



Création in situ d'une phase thermodurcissable dans une matrice polyoléfine par extrusion réactive

Luísa Barroso Gago

► To cite this version:

Luísa Barroso Gago. Création in situ d'une phase thermodurcissable dans une matrice polyoléfine par extrusion réactive. Matériaux. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSE1031 . tel-03662589

HAL Id: tel-03662589

<https://theses.hal.science/tel-03662589>

Submitted on 9 May 2022

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

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

N°d'ordre NNT :
2021LYSE1031



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N°34
Matériaux

Spécialité de doctorat : Matériaux Polymères
Discipline : Matériaux

Soutenue publiquement le 18/02/2021, par :

Luísa BARROSO GAGO

Création *in situ* d'une phase thermodurcissable dans une matrice polyoléfine par extrusion réactive

Devant le jury composé de :

M. BOUQUEY Michel	Maître de conférences	Université de Strasbourg	Rapporteur
M. ROBIN Jean-Jacques	Professeur	Université de Montpellier	Rapporteur
M ^{me} ESPUCHE Eliane	Professeure	Université Lyon 1	Examinatrice
M ^{me} MACHADO Ana Vera	Professeure associée	Universidade do Minho	Examinatrice
M ^{me} BOUNOR-LEGARÉ Véronique	Directrice de recherche CNRS	Université Lyon 1	Directrice de thèse
M. CASSAGNAU Philippe	Professeur	Université Lyon 1	Co-directeur de thèse
M. GAROIS Nicolas	Directeur R&I	Hutchinson	Invité

Université Claude Bernard – LYON 1

Administrateur provisoire de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Jean-François MORNEX
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

COMPOSANTES SANTE

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA

COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique Lyon	Directeur : Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP-Lyon 1, UMR 5223) sous la direction de Véronique Bounor-Legaré et Philippe Cassagnau, dans le cadre du laboratoire commun IMP/Hutchinson.

Je tiens tout d'abord à remercier mes deux encadrants. Véronique Bounor-Legaré, je te remercie énormément, non seulement sur le plan professionnel mais également personnel. Merci pour ton optimisme et ta joie qui ont eu le pouvoir de me remotiver même dans les moments les plus compliqués. Merci pour tes conseils, de m'avoir poussé à toujours donner le meilleur de moi. Je remercie également Philippe Cassagnau pour sa bonne humeur, ses conseils précieux en rhéologie et sa disponibilité. Je ne peux que remercier mes deux encadrants qui se complètent et ont su m'apporter tout le soutien scientifique et personnel nécessaire pendant ces trois années. Merci !

Je remercie également Nicolas Garois, de la société Hutchinson, pour la pertinence de ses remarques et les conseils du point de vue industriel toujours très intéressants.

Je remercie M. Michel Bouquey, Maître de conférences à l'Université de Strasbourg, et M. Jean Jacques Robin, Professeur à l'Université de Montpellier d'avoir accepté de lire ces travaux en tant que rapporteurs. Merci également à Mme Eliane Espuche, Professeure à l'Université Lyon 1 et Mme Ana Vera Machado, Professeure associée à l'Universidade do Minho, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'aimerais remercier tout le personnel de l'IMP Lyon 1 pour leur aide, accueil et gentillesse. Je pense particulièrement à Karim Delage, merci d'avoir partagé avec moi ton expertise et tout ton savoir-faire. Ces journées entières d'extrusion et d'injection ont été sans aucun doute bien plus sympathiques avec toi ! Un énorme merci également à Pierre Alcouffe qui a su avoir de la patience et du courage pour m'apprendre tout ce que je sais désormais en microscopie et microtomie. Les beaux clichés présents dans ce manuscrit n'auraient jamais pu voir le jour sans ton aide. Je tiens à remercier aussi Guillaume Sudre et René Fulchiron pour leur précieuse aide en cristallinité, WAXS et

SAXS. Une petite pensée également pour Mathilde Auclerc qui m'a beaucoup aidé non seulement avec les expériences et sa culture scientifique mais également en partageant avec moi son vécu récent de la thèse.

Comment ne pas évoquer les belles rencontres que j'ai pu faire tout le long de ces trois ans au laboratoire ? Merci à tous les doctorants pour l'accueil, les soirées, les pauses croissants, les voyages ! Merci pour cette ambiance de soutien, de joie et d'entraide qui fait de ce laboratoire un lieu chaleureux de travail. Le bureau 325 a su me recevoir les bras ouverts, merci à Jimmy, Injee, Dim, Sarra, Cyrielle et Thomas ! Je pense également à d'autres doctorants qui ont participé à la réussite de ces trois années : Claire, Chloé, Laura ainsi que Renaud, Mo, Anatole, Thibaut et tant d'autres que je ne cite pas ici. Merci ! Noémie et Mélissa mes amies depuis le premier jour où je suis arrivée en France pour cette aventure, il y a déjà huit ans, quel plaisir de vous revoir à Lyon ! Je ne vous dirais jamais assez merci pour tout ce que vous avez fait pour moi.

Merci également à tous mes amis de longue date, j'ai la chance d'en accumuler depuis la maternelle ! À mes amies du Brésil, nous sommes certes éparpillées autour du monde mais mon cœur se réjouit à chaque message et à chaque rencontre, merci d'avoir été là à chaque étape, Laura, Clara, Thaïs, Julia, Theodora, Sophie, Rebeca, Katia et Bia. Merci à ceux qui sont là depuis le début de ma péripétie française en 2012 à Strasbourg et qui continuent de me soutenir depuis, ma Table Parfaite (Romain, Pierrot, Maeva, Elise, Amau, Gui, Prez, Marine, Pau, Mimiche, Manu et Charles). Finalement merci à ceux qui ont fait partie de la folie Clermont-Ferrand, de l'école d'ingé, du BDE et de moments merveilleux depuis, le Pokécrew (Clemousse et Marmoude, mes éternelles colocs, Varotto, Butta, Mena, Fefe, Festi, Vincent, Théo, Ségo, Dioulouf, VCC et Brochot).

Je ne peux finir ces remerciements sans citer ceux grâce à qui tout ça a été possible, ma famille. Tout d'abord, une famille qui n'est pas vraiment la mienne mais qui est devenue ma « famille française », Pascale, Jean-Pierre et toute la famille Brandely, merci pour votre soutien depuis plusieurs années maintenant. Merci à ma famille qui même loin est plus présente que jamais, même si la « saudade » est toujours là. Tunha, obrigada por cuidar de mim desde sempre e pelas melhores gargalhadas. Merci à ma meilleure amie et confidente, ma sœur Mariana qui a su me donner les plus beaux cadeaux au monde, João et Pedro. À mes parents, Elianne et Marcos, sans qui je

n'aurai jamais été capable de franchir toutes ces étapes, merci pour votre soutien et amour inconditionnels, votre confiance en moi et tout ce dont je n'arrive pas à mettre en mots. Quelle chance d'être votre fille ! J'ai une pensée également pour ceux qui ne sont plus avec moi, mais que je suis sûre me veillent de près, vovó Lucy, titio, bivó et bien évidemment mamie et vovô, qui j'espère seront fiers de cette thèse.

Enfin, je ne crois pas que remercier soit le mot adéquat parce qu'il n'exprime pas tout ce que tu as pu faire pour moi durant ces années, Maxime. Merci de me pousser à donner le meilleur de moi-même, de me tirer vers le haut et de me soutenir, d'être mon partenaire de tant de galères et de joies.

Obrigada à todos por tudo !

Résumé

Cette thèse a pour objectif d'exploiter une gamme de thermoplastique/thermodurcissable à base de polyoléfines et en particulier le polypropylène (PP). Deux types de systèmes thermodurcissables ont été retenus : un système type époxy/amine et un système époxy/durcisseur phénolique, compatibles avec la phase thermoplastique par un polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA). Le but de ce travail de thèse est de comprendre les mécanismes de réaction et leurs avancements au cours de l'étape de dispersion dans la matrice polyoléfine pendant l'opération d'extrusion réactive ainsi que le lien entre morphologies finales obtenues, les propriétés macroscopiques, en particulier mécaniques, et la cristallinité du matériau. Pour ce faire, les principaux axes à développer sont tout d'abord, l'étude complète des systèmes thermodurcissables et leur réaction en présence de PP hors extrusion (dédire des tendances, des mécanismes de compréhension pour pouvoir les généraliser) ainsi que l'étude de la miscibilité des différents systèmes. De plus, nous avons transposé ces observations au matériau extrudé. Par la suite, une étude complète de ce matériau nous a permis de relier morphologie, propriétés mécaniques et apparition d'une nouvelle phase cristalline β grâce à la création *in situ* de thermodurcissable. Finalement, l'utilisation de ce nouveau matériau développé dans des composites renforcés fibres de verre, s'est avérée être une excellente solution pour la tenue au fluage.

Abstract

This thesis aims to exploit a range of thermoplastic / thermosetting based on polyolefins and in particular polypropylene (PP). Two types of thermosetting systems were selected: an epoxy / amine type system and an epoxy / phenolic hardener system, compatibilized with the thermoplastic phase by a polypropylene grafted with maleic anhydride (PP-g-MA). The purpose of this thesis work is to understand the reaction mechanisms and their advancements during the step of dispersion in the polyolefin matrix during the reactive extrusion as well as the link obtained between final morphologies, the macroscopic properties, in particular mechanical, and the crystallinity of the material. In order to do this, the main axes to be developed are, first of all, the complete study of thermosetting systems and their reaction in the presence of PP outside extrusion (deducing trends, understanding mechanisms to be able to generalize them) as well as the study of the miscibility of the different systems. In addition, we have transposed these observations to the extruded material. Subsequently, a complete study of this material allowed us to link morphology, mechanical properties and the appearance of a new crystalline β -phase thanks to the *in situ* creation of thermosets. Eventually, the use of this new material developed in fiberglass reinforced composites, proved to be an excellent solution for creep resistance.

Liste d'abréviations

α	Tension interfaciale du mélange
ΔG_m	Enthalpie libre du mélange
ΔH_m	Différence d'enthalpie
ΔS_m	Différence d'entropie
Δt	Temps de mélange
γ	Vitesse de cisaillement dans l'écoulement
λ	Rapport de viscosités
σ_{break}	Contrainte à la rupture
η_d	Viscosité Newtonienne de la phase dispersée
η_m	Viscosité Newtonienne de la matrice
ω	Fréquence
Ca	Nombre capillaire
DEH 84	Durcisseur résine époxyde DEH 84
DER 667	Résine époxyde DER 671
DER 671	Résine époxyde DER 671
DGEBA	Diglycidyl éther de bisphénol A
DMA	Analyse mécanique dynamique
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
E	Énergie d'activation
f	Fonctionnalité du monomère époxy
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
FV	Fibre de verre
g	Fonctionnalité du monomère amine
G'	Module élastique
G''	Module de perte
MEB/SEM	Microscopie électronique à balayage
MFI	Melt flow Index
M _n	Masse molaire moyenne en nombre
M _w	Masse molaire moyenne en masse

N	Vitesse de rotation des vis
NBDA	Norbornane diamine
P	Probabilité théorique de rencontre avec un monomère ayant réagit
PP	Polypropylène
PP-g-Ma	Polypropylène greffé anhydride maléique
R	Constante des gaz parfaits
r	Rayon
Re	Résilience
T	Température
T403	Jeffamine T403
T_{α}	Température de relaxation primaire
$\tan \delta$	Tangente delta
TD/TS	Thermodurcissable
TEM/MET	Microscopie électronique à transmission
T_f/T_m	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
t_{gel}	Temps de gel
TP	Thermoplastique
WAXS	Diffusion des rayons X à grand angle

Table des matières

Introduction générale

Chapitre I : Étude bibliographique

I)	<i>Mélanges réactifs de polymères</i>	16
	1. Rappel sur les mélanges de polymères.....	17
	2. Morphologie de mélanges : La compatibilisation	17
	2.1 Types de compatibilisation	18
	2.2 Compatibilisation et morphologies	19
	3. Synthèse d'un système TP/TP par polymérisation <i>in situ</i> de la phase dispersée	23
II)	<i>Création in-situ d'une phase thermodurcissable</i>	29
	1. Couplage mélange et réaction chimique	29
	2. Séparation de phase dans un mélange TP/TD	36
	3. Mélanges renforcés par des thermodurcissables créés <i>in situ</i>	42
III)	<i>Conclusion</i>	45
IV)	<i>Références</i>	47

Chapitre II : Réactivité et miscibilité des mélanges

PP/Thermodurcissable

I)	<i>Introduction</i>	56
II)	<i>Matériaux – réactifs</i>	57
	1. Matériaux.....	57
	2. Méthodes	62

	<i>Mise en œuvre</i>	62
	<i>Caractérisation</i>	62
III)	<i>Résultats</i>	64
	1. Réactivité des systèmes époxy/amine et époxy/dérivé phénolique	64
	2. Mélanges réactifs	71
	2.1. Courbe de mélange/miscibilité des précurseurs	71
	2.2. Synthèse in situ de la phase thermodurcissable	75
	2.3. Caractérisation de la phase thermodurcissable	78
IV)	<i>Conclusion</i>	85
V)	<i>Références</i>	87

Chapter III : Impact of the in situ creation of the thermoset minor phase on the physical properties of a PP based blend

I)	<i>Introduction</i>	92
II)	<i>Materials and formulation</i>	95
	4. Materials	95
	5. Samples preparation	98
	6. Soxhlet extraction procedure	99
III)	<i>Characterization</i>	99
	1. Tensile tests	99
	2. Charpy Impact	100
	3. Transmission Electron Microscopy (TEM)	100
	4. Differential Scanning Calorimetry (DSC)	100
	5. X-rays Measurement (WAXS)	101
	6. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	101
IV)	<i>Results and discussion</i>	102
	1. Thermoset synthesis and chemical mechanisms	102
	2. Degree of crystallinity and crystalline structure	112

3. Mechanical properties	116
V) Conclusion	120
VI) Supporting Information.....	121
VII) References	126

Chapitre IV : Mélanges TP/TD compatibilisant de formulations renforcées par fibre de verre

I) Introduction	135
II) Matériels et méthodes	137
1. Matériaux.....	137
2. Méthodes.....	138
2.1. Mise en œuvre	138
2.2. Caractérisation	140
III) Résultats et discussions.....	141
1. Mélanges TP/TD/Fibre de verre : Impact sur la morphologie	141
1.1. État de surface – Images MEB par fracture	143
1.2. Distribution dans la matrice – Images MEB échantillons inclus dans résine	145
1.3. Liaisons TD/PP-g-MA/FV	146
2. Propriétés mécaniques et thermiques des mélanges TP/TD/FV	148
2.1 Propriétés mécaniques	149
2.2 Fluage à T = 110 °C	151
IV) Conclusion	156
V) Annexes.....	158
VI) Références.....	160

Conclusion générale et perspectives

Introduction générale

Introduction générale

L'industrie automobile doit de plus en plus faire preuve d'innovation dans un monde où la réduction des émissions de dioxyde de carbone devient une priorité. En effet, l'objectif d'ici la fin de l'année 2021 serait de ne pas dépasser les 95 g.km^{-1} d'émission de CO_2 dans notre voiture, ce qui représente 20 g.km^{-1} de moins que les émissions actuelles. Pour cela une voie est principalement exploitée, celle de la réduction du poids du véhicule. Un véhicule plus léger consomme moins de carburant et donc relargue moins de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Pour alléger la structure du véhicule il est donc nécessaire de développer des nouveaux matériaux de densité plus faible tout en conservant les mêmes propriétés mécaniques que ceux utilisés actuellement. Par exemple, le remplacement de pièces métalliques par des pièces composites avec une matrice polymère est déjà exploité par nombreux fabricants. Cependant, l'utilisation de charges dites inorganiques dans ces matériaux telle la fibre de verre reste encore un obstacle dans la réduction de la densité du matériau.

L'objectif de cette thèse est donc d'essayer de renforcer une matrice polyoléfine par des charges organiques, naturellement moins denses que les charges inorganiques. Pour cela, nous avons créé *in situ* par un procédé d'extrusion réactive, donc sans utilisation de solvant, une phase minoritaire thermodurcissable (TD) dans une matrice polyoléfine selon le principe de la Figure 1.

Très qualitativement, les polymères thermoplastiques sont connus pour avoir une bonne résilience alors que les thermodurcissables sont réputés pour leur tenue thermique. La création de matériaux constitués d'une matrice polyoléfine et une phase dispersée TD a pour but par exemple d'augmenter le module d'Young, tout en préservant sa ductilité ainsi que ses propriétés de mise en œuvre et en forme.

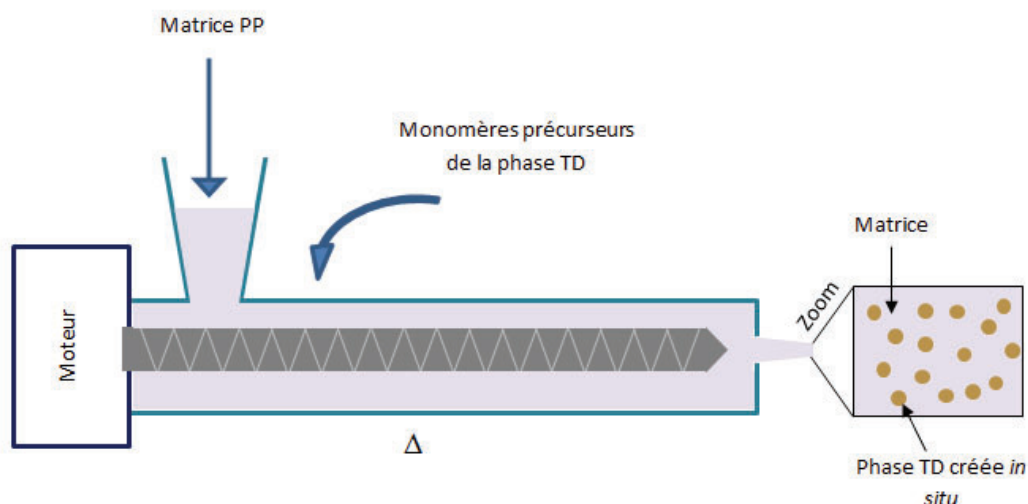


Figure 1 : Représentation schématique de la création *in situ* d'une phase dispersée thermodurcissable par extrusion réactive

Le développement de notre étude est basé sur un brevet déposé en 2011 par la société Hutchinsonⁱ. Ce brevet met en évidence les bénéfices obtenus suite à la création *in situ* d'une phase thermodurcissable dans une matrice polypropylène (PP). En effet, il est reporté une amélioration du module d'Young ainsi que de la contrainte seuil de ces nouveaux matériaux. L'objectif de ces travaux de thèse est donc de comprendre de manière plus approfondie les mécanismes de renforcement mis en jeu afin d'optimiser ce procédé d'extrusion réactive et de pouvoir les généraliser à d'autres systèmes.

De plus, nombreuses études ont été publiées dans la littérature sur la création *in situ* d'une phase dispersée dans une matrice polyoléfine. Ces études s'intéressent également aux propriétés finales des matériaux ainsi élaborés. Une étude préalable de ces différents mélanges est donc indispensable.

Pour cela, le premier chapitre de cette thèse est un chapitre bibliographique dans lequel un état de l'art rapide sur les mélanges de polymères a été réalisé. Plus précisément, nous avons étudié les mélanges de polymères avec création *in situ* de la phase minoritaire ainsi que le rôle d'un compatibilisant dans ces mélanges très souvent immiscibles. L'impact sur la morphologie et les propriétés mécaniques de ces mélanges a également été abordé.

Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié la cinétique des différents précurseurs des thermodurcissables pour mettre en évidence leur compatibilité avec le

procédé d'extrusion réactive. Par la suite, la miscibilité de chaque monomère dans la matrice a été exploitée en utilisant un mélangeur interne et les mesures de couples associés. Finalement, la création de la phase thermodurcissable *in situ* lors du procédé d'extrusion bi-vis a pu être réalisée et les matériaux créés ont été caractérisés principalement par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et par analyse mécanique dynamique (DMA). Ce chapitre a donc été fondamental dans la compréhension des différents mécanismes mis en jeu lors de ces synthèses par extrusion réactive.

Le troisième chapitre a été dédié à la compréhension de l'impact de la création *in situ* de cette phase thermodurcissable dans une matrice PP et compatibilisé par un polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA). En effet, l'objectif de ce chapitre est d'essayer de mettre en évidence une relation entre la création des thermodurcissables, la morphologie, la cristallinité du PP et les propriétés mécaniques finales. Dans un premier temps, une étude d'un point de vue chimique a été menée pour essayer de mettre en évidence une liaison entre l'anhydride maléique et le TD. De plus, des analyses WAXS (Wide Angles X-Ray Scattering) ont été réalisées pour montrer l'évolution de la cristallinité du PP en présence de cette phase minoritaire. Nous avons également étudié les propriétés mécaniques tel le module d'Young et la résistance aux chocs pour des mélanges contenant différents pourcentages de TD et de PP-g-MA.

Finalement, le quatrième et dernier chapitre est un chapitre d'ouverture sur une possible application des matériaux formulés et optimisés lors de cette thèse. L'objectif de cette partie est de mettre en lumière les bénéfices de l'utilisation d'une matrice PP/PP-g-MA/TD avec la phase minoritaire créée *in situ* dans un composite chargé fibre de verre (FV). Pour cela nous avons étudié dans un premier temps, grâce à la morphologie, l'interface entre la FV et la matrice, ainsi que la distribution de la fibre de verre dans le PP. Par la suite, comme dans le chapitre précédent, nous avons essayé de mettre en évidence les liaisons entre les différentes espèces du composite. Enfin, des études des propriétés mécaniques et de fluage sous contrainte constante et à haute température ont été réalisées.

Ce manuscrit se termine par une partie conclusion où les principaux résultats obtenus sont rappelés ainsi que les perspectives envisagées.

ⁱ N. Garois, P.Sonntag, G. Martin, M. Vatan, J. Drouvroy, "Procédé de préparation d'une composition thermoplastique renforcée et réactive, cette composition et son utilisation", *Institut National de la Propriété Industrielle*, n° 2 963 624, **2012**.

Chapitre I : Étude bibliographique

Chapitre I : Étude bibliographique

Table des matières

I)	Mélanges réactifs de polymères.....	16
1.	Rappel sur les mélanges de polymères.....	17
2.	Morphologie de mélanges : La compatibilisation	17
2.1	Types de compatibilisation	18
2.2	Compatibilisation et morphologies	19
3.	Synthèse d'un système TP/TP par polymérisation <i>in situ</i> de la phase dispersée	23
II)	Création <i>in-situ</i> d'une phase thermodurcissable	29
1.	Couplage mélange et réaction chimique	29
2.	Séparation de phase dans un mélange TP/TD	36
3.	Mélanges renforcés par des thermodurcissables créés <i>in situ</i>	42
III)	Conclusion	45
IV)	Références.....	47

Ce chapitre est dédié à une étude de l'état de l'art des mélanges réactifs de polymères, leur mise en œuvre (séparation de phase, morphologie) et l'étude des propriétés résultantes (rhéologie, propriétés mécaniques, faisabilité industrielle) du matériau final. Un accent particulier sera mis sur l'obtention de mélange de polymère par polymérisation *in situ* de la phase dispersée par extrusion réactive ; cette phase pouvant être thermoplastique ou thermodurcissable.

I) Mélanges réactifs de polymères

Le procédé d'extrusion réactive présente beaucoup d'intérêt étant donné sa capacité à mettre en œuvre des matériaux polymères sans utilisation de solvant et donc sans déchet résiduel. C'est pour cela que ce procédé a été largement utilisé dans le domaine de la compatibilisation réactive des mélanges de polymères pour améliorer certaines propriétés intrinsèques de matrices classiques (Polystyrène (PS), Polyéthylène (PE), copolymère Éthylène-acétate de vinyle (EVA)) telles que les propriétés barrièresⁱ, propriétés de résistance à la tractionⁱⁱ ou même la viscositéⁱⁱⁱ. Grâce à l'extrusion réactive et dans le cas des mélanges de polymères, il a été possible de combiner les meilleures propriétés de chaque polymère dans un matériau final. La majeure partie de ces mélanges sont non miscibles et la combinaison des propriétés est majoritairement atteinte sur des systèmes compatibles. L'obtention de propriétés optimales est d'autant plus complexe dans le cas d'étude de nos travaux consistant à polymériser *in situ* une phase thermodurcissable, car le mélange fait intervenir de nombreux critères. Dans notre cas, la miscibilité des précurseurs et la cinétique de polymérisation des thermodurcissables au sein de la matrice polyoléfine lors même de l'étape de mise en œuvre sont des critères essentiels pour l'obtention d'un matériau homogène au sens des propriétés que l'on vise. En réalité, le développement d'un matériau dit homogène va conditionner les caractéristiques physico-chimiques de celui-ci et par conséquent sa morphologie et donc ses propriétés mécaniques.

1. Rappel sur les mélanges de polymères

Les mélanges de polymères ont été considérablement étudiés ces trente dernières années. Le point de départ de ces études est un aspect thermodynamique des mélanges. En effet, le second principe de la thermodynamique, qui définit l'enthalpie libre de mélange (ΔG_m), va gouverner le mélange de polymère^{iv} (Équation 1).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \text{ (Équation 1)}$$

Où ΔH_m et ΔS_m sont l'enthalpie et l'entropie du mélange respectivement et T la température.

