (2006).
- Fan, Z., Deng, J., Zuo, Y-M., Fu, Z-S., Influence of copolymerization conditions on the structure and properties of polyethylene/polpropylene/poly(ethylen-co-polymers) in reactor alloys synthesized in gas-phase with spherical Ziegler-Natta catalyst, *J. APpl. Polym. Sci.*, 102, p 2 481 – 2 487 (2006).

- Fang, C., Nie, L., Liu, S., Yu, R., AN, N., Li, S., Characterization of polypropylene-polyethylene blends made of waste materials with compatibilizer and nano-filler, *Comp. Part B.*, 55, p 498 – 505 (2013).
- Fang, H., Mighri, F., Ajji, A., Cassagnau, P., Elkoun, S., Flow behaviour in a corotating twin-screw extruder of pure polymers and blends: Characterization by fluorescence monitoring technique, *J. Appl. Polym. Sci.*, 120, 4, 2304-2312 (2011).
- Fard, A.S., Hulslen, M.A., Meijer, H.E.H., Famili, N.M.H., Anderson, P.D., Tools to simulate distributive mixing in twin-screw extruder, *Macromol. The. Sim.*, 21, p 217-240 (2012).
- Feirera, L.M., Falcao, A.N., Gil, M.H., Modification of LDPE molecular structure by gamma irradiation for bioapplication, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.*, 236, p513-520 (2005).
- Fel, E., Massardier, V., Cassagnau, Ph., Melis, F., Residence time distribution in a high twin screw extruder, *Int. Polym. Proc.*, (2014).
- Fenouillot, F.F, Cassagnau, P., Majesté, J. C., Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids : Morphology development in polymer blends, *Polymer*, 50, p 1333-1350 (2009).
- Fuzessery, S., Polyethylene basse densité, *Tech. Ing.*, A3 310, (1996).
- G'Sell, C., Haudin, J.-M., Introduction: a la mécanique des polymères, INPL-MECAMJT-APPOLIOR-FIRTECH, Nancy 1993.
- Galeski, A., Strength and toughness of crystalline polymer systems, *Prog. Polym. Sci.*, 28, p 1 643 – 1 699 (2005).
- Gao, H., Xie, Y., Ou, R., Wang., Grafting effects of polypropylene/polyethylene blends with maleic anhydride on the properties of the resulting wood-plastic composites, *Comp.: Part A.*, 43, p 150-157 (2012).
- Gao, J., Walsh, G.C., Bigio, D., Brieber, R.M., Wetzel, M.D., Mean residence time analysis for twin screw extruders, *Polym. Eng. Sci.*, 40, p 227 – 237, (2000).
- polypropylene blends: Viscosity ratio, *Polym. Eng. Sci.*, 34, p12601268 (1994).
- Gensler, R., Plummer, C. J. G., Grein, C., Kaush, H. –H., Influence of the loading rate on the fracture resistance of isotactic polypropylene and impact modified isotactic polypropylene, *Polymer*, 40, p 3809-3819 (2000).
- Gillard, N., Effets des radiations ionisantes sur des complexes AND_Protéine. Discipline : Biologie et Biophysique Moléculaires et Cellulaires, Orléans, p 157, 2005.
- Gonzalez, J., Albano, C., Ichazo, M., Diaz, B., Effects of coupling agents on mechanical and morphological behaviour of the PP/HDPE blend with two different CaCO₃, *Europ. Polym. J.*, 38, p 2 465 – 2 475, (2002).

- Grace, H., Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems, *Chem. Eng. Comm.* 14, 225-277 (1982).
- Graebing, D., Lambla, M., Wautier, H., PP/PE blends by reactive extrusion: PP rheological behaviour changes, *J. Appli. Polym. Sci.*, 66, p809-819 (1997).
- Graessley, W.W., The entanglement concept in polymer rheology, *Ad. Poly. Sci.*, 16, p 1-179 (1974).
- Gugumus, F., Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 20: Additionnal product yields on bimolecular hydroperoxide decomposition with an alcohol group, *Polym. Degrad. Stab.*, 91, 1346-1355 (2005).
- Gulmine, J. V., Akcelrud, L., FTIR characterization of aged XLPE, *Polym. Test.*, 25, p 932 – 942 (2006).
- Ha, M.H., Kim, B.K., Kim, E.Y., Effects of dispersed phase composition on thermoplastic polyolefin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, p 179-188 (2004).
- Haberstroh, E., Schuler, M., The use of technologies in the development of simulation software, *J. Polym. Eng.* 21, p 209-224 (2011).
- Hadal, R. S., Misra, R. D. K., The influence of loading rate and concurrnet microstructural evolution in micrometric talc- and wollastonite- reinforced high isotatic polypropylene composites, *Mat. Sci. Eng. A.*, 374, p 374-389 (2004).
- Hammonds, R. L., Stephens, C. P., Wills, A., Hallman, R. L.? Benson, R. S., Behaviour of polyethylene in a variable temperature density gradient column, *Polym. Test.*, 32, p 1 209 – 1 219 (2013).