$\Delta G_m < 0$ est une condition nécessaire mais pas suffisante pour que le mélange de polymère soit miscible. En effet, lorsque $\Delta G_m > 0$, le mélange est forcément immiscible. Cependant nous ne pouvons pas affirmer sa miscibilité lorsque l'enthalpie libre du mélange est négative. De plus, l'entropie du mélange, donc la mesure du désordre, est en générale très faible pour les macromolécules étant donné le peu de conformations possibles qui peuvent être prises par ces molécules de taille importante. La conclusion est que la quasi-totalité des mélanges de polymères sont immiscibles par nature. Dans notre cas plus précis de la synthèse *in situ* d'une phase thermodurcissable, et en admettant une miscibilité des réactifs dans la phase thermoplastique, une séparation de phase apparaîtra donc nécessairement en raison de la diminution de l'entropie de la phase dispersée avec l'état d'avancement de la réaction.

2. Morphologie de mélanges : La compatibilisation

Les mélanges de polymères sont bien souvent hors de l'équilibre thermodynamique en raison de la viscosité élevée des polymères et des forces résultantes mises en jeu. Dans des conditions de mise en œuvre réelles, Taylor^v a défini deux nombres adimensionnels qui régissent la déformation d'une gouttelette dans un champ d'écoulement, le rapport de viscosité et le nombre capillaire.

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (\text{Équation 2})$$

Avec η_d et η_m les viscosités Newtoniennes de la phase dispersée et de la matrice respectivement. Le nombre capillaire est défini comme suit :

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} r}{\alpha} \quad (\text{Équation 3})$$

$\dot{\gamma}$ représente la vitesse de cisaillement dans l'écoulement, r le rayon de la gouttelette de fluide et α la tension interfaciale du mélange.

Le rapport des forces visqueuses ($\eta_m \dot{\gamma}$), qui déforment la phase dispersée, et des forces à l'interface (α/r), qui s'opposent à cette déformation (en maintenant la forme sphérique des particules), représente le nombre capillaire (Ca). Une valeur critique du nombre capillaire (Ca_{cr}) a été proposée par Grace^{vi} en élargissant l'Équation 3 aux écoulements élongationnels. Si $Ca > Ca_{cr}$, il est attendu qu'une rupture des gouttelettes ait lieu même pour des rapports de viscosité supérieur à 4. Cependant, il est impossible que ce phénomène arrive si $p > 4$ dans un écoulement de cisaillement.

Qualitativement et pour $p < 4$, cette approche démontre que l'obtention de gouttelettes fines est obtenue pour des nombres capillaire élevés. En conséquence la tension interfaciale entre les deux polymères doit être faible, il est donc indispensable de compatibiliser les mélanges de polymères pour obtenir une morphologie fine et stable dans les écoulements.

2.1. Types de compatibilisation

Dans le but donc de réduire la tension interfaciale entre les deux polymères et ainsi pouvoir créer un matériau plus homogène avec une morphologie plus fine, il est indispensable de développer des méthodes de compatibilisation.

Deux grandes méthodes sont couramment utilisées :

- l'ajout d'un copolymère préalablement formé et choisi de manière à ce que les deux blocs puissent interagir avec les deux polymères, donc les deux phases existantes.

- la création *in situ* d'un copolymère qui se déroulera lors de l'étape de mise en œuvre. On parle alors de compatibilisation réactive que nous allons développer par la suite. Une liste non-exhaustive des réactions *in situ* possibles pour la compatibilisation de mélange de polymères a été dressée par Xanthos et Daggli^{vii}. Ils ont mis en évidence la variété des chimies qui peuvent être mises en jeu dans ce type de compatibilisation (Figure 1).

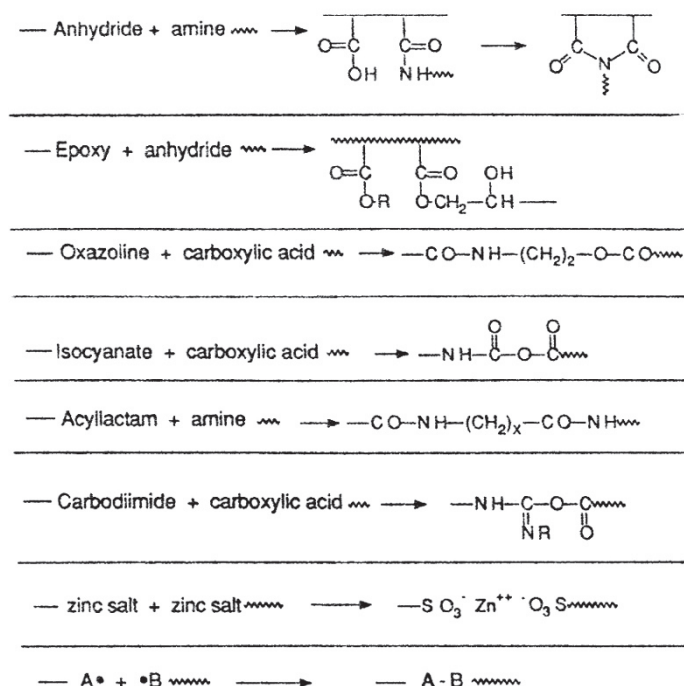


Figure 1 : Différentes réactions possibles lors d'une compatibilisation *in situ* d'un mélange réactif^{vii}

2.2. Compatibilisation et morphologies

Le mélange de deux polymères très courants tels le PP et le polystyrène (PS) est largement abordée dans la littérature et plusieurs techniques de compatibilisation ont été étudiées. Par exemple, Pötschke^{viii} et al. ont observé l'impact de la réaction entre un PP greffé avec de l'oxazoline (PP-g-Ox) et un PS avec les bouts de chaînes modifiés en acide carboxylique (PS-COOH) sur la morphologie. En effet, l'apparition de copolymères à l'interface grâce à la réaction entre les fonctions oxazoline et les fonctions acides carboxyliques va entraîner une réduction de la tension interfaciale ainsi qu'une stabilisation stérique de l'interface qui va limiter la coalescence des gouttelettes. Le

résultat est que la morphologie du mélange réactif est donc plus fine que celle du simple mélange PP/PS (Figure 2).

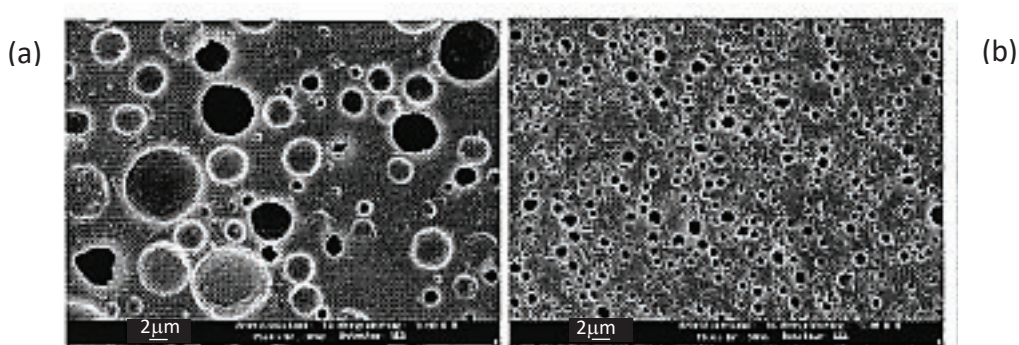


Figure 2 : Images MEB des mélanges 70%PP-g-Ox/30%PS (a) et 70%PP-g-Ox/30%PS-COOH (b)^{viii}

Un autre moyen de compatibilisation pour les mélanges PP/PS est la création *in situ* de copolymères PP-g-PS grâce à une réaction d'alkylation de Friedel-Crafts en utilisant du styrène et du chlorure d'aluminium (AlCl_3) en tant que catalyseur. Díaz^{ix} et al. ont mis en évidence l'efficacité de ces mélanges réactifs par une réduction conséquente de la morphologie finale comme on peut l'observer sur les images MEB (Figure 3) après extraction de la phase dispersée PS.

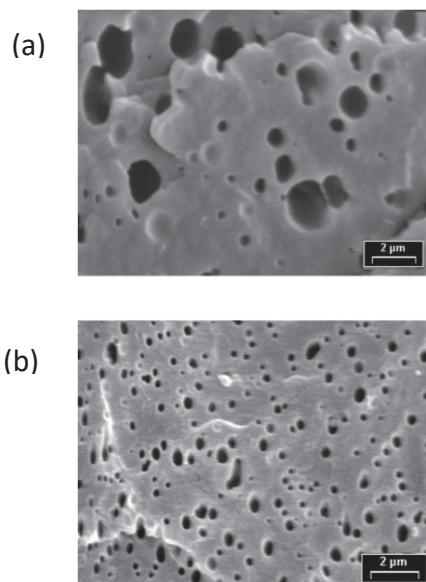


Figure 3 : Images MEB après extraction de la phase PS de mélanges 80%PP/20%PS non compatibilisé (a) et compatibilisé par création de PP-g-PS (b)^{ix}

Comme autre exemple, Hietaoja^x et al. ont utilisé un polypropylène greffé oxazoline (PP-g-OXA) en tant que compatibilisant pour le mélange PP/Polyamide-6 (PA-6). En effet, la fonction oxazoline va réagir avec le groupement amine en bout de chaîne du PA-6, en créant ainsi une liaison covalente qui va diminuer les tensions interfaciales entre le PP et le PA-6. Les images MEB (Figure 4) nous montrent que la taille des nodules de PA-6 passe de 4 μm à 2 μm pour le mélange PP/PA-6/PP-g-OXA.

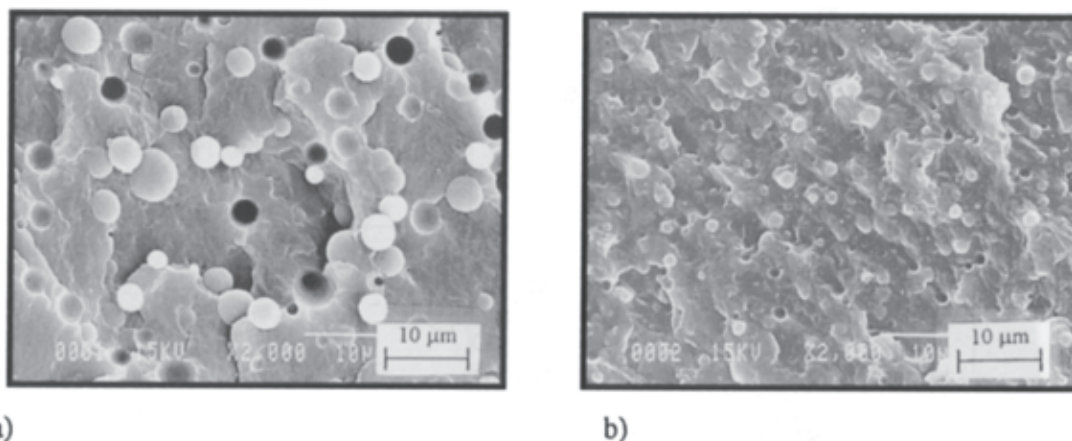


Figure 4 : Images MEB de mélanges PP/PA6 (a) non compatibilisé et (b) compatibilisés (avec 10% massique de PP-g-OXA) avec 20% massique de PA-6^x

Dans des études plus récentes, Tokumitsu^{xi} et al. ont réalisé le même mélange PP/PA-6 mais ont utilisé cette fois-ci un polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA). Le même effet bénéfique sur la taille des nodules de la phase dispersée a été observé (Figure 5).

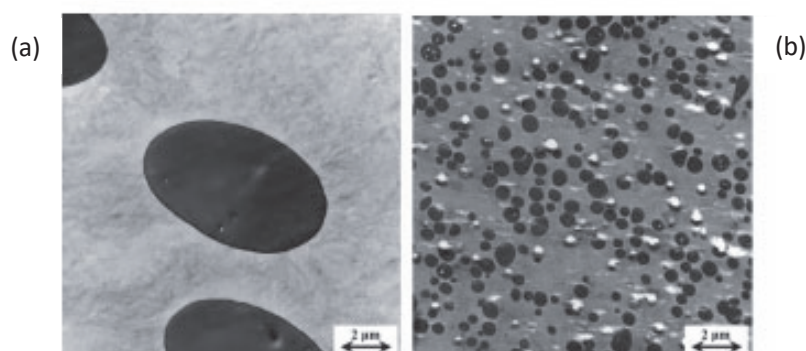


Figure 5 : Images TEM de mélanges PP/PA6 (60%/40% massique) sans (a) et avec (b) compatibilisant PP-g-MA (5 phr)^{xi}

La présence d'un compatibilisant va donc diminuer considérablement la taille des nodules de la phase dispersée, quel que soit le mélange de polymères.

Il est cependant impossible d'attribuer la diminution de la taille de la phase minoritaire uniquement à la réduction de la tension interfaciale. L'ajout d'un compatibilisant diminue également l'effet de la coalescence entre les gouttelettes de la phase dispersée. En réalité, lorsqu'un mélange de polymères immiscibles est réalisé, la phase dispersée a tendance à coalescer afin de diminuer l'énergie mise en jeu et donc être sous sa forme la plus stable. L'effet de coalescence est donc un des principaux facteurs à l'origine de la morphologie grossière dans les mélanges de polymères et la morphologie finale observée est la résultante de l'équilibre rupture/coalescence des gouttelettes soumises à un champ d'écoulement. Lorsqu'un compatibilisant est introduit dans ce milieu, cet équilibre rupture/coalescence est déplacé vers la rupture en raison de la diminution du phénomène de coalescence.

Serpe^{xii} et al. ont montré que pour un mélange polyéthylène (PE)/polyamide (PA) un équilibre entre conditions de mélange et effets de coalescence est à l'origine de la morphologie finale. Dans cette étude l'utilisation d'un copolymère d'éthylène anhydride maléique (EMA) a été employé afin de créer le compatibilisant PA-g-EMA *in situ*. Cependant ces effets de coalescence dépendent de la concentration en phase dispersée. Serpe et al. ont donc proposé l'équation suivante pour déterminer le rayon final des particules qui s'inspire fortement du modèle de Wu^{xiii}.

$$r = \frac{\alpha}{\eta_m \dot{\gamma}} 4 \left[\frac{\eta_d}{\eta_m} \right]^{\pm 0,84} \quad (\text{Équation 4})$$

Avec η_d et η_m les viscosités Newtoniennes de la phase dispersée et de la matrice respectivement, $\dot{\gamma}$ représente la vitesse de cisaillement dans l'écoulement, r le rayon de la gouttelette de fluide et α la tension interfaciale du mélange. La puissance négative est utilisée lorsque $\eta_d/\eta_m < 1$ et la positive quand le rapport est supérieur à un. Comme on peut voir sur cette équation plus la tension de surface sera petite et plus le cisaillement sera important, plus la taille des particules dispersées sera petite.

L'effet de compatibilisation peut être aussi concomitant à la création de la phase dispersée par polymérisation *in situ*. Dans cette catégorie qui peut être aussi associée à de la modification chimique d'un polymère par post-polymérisation, nous allons décrire successivement les systèmes TP/TP^{xiv} et les systèmes TP/TD en insistant sur les relations conversion chimique, séparation de phase et *in fine* morphologie.

3. Synthèse d'un système TP/TP par polymérisation *in situ* de la phase dispersée

Dans cette partie, nous allons mettre en évidence les nombreux facteurs qui vont avoir des conséquences sur la morphologie finale d'un mélange TP/TP avec polymérisation *in situ* de la phase minoritaire.

Cassagnau^{xv} et al. ont montré pour un mélange PE/PU, avec réaction *in situ* de diols et de diisocyanate, que lorsque la masse molaire du PU augmente la taille des nodules diminue (Figure 6). Deux systèmes ont été testés :

- Système 1 : 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (MDI) et polyéthylène glycol (PEO)
- Système 2 : Dicyclohexylméthane diisocyanate (H₁₂MDI) et deux diols, PEO et butane-1,4-diol (BDO).

En fait le rapport de viscosité augmente avec le degré de polymérisation de la phase PU. Cependant, la différence de miscibilité des réactifs avec la matrice PE, entraîne une diminution de la masse molaire finale du PU car un défaut de stœchiométrie a lieu. En effet, les diols ont une faible solubilité dans le polyéthylène, ce qui crée un défaut de fonctions hydroxyles et la masse molaire du PU sera moins importante que celle pour un système synthétisé à partir des proportions stœchiométriques.

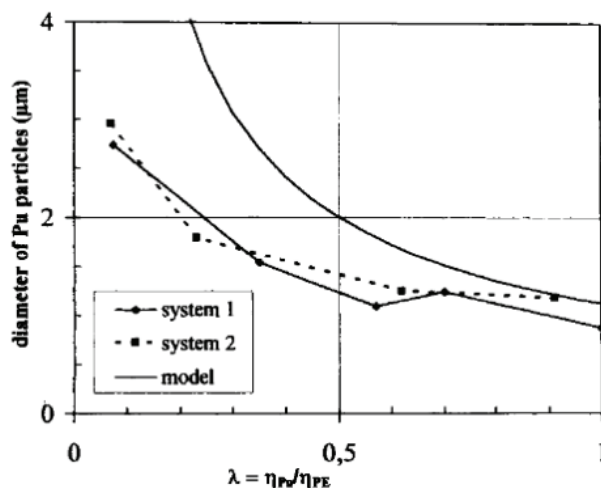


Figure 6 : Variation de la taille des nodules de PU en fonction du rapport de viscosité entre PU et PE pour deux systèmes PU différents, système 1 : MDI/PEO et système 2 : H_{12} MDI/PEO/BDO, (—) modèle de Wu (Equation 4)^{xv}

Ces travaux ont donc mis en évidence que la miscibilité des réactifs dans la matrice ainsi que la viscosité finale de la phase dispersée auront une influence sur la taille des nodules de PU.

La compatibilisation apportée et associée à la polymérisation *in situ* de la phase dispersée peut être comparée à celle présentée précédemment obtenue par réaction entre des fonctions réactives complémentaires portées par les deux polymères. Ainsi Hu^{xvi} et al. ont étudié deux mélanges compatibilisés de manière réactive soit lors d'une polymérisation *in situ* du polyamide 6 (PA-6) ou par mélange réactif par ajout de PA-6 dans la matrice. Dans le cas de la polymérisation *in situ*, ils ont décrit l'impact de la présence d'un polypropylène greffé avec de l'isocyanate de 3-isopropényl-R, R-diméthylbenzène (PP-g-TMI) dans un mélange réactif basé sur la synthèse du PA-6 dans une matrice PP à partir de ϵ -caprolactame (ϵ -CL). En effet, un copolymère PP-g-PA-6 est créé simultanément à la synthèse du PA-6 dans l'extrudeuse. Le résultat est une morphologie PA très fine, avec des nodules entre 50 et 100 nm (Figure 7). En ce qui concerne le mélange PP/PA-6 le compatibilisant utilisé est un PP greffé anhydride maléique (PP-g-MA). La Figure 8 nous montre schématiquement la composition à l'interface de ces deux systèmes.

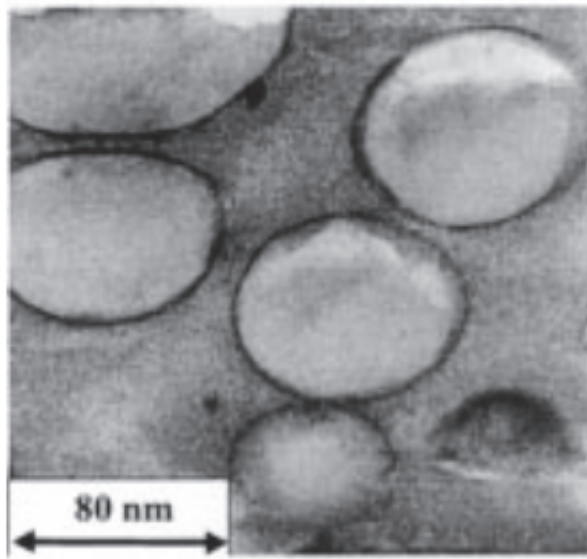


Figure 7 : Image TEM du mélange PP-g-TMI/ε-CL/NaCl^{xvi}

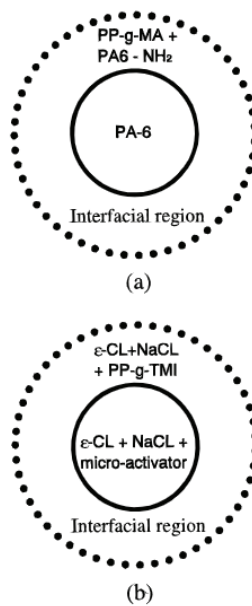


Figure 8 : Comparaison entre un mélange de polymère PP/PA-6 avec un compatibilisant préformé PP-g-MA (a) et la polymérisation ainsi que la compatibilisation in situ du PA-6 (b)^{xvi}

Pour le système PP-g-MA/PA-6 (Figure 8-a), l'interface entourant une particule de PA-6 est composée de PP-g-MA et du PA-6, qui va conduire à un copolymère PP-g-PA-6. Cependant, la formation de celui-ci est principalement limitée par le volume disponible à l'interface, qui est très faible par rapport à la masse de PP-g-MA/PA-6,

résultant à une faible quantité de copolymères formés. Dans le cas du système PP-g-TMI/ ϵ -CL/NaCl, comme le PP-g-TMI et le mélange ϵ -CL /NaCl ne sont pas miscibles, ces derniers sont sous la forme de gouttelettes dans le PP-g-TMI. La polymérisation de ϵ -CL se produit dans ces gouttelettes conduisant à des particules de PA-6, qui sont stabilisées par une couche du copolymère greffé résultant de la polymérisation de PP-g-TMI/ ϵ -CL/NaCl dans la région interfaciale. Dans ce cas, le problème du volume interfacial n'est plus important pour la formation du copolymère. La polymérisation *in situ* est donc favorable à une morphologie stable et fine lors d'une compatibilisation réactive.

Un autre exemple de création de phase dispersée et de compatibilisation *in situ* est la synthèse de polybutylène téréphtalate (PBT) dans une matrice éthylène-acétate de vinyle (EVA) par ouverture de cycle du monomère cyclique téréphtalate de butylène (cBT) en présence de phénoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OPh})_4$) comme amorceur étudié par Bahloulⁱⁱ et al. Comme précédemment, un copolymère EVA-g-PBT sera créé en même temps que la phase minoritaire PBT et jouera un rôle de compatibilisant qui se placera à l'interface des deux phases diminuant ainsi la tension interfaciale entre les deux polymères. Le mélange sera alors nanostructuré avec des tailles de nodules de PBT entre 100 et 500 nm. Cette nanostructuration est bénéfique pour les propriétés mécaniques du mélange. La Figure 9 montre les courbes de contrainte-déformation de la matrice pure, des mélanges EVA/PBT (obtenu par polymérisation de cBT mais sans création de copolymère) et du système EVA/cBT/ $\text{Ti}(\text{OPh})_4$. Ces résultats confirment que la création de copolymères à l'interface associée à la nanostructuration induite, améliore le module d'Young, l'allongement à la rupture et la résistance à la traction.

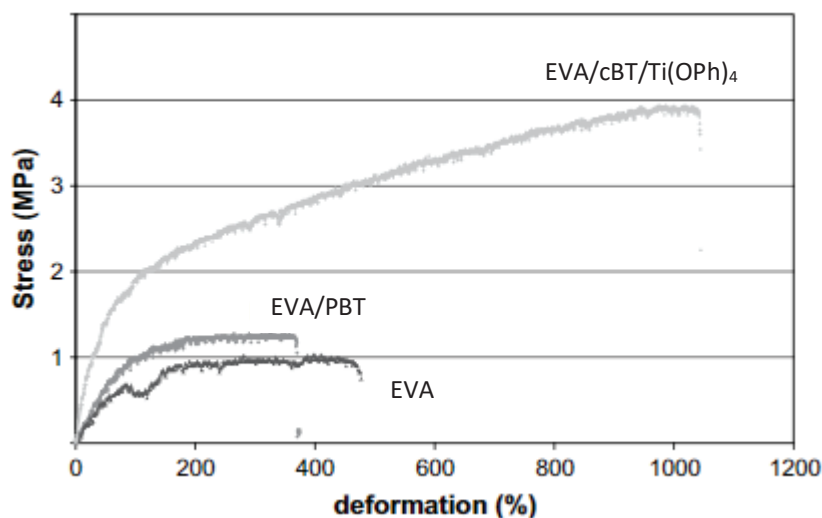


Figure 9 : Propriétés de traction (courbes contrainte-déformation) à température ambiante des mélanges EVA, EVA/PBT (sans compatibilisation) et EVA/cBT100/Ti(OPh)₄ⁱⁱ

La création *in situ* de copolymères, associée à la polymérisation *in situ* de la phase minoritaire, qui se placera à l'interface des deux phases a donc non seulement un effet bénéfique sur la morphologie, qui sera très fine et dispersée de manière homogène, mais également sur les propriétés mécaniques du matériau, en augmentant considérablement celles-ci.

Badel^{xvii} et al. ont également étudié cette approche dans le cas de la polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle (MMA) *in situ* dans une matrice copolymère d'éthylène-octène (Engage®). Deux amorceurs peroxyde différents (peroxyde de dicumyle (DCP) et 2-éthylhexylcarbonate de tertiobutylhydroperoxyde (TBEC)) à 135 et 150°C, ont été respectivement utilisés. La création *in situ* du copolymère Engage-g-PMMA permet d'obtenir une morphologie de la phase dispersée plus fine (Figure 10-A et B) et d'assurer une bonne cohésion entre les deux phases. On observe également que la masse molaire du PMMA ainsi que le taux de greffage Engage-g-PMMA jouent un rôle très important dans la morphologie finale du mélange. Sur la Figure 10-A est reportée la morphologie d'un mélange avec un taux d'efficacité de greffage de 30% et la masse molaire du PMMA synthétisé de 1800 g.mol⁻¹, alors que sur la Figure 10-B est reportée la morphologie du système lorsque ces valeurs atteignent 42% pour le greffage et 50 000 g.mol⁻¹ pour la masse molaire. Si on compare la

morphologie de ces deux systèmes on observe que celle-ci est plus fine avec une distribution de taille plus étroite lorsque le taux d'efficacité de greffage et la masse molaire sont les plus importantes.

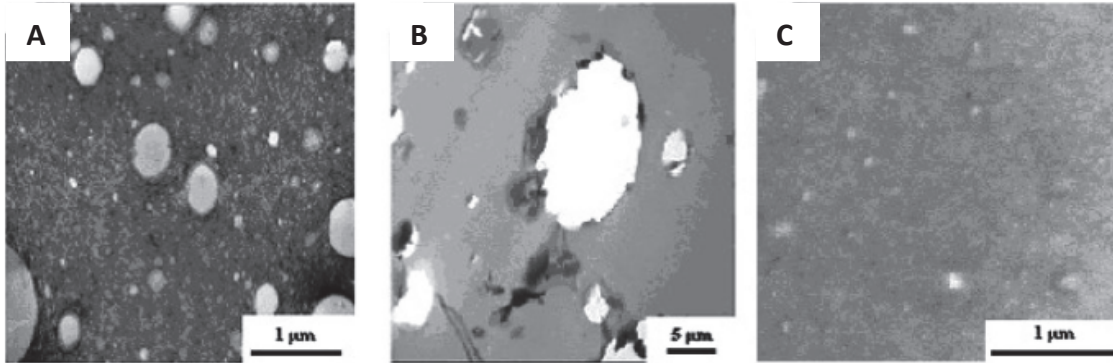


Figure 10 : Images TEM des mélanges Engage/PMMA (84/16wt%) à différents taux de greffage pour le copolymère Engage-g-PMMA : (A) 30%, (B) 0% et (C) 42%^{xvii}

En conclusion, dans cette partie nous avons mis en évidence différents facteurs ayant une influence sur la morphologie d'un mélange TP/TP obtenu par polymérisation *in situ* de la phase dispersée :

- Plus la miscibilité entre les réactifs et la matrice sera importante, plus l'action de mélange sera efficace.
- Plus la masse molaire de la phase dispersée est importante, et donc la viscosité de celle-ci sera importante pour un rapport de viscosité proche de 1, alors plus le diamètre moyen des nodules sera petit.
- La compatibilisation *in situ* associée à la polymérisation *in situ* de la phase minoritaire est le meilleur moyen de compatibilisation lors d'un mélange réactif car elle donne lieu à une morphologie très fine du fait de la diminution de la tension de surface entre les deux polymères.

Enfin, la polymérisation *in situ* est très versatile et applicable à une grande diversité de types de polymérisations. Le Tableau 1 nous montre que parmi les mélanges TP/TP cités ci-dessus on retrouve 4 types de polymérisations différentes.

Tableau 1: Différents types de polymérisations mis en jeu lors d'une polymérisation *in situ*

Mélanges TP/TP	Matrice	Phase dispersée	Type de polymérisation
PE/PU ^{xv}	PE	PU	Polyaddition
PP/PA-6 ^{xvi}	PP	PA-6	Polymérisation anionique
EVA/PBT ⁱⁱ	EVA	PBT	Polymérisation par ouverture de cycle
Engage/PMMA ^{xvii}	Engage	PMMA	Polymérisation radicalaire

La prochaine partie va aborder les mélanges TP/TD avec création *in situ* de TD ainsi que les conséquences de cette création sur les propriétés de la matrice.

II) Création *in-situ* d'une phase thermodurcissable

L'étude de la réactivité des précurseurs est indispensable pour comprendre le comportement de ces réactifs dans la matrice au cours même de l'étape de mélangeage avec la phase thermoplastique.

1. Couplage mélange et réaction chimique

La détermination de la conversion des précurseurs d'une phase thermodurcissable lors d'une synthèse *in situ* dans une matrice polymère est difficilement mesurable. En effet, il est nécessaire de déterminer une relation entre les phénomènes se produisant à l'échelle microscopique (réaction chimique pour former

un copolymère, thermodurcissable, etc.) et les phénomènes observés à l'échelle macroscopique (variation de viscosité donc du couple de l'extrudeuse ou du mélangeur interne).

Parmi les nombreux types de chimies pouvant être utilisées pour l'obtention d'un thermodurcissable^{xviii}, nous allons nous intéresser uniquement à celle mettant en jeu un époxy réticulé par une amine ou par un groupement hydroxyle.

Dans un premier temps il est essentiel de comprendre la réactivité de ces systèmes thermodurcissables seuls, leur dépendance vis-à-vis leur structure chimique, température de réticulation, etc. Quelques études ont été menées, par exemple, sur le taux de conversion du diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) en TD en fonction de la structure de l'amine^{xix} utilisée pour la réticulation dans des proportions stœchiométriques. Le suivi de la cinétique s'est fait par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), en suivant l'évolution de la T_g . Il s'avère qu'une amine du type 4,4'-méthylènebis [2,6- diéthylaniline] (MDEA) va plus rapidement réagir avec les fonctions époxydes que la 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS), même si celle-ci est moins encombrée. En effet, la présence du groupement $-SO_2$ dans la DDS va ralentir la réactivité époxyde/amine car le nombre de conformations stables offertes par le $-SO_2$ est plus faible que par le $-CH_2$ de la MDEA. Lors d'un mélange DGEBA avec 4,4'-méthylènebis[3-chloro-2,6-diéthylaniline] (MCDEA), les atomes de chlore présents dans la MCDEA, qui présentent une forte électronégativité, vont diminuer la réactivité de la MCDEA. Figure 11 on observe la conversion des différents couples cités ci-dessus en fonction du temps et donc la réactivité pour un même temps donné est comme suit : DGEBA-MDEA > DGEBA-DDS > DGEBA-MCDEA. De plus, il a été démontré que le rapport de réactivité entre les systèmes étudiés reste indépendant de la température de réticulation.

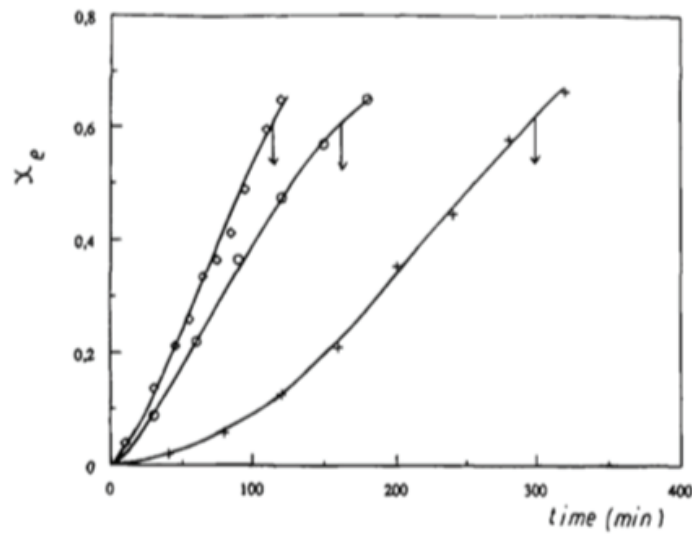


Figure 11 : Conversion des époxy en fonction du temps à 135 °C pour les mélanges ($\diamond$) DGEBA/MDEA, ($\circ$) DGEBA/DDS, (+) DGEBA/MCDEA^{ix}

Le processus de réticulation peut être décrit à deux échelles. À l'échelle macroscopique c'est le passage d'un mélange liquide à un mélange ayant un comportement solide, cette transition s'appelle la gélification ou point de gel^{xx}. Au point de gel la viscosité newtonienne diverge vers l'infini et le module élastique à l'équilibre apparait. Ce module élastique va donc fortement augmenter au fur et à mesure que le réseau se crée. On peut observer ce phénomène sur la Figure 12, qui illustre cette transition sol-gel.

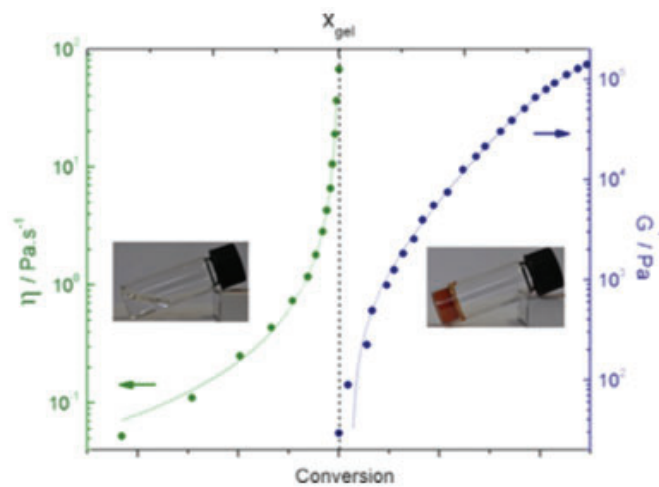


Figure 12 : Évolution du comportement physique lors de la réticulation cationique d'un DGEBA^{xx}

D'un point de vue moléculaire, ce point de gel est atteint une fois que la masse molaire du système est suffisamment importante pour que les extrémités des groupements époxydes soient interconnectées pour former un réseau tridimensionnel infini, comme illustré sur la Figure 13 où la réaction de réticulation entre une molécule bifonctionnelle et une molécule trifonctionnelle a été schématisée.

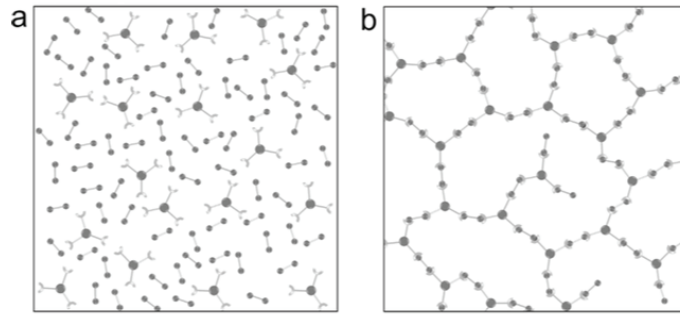


Figure 13 : Représentation schématique d'un processus de réticulation avant (a) et après point de gel (b)^{xx}

Lorsque cette réaction a lieu dans une matrice thermoplastique, elle est nécessairement couplée aux conditions de mélange lors de la mise en œuvre.

Meynié^{xxi} et al. ont mis en évidence ce couplage entre une réaction chimique *in situ* et l'effet de mélange dû au cisaillement. En effet, pour un mélange polystyrène(PS)/TD, en ayant comme précurseurs le DGEBA réticulé par 4,4'-méthylènebis[3-chloro-2,6-diéthylaniline] (MCDEA), l'application d'un cisaillement aura des conséquences sur la morphologie finale du matériau. Même si il est impossible de connaître précisément la composition du mélange tout au long de la réaction chimique due à la séparation de phase, Meynié et al. ont décomposé le processus en trois étapes. Dans un premier temps, la morphologie du mélange est gouvernée par la nucléation des domaines thermodurcissables et subissent des ruptures et de la coalescence. Ces domaines restent alors sphériques, le mélange ressemble à un simple mélange immiscible thermoplastique/thermoplastique^{xxii}. Lorsque la viscosité de la phase dispersée augmente considérablement (vers le point de gel), on parlera plutôt d'agglomération que de coalescence car le TD ne retrouvera plus sa morphologie sphérique étant donné qu'il est plus difficile que les ruptures se fassent. Finalement, l'agglomération s'arrête et on obtient une morphologie stable. Néanmoins, lorsque la

réaction se fait en statique, seule la première étape a lieu en montrant bien que l'application d'un cisaillement a une importante influence sur la morphologie finale. La Figure 14 montre schématiquement les trois étapes décrites auparavant.

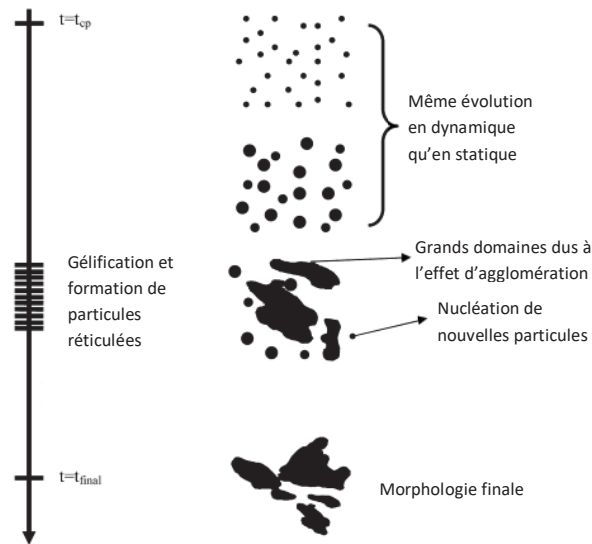


Figure 14 : Processus de développement de phase minoritaire dans un mélange réactif sous cisaillement^{xxi}

Lorsqu'on ajoute un compatibilisant dans ce même mélange l'évolution de la morphologie est différente. Meynié^{xxiii} a mis en évidence la différence entre l'ajout d'un copolymère préformé et la compatibilisation *in situ* dans un mélange PS/DGEBA-MCDEA (60/40wt%). Les copolymères sont introduits à hauteur de 15% massique qu'ils soient réactifs ou pas. Un copolymère préformé n'arrive pas toujours à jouer son rôle de compatibilisant car les forces de cisaillement l'arrachent de l'interface. L'ajout d'un copolymère (P(S-b-MMA) ou P(S-b-B(butadiène)-b-S)) non réactif va certes diminuer la taille de la phase dispersée mais son effet sera vite limité. En effet, après le point de gel, ce copolymère qui n'aura pas créé de liaison covalente ni avec l'amine ni avec l'époxy, sera extrait de l'interface et va se présenter sous forme de micelles. La morphologie du mélange PS/DGEBA-MCDEA compatibilisé par 15% massique de P(S-b-MMA) est montré sur Figure 15-a. On voit d'une part la phase dispersée TD en blanc et d'autre part la matrice PS en noir. Cependant lorsqu'on augmente le grossissement (Figure 15-b), on distingue des petites micelles au sein de la matrice, le compatibilisant P(S-b-MMA)

montrant ainsi que celui-ci a été arraché de l'interface et donc ne sert plus à la compatibilisation des deux phases.

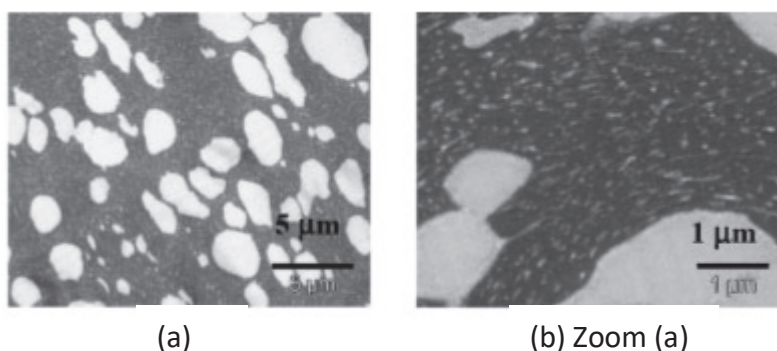


Figure 15 : Images TEM d'un mélange PS/DGEBA-MCDEA (60/40wt%) compatibilisé avec 15m% de P(S-b-MMA):(a) le TD apparaît en clair et la matrice PS en foncé, (b) zoom de l'image (a), on observe le compatibilisant sous forme de micelles dans la matrice^{xxiii}

Dans le cas du même copolymère mais ayant subi une fonctionnalisation par un groupement oxirane pour qu'il réagisse avec les précurseurs et qu'il forme un nouveau copolymère dans l'extrudeuse, celui-ci va rester à l'interface et son effet sera encore plus bénéfique pour la taille des nodules de TD. La Figure 16, nous montre d'une part le mélange compatibilisé avec le copolymère non réactif (a) où on observe une taille moyenne de nodule de 5 μm et une distribution de taille très hétérogène et d'autre part (b) le mélange compatibilisé *in situ*. Le deuxième cliché présente des diamètres de nodules cinq fois plus petits et beaucoup plus homogènes, mettant en évidence l'efficacité de la compatibilisation réactive.

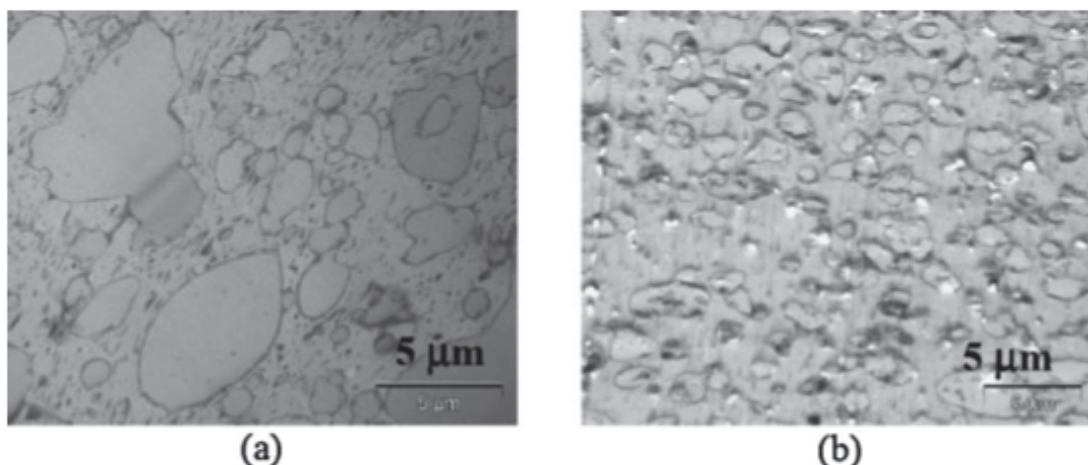


Figure 16 : Mélange PS/DGEBA-MCDEA (60/40wt%) compatibilisé par 15m% copolymère préformé P(S-b-B-b-S) (a) et compatibilisé par 15m% de P(S-b-B-b-S) réactif c'est-à-dire fonctionnalisé par des groupements oxirane (b)^{xxiii}

Cassagnau et Fenouillot^{xxiv} ont également étudié l'importance des phénomènes de coalescence et de déformation des gouttelettes de la phase dispersée dans un mélange réactif polystyrène (PS) et TD ayant cette fois-ci pour précurseurs le DGEBA et la MDEA. Pour cela, un mélange obtenu à partir de l'assemblage de deux couches (PS/DGEBA et PS/MDEA) sans mélange mécanique a permis de montrer que la vitesse de polymérisation est progressivement ralentie pour le système à deux couches. En effet, un gradient de morphologie et de conversion a été observé (Figure 17). La morphologie la plus fine est observée à l'interface (Figure 17-b). Sur la Figure 17-a, on observe la morphologie au niveau de la couche PS/DGEBA qui est un peu plus grossière que celle à l'interface. Sur la Figure 17-c (morphologie côté PS/MCDEA) très peu de nodules sont visibles et de taille submicronique, ce qui met en évidence que l'amine diffuse plus rapidement dans la matrice que l'époxy, et ce qui va donc conduire à un déséquilibre des conditions stœchiométriques. Ce phénomène n'a cependant pas été observé lors d'un mélange sous cisaillement du fait que l'écoulement diminue la contribution de la diffusion des précurseurs.

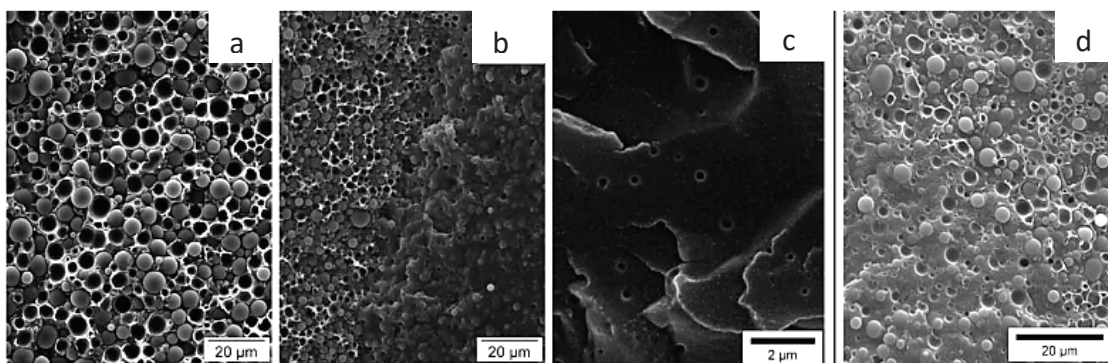


Figure 17 : Images MEB des mélanges PS/DGEBA et PS/MDEA en système deux couches en statique ; (a) échantillon côté externe de la couche PS/DGEBA, (b) échantillon à l'interface des deux couches, (c) échantillon du côté externe de la couche PS/MDEA et (d) morphologie finale pour un mélange homogène des réactifs initialement^{xxiv}

Dans un mélange réactif TP/TD il est donc essentiel de connaître la réactivité des précurseurs et leur miscibilité avec la matrice, l'effet de mélange (coalescence des particules) ainsi que de trouver le compatibilisant le plus efficace pour le mélange. De plus, le fait que les deux polymères ne soient généralement pas miscibles une séparation de phase a lieu si on admet bien-sûr que les précurseurs de la phase TD sont miscibles initialement avec la matrice thermoplastique. Ce paramètre est donc également important lors de la compréhension de ces mélanges réactifs TP/TD.

2. Séparation de phase dans un mélange TP/TD

Dans les mélanges réactifs parmi lesquels la phase dispersée TD est synthétisée *in situ*, le fait qu'une réaction chimique ait lieu simultanément peut elle-même induire une séparation de phase. Le mélange devient alors encore plus complexe. La compétition entre ces deux phénomènes (séparation de phase due au mélange et celle due à la polymérisation) a été modélisée notamment par Elliniadis^{xxv} et al. La création *in situ* de TD par la réticulation d'une résine époxy trifonctionnelle MYO510 (Figure 18) par 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS) dans une matrice polyarylsulfone (PAS) a été étudiée.

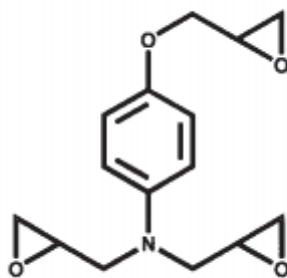


Figure 18 : Structure chimique de l'époxy MYO510

En effet, une prédiction du diagramme de phase prenant en compte la concurrence entre la séparation de phase et la réticulation de l'époxy a été possible. La caractérisation de plusieurs paramètres influençant l'évolution des diagrammes de phase sous réticulation isotherme a été réalisée, notamment la masse molaire des composants du mélange en fonction du temps de réaction. Ces différents paramètres ont été introduits dans un modèle pour prédire les diagrammes de phase de mélanges de polymères linéaires/ramifiés. Ce modèle permet aussi de savoir quand aura lieu l'inversion de phase et ainsi optimiser les différents paramètres pour obtenir la morphologie et donc les propriétés souhaitées. Sur la Figure 19, on observe les diagrammes de phases prévus par le modèle pour différents temps de réticulation (28 min, 35 min et 52 min) pour le mélange PAS/MYO510-DDS.