- Hassan, A., Wahit, M. U., Chee, C. Y., Mechanical and morphological properties of PP/NR/LLDPE ternary blend – effect of HVA-2, *Polym. Test.*, 22, p 281 – 290 (2003).
- Headlam, H. A., Davies, M. J., Beta-scission of side-chain alkoxy radicals on peptides and proteins results in the loss of side-chains as aldehydes and ketones, *F. Rad. Bio. Med.*, 32, p 1171-1184 (2002).
- Hemmati, M., Nazokdast, H., Shariat Panahi, H., Study on morphology of ternary polymer blends. I. Effets of melt viscosity and interfacial interaction, *J. APpli. Polym. Sci.*, 82, p 1129-1137 (2001).
- Hu, G-H., Kadri, I., Picot, C., One-line measurement of the residence time distribution in screw extruders, *Polym. Eng. Sci.*, 39, 5, p 930-939 (1999).
- Hu, Y.T., Pine, D.J., Gary Leal, L., Drop deformation, breakup, and coalescence with compatibilizer, *Ohys. Fluids*, 12, 484-489 (2000).

- Huang, S., Liu, Z., Zheng, S., Yang, M., Enhancing the conductivity of isotactic polypropylene/polyethylene/carbon black composites by oscillatory shear, *Colloid. Polym. Sci.*, 291, p 3 005 – 3 011 (2013).
- Janssen, J.M.H, Meijer, H.E.H., Droplet breakup mechanisms: Stepwise equilibrium versus transient dispersion, *J. Rheo.*, 37, 597-608 (1993).
- Janssens, K., Van Grieken, R., Chapter 4. X-ray based methods of analysis. In *comprehensive analytical chemistry, non destructive microanalysis of cultural heritage materials*, Eds: Elsevier ,42, p 129 – 226, 2004.
- Jen, C.-K., Legoux, J.-G., Parent, L., Experimental evaluation of clad metallic buffer rods for high temperature ultrasonic measurements, *NDT&E Int.*, 33, p 145-153 (2000).
- Jordhamo, G. M., Manso, J. A., Sperling, L. H., Phase continuity and inversion in polymer blends and simultaneous interpenetrating networks, *Polym. Eng. Sci.*, 26, p 517-524 (1986).
- Jose. S., Aprem, A. S., Francis, B., Chandy, M. C., Werner, P., Alstaedt, V., Thomas, S., Phase morphology, crystallisation behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends, *Eur. Polym. J.*, 40, 2105-2115 (2004).
- Jose, S., Thomas, S., Biju, P.K., Karger-Kocsis, J., Mechanical and dynamic mechanical properties of polyolefin blends: effect of blend ratio and copolymer monomer fraction on the compatibilisation efficiency of random copolymers, *J. Polym. Res.*, 20, p 1-13 (2013).
- Kao, S.V., and G.R. Allison, “Residence time distribution in a twin screw extruder”, *Polym. Eng. Sci.*, 24, 9, p 645-651 (1984).
- Kauss, H. H., The effect of degradation and stabilization on the mechanical properties using polypropylene blends as the main example, *Macromol. Symp.*, 225, p 165 – 178 (2005).
- Kim, G.-M., Michler, G.H., Gahleitner, M., Fiebig, J., Relationship between morphology and micromechanical toughening mechanisms in modified polypropylenes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, p 1391-1403 (1996).
- Kim, G.-M., Michler, G.H., Gahleitner, M., Mülhaupt, R., Influence of morphology on the toughening mechanisms of polypropylene modified with core-shell particules derived from thermoplastic elastomers, *Polym. Adv. Tech.*, 9, 709-715 (1998).
- Kim, G-M., Goerlitz, S., Michler, G.H., Deformation mechanism of Nylon6/layered silicate nanocomposites: role of the layered silicate, *J. Appli., Polym. Sic.*, 105, p 38 – 48 (2007).

- Kock, C., Gahleitner, M., Schausberger, A., Ingolic, E., Polypropylene/polyethylene blends as models for high impact propylene-ethylene copolymers, Part I: interaction between rheology and morphology, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, p 1 484 – 1 496 (2013a).
- Kock, C., Aust, N., Grein, C., Gahleitner, M., Polypropylene/Polyethylene blends as models for high-impact polypropylene-ethylene copolymers, Part 2: Relation between composition and mechanical performance, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, p 287 - 296 (2013b).
- Kohlgrüber, K., *Co-rotating Twin Screw Extruders Fundamentals, Technology, and Applications*, Hanser (2007).
- Koning, C., van Duin, M., Pagnouille, C., Jerome, R., Strategies for compatibilization of polymer blends, *Prog. Polym. Sci.*, 23, p 707-757 (1998).
- Kramer, E., Microscopic and molecular fundamentals of crazing, *A. Polym. Sci.*, 52, p 1-56 (1983).
- Kurtz, S.M., Muratoglu, O.K., Evans, M., Edidin, A.A., Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty, *Biotmat.*, 20, p 1659-1688 (1999).