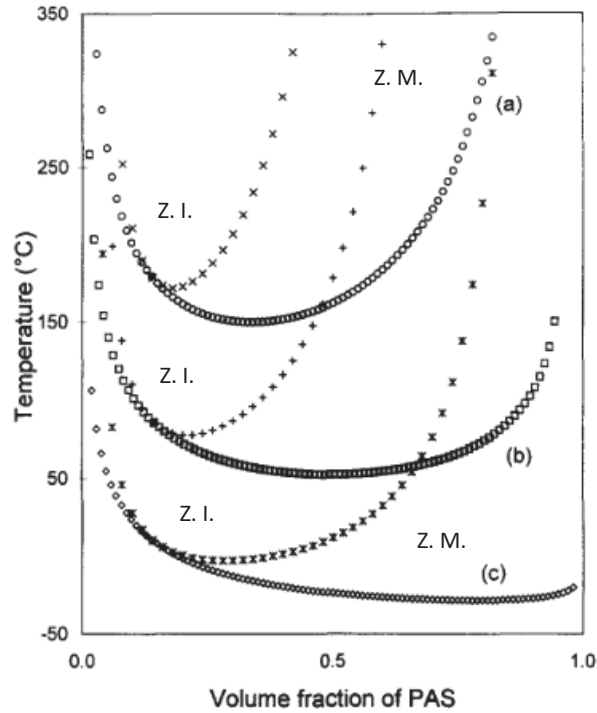


Figure 19 : Évolution du diagramme de phase (température en fonction de la composition) prédit par le modèle de Elliniadis et al. pendant la réticulation pour un mélange MYO510/ PAS / DDS (47/30/23% en masse) après (a) 28 min, (b) 35 min et (c) 52 min de réticulation, Z. I. représente les zones instables et Z.M. les zones métastable.^{xxv}

Bonnet^{xxvi} et al. ont également étudié certains paramètres influençant la séparation de phases dans les systèmes TD, en ayant pour précurseurs le DGEBA réticulé par la MCDEA en présence d'un thermoplastique polyétherimide (PEI). L'influence de la quantité de thermoplastique et donc de l'inversion de phase dans la construction du réseau thermodurcissable a été analysé. En effet, en faisant varier le pourcentage massique de TP ils observent l'évolution du taux de conversion d'un mélange époxy/diamine en thermodurcissable. Par un modèle mathématique (Équation 5), ils ont été capables de démontrer que l'augmentation du taux en thermoplastique ralentit la réactivité entre l'époxy et la diamine par un effet de dilution. On observe sur la Figure 20, que plus le taux de PEI est important plus le taux de conversion des époxys en TD est faible pour un même temps donné.

$$\frac{e_{0,B}}{e_{0,N}} = \left(1 + \frac{\omega}{1-\omega} \frac{\rho_N}{\rho_{TP}}\right)^{-1} \text{ (Équation 5)}$$

Avec $e_{0,B}$ et $e_{0,N}$ la concentration d'époxy équivalent dans le mélange et dans le système pur respectivement, ω la fraction massique de TP et ρ_N et ρ_{TP} la densité du TD et du TP.

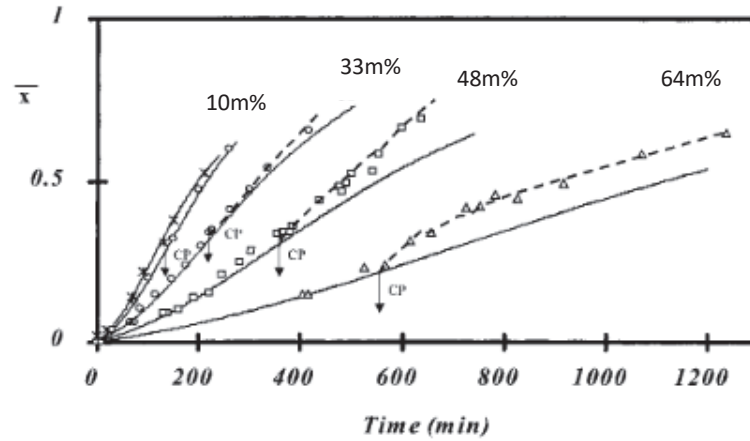


Figure 20 : Influence de la quantité de PEI dans le mélange PEI/DGEBA-MCDEA, avec le taux de PEI variant de 10 à 64%. Taux de conversion d'époxy en TD en fonction du temps. Les traits pleins représentent le modèle mathématique et les points les valeurs expérimentales. Les flèches verticales représentent le moment où le point trouble (CP) est atteint^{xxvi}

De plus, la nature de ce thermoplastique va également jouer un rôle très important, par exemple, cet effet de dilution sera moins marqué avec un polystyrène (PS) qu'avec un PEI. Ceci a été démontré grâce à des résultats expérimentaux qui montrent une conversion de TD plus importante dans le PS que dans le PEI pour une même concentration et à un même temps donné. Ces résultats s'éloignent du modèle développé par Bonnet et mettent en évidence les limites de celui-ci (Figure 21).

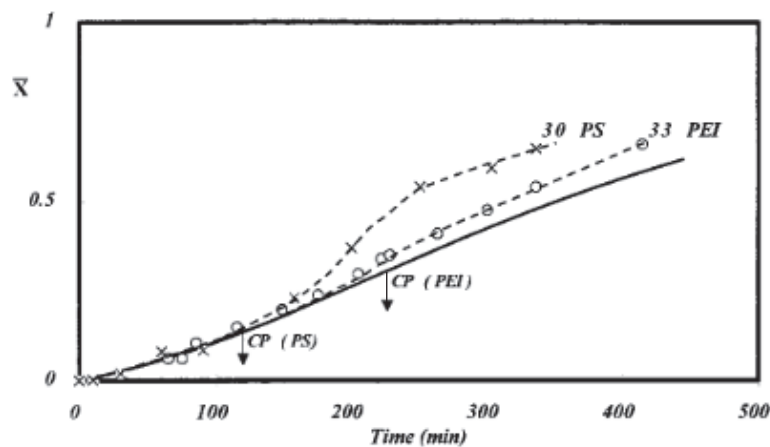


Figure 21 : Conversion des réactifs DGEBA-MCDEA en TD avec (x) 30m% de PS et (o) 33m% de PEI en tant que matrices en fonction du temps, (-) représente le modèle mathématique créé par Bonnet et al.. Les flèches verticales représentent le moment où le point trouble (CP) est atteint^{xxvi}

L'étude du comportement mécanique dynamique en fonction de la température pour des mélanges réactifs est une solution souvent utilisée pour comprendre les séparations de phases de deux polymères immiscibles et la création *in situ* d'une nouvelle espèce. Le mélange d'un époxy DGEBA réticulé par une diamine MCDEA dans une matrice PEI a également fait l'objet de deux études en 1997 et 2001, par Girard-Reydet^{xxvii} et al. et Bonnet^{xxviii} et al. respectivement. Grâce aux mesures DMA (Analyse mécanique dynamique) il leur a été possible de mettre en évidence la transition α des deux phases, le comportement de ces transitions étant intimement lié à la composition du mélange.

En réalité, comme l'a montré Bonnet, lorsque la phase riche en TD augmente, la phase riche en matrice diminue et inversement. On peut le voir très nettement sur la Figure 22, plus la quantité de TD augmente, plus le pic associé à sa T_α à 180°C est important, de la même manière si on augmente la quantité de matrice PEI le pic à 220°C augmente.

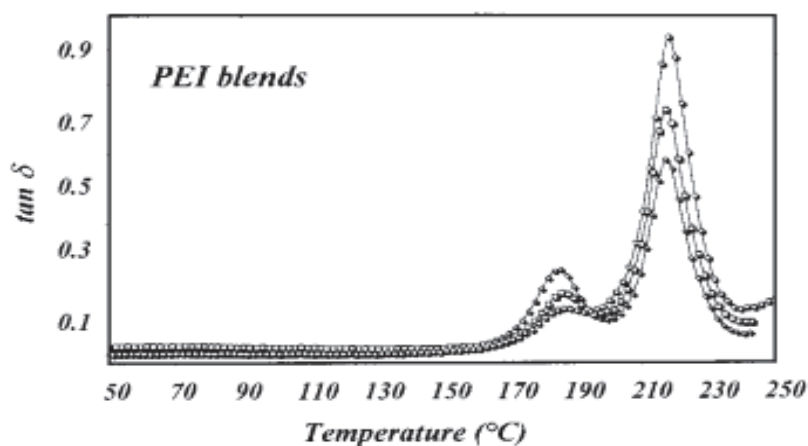


Figure 22 : Évolution de la tangente δ en fonction de la température pour les mélanges PEI/DEGBA-MCDEA avec ($\diamond$) 33%, ($\square$) 48% et ($\circ$) 64% de PEI^{xxviii}

Un autre phénomène observé par Bonnet est le décalage des pics (entre 160 et 190°C) correspondant à la T_α de la phase TD pour un mélange MCDEA/DGEBA mais cette fois-ci dans une matrice poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] (PPE), Figure 23.

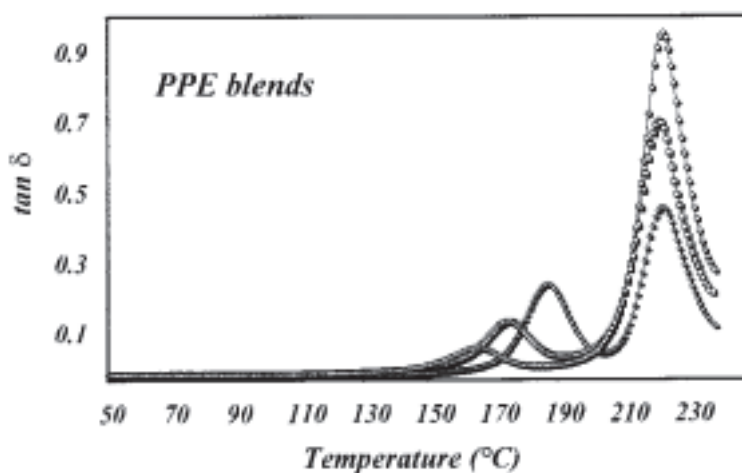


Figure 23 : Évolution de la tangente δ en fonction de la température pour le système PPE/DGEBA-MCDEA avec ($\triangle$) 30%, ($\square$) 45% et ($\circ$) 60% de PPE^{xxviii}

En effet, quelques oligomères d'époxy vont se greffer sur la matrice PPE (uniquement en bout de chaînes) et peuvent rester piégés dans la partie riche en PPE, même après la séparation de phase TD/PPE étant donné qu'ils sont chimiquement liés. Ces oligomères seront donc présents dans la phase riche en TP et par conséquent la stœchiométrie de la phase riche en thermodurcissable sera affectée. Ce changement de stœchiométrie induit alors une baisse de la T_g du système TD, avec une diminution jusqu'à 30°C pour le mélange à 60% massique de PPE. De plus, les polymères TP à faible masse molaire peuvent rester dissous dans la phase riche en thermodurcissable empêchant ainsi une conversion totale des oligomères en TD ce qui va diminuer la densité de réticulation qui entraîne également une diminution de la T_α de la phase riche en thermodurcissable.

En conclusion, cette étude de Bonnet montre que la synthèse de la phase thermodurcissable dans une matrice n'est pas la même que si on était en masse sans phase thermoplastique car les proportions stœchiométriques peuvent changer en raison de la solubilité potentielle respective des monomères précurseurs.

En ce qui concerne la séparation de phases lors d'une création *in situ* d'un TD dans une matrice thermoplastique, certains modèles mathématiques pour prédire ce phénomène ont été développés. Cependant, ils restent limités aux polymères utilisés spécifiquement pour leurs études car la nature du thermoplastique joue un rôle très important lors de la séparation de phase. Il existe néanmoins des techniques telle la

DMA pour suivre l'évolution de la composition des phases lors de la création *in situ* de TD et comprendre ainsi la séparation de phase dans le mélange.

3. Mélanges renforcés par des thermdurcissables créés *in situ*

Le principal objectif lors de la création *in situ* de TD dans une matrice TP est le renforcement de celle-ci. Le terme renforcement d'un matériau est généralement très flou, étant donné que lorsqu'une propriété est renforcée il est probable qu'une autre soit dégradée. Par exemple, c'est souvent le dilemme entre module et résilience. Pour un mélange TP/TD constitué d'une matrice thermdurcissable l'objectif va être par exemple d'augmenter sa tenue au choc^{xxxix, xxx}. Dans notre étude, nous considérerons uniquement les mélanges à matrice polyoléfine renforcée par une phase TD dispersée. En effet, la création de ces matériaux est dans le but d'améliorer par exemple le module d'Young, tout en préservant les autres caractéristiques mécaniques (Résilience) et également les propriétés de mise en œuvre et en forme.

Jiang^{xxxi} et al. ont par exemple étudié l'impact de la création *in situ* d'un thermdurcissable par le biais d'un époxy DGEBA et un agent de réticulation 2-éthylène-4-méthane-imidazole (EMI-2,4) dans une matrice PP compatibilisé par un PP greffé anhydride maléique (PP-g-MA). Comme on peut le voir dans le Tableau 2, parmi les propriétés mécaniques testées, seul l'allongement à la rupture a diminué. En effet, la phase dispersée et compatibilisée de thermdurcissable va augmenter le module d'Young, le module de flexion ainsi que la résistance aux chocs.

Tableau 2 : Comparaison des propriétés mécaniques du PP pur et du PP renforcé par la création *in situ* de thermdurcissable avec les précurseurs DGEBA-EMI-2,4 et compatibilisé par un PP-g-MA^{xxxi}

Composition	Impact strength (J/m)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Flexural modulus (MPa)
PP	30	30.8	300	1250
PP/epoxy (70/30)	18	25.6	12	1577
PP/MAH-g-PP/epoxy (60/10/30)	25	35.2	21	1659
PP/MAH-g-PP/epoxy/EMI-2,4 (60/10/30/1.2)	35	35.0	24	2003

Des mélanges polyphénylène oxyde (PPO) et DGEBA réticulé soit par une Jeffamine D400 soit par MCDEA ont été réalisés à différents pourcentage massique par Venderbosch^{xxxii} et al. Sur la Figure 24, on voit l'évolution du module d'Young en fonction du pourcentage massique de PPO (phase thermoplastique). Si on se concentre uniquement sur la partie où le PPO est la phase majoritaire sur le graphique, on observe que pour la Jeffamine D400 le module d'Young augmente avec la quantité de TD. En ce qui concerne la MCDEA, un effet positif sur cette propriété mécanique n'est observé qu'à partir de 20% massique de TD, étant donné que d'autres pourcentages entre 0 et 20% n'ont pas été testés.

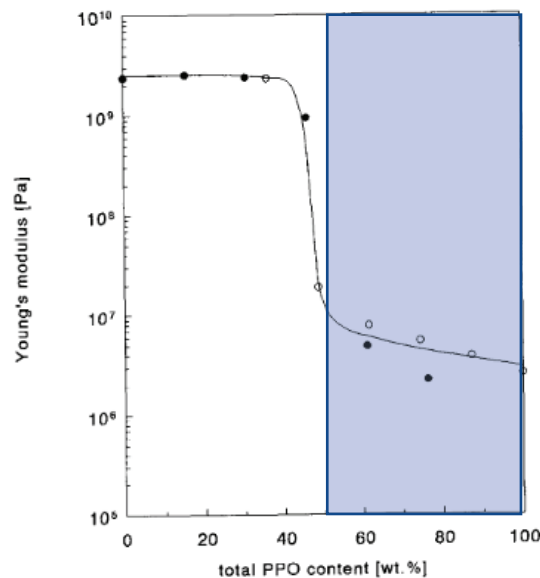


Figure 24 : Évolution du module d'Young d'une résine époxy réticulée par MCDEA (o) ou Jeffamine D400 (•) en fonction de quantité de PPO^{xxxii}

Fine et Pascault^{xxxiii} ont également montré l'effet bénéfique de la présence d'une phase TD généré *in situ* dans une matrice thermoplastique. Il a été prouvé que dans un mélange polyphénylène éther (PPE) renforcé par les précurseurs DGEBA/MCDEA et compatibilisé de manière réactive par le tri-bloc poly(styrène-b-butadiène-b-méthyl méthacrylate) (SBM), la résistance à la propagation de fissure augmente par rapport au PPE seul. La création de micelles SBM et sa bonne dispersion dans la matrice (Figure 25) est à l'origine de ce phénomène. Ces mélanges ont également une bonne résistance au feu.

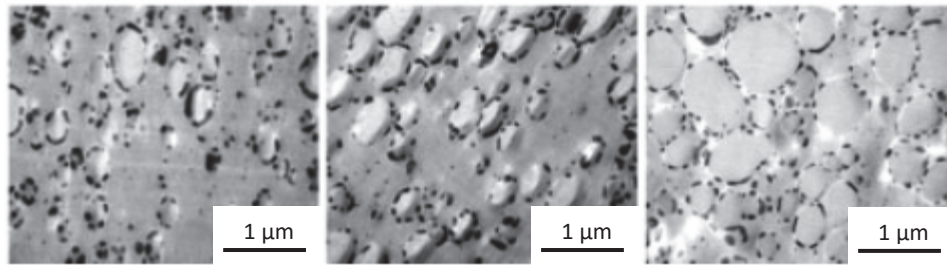


Figure 25 : Images TEM du mélange DGEBA-MCDEA/PPE (49m%) et 10 pcr de SBM marqué au OsO_4 ^{xxxiii}

Grâce à la création *in situ* de TD dans une matrice thermoplastique, de nombreuses propriétés sont améliorées tel que le module d'Young, la résistance à la propagation des fissures, la résistance aux chocs, le module de flexion et même la tenue au feu.

Finalement, un brevet déposé en 2011 par la société Hutchinson^{xxxiv} montre de nombreuses améliorations en propriétés mécaniques pour un mélange de polyoléfine (PP ou HDPE) avec une triamine (Jeffamine T403) et un époxy type DGEBA (DER 330, 331 ou 670) pour la création dans l'extrudeuse d'une phase thermodurcissable. En effet, l'ajout d'un TD dans ces matrices polyoléfines va augmenter le module d'Young ainsi que la contrainte seuil du matériau quel que soit le TD formé ou la matrice utilisée. Cependant, l'allongement à la rupture chute notamment pour le mélange avec le polypropylène. Ce brevet sera le point de départ de notre étude afin de comprendre la morphologie de ce système, la réactivité des thermodurcissables, l'impact sur la cristallinité de la matrice ainsi que les propriétés mécaniques finales du matériau.

III) Conclusion

Dans cette étude bibliographique, nous avons fait un bref état de l'art des mélanges réactifs et plus précisément des mélanges avec création *in situ* d'une phase thermodurcissable dans une matrice polyoléfine.

Un rapide rappel sur les mélanges de polymères nous montre que les polymères sont non miscibles pour une grande partie d'entre eux et qu'il est nécessaire de les compatibiliser. Ce compatibilisant a pour rôle de réduire la tension interfaciale entre les deux phases afin de contrôler les morphologies issues de l'équilibre rupture/coalescence. La voie privilégiée de la compatibilisation est la création *in situ* du copolymère lors de l'étape de mélangeage (compatibilisation réactive).

Dans un premier temps une étude sur les mélanges TP/TP par polymérisation *in situ* a été réalisée. Nombreux paramètres peuvent influencer la morphologie finale du mélange tel le rapport de viscosités, la miscibilité des réactifs avec la matrice, etc. On observe dans ces mélanges un couplage entre l'effet de mélange et donc la séparation de phase des deux polymères et la coalescence. La morphologie finale du mélange est obtenue lorsqu'un équilibre est trouvé entre ces deux phénomènes. De plus, la morphologie est notablement réduite avec une compatibilisation réactive, où en général un copolymère du type TP1-g-TP2 est créé et réduit l'effet de coalescence.

Dans une dernière partie les mélanges réactifs TP/TD ont été plus spécifiquement abordés. Il a été notamment mis en évidence l'effet de la dilution des précurseurs sur la conversion des époxy. L'impact de la diffusion de ces précurseurs dans la matrice sur la stœchiométrie a également été étudié. En effet, la réactivité des précurseurs TD est totalement différente dans une matrice que si la réaction avait été faite en masse.

Globalement, les propriétés sont améliorées avec l'ajout d'un TD dans une matrice thermoplastique, en particulier certaines propriétés mécaniques comme le module d'Young et même la tenue au feu.

Notre travail a pour ambition de comprendre la formation et la compatibilisation *in situ* d'une phase thermodurcissable au sein d'une matrice PP, les conséquences sur la morphologie et donc sur les propriétés mécaniques du matériau. Il sera également étudié dans un dernier temps l'utilisation de ce type de formulation dans des composites renforcés par fibre de verre.

IV) Références

-
- ⁱ F. Fenouillot, H. Perier-Camby, "Formation of a Fibrillar Morphology of a Crosslinked Epoxy in a Polystyrene Continuous Phase by Reactive Extrusion", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 44, 625-637, **2004**.
- ⁱⁱ W. Bahloul, V. Bounor-Legaré, F. Fenouillot, P. Cassagnau, "EVA/PBT nanostructured blends synthesized by in situ polymerization of cyclic cBT (cyclic butylene terephthalate) in molten EVA", *Polymer*, Vol.5, 2527-2534, **2009**.
- ⁱⁱⁱ P. Cassagnau, T. Nietsch, M. Bert, A. Michel, "Reactive blending by in situ polymerization of the dispersed phase", *Polymer*, Vol. 40, 131-133, **1998**.
- ^{iv} G. Weill, "Thermodynamique des solutions de polymères", *Bulletin de l'Union des Physiciens*, Vol. 639, 293-307, **1981**.
- ^v G. I. Taylor, "The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid", *Proceedings of the Royal Society A*, Vol.138, 41-48, **1932**.
- ^{vi} H. P. Grace, "Dispersion Phenomena in High Viscosity Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixers as Dispersion Devices in Such Systems", *Chemical Engineering Communications*, Vol. 14, 225-277, **1982**.
- ^{vii} M. Xanthos, S. S. Dagli, "Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 31, 929-935, **1991**.
- ^{viii} P. Pötschke, H. Malz, J. Pionteck, "Influence of interfacial reaction on morphology in modified PP/PS blends", *Macromolecular Symposia*, Vol.149, 231-236, **2000**.
- ^{ix} M. F. Díaz, S. E. Barbosa, N. J. Capiati, "Polypropylene/Polystyrene Blends: In Situ Compatibilization by Friedel-Crafts Alkylation Reaction", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 42, 452-462, **2004**.
- ^x P. Hietaoja, M. Heino, T. Vainio, J. Seppälä, "Compatibilization of PP/PBT and PP/PA6 blends with a new oxazoline-functionalized polypropylene", *Polymer Bulletin*, Vol. 37, 353-359, **1996**.

-
- ^{xi} K. Tokumitsu, Y. Nakajima, K. Aoki, "Mechanical Properties of PP/PA Blends in Addition with PP-g-MAH with Different PP Molecular Weight and MAH Content", *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1713, **2016**.
- ^{xii} G. Serpe, J. Jarrin, F. Dawans, "Morphology-Processing Relationships in Polyethylene-Polyamide Blends", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 3, 553-565, **1990**.
- ^{xiii} S. Wu, "Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effects", *Polymer Engineering and Science*, Vol.27, 335-343, **1987**.
- ^{xiv} V. Bounor-Legaré, F. Fenouillot, P. Cassagnau, "In situ synthesis of inorganic and/or organic phases in thermoplastic polymers by reactive extrusion" in : *Reactive Extrusion Principles and Application*, Chap. 7, 179-208, **2017**.
- ^{xv} P. Cassagnau, T. Nietsch, M. Bert, A. Michel, "Reactive blending by in situ polymerization of the dispersed phase", *Polymer*, Vol.40, 131-138, **1998**.
- ^{xvi} G. Hu, H. Cartier, C. Plummer, "Reactive Extrusion: Toward Nanoblends", *Macromolecules*, Vol.32, 4713-4718, **1999**.
- ^{xvii} T. Badel, E. Beyou, V. Bounor-Legaré, P. Chaumont, P. Cassagnau, J. J. Flat, A. Michel, "Synthesis of Poly(methyl methacrylate)-Grafted Poly(ethylene-co-1-octene) Copolymers by a "Grafting from" Melt Process", *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 297, 702–710, **2012**.
- ^{xviii} J. P. Pascault, R. J. J. Williams, *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*, 1-6, **2010**.
- ^{xix} E. Girard-Reydet, C. Riccardi, H. Sautereau, J. P. Pascault, "Epoxy-Aromatic Diamine Kinetics. 1. Modeling and Influence of the Diamine Structure", *Macromolecules*, Vol.28, 7599-7607, **1995**.
- ^{xx} T. Vidil, F. Tournilhac, S. Musso, A. Robinson, L. Leibler, « Control of reactions and networks structures of epoxy thermosets », *Progress in Polymer Science*, Vol.62, 126-179, **2016**.
- ^{xxi} L. Meynié, F. Fenouillot, J. P. Pascault, "Influence of the gel on the morphology of a thermoset polymerized into a thermoplastic matrix, under shear", *Polymer*, Vol. 45, 5101-5109, **2004**.
- ^{xxii} L. Meynié, F. Fenouillot, J. P. Pascault, "Polymerization of a thermoset system into a thermoplastic matrix. Effect of the shear", *Polymer*, Vol. 45, 1867–1877, **2004**.

-
- ^{xxiii} L. Meynié, A. Habrard, F. Fenouillot, J. P. Pascault, "Limitation of the Coalescence of Evolutive Droplets by the Use of Copolymers in a Thermoplastic/Thermoset Blend", *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 290, 906-911, **2005**.
- ^{xxiv} P. Cassagnau, F. Fenouillot, "Rheological study of mixing in molten polymers: 2-mixing of reactive systems", *Polymer*, Vol.45, 8031–8040, **2004**.
- ^{xxv} S. Elliniadis, J.S. Higgins, N. Clarke, T.C.B. McLeish, R.A. Choudhery, S.D. Jenkins, "Phase Diagram Prediction for Thermoset/Thermoplastic Polymer Blends" *Polymer*, Vol.38, 4855-4862, **1997**.
- ^{xxvi} A. Bonnet, J.P. Pascault, H. Sautereau, M.Taha, "Epoxy-Diamine Thermoset/Thermoplastic Blends 1. Rates of Reactions before and after Phase Separation", *Macromolecules*, Vol.32, 8517-8523, **1999**.
- ^{xxvii} E. Girard-Reydet, V. Vicard, J.P. Pascault, H. Sautereau, "Polyetherimide-Modified Epoxy Networks: Influence of Cure Conditions on Morphology and Mechanical Properties", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 65, 2433-2445, **1997**.
- ^{xxviii} A. Bonnet, B. Lestriez, J.P. Pascault, H. Sautereau, "Intractable High-Tg Thermoplastics Processed with Epoxy Resin: Interfacial Adhesion and Mechanical Properties of the Cured Blend", *Journal of Applied Polymer Science*, 363-373, **2001**.
- ^{xxix} M. Rutnakornpituk, "Thermoplastic Toughened Epoxy Networks and Their Toughening Mechanisms in Some Systems", *Naresuan University Journal*, Vol.13, 73-83, **2005**.
- ^{xxx} S. Poncet, G. Boiteux, J.P. Pascault, H. Sautereau, G. Seytre, J. Rogozinski, D. Kranbuehl, "Monitoring phase separation and reaction advancement in situ in thermoplastic/epoxy blends", *Polymer*, Vol.40, 6811–6820, **1999**.
- ^{xxxi} X. Jiang, H. Huang, Y. Zhang, Y. Zhang, "Dynamically Cured Polypropylene/Epoxy Blends", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, 1437–1448, **2004**.
- ^{xxxii} R.W. Venderbosch, H.E.H. Meijer, P.J. Lemstra, "Processing in intractable polymers using reactive solvents: 3. Mechanical properties of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) processed by using various epoxy resin systems", *Polymer*, Vol.26, 2903-2913, **1995**.
- ^{xxxiii} T. Fine, J. P. Pascault, "Structured Thermoplastic/Thermoset Blends Using Block Copolymers", *Macromolecular Symposia*, Vol. 245, 375–385, **2006**.

^{xxxiv} N. Garois, P.Sonntag, G. Martin, M. Vatan, J. Drouvroy, “Procédé de préparation d’une composition thermoplastique renforcée et réactive, cette composition et son utilisation”, *Institut National de la Propriété Industrielle*, n° 2 963 624, **2012**.

Chapitre II : Réactivité et miscibilité des mélanges PP/Thermodurcissable

Chapitre II : Réactivité et miscibilité des mélanges PP/Thermodurcissable

Table des matières

I)	Introduction	56
II)	Matériaux – réactifs	57
	3. Matériaux	57
	4. Méthodes.....	62
	<i>Mise en œuvre</i>	62
	<i>Caractérisation</i>	62
III)	Résultats	64
	3. Réactivité des systèmes époxy/amine et époxy/dérivé phénolique	64
	4. Mélanges réactifs	71
	2.1. Courbe de mélange/miscibilité des précurseurs	71
	2.2. Synthèse in situ de la phase thermodurcissable	75
	2.3. Caractérisation de la phase thermodurcissable	78
IV)	Conclusion.....	85
V)	Références.....	87

I) Introduction

L'objectif étant l'élaboration par extrusion réactive de mélanges de polymères par la synthèse *in situ* d'une phase thermodurcissable (TD) dans une matrice thermoplastique, il est essentiel, dans un premier temps, de comprendre la réactivité des systèmes thermodurcissables sélectionnés.

Dans notre cas, on se concentrera uniquement sur les mélanges à matrice polypropylène majoritaire, c'est-à-dire avec un pourcentage massique de PP/PP-g-MA supérieur à 50m%, le PP-g-MA étant ajouté en tant qu'agent de compatibilisation entre les deux phases. Dans cette partie, nous allons étudier ce mélange réactif en mélangeur interne afin de mieux appréhender l'influence de différents paramètres (intensité de mélange, miscibilité des monomères, température) sur la création de la phase thermodurcissable et *in fine* sur l'élaboration du mélange afin d'étendre ces recherches au procédé d'extrusion bi-vis. De ce fait, cette partie est fondamentale dans la compréhension des différents mécanismes mis en jeu dont le but est le contrôle du procédé continu d'extrusion réactive.

II) Matériaux – réactifs

1. Matériaux

L'objectif principal de nos travaux est de polymériser *in situ* une phase thermodurcissable dans une matrice polyoléfine par extrusion réactive. Pour cela une matrice polypropylène a été choisie ainsi que son dérivé greffé anhydride maléique afin d'améliorer l'interface avec la phase thermodurcissable qui sera, dans tous les cas, en concentration minoritaire dans le mélange.

La création d'une phase thermodurcissable à base d'époxy est accessible via de nombreux systèmesⁱ. Dans notre cas nous allons nous concentrer sur deux types de systèmes réactionnels : la réticulation entre un époxy et une amine (Figure 1) et la polyétherification entre un époxy et un alcool, catalysée par un imidazole, qui vont permettre le développement du thermodurcissable en créant un réseau via les fonctions époxydes.

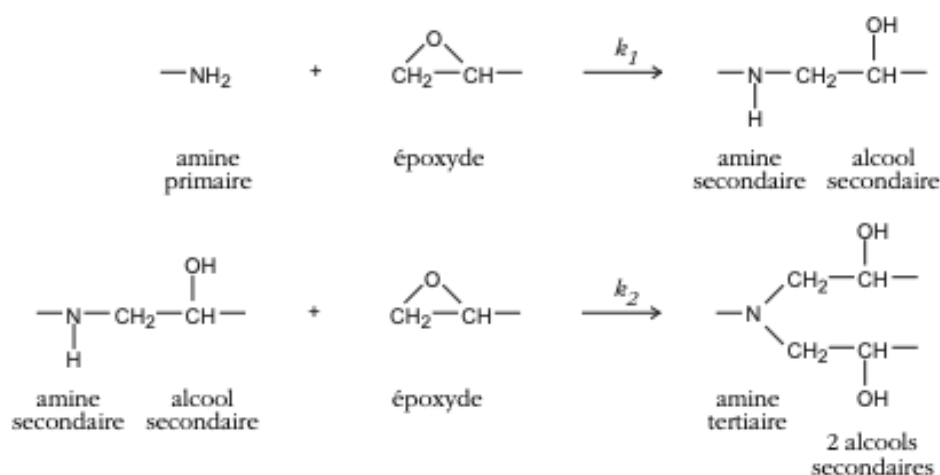


Figure 1 : Principales réactions entre un époxy et une amine

Les époxys choisis sont des dérivés d'éther diglycidyle de bisphénol A (DGEBA) avec deux groupes époxydes. En ce qui concerne les amines, nous avons d'un côté une triamine à base de séquences polyéther et de l'autre une diamine cyclique. Nous avons également utilisé un dérivé phénolique qui est un mélange de trois molécules, une résine époxy à hauteur de

70% massique, un dérivé diphenolique et une quantité très faible d'un imidazole (moins de 1m%) en tant que catalyseur. En effet, une réaction d'éthérification entre les fonctions époxyde et hydroxyle aura lieu dans ce cas (Figure 2). Cette réaction d'éthérification peut être négligée dans le cas des mélanges avec des amines aliphatique^{ii,iii}, comme celles décrites ci-dessus. De plus, une réaction secondaire peut avoir lieu dans cette configuration à cause de la présence du catalyseur, l'homopolymérisation des fonctions époxydes^{iv,v} (Figure 3), ce qui rend la réticulation par durcisseur encore plus complexe. Ces différents réactifs ont été sélectionnés afin d'étudier l'influence du type de polymérisation, de leur structure, masse molaire et nature chimique dans la création *in situ* d'un thermodurcissable au sein de la matrice polyoléfine.

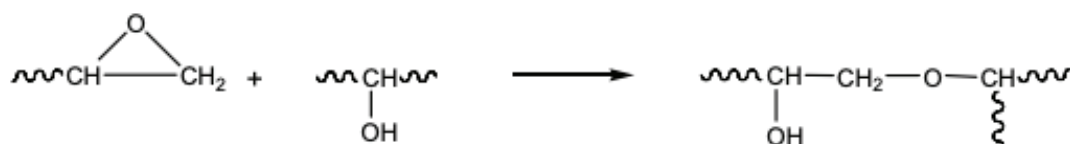


Figure 2 : Réaction entre un groupement époxyde avec un groupement hydroxy

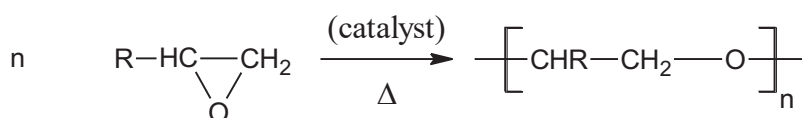


Figure 3 : Réaction d'homopolymérisation d'un époxy en présence d'un catalyseur

Il est important dans un premier temps d'étudier la réactivité des différents systèmes réactifs afin d'évaluer si les conversions des réactions chimiques envisagées sont compatibles avec les contraintes du procédé d'extrusion réactive en termes de temps de réaction et de température. Pour cela un suivi des réactions chimiques et donc de la formation du réseau thermodurcissable a été analysé par rhéologie.

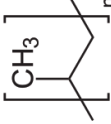
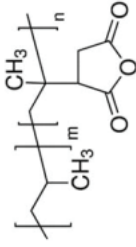
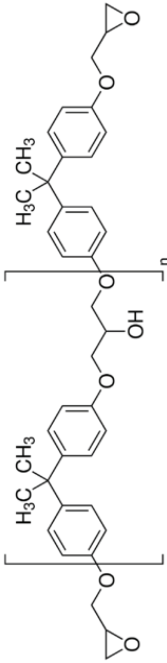
Par ailleurs, ce chapitre est également consacré à l'étude de la miscibilité des réactifs (époxy, amine et durcisseur) dans la matrice ainsi qu'à l'évolution de la miscibilité des systèmes réactifs complets au sein de la matrice polyoléfine. Pour la suite de ce chapitre nous

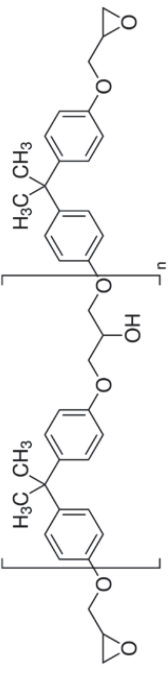
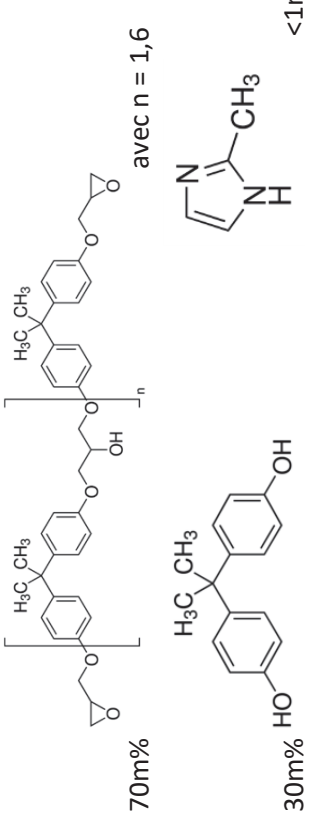
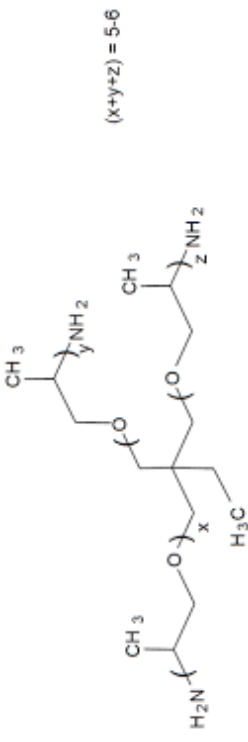
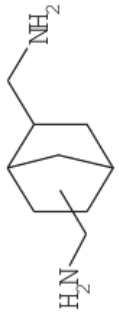
avons considéré un mélange 80/20 en masse de PP/PP-g-MA comme matrice de base, nommé « REF ». Il est important de savoir que tous les mélanges ont été réalisés dans des conditions stœchiométriques (une fonction époxy pour un proton amine ou hydroxyle) et que le nombre de moles d'anhydride maléique (provenant du PP-g-MA) est toujours en défaut par rapport au nombre de moles de $\text{-NH}_2/\text{-NH}/\text{-OH}$ (Tableau 1).

Tous les produits utilisés pour cette étude sont des composés commerciaux utilisés sans purification et les caractéristiques principales utiles pour cette étude sont rassemblées dans le Tableau 2. Le descriptif des systèmes époxy/amine et époxy/durcisseur sélectionnés pour cette étude est reporté dans le Tableau 1.

Époxy	Amine/Dérivé phénolique	Proportions massique à stœchiométrie de fonction (Époxy : Amine/Hydroxyle)
DER 667	T403	22 : 1
DER 671	DEH 84	1 : 2
DER 667	NBDA	46 : 1
DER 671	NBDA	13 : 1
X	DEH 84	X

Tableau 2 : Principales caractéristiques des matériaux utilisés

Produits	Structure chimique	Fournisseur	T _f /T _g (°C)	M (g/mol) et MFI (g/10min)
Polypropylène PPH3060		Total	T _f = 165 °C	M _w = 384 000 g.mol ⁻¹ * MFI = 1,8 g.10 min ⁻¹ À 230°C/2.16 kg
Polypropylène greffé anhydride maléique PO1020 PP-g-MA		Exxon Mobil	T _f = 167 °C	Taux de greffage AM = 1,2m%* M _n = 36 000 g.mol ⁻¹ * MFI = 125g.10 min ⁻¹ (1.2 kg/190 °C)
Résine époxyde DER 667 ^{vi}	 avec n = 9,5	Dow Chemicals	T _g = 70 °C	M _n = 2900 g.mol ⁻¹ *

Produits	Structure chimique	Fournisseur	$T_g/T_g(^{\circ}\text{C})$	M (g/mol) et MFI (g/10min)
Résine époxyde DER 671	 avec $n = 1,6$	Dow Chemicals	$T_g = 57^{\circ}\text{C}$	$M_n = 795 \text{ g.mol}^{-1*}$
Résine époxyde DEH84 (70m% de DER671 contenu dans cette résine)	 avec $n = 1,6$ 70m% 30m% <1m%	Dow Chemicals	$T_g = 43^{\circ}\text{C}$	$M_n = 630 \text{ g.mol}^{-1*}$
Jeffamine T403	 $(x+y+z) = 5-6$	Huntsman	Liquide à température ambiante	$M_n = 430 \text{ g.mol}^{-1*}$
Norbornane diamine NBDA		TCI Chemicals	Liquide à température ambiante	$M = 154 \text{ g.mol}^{-1}$

* Valeurs expérimentales caractérisées par nos soins au sein du laboratoire par ^1H RMN et par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

2. Méthodes

Mise en œuvre

Les mélanges sont réalisés dans un premier temps dans un mélangeur interne HAAKE Rheomix OS (Thermo Fischer Scientific) avec des rotors du type roller. Afin de l'utiliser dans des conditions optimales, 70% du volume total de la chambre est utilisé, ce qui nous permet de préparer environ 45 g de mélange.

Les mélanges sont réalisés comme suit : introduction de la matrice PP/PP-g-MA, attente de stabilisation du couple (environ 200 s) puis introduction du/des réactif(s). Dans le cas d'un système réactionnel complet, c'est-à-dire d'un mélange contenant un couple époxy/amine ou époxy/dérivé phénolique, un mélange préalable des deux réactifs est réalisé manuellement avant introduction dans le HAAKE.

La température de consigne est fixée à $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, la vitesse de rotation des vis $N = 50\text{ tours.min}^{-1}$ et un temps global de mélange de $\Delta t = 10\text{ minutes}$.

Il est important de noter que l'influence de l'ordre d'introduction des réactifs a également été étudiée. Néanmoins, comme aucune différence significative n'a été observée, cette partie n'est pas développée dans ce chapitre.

Caractérisation

Systèmes thermosettables seuls

Rhéologie

Le suivi des réactions chimiques est réalisé à l'aide d'un rhéomètre ARES-G2 (TA Instruments) à partir de la variation du module complexe de cisaillement en fonction du temps de traitement thermique (time sweep experiment). Plus précisément nous avons utilisé une géométrie plan/plan de diamètre 25 mm pour un gap de 1 mm. La fréquence choisie est $\omega = 10\text{ rad.s}^{-1}$ et la déformation imposée 1% (domaine linéaire).

Un mélange stœchiométrique de précurseurs de thermosensibles a été initialement préparé en homogénéisant manuellement les deux réactifs. Le suivi des réactions chimiques par approche rhéologique a été réalisé pour des températures allant de 115 °C à 165 °C. Le point de croisement entre les modules visqueux et élastique sera considéré comme un temps caractéristique de la réaction de réticulation. En effet, et en première approximation, on peut considérer que ce temps caractéristique définit la transition sol-gel entre un fluide viscoélastique et un solide viscoélastique.

Analyse thermique: DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Ces analyses ont été réalisées sur un appareil DSC modèle Q2000 (TA Instruments) en utilisant l'indium en tant que standard de calibration. Une rampe de température entre 35 et 250 °C à 10 °C.min⁻¹ a été appliquée à des échantillons de thermosensibles seuls préalablement réticulés dans le rhéomètre (entre 10 et 20 mg) et placés dans des capsules en aluminium hermétique.

Les courbes de DSC vont nous permettre d'observer les températures de transition vitreuse ainsi que les points de fusion des différents mélanges.

Systèmes complets : thermosensibles créés *in situ* dans matrice polyoléfine

Torsion rectangulaire

Le rhéomètre ARES-G2 a été utilisé en mode torsion rectangulaire pour étudier les relaxations mécaniques T_α et la T_β , qui sont représentées par un maximum local de la tangente δ , rapport entre le module de perte et élastique (G''/G'). En effet, ces pics sont la conséquence des relaxations associées aux divers degrés de libertés des chaînes macromoléculaires^{vii,viii}. Chaque formulation provenant du mélangeur interne a été broyée puis injectée en forme d'haltère (type 5A) grâce à une machine d'injection Babyplast 6/10P avec un diamètre de piston de 14 mm et une force de serrage de 62 kN. La température de la chambre d'injection a été fixée entre 200 et 220 °C et la pression entre 80 et 100 bars en fonction de la viscosité du mélange. La partie centrale des haltères, découpée grâce à un scalpel, a été fixée verticalement entre deux mors et une fréquence de 0,1 rad.s⁻¹ a été appliquée avec une déformation de 0,1 % sous air et un balayage de température allant de -40 °C jusqu'à 140 °C.

III) Résultats

1. Réactivité des systèmes époxy/amine et époxy/dérivé phénolique

Afin d'illustrer notre démarche scientifique et à titre d'exemple nous reportons sur la Figure 4 le suivi des modules élastiques et visqueux en fonction du temps pour le système DER667/T403 et à une température de $T = 135\text{ °C}$. On observe l'augmentation des deux modules de manière linéaire, jusqu'à ce que G' devienne supérieur à G'' et finalement l'obtention d'un plateau. Dans ces conditions le temps caractéristique associé au temps de gel est de 1100 s. En effet, on observe que ce temps de gel est atteint pour un module élastique et de perte aux alentours de 10^4 Pa , valeur retrouvée dans la littérature dans le cas de système époxy type DGEBA réticulé par une diamine^{ix}.

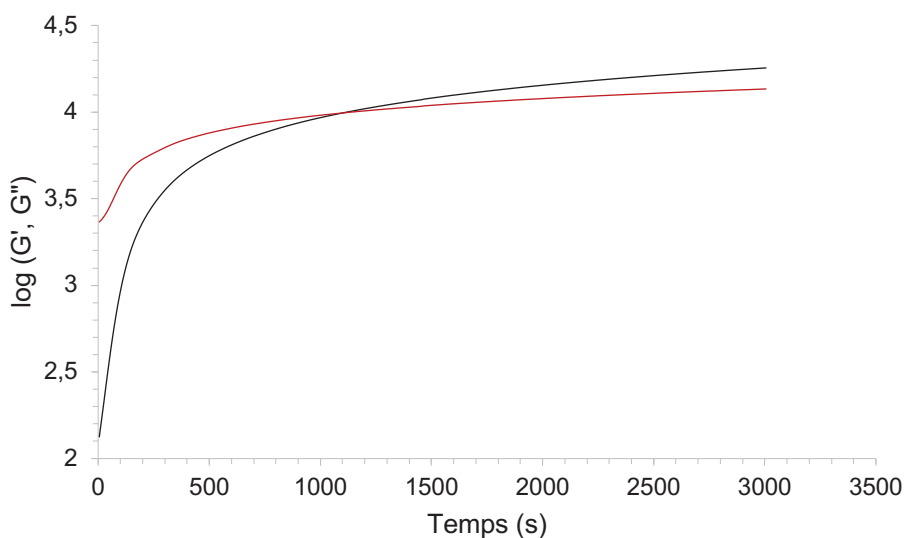


Figure 4 : Cinétique de réticulation du système DER667/T403 à $T = 135\text{ °C}$ – Variation du module complexe de cisaillement avec $\omega = 10\text{ rad.s}^{-1}$ en fonction du temps.

L'apparition de ce point de gel est une signature de la formation d'un réseau macromoléculaire infini et correspond à un avancement de la réaction de réticulation du TD défini théoriquement en fonction de la fonctionnalité des réactifs.

$$p^2 = \frac{1}{(f-1)(g-1)}$$

P est la probabilité théorique de rencontrer un monomère ayant réagi, f et g sont les fonctionnalités des monomères époxy et amine respectivement. Si on applique cette équation à notre mélange époxy/amine, sachant que la DGEBA a une fonctionnalité de 2 et la norbornane une fonctionnalité de 4, nous devrions au point de gel avoir atteint 60% de conversion du réseau thermodurcissable.

Dans le cas de notre système DER671/DEH84 ainsi que pour tous les autres couples testés, nous avons une diminution du temps de gel en fonction de la température de réticulation. Si on prend l'exemple du couple montré sur la Figure 5, on passe d'un t_{gel} de 840 s à un $t_{gel} = 270$ s quand on augmente la température de traitement de 20 °C. Il y donc une forte dépendance du temps de gel vis-à-vis de la température de réticulation.

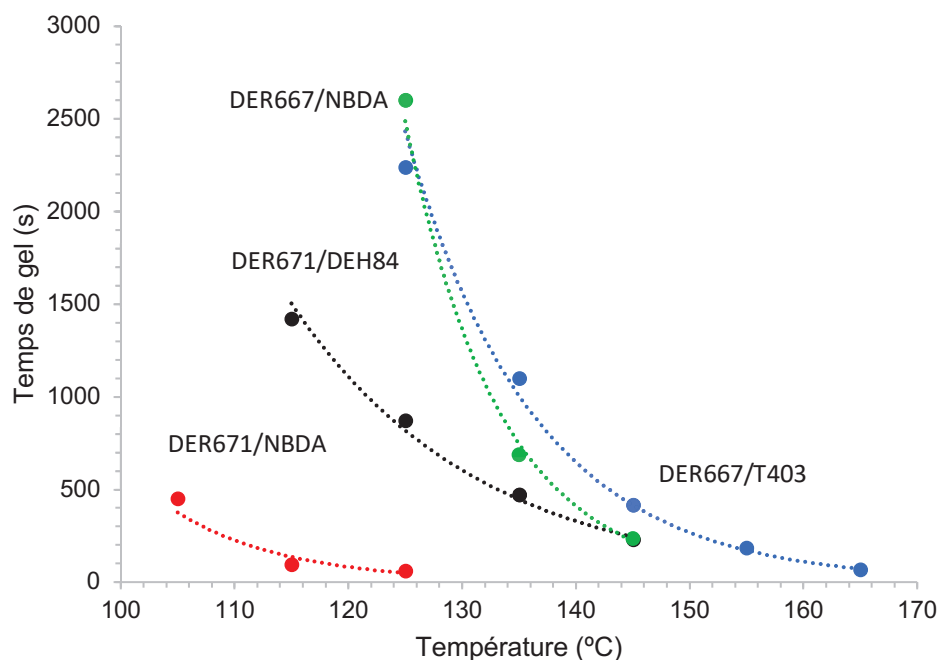


Figure 5 : Mesure du temps de gel à différentes températures de polymérisation pour les différents systèmes thermodurcissables

La Figure 5 montre les variations du temps de gel en fonction de la température pour les différents systèmes étudiés. Ces points de gel sont très différents d'un système à l'autre. Pour une température de 125 °C, nous avons pour le couple DER667/NBDA un temps de gel de plus de 40 min alors que pour le couple DER671/NBDA t_{gel} ne dépasse pas une minute pour la même température de réticulation. Ces différences peuvent être expliquées par la structure chimique des précurseurs mis en jeu. Lorsque nous comparons les couples cités ci-dessus, nous observons que la masse molaire de l'époxy joue un rôle important dans la réactivité du couple. En effet, lorsque nous avons un époxy avec une masse molaire plus faible, la miscibilité et la probabilité de rencontre avec d'autres espèces sera beaucoup plus importante. En ce qui concerne la différence de la nature de l'amine mise en jeu, si on observe les couples DER667/T403 et DER667/NBDA, là les temps de gel sont assez proches. À 125 °C, la différence entre les deux t_{gel} est d'environ 6 min, malgré des structures très différentes^x (T403 est une triamine et NBDA une diamine) et des masses molaires également différentes. L'utilisation d'un système phénolique avec des groupements phénoliques à la place d'une amine a aussi un impact sur les temps de gel. En comparant les courbes représentant les couples DER671/DEH84 et DER671/NBDA, on constate qu'on passe

respectivement d'un temps de gel de quasiment 1500 s à quelques secondes à $T = 115^{\circ}\text{C}$. Ces deux systèmes basés sur des mécanismes réactionnels différents sont ceux qui permettent d'obtenir les temps de gel les plus courts dans la gamme de température étudiée ici.