- Labaume, I., Huitric, J., Mederic, P., Aubry, T., Structural and rheological properties of different polyamide/polyethylene blends filled with clay nanoparticles: A comparative study, *Polym.*, 54, p 3 671 – 3 679 (2013).
- Lazar, M., Rado, R., Rychly, J., Crosslinking of polyolefins, *Ad. Polym. Sci.*, 95, p 149 – 197, (1990).
- Lee, J. K., Han, C. D., Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder, *Polymer*, 41, p 1799-1818 (2000).
- Lertwimolnun, W., Vergnes, B., Influence of compatibiliser and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix, *Polym.*, 46, p 3 462 – 3 471 (2006).
- Li, Y., Shimizu, H., “Fabrication of nanostructured polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blends with improved optical and mechanical properties by high-shear processing”, *Polym. Eng. Sci.*, 51, 7, 1437-1445 (2011).
- Lim, S., White, J.L., Influence of a compatibilizing agent on the phase morphology of a polyethylene-polyamide 6 blend in a modular intermeshing co-rotating twin screw extruder, *Poly. Eng. Sci.*, 34, p221-228 (1994).
- Lin, Y., Yakovlena, V., Chen, H., Hiltner, A., Baer, Comparaison of olefin copolymers as compatibilizers for polypropylene and high-density polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 113, p 1945-1952 (2009).
- Louisi, M., Formulation de mélanges de polyoléfines à l’aide d’une extrudeuse à très haute vitesse. Application à la dispersion de particules de traceurs, détectables par fluorescence

- X ou UV, en vue du tri de déchets polymères post-consommation, Lyon : INSA de Lyon, 212p (2013a).
- Louizi, M., Massardier, V., Cassagnau, Ph., Contribution of high-shear processing to the compatibilization of (PP/EPR)/PE ternary blends, acceptée dans *Macromolecular Materials and Engineering* (2013b).
- Louizi, M., Massardier, V., Melis, F., Alcouffe, P., Cassagnau, Ph., High shear processing of polypropylene/silica nanocomposites: improvement of structure-properties, acceptée dans *International Polymer Processing* (2013c).
- Lu, X., Qian, R., Brown, N., The effect of crystallinity on fracture and yielding of polyethylenes, *Polym.*, 22, p 4 239 – 4 2 44 (1995).
- Ludovic, SCConsultats, “Control the process to control the product”, Disponible sur: <http://www.sconsultants.com/en/ludovic-twin-screw-simulation-software.html>, (2013).
- Lugão, A.B., Hutzler, B., Ojeda, T., Tokumoto, S., Siemens, R., Makuuchi, K., Villavicencio, A.-L.C.H., Reaction mechanism and rheological properties of polypropylene irradiated under various atmosphere, *Rad. Phys and Chem.*, 57, 389-392 (2000).
- Lyatskaya, Y., Gersappe, D., Balazs, A.C., Effect of copolymer architecture on the efficiency of compatibilizers, *Macromol.* 28, 18, p 6278 – 6283 (1995).
- Macaubas, P.H.P, Demarquette, N.R., Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene: polystyrene blends modified with triblock copolymer, *Polymer*, 42, p 2543-2554 (2001).
- Mack, C., Sathyanarayanan, S., Weiss, P., Mikonsaari, I., Hübner, C., Henning, F., Elsner, P., “Twin-Screw extrusion of multi walled carbon nanotubes reinforced polycarbonate composites: Investigation of electrical and mechanical properties”, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 40, 1, p1-10 (2012).
- Macosko, C. W., Jeon, H. K., Hoyer, T. R., Reactions at polymer-polymer interfaces for blend compatibilization, *Prog. Polym. Sci.*, 30, p 939 – 947 (2005).
- Markarian, J., Compounders look to simulation software for savings in time and costs. *Plast.Add. Comp.*, 7, p 34-37 (2005).
- Martin, P., Carreau, P. J., Favis, B. D., Investigating the morphology :rheology interrelationships in immiscible polymer blends, *J. Rheo.*, 44, p569-583 (2000).
- Methenni, A., Mighri, F., Elkoun, S., Fang, H., Cassagnau, P., “ Fluorescence Quenching of Fluoranthrene by Maleic Anhydride in Solution and During Nonreactive and Reactive Twin-screw Extrusion”, *Polym. Eng. Sci.*, 53, 2, 295–300, (2013).
- Micheali, W., Grefenstein, A., Berghaus, U., “Twin Screw Extrusion for Reactive extrusion”, *Polym. Eng. Sci.*, 35, 19, 1485-1504 (1995).

- Migler, K. B., String formation in sheared polymer blends: Coalescence, breakup and finite size effects, *Phys. Rev. Let.* 6., 86, p 1 023 – 1 026 (2001).
- Minoshima, W., White, J.L., Spruiell, J.E., Experimental investigation of the influence of molecular weight distribution on the rheological properties of polypropylene melts, *Polym. Eng. Sci.*, 20, p 1166-1176 (1980).