A partir de ces valeurs Figure 5 nous pouvons également déterminer une énergie d'activation associée à ce temps de gel à l'aide d'une loi d'Arrhenius :

$$t_{gel} = A \cdot e^{E/RT}$$

A est une constante, E l'énergie d'activation (en J.mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). La Figure 6 reporte les évolutions de $\ln(t_{gel})$ en fonction de l'inverse de la température pour chaque système et la détermination de la pente de ces droites nous permet d'évaluer leur énergie d'activation (Tableau 3).

Tableau 3 : Valeurs d'énergie d'activation pour chaque système TD

Système TD	E (KJ.mol^{-1})
DER667/T403	74
DER671/DEH84	82
DER667/NBDA	88
DER671/NBDA	40

Si on compare les valeurs d'énergie d'activation obtenues avec nos systèmes avec certaines répertoriées dans la littérature, nous constatons une certaine cohérence. En ce qui concerne des systèmes époxy réticulés par une amine, R. G. C. Arridge et J. H. Speake^{xi}, ont déterminé l'énergie d'activation pour DGEBA/Ethylènediamine et DGEBA/Triéthylènetetramine^{xii} entre 70 et 80 KJ.mol^{-1} , donc dans le même ordre de grandeur que les valeurs ci-dessus. Une énergie d'activation de 84 KJ.mol^{-1} , est observée par Cheng^{xiii} pour un système thermodurcissable basée sur résine époxy DGEBA avec

une masse molaire plus faible que la DER671 réticulée par le 2,4,6-tris(diméthylaminométhyl)phénol comme catalyseur en faisant varier les proportions de fonctions, système qu'on pourrait comparer au système DER671/DEH84. Cet ordre de grandeur est également trouvé pour d'autres TD décrits dans la littérature, comme ceux étudiés par Gough et Smith^{xiv, xv} au début des années 60, pour un même époxy (Epikote 828, de masse molaire proche à celle de la DGBEA cité ci-dessus) et réticulé par différents agents : triéthylamine, cette même amine tertiaire en présence d'eau et une polyamine hétérocyclique (Synolide 960) en présence de nombreux solvants.

Grâce à l'énergie d'activation, nous avons donc pu déterminer le temps de gel attendu à la température de mise en œuvre (200 °C) pour tous les systèmes TD, les valeurs sont reportées également dans la dernière colonne du Tableau 4. Il est en effet à noter qu'à 200 °C ces cinétiques sont trop rapides pour être mesurées par rhéologie. La Figure 6 nous montre cette différence de vitesse de réaction avec un graphe « modèle » où plus la pente est importante, plus le système est réactif.

Tableau 4: Temps de gel pour les systèmes thermosettables à différentes températures

Système	Temps de gel (s)							
	105 °C	115 °C	125 °C	135 °C	145 °C	155 °C	165 °C	200 °C (théorique)
DER667/T403	-	-	2200	1100	415	185	66	4,5
DER671/DEH84	-	1420	870	470	230	-	-	10
DER667/NBDA	-	-	2600	685	235	-	-	3
DER671/NBDA	450	95	59	-	-	-	-	<1

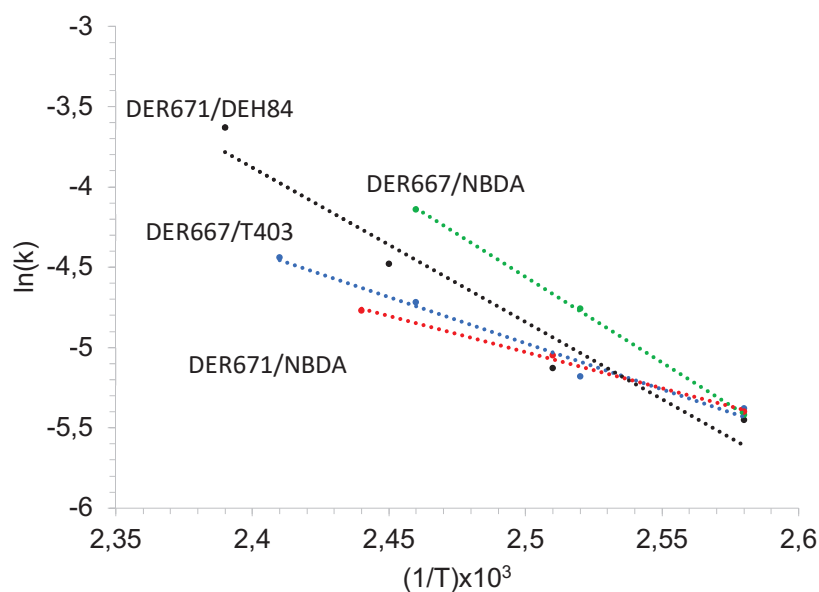


Figure 6 : Graphe permettant de déterminer l'énergie d'activation pour chaque système TD

On observe alors que pour l'ensemble des systèmes TD sélectionnés, la réactivité est très importante et que le temps de gel obtenu est largement inférieur à 80 s, temps de séjour moyen estimé dans nos conditions expérimentales d'extrusion réactive à 200°C.

La température de transition vitreuse de ces systèmes polymérisés a ensuite été caractérisée par DSC, comme on peut voir Figure 7, pour le couple DER667/T403 aucun exotherme résiduel n'est observé et la réaction est donc complète au bout de 25 min à 145°C sous le rhéomètre. L'ensemble des T_g mesurées pour les quatre systèmes étudiés est recensé dans le Tableau 5.

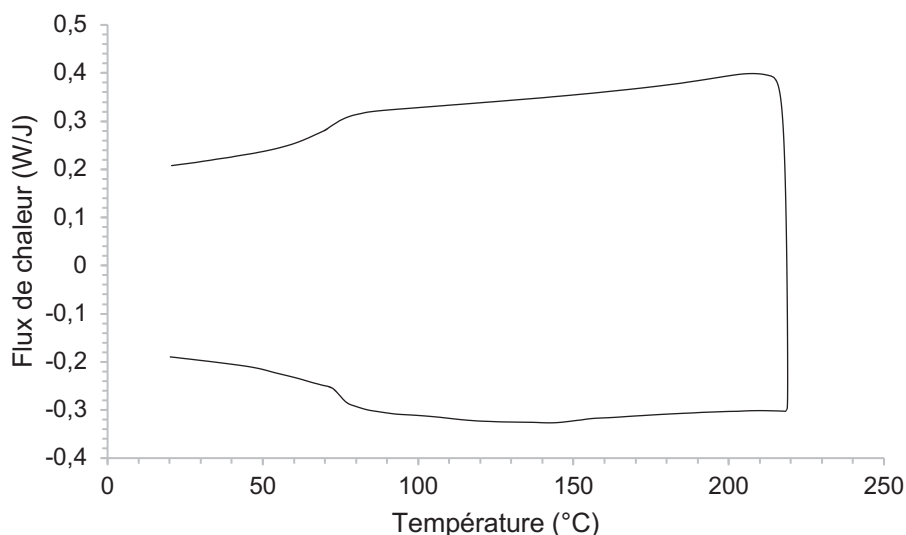


Figure 7 : Graphe DSC du système DER667/T403, réticulé au rhéomètre à 145 °C

Tableau 5: T_g mesurées par DSC pour les systèmes TD réticulés au rhéomètre à différents isothermes

Température de réticulation dans le rhéomètre (°C)	T_g DER667/T403 (°C)	T_g DER671/DEH84 (°C)	T_g DER667/NBDA (°C)	T_g DER671/NBDA (°C)
105	-	-	-	-
115	-	46,6	-	-
125	74,3	51,6	82,0	94,0
135	74,6	49,8	-	92,0
145	74,4	50,0	93,0	-
155	78,7	-	-	-

On observe que les T_g ne varient pas pour les systèmes DER667/T403, DER671/DEH84 et DER671/NBDA en fonction de la température de cuisson et nous avons en moyenne une T_g de 76 °C et 50 °C respectivement. Le fait que la T_g ne dépende pas de la température de cuisson signifie que dans le domaine de température de polymérisation étudié (105-155 °C), les mécanismes réactionnels ne dépendent pas de la température ou en d'autres termes il n'apparaît pas de contribution d'une autre réaction dans le domaine de température étudié. Cependant, en ce qui concerne le

dernier couple de TD nous avons une variation de la T_g qui atteint 10 °C avec l'augmentation de la température de réticulation. Ceci peut être expliqué par la contribution d'autres réactions.

2. Mélanges réactifs

2.1. Courbe de mélange/miscibilité des précurseurs

Les mélanges présentés dans cette partie ont été réalisés comme décrit dans le paragraphe II.2. dans un mélangeur interne type Haake. La miscibilité des mélanges sera appréciée par l'évolution du couple qui s'exerce sur les pales du mélangeur. Nous sommes ici dans les cas pour lesquels le rapport de viscosité λ entre la phase thermoset dispersée et la matrice polyoléfine est faible ($<10^{-3}$) en tout début d'action de mélange. D'un point de vue expérimental, ce type d'expérience a été rapporté pour la première fois par Scott et Joung^{xvi} (1996) et ensuite étudié au laboratoire (Cassagnau et al.^{xvii} en 2005 et Bonnet^{xviii} en 2012). Les auteurs réalisent leurs expériences en mélangeur interne, ce qui permet de découpler les étapes et constitue un bon modèle du procédé futur en extrudeuse. La Figure 8 donne schématiquement la variation du couple mécanique qui s'exerce sur les pales des rotors d'un mélangeur interne. Ce couple traduit les variations de viscosité et révèle ainsi plusieurs phénomènes pour une expérience simple consistant à introduire dans un polymère fondu une phase liquide miscible (plastifiant, monomères, oligomères, etc.).

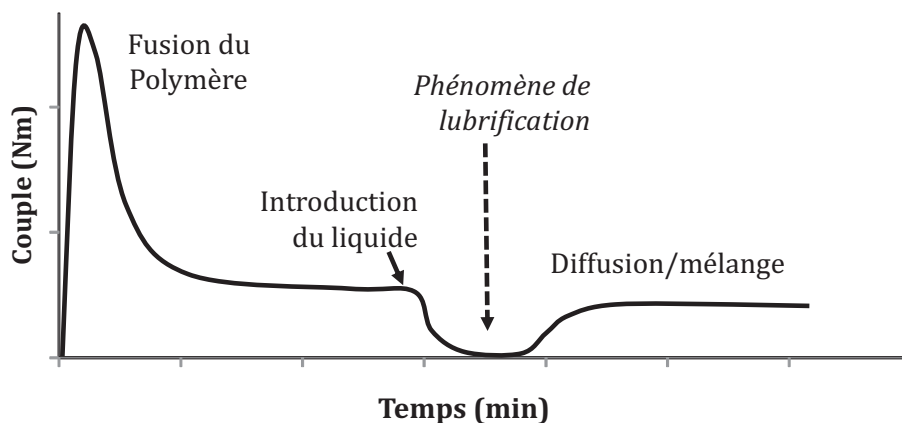


Figure 8 : Schéma de la variation du couple qui s'exerce sur les pales d'un mélangeur interne lorsqu'un liquide miscible de faible viscosité est ajouté à un polymère dans la chambre de mélange

Le début de la courbe de variation du couple est classique pour la fusion de polymères thermoplastiques. Cette forte augmentation du couple est due à la fusion des granules de polymères causée essentiellement par leur friction au cours du mélange. On peut associer ce mécanisme à un procédé de frittage entre grains de PP. Suite à la fusion du polymère, le couple diminue alors et se stabilise dans un régime permanent d'écoulement (couple et températures constantes). Une fois le couple stabilisé, l'introduction des monomères de faible viscosité conduit à une forte chute du couple due au fait que ce fluide va complètement modifier le gradient de vitesse de déformation, ce qui se traduit par un phénomène de lubrification. Même si ces monomères sont miscibles avec le PP, ces deux fluides miscibles sont néanmoins initialement macro-séparés, le gradient de cisaillement est alors localisé dans la phase constituée du fluide de plus faible viscosité, induisant ainsi un phénomène de glissement (lubrification). Si les deux fluides sont miscibles, alors ils vont ensuite inter-diffuser. Finalement, le rapport de viscosité entre les couches de fluides augmente progressivement pour tendre vers 1, ce qui facilite de plus en plus le mélange mécanique. Ainsi, le couple augmente et finit par se stabiliser à la valeur correspondante à la viscosité du mélange des fluides à l'état homogène. On peut représenter schématiquement ce comportement en mélangeur en fonction du temps de mélange (Figure 9).

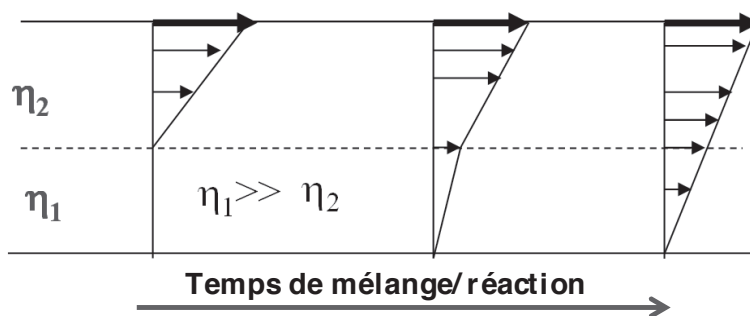


Figure 9 : Schéma illustrant le champ de vitesse lorsqu'on est en présence d'un phénomène de lubrification (ou de glissement) observé lors de l'introduction dans un polymère fondu d'un fluide de viscosité bien plus faible que celle du polymère ($p \ll 10^{-3}$). En fin de diffusion/mélange, le gradient de cisaillement est homogène

Les différents précurseurs des réactions de polymérisation de la phase thermoscurissable ont été ainsi testés sur ce principe de mélange en mélangeur interne pour connaître leur pouvoir de diffusion et leur limite de solubilité. Ces résultats sont montrés Figure 10. Par exemple, la DER 667 et la T403 sont totalement miscibles jusqu'à une concentration de 15%. En effet, après leur introduction, le couple chute comme attendu mais il remonte vers un plateau traduisant qu'un milieu homogène PP/PP-g-MA/DER667 ou PP/PP-g-MA/T403 a ainsi été élaboré. En revanche, le résultat est tout autre pour la DER671 et la DEH84 dont on observe que le couple ne remonte pas pour des concentrations supérieures à 2,5%. La solubilité de ces molécules avec la matrice est donc très faible et inférieure à 2%.

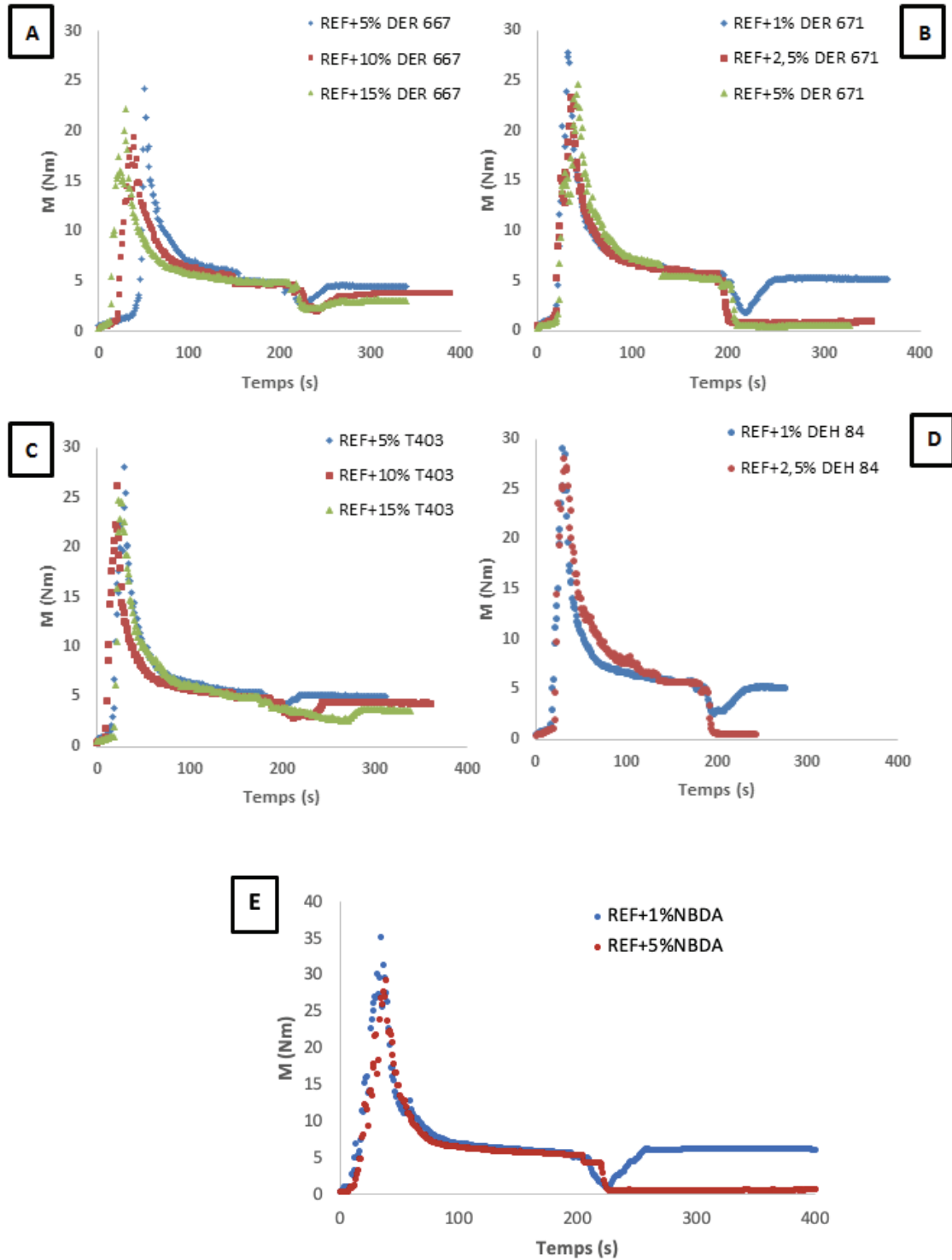


Figure 10 : Influence du pourcentage massique pour les mélanges PP/PP-g-MA avec un réactif, $T=200^{\circ}\text{C}$, $N=50$ tours.min⁻¹ A : PP/PP-g-MA/5-15%DER 667, B : PP/PP-g-MA/1-5%DER 671, C : PP/PP-g-MA/5-15%T403, D : PP/PP-g-MA/1-2,5%DEH 84, E : PP/PP-g-MA/1-5%NBDA

Cette étude, bien que qualitative, a permis de quantifier la solubilité de ces précurseurs des réseaux thermoset avec une matrice PP/PP-g-MA dans des conditions de mélange à l'état fondu. Nous allons donc maintenant observer le comportement macroscopique de mélanges réactifs avec la création de la phase thermoset dans la matrice PP.

2.2. Synthèse *in situ* de la phase thermoset

Sur ce même principe d'expérience, les mélanges réactifs, c'est dire la polymérisation *in situ* de phase thermoset pendant l'action de mélange avec la matrice PP, ont été réalisés selon ce même protocole. On observe sur la Figure 11-A, pour le mélange avec le système DER671/DEH84, une stabilisation du couple pour tous les pourcentages massiques de TD étudiés (de 5 à 26%). En effet, pour les mélanges à 5% et à 10%, le couple mesuré (proche de 5 Nm) est équivalent à celui de la matrice avant introduction des réactifs. En revanche, pour la concentration de 26% en TD, on observe une remontée plus lente du couple d'environ 5 min (contrairement à quelques secondes pour les autres mélanges). La valeur plateau d'équilibre (≈ 2 Nm) ainsi atteinte est largement inférieure au couple avant introduction des réactifs. D'autre part on remarque, sur la

Figure 11-A, que le temps de stabilisation du couple est d'autant plus long que la concentration en précurseurs est élevée. Nous avons observé préalablement que les mélanges à base de l'époxy DER 671 ou DEH 84 (précurseurs de DER671/DEH84) montraient une non-miscibilité avec la matrice PP. On peut donc en conclure que l'augmentation de la viscosité de la phase thermoset au cours de la polymérisation conduit à favoriser l'action de mélange bien que ce système soit a priori non miscible initialement. En fait, le système se comporte ici comme un mélange de polymères non miscibles dont le rapport de viscosité augmente avec le degré de polymérisation^{xvii}.

Concernant les systèmes DER671/NBDA (Figure 11-B) le même comportement est observé. Toutefois, on note une remontée du couple plus rapide et dont l'allure ne

dépend pas de la concentration initiale en précurseurs. Le fait que ces précurseurs soient plus miscibles (NBDA introduit en très faible quantité, inférieure à 1m% alors que DEH 84 jusqu'à 17,3 m% pour les mélanges les plus chargés) conduit à une action de mélange plus efficace bien qu'un phénomène de séparation de phase apparaisse nécessairement avec l'avancement de la réaction de polymérisation. Le fait le plus marquant est que le couple à l'équilibre est plus élevé en fin de polymérisation et mélange. Si on part de l'hypothèse d'un mélange final PP/PP-g-MA/TD non miscible, ce couple plus élevé – et donc une viscosité plus élevée – peuvent traduire une réactivité du couple DER671/NBDA plus importante que celle du couple DER671/DEH84, entraînant la formation du réseau thermodurcissable avant même la dispersion des réactifs dans la matrice. Comme montré précédemment (Tableau 4 III-1), à 125 °C le t_{gel} de DER71/NBDA est atteint à 95 s alors que celui pour le couple DER671/DEH84 est 15 fois plus élevé. Le rapport entre la viscosité de la matrice et celle et du TD déjà formé DER671/NBDA, sera proche de 1, ce qui va favoriser le mélange et la dispersion de la phase minoritaire, vu que la viscosité des deux composants sera proche.

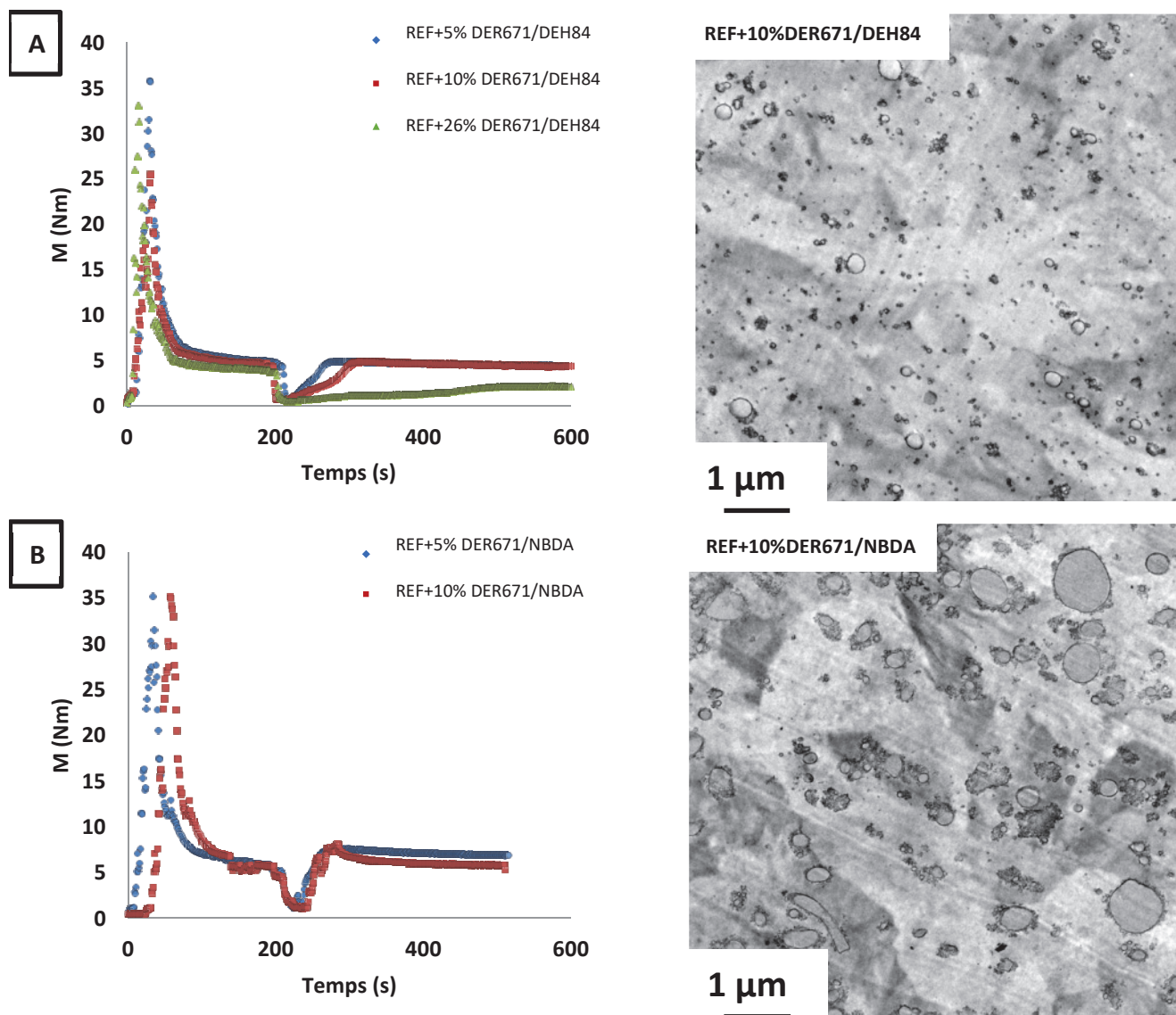


Figure 11 : Suivi des couples pour les mélanges PP/TD ainsi que les clichés TEM pour les mélanges avec les pourcentages les plus élevés, A : REF+5-26m%DER671/DEH84, B : REF+5-10m%DER671/NBDA

Les clichés TEM mis en évidence sur la Figure 11 nous montrent une organisation microscopique avec distribution de nodules de thermoset homogène dans la matrice PP/PP-g-MA et de taille submicronique pour les deux couples de TD. En réalité, même si au niveau microscopique nous avons organisation ressemblante (tailles des nodules différentes), le comportement macroscopique pour l'obtention du mélange final est différent (courbes obtenues par le mélangeur interne).