- Modesti, M., Lorenzetti, A., Bon, D., Besco, S., “Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions”, *Polym. Degrad. Stab.*, 91, 4, 672-680 (2006)
- Moss, S., Zweifel, H., Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusion, *Polym. Degr and Stab*, 25, 217-245 (1989).
- Muratoglu, O.K., Bragdon, C.R., O'Connor, D.O., Jasty, M., Harris, W.H., A novel method of cross-linking ultra-high-molecular-weight polyethylene to improve wear, reduce oxidation, and retain mechanical properties, *J. Arthro.*, 16, p 149-160 (1999).
- Nietsch, T., Cassagnau, P., Michel, A., “Melt Temperatures and Residence Times in an Extruder by infrared Spectroscopy”, *Int. Polym. Proc.*, 4, 307-315 (1997)
- Oberlehner, J., Cassagnau, P., Michel, A., “Local residence time distribution in a twin screw extruder”, *Chem. Eng. Sci.*, 49, 23, p 3897-39071 (1994).
- Orr, C.A., Cernohous, J.J., Guegan, P., Hirao, A., Jeon, H.K., Macosko, C.W., Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers, *Polym.*, 42, p 8 171 – 8 178 (2001).
- Otaguro, H., Rogero, S.O., Yoshiga, A., Lima, L.F.C.P, Parra, D.F., Artel, B.W.H., Lugão, A.B., Rheological study of polypropylene irradiated with polyfunctional monomers, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 265, 232–237 (2007).
- Ou, Y-C., Zhu, J., Feng, Y-P., Interfacial design of the nonpolar polyolefin ternary composite with high strenght, high toughness, and high modulus, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, p 287 – 294 (1996).
- Palmer, G. Demarquette, R., Evaluation of imbedded fiber retraction phenomenological models for determining tension between molten polymers, *Polymer*, 46, p 8169-8177 (2005).
- Pang, Y., Dong, X., Zhang, X., Liu, K., Chen, E., Han, C. C., Wang, D., Interplay between crystallization behaviors and extensional deformation of isotactic polypropylene and its blend with poly(ethylene-co-octene), *Polym.*, 49, p 2 568 – 2 577 (2008).
- Pawlak, A., Galeski, A. Plastic deformation of crystalline polymers : The role of cavitation and crystal plasticity, *Macromol.*, 38, p 9688-9697 (2005).
- Pawlak, A., Galeski, A., Cavitation and morphological changes in polypropylene deformed at elevated temperature, *J. Polym. Sci.*, 48, p 1271-1280 (2010a)

- Pawlak, A., Galeski, A., Cavitation during tensile drawing of annealed high density polyethylene, *Polymer*, 51, p 5771-5779 (2010b).
- Pawlak, A., Galeski, A., Cavitation during tensile drawing of semicrystalline polymers, *Polmery*, 56, p 625-709 (2011).
- Pawlak, A., Rozanski, A., Galeski, A., Thermovision studies of plastic deformation and cavitation in polypropylene, *Mach. Mater.*, (2013a).
- Pawlak, A., Cavitation during tensile deformation of isothermally crystallized polypropylene ad high-density polyethylene, *Colloid. Polym. Sci.*, 291, p 773-787 (2013b).
- Perera, R., Albano. C., Gonzalez, J., Silva, P., Ichazo, M., The effect of gamma radiation on the properties of polypropylene blends with styrene-butadiene-styrene copolymers, *Polym. Degrad. Stab.*, 85, 741-750 (2004).
- Peterson, J. D., Vyazovkin, S., Wight, C. A., Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene), *Macrom. Chem. Phys.*, 202, p 775 – 784 (2001).
- Pinheiro, L., A., Chinelatto, M., A., Canevarolo, S., V., The role of chain scission and chain ranching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation, *Polym. Degra. Stab.*, 86, 445-453 (2004).
- Pinteala, M., Schlick, S., Direct ESR detection and spin trapping of radicals generated by reaction of oxygen radicals with sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) membranes, *Polym. Deg. and Stab.*, 94, 1779–1787 (2009)
- PlasticsEurop, Analyse de la production et de la demande en plastiques & de la gestion des déchets en Europe en 2011 [en ligne], PlasticsEurop 2012, Disponible sur : <http://www.allize-plasturgie.org/article/economie/chiffres-cles-du-secteur/plastiques-2012---faits-et-chiffres>
- Poulesquen, A. and Vergnes, B., “A study of residence time distribution in a co-rotating twin-screw extruders. Part I: Theoretical Modeling”, *Polym. Eng. Sci.*, 43, 12, 1841-1848, (2003a).
- Poulesquen, A., Vergnes, B., Cassagnau, P., Michel, A., Carneiro, O. S., Covas, J. A., “A study of residence time distribution in a co-rotating twin-screw extruders. Part II: Experimental validation”, *Polym. Eng. Sci.*, 43, 12, p 1849-1862 (2003b).