2.3. Caractérisation de la phase thermodurcissable

La Figure 12 ci-dessous montre le comportement en DSC des mélanges PP/TD élaborés au mélangeur. Compte tenu de la faible concentration en phase TD dans la matrice PP, il est extrêmement difficile de déterminer une température de transition vitreuse associée à la phase thermodurcissable. Toutefois, pour le système DER671/DEH84 le plus concentré en phase TD (26m%), une transition vitreuse est observée vers 85 °C. D'autre part, on observe qu'il n'y a pas de modification de l'aire sous l'endotherme de fusion et l'exotherme de cristallisation du PP pour le mélange avec DER671/NBDA. A priori donc cette synthèse *in situ* de la phase thermodurcissable ne modifie pas le pourcentage cristallin de la matrice PP (voir Tableau 6). En ce qui concerne le mélange avec DER671/DEH84 un léger décalage du point de fusion et de cristallisation est observé. Ceci peut être expliqué par le pourcentage important de TD créé *in situ* dans ce cas. En effet, Menczel et Varga^{xix} ont montré qu'un agent nucléant, tel le talc, peut avoir un impact sur le taux de cristallinité du PP quand il est présent même en faible quantité (à partir de 0,05m%). Si on considère un TD comme un agent nucléant, ceci pourrait expliquer le décalage de la température de cristallisation étant donné la présence du TD va être un obstacle à la cristallisation du PP.

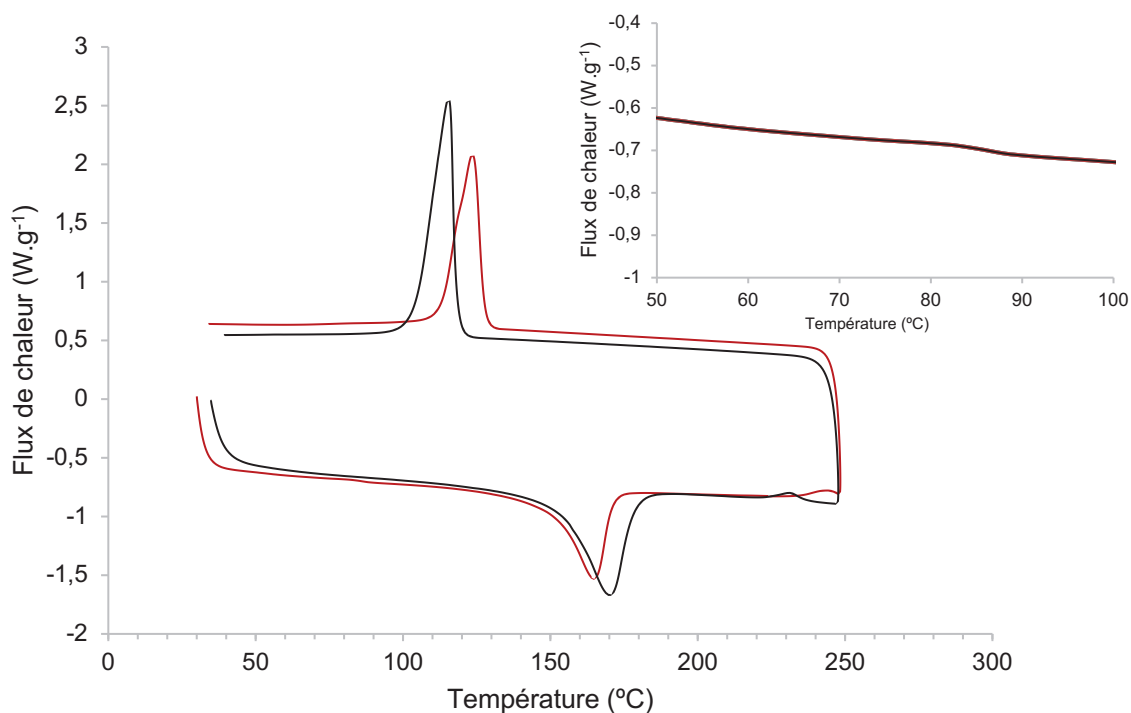


Figure 12 : Graphes DSC pour les mélanges PP+20m%PP-g-MA+26m%DER671/DEH84 (bleu) avec T_g aux alentours de 85 °C et PP+PP-g-MA (rouge).

Tableau 6: Températures de fusion et de cristallisation ainsi que les enthalpies associées et le pourcentage cristallin pour la matrice et les mélanges avec DER671/DEH84 et DER671/NBDA déterminés par DSC.

	T_f (°C)	T_c (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	% Cristallin
REF	170	115	89	105	45 %
REF+26%DER671/DEH84	164	122	75	85	40%
REF+10%DER671/NBDA	168	121	88	101	44%

Pour tenter de mieux caractériser cette phase thermodurcissable, nous avons étudié les échantillons de mélange TP/TD par DMA sur le principe de l'expérience de torsion rectangulaire. La Figure 13 montre les variations de $\tan \delta$ ($= G''/G'$) en fonction de la température. Ces variations sont extrêmement riches en termes de mécanismes de relaxation associés aux deux phases. A noter que généralement, on fait le rapprochement, voire l'association, entre la température de relaxation des chaînes T_α et la température de transition vitreuse, T_g , observée en DSC.



Figure 13 : Variation de $\tan \delta$ en fonction de la température pour différents mélanges TP/TD.

Sur ces courbes de DMA, on observe que la T_{α} ($\sim 0^{\circ}\text{C}$) associée à la T_g du PP ne varie que très faiblement pour les mélanges PP/TD. En revanche on observe clairement l'apparition d'une relaxation principale associée à la T_g de la phase thermodurcissable. La température de cette T_{α} ainsi que son intensité dépendent fortement des systèmes étudiés et de la concentration en phase thermodurcissable. Par exemple, on observe que le pic le plus intense ($\tan \delta \approx 0,24$) est obtenu pour le système DER671/DEH84 à une concentration de 26%. La relaxation correspondante au mélange DER667/NBDA a une intensité proche de 0,12 pour une concentration de 10% en phase TD. En ce qui concerne le mélange DER671/NBDA, celui-ci présente un comportement singulier (avec une intensité tout de même proche de 0,10), probablement dû à la coexistence de plusieurs mécanismes de polymérisation.

En transposant ces observations à nos mélanges, on observe le même phénomène comme le montre la Figure 14 pour le système DER671/DEH84. Cependant, la T_{α} est fortement décalée en température pour une concentration de 26% en phase TD. Ceci

peut signifier qu'une phase TD avec état de polymérisation plus élevée conduisant à un réseau plus dense est ainsi synthétisée à cette concentration. En effet, quelques fonctions amines vont se greffer sur la matrice PP-g-MA et peuvent rester piégées, même après la séparation de phase PP/TD étant donné qu'ils sont chimiquement liés. Ces oligomères seront donc présents dans la phase riche en PP et, par conséquent, la stœchiométrie de la phase riche en thermodurcissable sera affectée. Ce changement de stœchiométrie induira alors une baisse de la T_g du système. Ce phénomène est d'autant plus marqué lorsque le pourcentage massique en TD est faible. En réalité, plus la quantité de fonctions $-NH_2/-OH$ est faible, plus le rapport molaire entre ces fonctions et les fonctions anhydride maléique est faible, impactant ainsi la stœchiométrie des TD (Tableau 7).

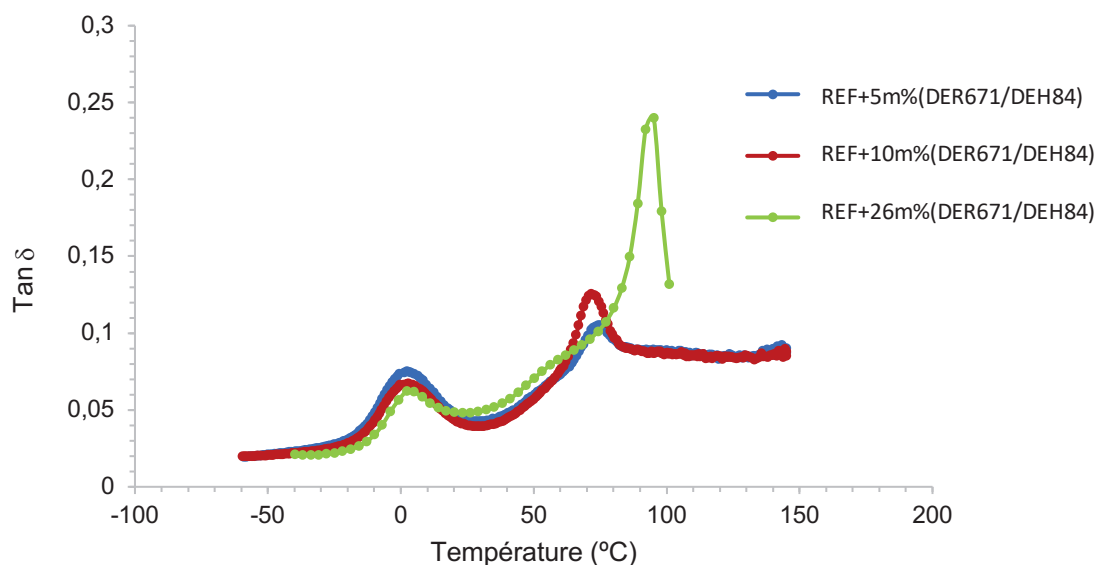
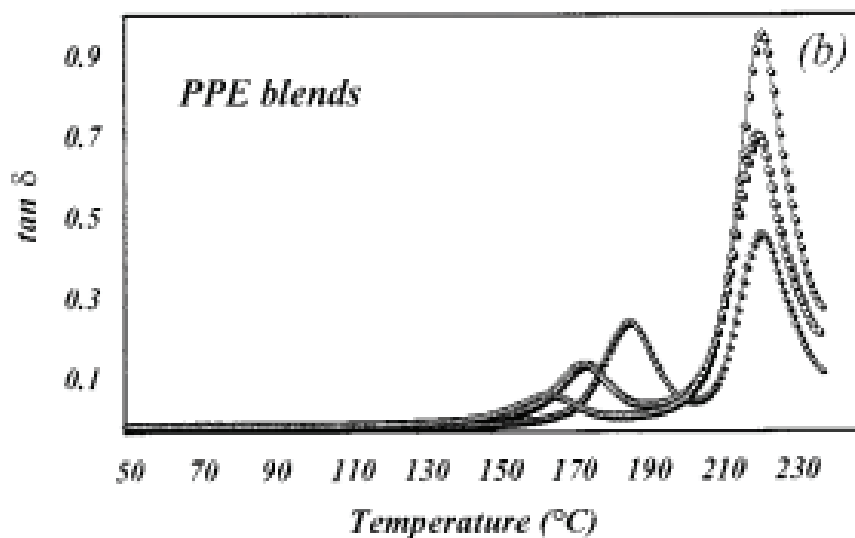


Figure 14 : Évolution de la réponse à la torsion rectangulaire pour les mélanges REF + 5-26% DER671/DEH84

Tableau 7 : Rapport molaires entre les fonctions -NH₂/-OH et anhydride maléique pour les différents mélanges avec DER671/DEH84

Mélanges PP/TD	$\frac{n_{NH_2/OH}}{n_{Anhydride\ maléique}}$	Proportions massique à stœchiométrie de fonction (Époxy : Amine/Hydroxyle)	Nouvelles proportions en prenant en compte le PP-g-MA
REF+5%DER671/DEH84	7	1 : 2	1 : 1,7
REF+10%DER671/DEH84	15	1 : 2	1 : 1,87
REF+26%DER671/DEH84	35	1 : 2	1 : 1,94

Ce même phénomène est observé lors d'une étude menée en 2001 par Bonnet^{xx} et al., pour un mélange MCDEA/DGEBA dans une matrice poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] (PPE), où la T_g de la phase TD augmente lorsque son pourcentage massique dans le mélange augmente (Figure 15). En effet, quelques oligomères d'époxy vont se greffer sur la matrice PPE et peuvent rester piégés, même après la séparation de phase TD/PPE étant donné qu'ils sont chimiquement liés. Ces oligomères seront donc présents dans la phase riche en TP et par conséquent la stœchiométrie de la phase riche en thermodurcissable sera affectée. Ce changement de stœchiométrie induira alors une baisse de la T_g du système TD, avec une diminution jusqu'à 20 °C pour le mélange à 60% massique de PPE.


 Figure 15 : Évolution de la T_g du système TD dans une matrice PPE en fonction de son pourcentage massique

Enfin, ces différentes valeurs de T_g sont reportées dans le Tableau 8 et comparées à la T_g du thermodurcissable polymérisé en masse. Il faut être toutefois prudent avec ce type de comparaison. Globalement, nous pouvons affirmer qu'une phase thermodurcissable a bien été synthétisée *in situ* avec des températures T_g dans un domaine de température 80-100 °C même si celles-ci diffèrent parfois des valeurs de T_g trouvées en DSC.

Tableau 8 : Températures associées aux relaxations mécaniques de chaînes pour les mélanges PP/TD

	T_{α} TD (°C)	T_g TD pur par DSC (°C)	T_{α} Matrice (°C)	Proportions massique à stœchiométrie de fonction (Époxy : Amine/Hydroxyle)	Nouvelles proportions en prenant en compte le PP-g-MA
REF	-	-	-1	-	-
REF+23%DER667/T403	90,5	78	0,5	22 : 1	22 : 0,13
REF+26%DER671/DEH84	95	50	2	1 : 2	1 : 1,94
REF+10%DER667/NBDA	89	93	-0,5	46 : 1	46 : 0,3
REF+10%DER671/NBDA	107	92	2	13 : 1	13 : 0,78

Afin de pouvoir étudier ces mélanges de manière plus exhaustive nous sommes contraints de sélectionner seulement deux thermosables pour la suite du projet. Nous avons donc décidé de choisir, sur la base des T_g les plus élevées et des temps de gels les plus courts, les mélanges élaborés avec les systèmes DER671/DEH84 et DER671/NBDA.

IV) Conclusion

Dans cette partie nous avons étudié, dans un premier temps, la réactivité des couples de précurseurs pour la formation de TD. Grâce à des analyses rhéologiques et en prenant en compte le temps de gel comme temps caractéristique de la réticulation, nous avons mis en évidence le fait que les précurseurs formant le mélange DER671/NBDA sont les plus réactifs. Néanmoins, tous les couples étudiés sont très réactifs, surtout à 200 °C, où aucun t_{gel} calculé n'atteint 10 s.

D'autre part, nous avons vérifié la miscibilité de nos réactifs individuellement avec la matrice. Nous avons pu constater des comportements différents selon les réactifs considérés. En effet, les composés DER667 et de la T403 sont totalement miscibles jusqu'à un pourcentage massique de 15%, alors que la DEH84 et la DER671 sont immiscibles dès 2%.

Lorsque l'étude s'est portée sur les mélanges PP/TD, deux cas de figure se sont présentés malgré une structure morphologique ressemblante. Pour les mélanges avec DER671/DEH84, le couple semble avoir une forte dépendance de la quantité de TD introduite. Il en a été déduit que plus le pourcentage de TD est important, plus la stabilisation du couple est longue. Ceci est caractéristique du comportement d'un mélange de polymères immiscibles dont la viscosité augmente avec la formation du réseau TD. En ce qui concerne les mélanges avec DER671/NBDA, étant donné la forte réactivité de ce système, la viscosité du milieu augmente très rapidement, ce qui va faciliter le mélange et donc la stabilisation du couple.

L'analyse par calorimétrie différentielle, apporte très peu d'informations supplémentaires car les températures de transition vitreuse sont souvent masquées par les pics de fusions. En effet, il est uniquement possible de voir la T_g du mélange le plus chargé en TD (26%). C'est pour cela que nous avons décidé d'utiliser une autre technique : la torsion rectangulaire, pour essayer de mettre en évidence une température de relaxation des chaînes caractéristique de chaque composante du mélange. En faisant un balayage de température nous avons pu mettre en évidence la T_g de la matrice (aux alentours de 0 °C) ainsi qu'une T_g caractéristique pour chaque couple de TD, allant de 90 à 107 °C. Cette T_g sera dépendante de la quantité de TD créée *in situ*, pouvant varier jusqu'à 20 °C pour un même TD en fonction de son pourcentage

massique. En effet, le rapport molaire entre les fonctions amine et anhydride maléique sera d'autant plus petit lorsque la quantité de TD sera faible, créant ainsi un défaut dans la stœchiométrie des fonctions amines et époxydes et donc entraînant une diminution la T_g du milieu.

Pour la suite de ce manuscrit, nous avons décidé de sélectionner les deux couples présentant les T_g les plus élevées (DER671/DEH84 et DER671/NBDA) afin de pouvoir les étudier de manière approfondie. Les prochaines études se concentreront donc uniquement sur ces systèmes et nous allons nous intéresser à différents aspects de ces mélanges comme l'influence du pourcentage massique de TD, de la quantité de compatibilisant PP-g-MA, des paramètres process sur les propriétés mécaniques ainsi que sur la morphologie.

V) Références

-
- ⁱ T. Vidil, F. Tournilhac, S. Musso, A. Robisson, L. Leibler, "Control of reactions and network structures of epoxy thermosets", *Progress in Polymer Science*, Vol. 62, p.126-179, **2016**.
- ⁱⁱ C. C. Riccardi, R. J. J. Williams, "A Kinetic Scheme for an Amine-Epoxy Reaction with Simultaneous Etherification", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 32, 3445-3456, **1986**.
- ⁱⁱⁱ C. S. Chern, G. W. Poehlein, "A Kinetic Model for Curing Reactions of Epoxides With Amines", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 27, 788-795, **1987**.
- ^{iv} J. Galy, A. Sabra, J. P. Pascault, "Characterization of Epoxy Thermosetting Systems by Differential Scanning Calorimetry", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 26, 1514-1523, **1986**.
- ^v A. L. Brocas, "Polymérisation anionique des époxydes par activation du monomère : monomères renouvelables et polymères fonctionnalisés" (thèse), Université de Bordeaux, **2011**.
- ^{vi} A. Lucas, "Renforcement de copolyester thermoplastique par extrusion réactive" (thèse), Lyon 1, IMP, **2017**.
- ^{vii} M. Ponçot, "Comportements thermomécaniques de polymères chargés selon différents chemins de déformation et traitements thermiques" (thèse), Université de Lorraine, **2018**.
- ^{viii} G. Nemoz, "Propriétés mécaniques dynamiques des polymères semi-cristallin, rôle de la phase amorphe", *Revue de Physique Appliquée*, 849-854, **1977**.
- ^{ix} J. P. Eloundou, J. F. Gerard, D. Harran, J. P. Pascault "Temperature Dependence of the Behavior of a Reactive Epoxy-Amine System by Means of Dynamic Rheology. 2.High-Tg Epoxy-Amine System", *Macromolecules*, 6917-6927, **1996**.
- ^x C. Barrère, F. Dal Maso, "Résines époxy réticulées par des polyamines: Structure et propriétés", *Institut Français du Pétrole*, **1997**.
- ^{xi} R. G. C. Arridge, J. H. Speake "Mechanical relaxation studies of the cure of epoxy resins: 2. Activation energy of the γ -process in amine-cured epoxy resins", *Polymer*, Vol.13, **1972**.
- ^{xii} J.M. Lazaa, C.A. Julian, E. Larraurib, M. Rodriguez, L.M. Leona "Thermal scanning rheometer analysis of curing kinetic of an epoxy resin: 2. An amine as curing agent", *Polymer*, Vol.40, 35-45, **1998**.

^{xiii} K. C. Cheng, W. Y. Chiu, K. H. Hsieh, "Chemorheology of epoxy resin: Part I Epoxy resin cured with tertiary amine", *Journal of Materials Science*, Vol.29, 721-727, **1994**.

^{xiv} L. J. Gough, I. T. Smith, "A Gel Point Method for the Estimation of Overall Apparent Activation Energies of Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 3, 362-364, **1960**.

^{xv} I. T. Smith, "The Mechanism of the Crosslinking of Epoxy Resins by Amines", *Polymer*, 95-108, **1961**.

^{xvi} C. E. Scott, S. K. Joung, "Viscosity Ratio Effects in the Compounding of Low Viscosity, Immiscible Fluids Into Polymeric Matrices", *Polymer Engineering and Science*, Vol.32, 1666-1674, **1996**.

^{xvii} P. Cassagnau, M. Courmont, F. Melis, J. P. Puaux, "Study of Mixing of Liquid/Polymer in Twin Screw Extruder by Residence Time Distribution", *Polymer Engineering and Science*, 926-934, **2005**.

^{xviii} J. Bonnet, V. Bounor-Legaré, P. Alcouffe, P. Cassagnau, "EVA reactive blending with Si-H terminated polysiloxane by carbonyl hydrosilylation reaction: From compatibilised blends to crosslinking networks", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.136, 954-962, **2012**.

^{xix} J. Menczel, J. Varga, "Influence of Nucleating Agents on Crystallization of Polypropylene", *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 28, 161- 174, **1983**.

^{xx} A. Bonnet, B. Lestriez, J.P. Pascault, H. Sautereau, "Intractable High-Tg Thermoplastics Processed with Epoxy Resin: Interfacial Adhesion and Mechanical Properties of the Cured Blend", *Journal of Applied Polymer Science*, 363-373, **2001**.

Chapter III : Impact of the *in situ* creation of the thermoset minor phase on the physical properties of a PP based blend

Chapter III : Impact of the in situ creation of the thermoset minor phase on the physical properties of a PP based blend

I) Introduction

Polypropylene (PP) is a widely known and used polymer and its production represents 20 % of the total productionⁱ of plastic in Europe in 2016. Its use covers almost all types of industries, from food packaging to automotive parts passing by bank notes. PP is an attractive polymer due to its low cost, high macromolecular diversity, low density and it is inert to other chemicals. Event though, it has a fair good mechanical strength at room temperature, it becomes brittle under low temperature since its glass transition is around 0 °C. To benefit of the qualities of PP and to replace expensive polymers, physical and chemical modifications are required in order to reinforce PP. Among those modifications, three were widely studied.

Polymer blends^{ii,iii,iv} are very complex and have been studied for almost 30 years. Indeed, in some cases it is possible to merge the best properties of each polymer, by increasing the performance of the final material. In addition, they generally have a lower impact than developing completely new materials. However, almost all polymers with different chemical structures are immiscible, thus causing phase separation, which is problematic for the final properties of the material.

Several studies also discuss the effects of the incorporation of inorganic fillers^{v,vi,vii} such as glass fiber, talc, silica, etc. A very positive impact on mechanical and viscosity is observed without compromising the feasibility and the cost of these fillers is usually very low. Although, incorporation of inorganic fillers is very attractive, its limitation is the repercussion on the density of the material which may depending of the inorganic filler concentration importantly increased^{viii,ix}.

In order to overcome this limitation, the addition of organic fillers into thermoplastics has aroused increasing interest and experimentation during the last years. This technique has been widely used to improve certain intrinsic properties of conventional matrices (PS, PE, EVA) such as barrier properties^x, tensile strength properties^{xi} or even viscosity^{xii}. This type of modification was chosen in this work, more precisely the *in situ* creation of thermosets (TS).

However, as said before, PP is chemically inert and the *in situ* creation of a new polymer can have the opposite effect and decrease some properties such as resilience, if any chemical bond has been created between both phases. Therefore, using a compatibilizer seems essential. The introduction of a di-block copolymer^{xiii} in the blend is commonly used to compatibilize two immiscible polymers. Indeed, this copolymer composed of two blocks, each miscible or of the same nature of the components of the blend, will assure the link between the immiscible polymers. Another possibility is the *in situ* formation of a copolymer^{xiv,xv} by chemical reaction at the interface between the phases during the preparation of the mixture. The type of compatibilizer used in this work is a polypropylene grafted with maleic anhydride (PP-g-MA), a modified homopolymer^{xvi}, often used as coupling additive for filled polypropylene and polymer blends^{xvii}, as pigment dispersant, etc. This compatibilizer introduced in not classical concentration will be an important point in our study in order to understand its influence and its role in the creation of thermosets (TS) in the PP matrix.