- Premnath, V., Bellare, Merrill, E.W., Jasty, M., Harris, W.H., Molecular rearrangements in ultra high molecular weight polyethylene after irradiation and long-term storage in air, *Polym*, 40, p 2215-2229 (1999).

- Premnath, V., Harris, W.H., Jasty, M., Merrill, E.W., Gamma sterilization of UHMWPE articular implants: an analysis of the oxidation problem, *Biomat.*, 17, p1741-1753 (1996).
- Pryor, W. A., *Introduction à la Chimie des Radicaux Libres*, Dunod, (1969).
- Przybytniak, G., Kornacka, E. W., Mirkowski, K., Functionalization of polymer surfaces by radiation- induce grafting, *Nukleonika*, 53 (3), 89-95 (2008)
- Puaux, J.P., Bozga, G., Ainsler, A., Residence time distribution in a corotating twin-screw extruder, *Chem. Eng. Sci.*, 55, p 1641-1651 (2000).
- Radonijc, G., Gubeljak, N., The use of ethylene/propylene copolymers as compatibilizers for recycled polyolefin blends, *Macromol. Mater. Eng.*, 287, p 122-132 (2002).
- Raff, R. A. V., Doak, K. W., *Crystalline Olefin Polymers Part I*, Interscience, XX, (1965).
- Ragossnig, H., Saf, R., Hummel, K., Synthesis and characterization of polyradicals with a polyimine backbone and nitronyl nitroxide side groups, *Eur. Polym. J.*, 32, 1307-1312 (1996).
- Rivaton, A., Lalande, D., Gardette, J.-L., Influence of the structure of the γ -irradiation of the polypropylene and on the post-irradiation effects, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 222, 187–200 (2004).
- Roland, C. M., Bohm, G. G. A., Shear-Induced coalescence in two-phase polymeric systems. I. Determination from small-angle neutron scattering measurements, *J. Polym. Sci.*, 22, p 79-93 (1984).
- Sadik, T., Massardier, V., Becquart, F., Taha, M., Polyolefins/Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) blends compatibilization: Morphology, Rheological and Mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, p 1148-1156 (2012).
- Santos, A.S.F., Agnelli, J.A.M., Trevisan, D.W., Manrich, S., Degradation and stabilization of polyolefins from municipal plastic waste during multiple extrusions under different reprocessing conditions, *Polym. Degr. Stab.*, 77, p 441-447 (2002).
- Scaffaro, R., Tzankova Dintcheva, N., Nocilla, M.A., La Mantia, F.P., Formulation, characterization and optimization of the processing condition of blends of recycled polyethylene and ground tyre rubber: mechanical and rheological analysis, *Polym. Degrad. Stab.*, 90, p281-287 (2005).
- Schlick, S., *Advanced in ESR methods in polymer research*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2006).
- Schoolenberg, G. E., Doring, F., Coalescence and interfacial tension measurements for polymer melts: A technique using the spinning drop apparatus, *Polym.*, 39, p 757 – 63 (1998).

- Scott, C.E., Macosko, C.W., Model experiments concerning morphology development during the initial stages of polymer blending, *Polym. Bull.*, 26, p341-348 (1991).
- Scott, C.E., Macosko, C. W., Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending, *Polym.* 36, p461-470 (1995).
- Seguela, R., Dislocation approach to the plastic deformation of semicrystalline polymers: Kinetic aspects for polypropylene and polyethylene, *J. Polym. Sci., Part B.*, 40, p 593 – 601 (2001).
- Serpe, G., Jarrin, J., Dawans, F., Morphology-processing relationships in polyethylene-polyamide blends, *Polym. Eng. Sci.*, 9, p 553 – 565 (1990).
- Setnescu, R., Jipa, S., Setnescu, T., Podina, C., Osawa, Z., Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins: II. Chemiluminescence from γ -irradiated polymers, *Polym. Degr. Stab.*, 61, p 109-117 (1997).
- Shanks, R.A., Li, J., Yu, L., Polypropylene-polyethylene blend morphology controlled by time-temperature-miscibility, *Polym.*, 41, 2133-2139 (2000).
- Sigma, Universitat Paderborn, SIGMA –Simulation of Co-rotating Twin-Screw Extruders, Disponible sur: <http://ktp.uni-paderborn.de/en/software/sigma>, 2013.
- Sigmund, P., Particule penetration and radiation effects: General aspects and stopping of swift point charges. Springer series in solid-state sciences, 1st ed, Springer: Berlin, 151, p 437, 2006.
- Silva, P., Albano, C., Perera, R., Lovera, D., Characterization of radicals in HDPE, PA6 and HDPE/PA6 blend irradiated with gamma rays, 49, *Rev. Mex. Fis.*, 192-194 (2003).
- Silva, P., Albano, C., Perera, R., González, J., Ichazo, M., An electron paramagnetic resonance study of PP and PP/SBS blends irradiated with gamma rays, *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B*, 226, 320-326 (2004).
- Silva, P., Albano, C., Perera, R., EPR study of the formation of radicals in PP with antioxidants irradiated with gamma rays, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B*, 265, 300- 304 (2007).
- Silva, P., Albano, C., Perera, R., Use of Electron Paramagnetic Resonance to Evaluate the Behavior of Free Radicals in Irradiated Polyolefins, *Rev. LatinAm. Metal. Mater.*, 28 (2), 79-90, (2008).
- Singh, A., Irradiation of polyethylene: Some aspects of cross-linking and oxidative degradation, *Radiat. Phys. Chem.*, 56, p 375-380 (1999).
- Sonnier, R., Leroy, E., Clerc, L., Bergeret, A., Lopez-Cuesta, J.M., Compatibilization of polyethylene/glass blends by γ irradiation, *Polym. Degrad. Stab.*, 91, p 2375-2379 (2006).

- Sonnier, R., Massardier, V., Clerc, L., Lopez-Cuesta, J. M., Bergeret, A., Reactive Compatibilization of Polymer Blends by γ -Irradiation: Influence of the Order of Processing Steps, *J. Appl. Polym. Sci.*, 115, 1710-1717 (2009).
- Souza, A. M. C., Demarquette, N. R., Influence of composition on the linear viscoelastic behavior and morphology of PP/PE blends, *Polym.*, 43, p 1313-1321 (2001).
- Souza, A. M. C., Demarquette, N. R., Influence of composition on the linear viscoelastic behavior and morphology of PP/PE blends, *Polym.*, 43, 1313-1321 (2002).
- Souza, A.M.C., Demarquette, N.R., Influence of coalescence and interfacial tension on the morphology of PP/HDPE compatibilized blends, *Polymer*, 42, 3959-3967 (2003).
- Spadaro, G., Valenz, A., Influence of the irradiation parameters on the molecular modifications of an isotactic polypropylene gamma-irradiation under vacuum, *Polym. Degr. and Stab.*, 67, p 449-454 (2000).
- Steeman, P.A.M., A numerical study of various rheological polydispersity measures, *Rheol. Act.* 37, p 583-592 (1998).
- Stivala, S.S., Reich, L., "Structure vs stability in polymer degradation", *Polym. Eng. Sci.*, 20, 1, 654-661 (1980).
- Stone, H. A., Bentley, B. J., Leal, L. G., Experimental study of transient effects in the break up of viscous drops, *J. Fluid. Mech.*, 173, p 131-158 (1986).
- Strapasson, R., Amico, S.C., Pereira, M.F.R., Sydenstricker, T.H.D., Tensile and impact behavior of polypropylene/low density polyethylene blends, *Polym. Test.*, 24, p 468-473 (2005).
- Suarez, J. C. M., Mano, E. B., Bonelli, C. M. C., Effects of gamma-irradiation on mechanical characteristics of recycled polyethylene blends, *Polym. Eng. Sci.*, 39, p 1 398 – 1 403 (1999).
- Suarez, J.C.M., Mano, E.B., Pereira, R.A., Thermal behaviour of gamma-irradiated recycled polyethylene blends, *Poly. Degr. Stab.*, 69, p 217-22 (2000).
- Suleiman, M.A., Hussein, I.A., Williams, M.C., Rheological investigation of the influence of short chain branching and Mw of LDPE on the melt miscibility of LDPE/PP blends, *Op. Macrom. J.* 5, p13-19 (2011).
- Sun, Z., Jen, C.-K., Shih, C.-K., Denelsbeck, D. A., Application of ultrasound in the determination of fundamental extrusion performance: Residence time distribution measurement, *Polym. Eng. Sci.*, 43, p 102 – 111 (2003).
- Sundararaj, U., Macosko, C.W., Morphology development in polymer blends, *Polym. Eng. Sci.*, 32, p1814-1823 (1992).

- Svoboda, P., Svobodova, D., Slobodian, P., Ougizawa, T., Inoue, T., Crystallization kinetics of polypropylene/ethylene-octene copolymers blends, *Polym. Test.*, 28, p 215 – 222 (2009).
- Tai, C.M., Li, R.K.Y., Ng, C.N., Impact behaviour of polypropylene/polyethylene blends, *Polym. Test.*, 19, p 143-154 (2000).
- Tan, H., Li, L., Chen, Z., Song, Y., Zhneg, Q., Phase morphology and impact toughness of impact polypropylene copolymer, *Polym.*, 46, p 3 522 – 3 527 (2005).
- Taylor, G., The formulation of emulsions in definable fields of flow, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 146, p 501-527 (1934).
- Taylor, G., The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 138, p 41-48 (1932).
- Temarex, Extrusion Molding software, Disponible sur: <http://www.temarex.com/extrus.htm>, (2013).
- Teyssandier, F., Cassagnau, P., Gérard, J-F., Mignard, N., Mélis, F., “Morphology and mechanical properties of PA12/plasticized starch blends prepared by high-shear extrusion”, *Mat. Chem. Phys.*, 133, 2-3, 913-923 (2012)
- Tselios, Ch., Bikiaris, D., Maslis, V., Panayiotou, C., IN situ compatibilization of polypropylene-polyethylene blends: a thermomechanical and spectroscopic study, *Polym.*, 39, p 6 807- 6 817, (1998).
- TXS, WinTXStm Twin-Screw Extrusion Simulation Software by PolyTech, Disponible sur: <http://www.b4uextrude.com/wintxssimulation.html>, (2013).
- Utracki, L. A., and Shi, Z. H., “Development of Polymer Blend Morphology during Compounding in a Twin Screw Extruder. Part I: Droplet Dispersion and Coalescence – A review”, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 24, 1824-1833 (1992).
- Utracki, L. A., Polyolefin alloys and blends, *Macromol. Symp.*, 118, p 335 – 345 (1997).
- Uyama, Y., Kato, K., Ikada, Y., Surface modification of polymers by grafting, *Adv. Polym. Sci.*, 137, p 1-39 (1998).
- Valenza, A., Spadaro, G., Calderraro, E., Acierno, D., Structure and properties of nylon 6 modified by γ -irradiation linear low density polyethylene, *Polym. Eng., Sci.*, 33, p 845-850 (1993).
- Van der Wal, A., Milder, J. J., Gaymans, J., Fracture of polypropylene: 2. The effect of crystallinity, *Polymer*, 39, p 5477-5481 (1998).
- van Melick, H. G. H., Bressers, O. F. J. T., den Toonder, J. M. J., Govaert, L. E., Meijer, H. E. H., A micro-indentation method for probing the craze-initiation stress in glassy polymers, *Polymer*, 44, p 2481-2491 (2003).

- Van Puyvelde, P., Yang, H., Mewis, J., Moldenaers, P., Breakup and filaments in blends during shear flow, 44, *J. Rheol.*, p 1183-1201 (2000).
- Van Puyvelde, P., Velankar, S., Moldenaers, P., Rheology and morphology of compatibilized polymer blends, *Curr. Op. Coll. Inter. Sci.*, 6, 457-463 (2001).
- Vergnes, B., Della Valle, G., Delamare, L., “A global computer software for polymer flows in corotating twin screw extruders”, *Polym. Eng. Sci.*, 38, 11, 1781-1792 (1998).
- Ville, J., Mederic, P., Huitric, J., Aubry, T., Structural and rheological investigation of interphase in polyethylene/polyamide/nanoclay ternary blends, *Polym.*, 53, p 1 733 – 1 740 (2013).
- Villmow, T., Kretschmar, B., Potschke, P., Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotubes composites, *Comp. Sci. Tech.*, 70, p 2 045 – 2 055 (2010).
- Weil, J.A., Bolton, J.R., *Electron paramagnetic resonance elementary, theory and applications*, Wiley 2nd edition (2007).
- White, J.L., Yang, J., Miscibility and characteristics of polyolefin blends. In: *Polyolefin blends*, Domasius Nwabunma and Thein Kyu, John Wiley & Sons, p 27-56, (2008).
- Willis, J.M. Favis, B.D., Processing-morphology relationships of compatibiliser polyolefin/polyamide blends. Part I/ The effect of an ionomer compatibilizer on blend morphology, 28, p1416-1426 (1988).
- Wolf, D., Holin, N., White, D. H., “Residence time distribution in a commercial twin-screw extruder”, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 9, 640-646 (1976).
- Wu, S., Formation of dispersed phase in Incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects, *Polym. Eng. Sci.*, 27, p 335-343 (1987).
- Wu, Y., Jing, S., Gu, Q., Li, B., Morphological evolution of polypropylene/polystyrene blends in a twin screw extruder, *J. Appl. Polym. Sci.*, 119, p 1 970 – 1 977 (2010).
- Xu, X., Yan, X., Zhu, T., Zhang, C., Sheng, J., Phase morphology development of polypropylene/ethylene-octene copolymer blends: effects of blend composition and processing conditions, *Polym. Bull.*, 58, p 465-478 (2007).
- Yamazaki, T., Seguchi, T., ESR study on chemical crosslinking reaction mechanisms of polyethylene using a chemical agent. III. Effect of amine type antioxidants, *J. Pol. Sci.; Part A: Polymer Chemistry*, 37, 349-356 (1997).
- Yamazaki, T., Seguchi, T., Electron spin resonance study on chemical crosslinking reaction mechanisms of polyethylene using a chemical agent. V. Comparaison with polypropylene and ethylene-propylene copolymer, *J. Polym. Sci. Part. A.*, 38, p 3383-3389 (2000).

- Yasuda, K., Amstrong, C., Cohen, R.E., Shear flow properties of concentrated solutions of linear and branched polystyrenes, *Rheo. Act.*, 20, p 163-178 (1981).
- Yequel, V., Machado, A.V., Flat, J.J., Contribution of the melting stage to the evolution of the morphology and chemical conversion of immiscible polyamide/polyethylene blends in twin screw extruders, *J. Appl. Polym. Sci.*, 114, p 1 768 – 1 776 (2009).
- Zaharecu, T., Chipara, M., Postolache, M., Radiation processing of polyolefine blends. II. Mechanical properties of EPDM-PP blends, *Polym. Degrad. Stab.*, 66, p 5 – 8 (1999).
- Zhang, X., Xie, F., Pen, Z., Zhang, Y., Zhang, Y., Zhou, W., Effect of nucleating agent on the structure and properties of polypropylene/poly(ethylene-octene) blends, *Europ. Polym. J.*, 38, p 1-6 (2002).
- Zhang, M., Sundararaj, U., Thermal, rheological and mechanical behaviours of LLDPE/PEMA/Clay nanocomposites: effects of interaction between polymer, compatibilizer and nanofiller, *Macrom. Mat. Eng.*, 291, p 697 – 706 (2006).
- Zhang, C., Shanguan, Y., Chen, R., Wu, Y., Chen, F., Zheng, Q., Hu, G., Morphology structure and compatibility of impact polypropylene copolymer, *Polym.*, 51, p 4 969 – 4 977 (2010).

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : FEL	DATE de SOUTENANCE : 03/06/2014	
Prénoms : Elie		
TITRE :		
Mise en œuvre de mélanges de polyoléfines compatibilisées par ajout de copolymères ou à l'aide d'irradiation gamma. Caractérisation d'espèces réactives par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).		
NATURE : Doctorat	Numéro d'ordre : 2014ISAL0049	
Ecole doctorale : Matériaux de Lyon		
Spécialité : Matériaux polymères et mise en œuvre		
<p>RESUME : Des procédés innovants basés sur l'extrusion à haute vitesse et l'irradiation sous rayonnement γ, ont été étudiés en vue d'améliorer la compatibilisation de deux polyoléfines non miscibles : le polypropylène PP et le polyéthylène PE. Dans un premier temps, l'étude de la distribution des temps de séjour de polypropylènes dans l'extrudeuse à haute vitesse a été réalisée. L'impact des conditions opératoires (débit et vitesse de rotation des vis) ainsi que l'impact du profil de vis et de la viscosité du polypropylène d'étude ont été mis en avant. Certains résultats expérimentaux sont souvent en accord avec ceux du logiciel de simulation d'extrusion bi-vis Ludovic, bien qu'il puisse y avoir des écarts pour les hautes vitesses de rotation des vis.</p> <p>Dans un deuxième temps, une fois l'écoulement caractérisé, nous avons réalisé des mélanges PP/PE, les paramètres qui ont varié sont la quantité d'énergie apportée durant le mélange (en particulier, en faisant varier la vitesse de rotation des vis) ainsi que la présence ou non de copolymère préformé et le type d'atmosphère utilisée durant l'extrusion. Faire varier le taux de cisaillement ne permet pas la modulation des propriétés finales du mélange surtout lorsque l'on extrude sous atmosphère inerte. L'utilisation de copolymère préformé, de type éthylène-octène, permet d'améliorer considérablement les propriétés de notre mélange en créant une interphase "cœur-couronne" entre la matrice PP, le compatibilisant et la phase dispersée PE.</p> <p>Pour terminer, une étape d'irradiation-γ a été ajoutée au procédé de mise en œuvre classique de nos mélanges. En première partie de cette partie, la simulation de spectres RPE a permis d'identifier et quantifier les différentes espèces radicalaires créées. Dans la deuxième phase, l'influence de la place de la séquence d'irradiation a été étudiée : avant extrusion, entre extrusion et injection, après injection et avant recuit. Les meilleures améliorations ont été obtenues lorsque l'irradiation est suivie d'un traitement thermique. En conclusion, il est possible d'améliorer la compatibilité d'un mélange PP/PE en jouant essentiellement sur l'ordre des étapes de production sans avoir à modifier la formulation de ce dernier.</p>		
MOTS-CLES : Extrusion bi-vis à haut cisaillement, Distribution des Temps de Séjour, Logiciel Ludovic, PP, PE, Compatibilisation, Ethylène-Octène, Irradiation Gamma, Résonance Paramagnétique Électronique, Simulation.		
Laboratoire (s) de recherche : Ingénierie des Matériaux Polymères à l'INSA de Lyon (IMP@INSA) – UMR 5223 INSA de Lyon.		
Directrice de thèse: Valérie MASSARDIER-NAGEOTTE		
Président de jury :		
Composition du jury :		
BAHLOULI Nadia	Prof (Université de Strasbourg)	Rapporteur
BONNEVIOT Laurant	Prof (ENS de Lyon)	Examineur
CASSAGNAU Philippe	Prof (Université Lyon1)	Co-directeur
HABAS Jean-Pierre	Prof (Université Montpellier 2)	Rapporteur
MASSARDIER-NAGEOTTE Valérie	Mdc (INSA de Lyon)	Directrice de thèse
ROUIF Sophie	Dr (INISOS)	Examineur
VERGNES Bruno	Prof (Mines Paristech)	Examineur