In semi-crystalline polymers, such as polypropylene, the crystalline structure is very sensitive and its modification can have an important impact on macroscopic properties. The lamellar orientation^{xviii}, the lamellar thickness^{xix} and the degree of crystallinity can have a direct effect on the Young's modulus and resilience.

In the case of polypropylene, another variant has to be considered, since different types (α -monoclinic, β -hexagonal, γ -triclinic and smectic) of crystalline forms can be encountered. Each structure can lead to PP with quite different mechanical properties. In fact, β -polypropylene^{xx} is known to have excellent toughness and impact strength, in comparison with the α -PP, the most common form. Cascone and Fulchiron^{xxi}, showed that a β -polypropylene can be obtained by a squeeze flow from an isotactic polypropylene (iPP) initially containing only an α -phase. This phenomenon is generally developed in specific conditions such as the presence of nucleating agents. The

influence of these agents has been widely studied in the literature. Papageorgiou et al. described a non-exhaustive list of different β -nucleating agents which mostly are inorganic fillers, for example calcium derivatives are often described as really performant^{xxii,xxiii}. Nevertheless, some organic fillers can play the role of β -phase promoter as studied by Zhang^{xxiv} et al. with the use of an acylamino-nucleating based-agent. Indeed, the isotactic PP studied presented at first no hexagonal form but with the addition of 0.3wt% of nucleating agent, 87% of the crystallization of iPP was found to be with β -form. The appearance of this hexagonal modification increased the elongation at break (from 150% without nucleating agent to 500 % with 0.2 wt% of filler) and doubled the impact strength.

The main objective of this work is to investigate chemical, structural and morphological parameters initiating the mechanical properties improvement with the *in situ* creation of a thermoset phase TS in a PP matrix. The first part of this paper will discuss the chemical interaction between the PP matrix, the compatibilizer and the TS phase *in situ* created as well as its morphology. The second part will focus on the impact of the creation of the TS phase in the amorphous phase mobility and crystallinity of the PP. Eventually, the third part will try to establish a relation between the morphology, the crystalline structure modifications and the mechanical properties improvements.

II) Materials and formulation

1. Materials

Polypropylene (PP) PPH 3060 was supplied by Total. The melt flow index is 1.8 g.10min^{-1} (in the following conditions: 230°C . 2.16 kg^{-1}) and the zero shear viscosity $\eta_0 = 700 \text{ Pa.s}$ at $T = 200^\circ\text{C}$. The density of this polymer is 0.90 g.cm^{-3} at room temperature and the melting point at $T_m = 165^\circ\text{C}$ was measured by differential scanning calorimetry (DSC) analysis.

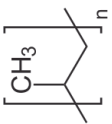
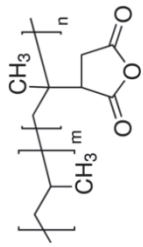
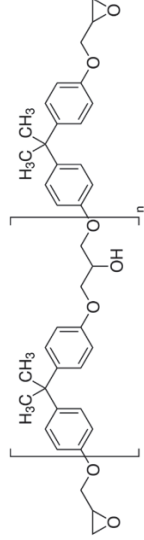
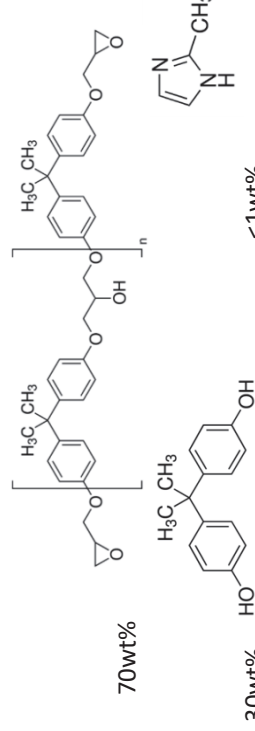
Maleic anhydride functionalized polypropylene, PP-g-MA, produced by Exxelcor (PO 1020) was used as a compatibilizer since the PP is chemically inert. The maleic anhydride mass grafting rate was determined by acid-base titration and it was found at 0.7 wt% after purification (1.2 wt% before purification). The number-average molar mass was evaluated at $36\,200 \text{ g.mol}^{-1}$ by size exclusion chromatography (SEC) in trichlorobenzene (TCB) at 110°C .

The DER 671, a low molar mass epoxy based-resin developed by Dow Chemicals, was used for both formulations in this study (DER 671/NBDA and DER 671/DEH 84). In order to create a thermoset phase, a cycloaliphatic diamine was chosen for one of the formulations, the norbornane diamine (NBDA) by MitSui Chemicals in liquid state. For the second formulation, DEH 84, an epoxy curing agent which is a phenolic harder, as well from Dow Chemicals, was employed to create the second thermoset network. All the formulations were realized under stoichiometric conditions (an epoxy function for one amine proton or hydroxy proton) with regard to the creation of thermosetting (Table 1). All reagents and matrix are industrial products that were used without any further purification, their structure and the main characteristics are showed in Table 2.

Table 1 : Thermosetting systems studied

Epoxy	Amine/phenolic hardener	Mass proportions at function stoichiometry (Epoxy : Amine/Hydroxyl)
DER 671	DEH 84	1 : 2
DER 671	NBDA	13 : 1

Table 2: Main characteristics of the materials used

Products	Chemical Structure	Supplier	T _m /T _g (°C)	M (g.mol ⁻¹) and MFI
Polypropylene PPH3060 (PP)		Total	T _m = 165 °C	M _w = 384 000 g.mol ⁻¹ * MFI = 1.8 g. 10 min ⁻¹ at 230°C.2.16 kg ⁻¹
Polypropylene grafted maleic anhydride, PP-g-MA PO1020		Exxon Mobil	T _m = 167 °C	Grafting rate MA = 0.7 %* M _n = 36 000 g.mol ⁻¹ * MFI = 125 g.10 min ⁻¹ (1.2 kg/190 °C)
Epoxide resin DER671	 with n = 1.6	Dow Chemicals	T _g = 57°C	M _n = 795 g.mol ⁻¹ *
Epoxide resin DEH84 (70wt% of DER671 contained in this hardener)	 70wt% 30wt% <1wt%	Dow Chemicals	T _g = 43 °C	M _n = 630 g.mol ⁻¹ *

Products	Chemical Structure	Supplier	T _f /T _g (°C)	M (g.mol ⁻¹) and MFI
Norbornane diamine (NBDA)		TCI Chemicals	Liquid at room temperature	M = 154 g.mol ⁻¹

* Experimental values were characterized in our laboratory by ¹H NMR, by steric exclusion chromatography (SEC) and by acid-base titration

2. Samples preparation

Samples were synthesized by melt blending in a co-rotating twin-screw extruder (Leistritz LSM Model, L/D = 60, D = 18 mm) at 200 °C. In order to ensure sufficient shearing and mixing, the screws have two reverse conveying elements. The screw profile is shown in Figure 1.

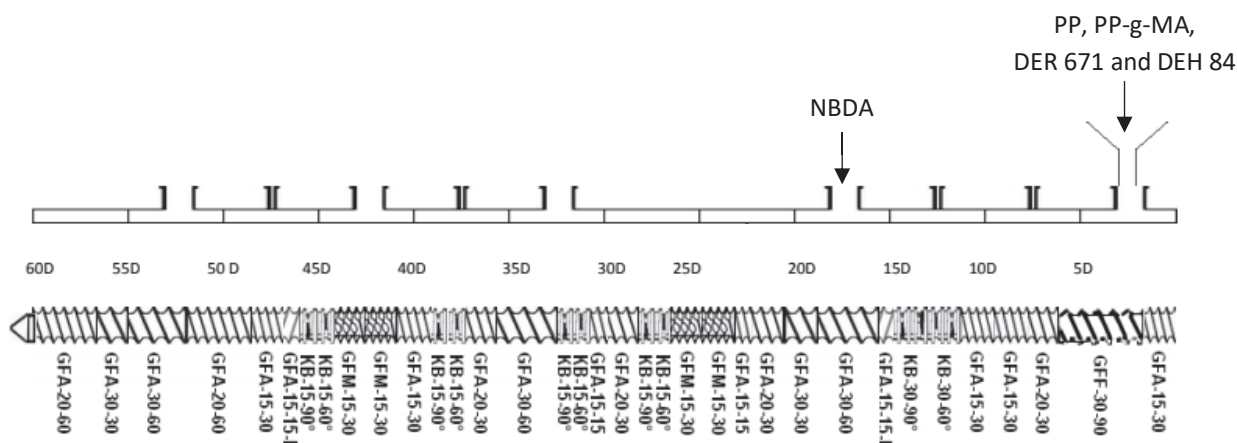


Figure 1 : Twin-screw profile with two reverse conveying elements.

Screw speed was fixed at 800 rpm and the matrix was added by the hopper at a flow rate of 3 kg.h⁻¹ with the compatibilizer PP-g-MA and the reagents DER 671 and DEH 84 (solid state for both reagents). The liquid NBDA amine was incorporated with an external liquid pump at L/D = 17D of the extruder. For specific discussion as reported in the paragraph IV.1, the NBDA will be respectively injected at L/D = 32D and L/D = 42D. The different formulations realized are listed in Table 3. It is important to point out that all the formulations were carried out under stoichiometric conditions (an epoxy function for one amine proton or hydroxy proton) and that the number of moles of maleic anhydride (originating from PP-g-MA) is always in default relatively to the number of moles of -[NH₂] / -[NH] / -[OH]. At the die of the extruder, the samples were cooled with air and granulated. The residence time in the extruder was estimated around 80 s from Ludovic Software®.

Table 3 : Mass fraction (wt%) for each formulation

Samples	PPH3060	PP-g-MA	DER671	DEH84	NBDA
PP+20wt%PP-g-MA	80	20	-	-	-
PP+20wt% PP-g-MA+26wt%(DER671+DEH84)	54	20	8.7	17.3	-
PP+26wt%(DER671+DEH84)	74	-	8.7	17.3	-
PP+20wt%+ PP-g-MA+12wt% (DER671+DEH84)	68	20	4	8	-
PP+9 wt% PP-g-MA+12wt% (DER671+DEH84)	79	9	4	8	-
PP+15wt% PP-g-MA+10wt% (DER671+NBDA)	75	15	9.3	-	0.7
PP+10wt% (DER671+NBDA)	90	-	9.3	-	0.7

3. Soxhlet extraction procedure

In order to study the structures and chemical bonds created during the *in situ* synthesis of the thermoset phase in the PP by reactive extrusion, around 2 g of finely ground sample powder was placed in a thimble and then put in the soxhlet apparatus. In the case of PP^{xxv, xxvi}, xylene is often adopted as the dissolution solvent under boiling conditions. In our experiment we used 250 mL of p-xylene (boiling point at 140 °C). Once the first cycle began the reflux was maintained for at least 48 h. Both the solid extracted and the soluble fraction were dried and weighed and further analyzed by DSC and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

III) Characterization

1. Tensile tests

The formulations were injected into dumbbell specimens (A5 type) using a Babyplast 6/10P machine with a piston diameter of 14 mm and a clamping force of 62 kN. The

temperature of the injection chamber was set between 200 and 220 °C and the pressure between 80 and 100 bars depending on the viscosity of the formulation.

At least five specimens from each sample were tested with an initial distance between the grips of 50 mm. A speed of 5 mm.min⁻¹ was used to strain the specimens in order to record the Young's modulus and 100 mm.min⁻¹ for the elongation at break.

2. Charpy Impact

The impact strength of the different formulations was studied by means of a Charpy Impact test at room temperature. The formulations were injected into pieces with a width of 20 mm, a length of 60 mm and a thickness of 10 mm using the same injection machine and conditions described above. A notch was realized at the center of the specimen 45° wide and 2 mm deep.

The impact test parameters were: Weight = 0.917 Kg, pendulum length = 225 mm, speed = 2.93 m.s⁻¹, fall angle = 150 ° and fall height = 302 mm.

3. Transmission Electron Microscopy (TEM)

Injected samples as described in section III.1 were immersed in 1 wt% RuO₄ solution (water/sodium hypochlorite 50/50 : v/v) for 48 h. Ultrathin samples (around 70 nm thick) were obtained by microtomy with an oscillating diamond knife at room temperature. The samples were placed in a copper grid and then positioned under vacuum into the column of the microscope (TEM PHILIPS CM120, CTμ Lyon, camera Gatan Orius200 2Kx2K) with an accelerating voltage of 120 kV.

4. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Melting temperature, enthalpy of fusion and degree of crystallinity were measured by a Differential Scanning Calorimetry (DSC) Q2000 machine (TA Instruments). In a hermetic aluminum capsules, 10 mg of the different samples were placed and a temperature ramp was applied: a first heating step from 25 °C to 250 °C at 10 °C.min⁻¹

and a cooling step until room temperature at the same speed, the same procedure was repeated at least twice.

It is possible to determine the degree of crystallinity of a polymer by differential scanning calorimetry by calculating the melting enthalpy (ΔH_m) and comparing this value to the melting enthalpy of a theoretical 100% crystalline PP ($\Delta H_{m\infty}^\circ$), as showed in the equation that follows :

$$\%Crystallinity = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m\infty}^\circ} (1)$$

With $\Delta H_{m\infty}^\circ = 200 \text{ J.g}^{-1}$ ^{xxvii}

5. X-rays Measurement (WAXS)

X-rays scattering at wide angles (WAXS) were performed on 1 mm slices of a dumbbell specimen, injected such as described for the mechanical properties. The measurements were carried out at the Centre de Diffractométrie – CLEA in Lyon in transmission mode with an Oxford Gemini A Ultra diffractometer using a nickel filtered copper radiation (wave length = 0.154 nm). The WAXS analyses allow us to study the different crystalline phases present in the PP. The PP used here presents at first only crystals of α form.

6. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

The infrared transmission spectra of solid samples were obtained thanks to Smart OMNI transmission (Thermo Fischer Scientific). A film (with a thickness between 30 and 40 μm) was realized under hot press at 200 °C for each sample. The film was placed in the apparatus in vertical position in order to obtain the spectra in transmission mode (36 scans). After the acquisition of the data, we will be able to identify the different vibration modes of specific chemical bonds.

IV) Results and discussion

1. Thermoset synthesis and chemical mechanisms

Figure 2 shows the morphology of the reactive blend PP+26wt%(DER671+DEH84) (A) and PP+20wt%PP-g-MA+26wt%(DER671+DEH84) (B). The aim here is to show the important role of the compatibilizer in the final morphology.

Actually, the importance of a compatibilizer^{xxviii,xxix} and its consequences on the final morphology in non-miscible polymer blends has been demonstrated in numerous publications. Figure 2-A, without PP-g-MA, shows a larger TS size dispersion with nodules with diameters up to 5 μm . In Figure 2-B, the TS domains are almost not identifiable because of low magnification applied. Thanks to complementary TEM analysis, we observe that for the sample without PP-g-MA (TEM A), the diameter of the TS particles is superior to 3 μm . However, on the micrograph for the compatibilized sample (TEM B) we can clearly identify smaller TS domains. We have a narrower distribution, several nodules of 0.5 μm diameter and even smaller nodules with the presence of PP-g-MA as compatibilizer are observed. The creation of these small domains thanks to PP-g-MA decreases the interfacial tension between the nodules and the PP matrix and tends towards a more stable and finer morphology. Note that the same type of morphology is observed for the blends with NBDA [SI-1].

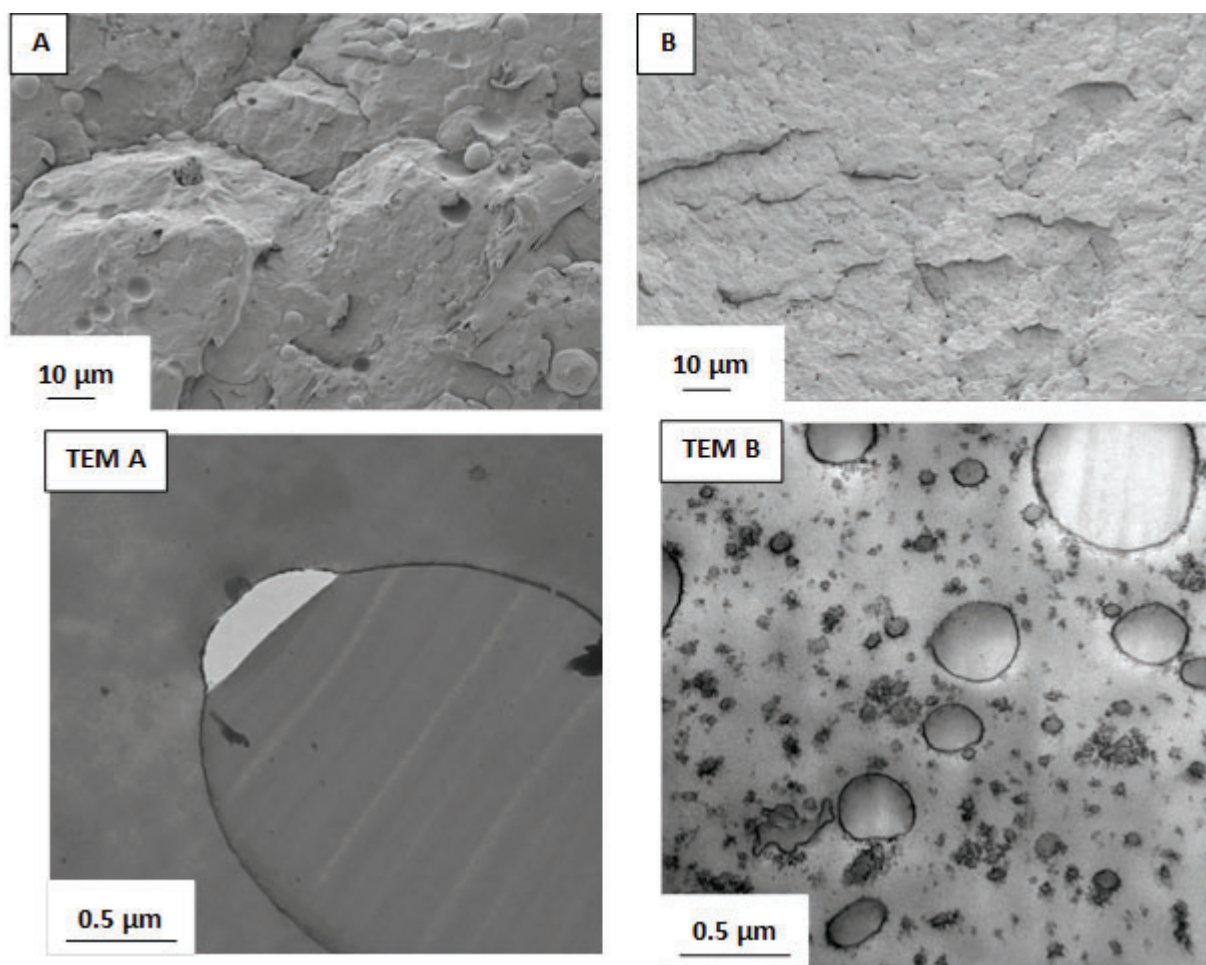


Figure 2 : SEM micrograph of PP+26wt(DER671+DEH84) (A) and PP+20wt%PP-g-MA+26wt(DER671+DEH84) (B) and respective corresponding TEM micrograph (formulations stained with RuO₄)

Mazidi^{xxx} et al., studied the impact of EPDM grafted with maleic anhydride (mEPDM) as a compatibilizer in a PP (matrix)/PA6 blend. The microstructure of the ternary blend is very similar to the one observed for our system, with a dispersed phase with a diameter inferior to the micron and with a thin interface between the two polymers, and they were able to measure the interfacial tension between PP/PA6, PP/mEPDM and PA6/mEPDM. The values at 230°C are around 5 mN.m⁻¹ for the blends with mEPDM and almost three times higher for pure PP/PA6 blends. Thus, the presence of a compatibilizer significantly reduces the interfacial tension between two immiscible polymers.

Hu^{xxxi} et al. also demonstrated the importance of a compatibilizer in the final morphology. In fact, during *in situ* synthesis of a PA6 in a PP matrix by reactive extrusion, 3-isopropenyl-R,R-dimethylbenzene isocyanate (TMI) grafted onto PP (PP-g-TMI) is introduced. PP-g-TMI initiated the creation of a copolymer PP-g-PA6 created

simultaneously with the PA-6 synthesis and leads to its nanostructuration, with 80 nm diameter PA6 nodules.

In our case, this compatibilization can be explained by the creation of a chemical bond between PP-g-MA and the epoxy based thermosetting phase (one possible reaction is reported on the Figure 3). In order to qualify and quantify the nature of the minor phase/interface created, a Soxhlet extraction was carried out to separate the matrix from the TS based-phase.

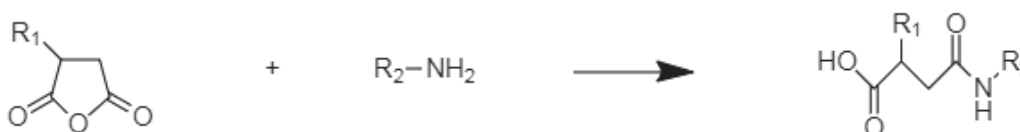


Figure 3 : Chemical reaction between PP-g-MA and an amine

First, we evaluated the Soxhlet efficiency on the systems without PP-g-MA. Therefore, the PP from non-compatibilized formulations PP+26wt%(DER671/DEH84) and PP+10wt%(DER671/NBDA) were selectively extracted by xylene. For both formulations, 95 wt% of the PP was extracted evidencing the efficiency of the solvent chosen³² with uncertainty estimated to be 5%. This same uncertainty was observed by Bream and Hornsby³³ during a Soxhlet extraction of PP/PP-g-MA in xylene.

These results were confirmed by DSC analysis as shown in Figure 4 for PP+26wt%(DER671/DEH84) before (black curve) and after extraction (red curve). In both cases, we can observe a signal at 165°C corresponding to the PP melting and a signal at 75°C on the red curve corresponding to the T_g of the TS created. The melting signal corresponding to the insoluble fraction after extraction has a lower intensity, confirming that the amount of PP was drastically reduced after extraction. The soluble part was also analyzed after solvent evaporation and the mass balance showed that almost all the PP was solubilized in the xylene.

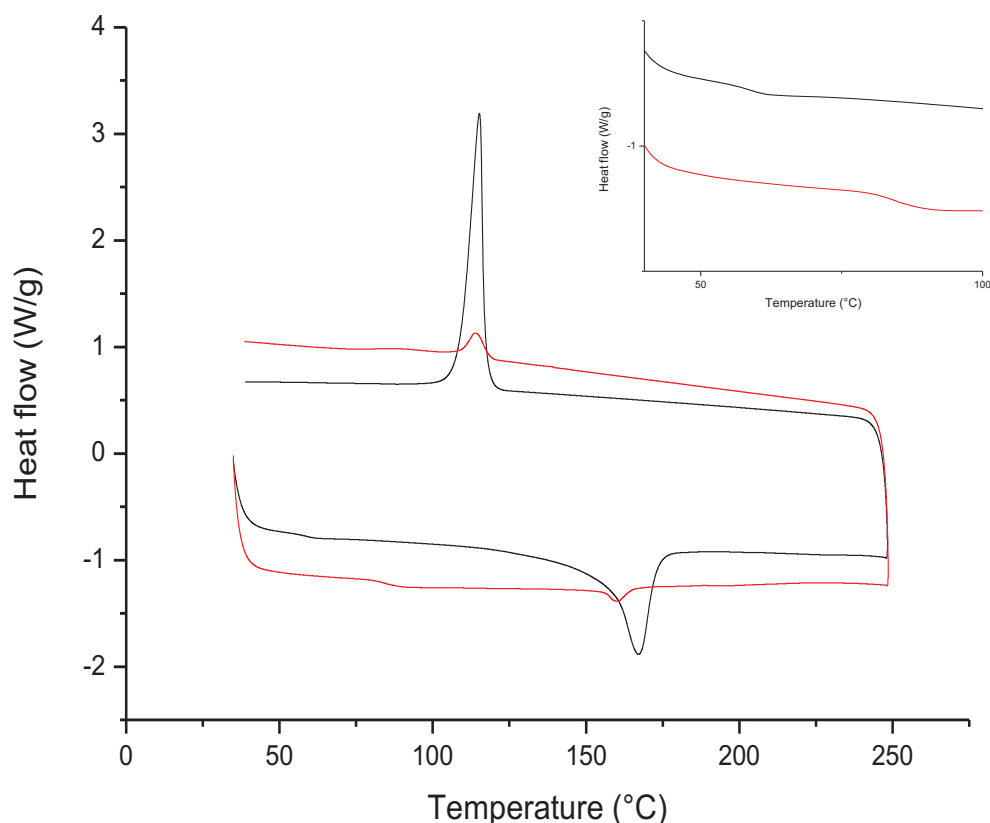


Figure 4 : DSC analysis of the initial sample PP+26 wt%(DER671+DEH84) (black) and of the insoluble fraction after soxhlet extraction (red)

Infrared analyses were also carried out. In Figure 5, we can observe the FTIR spectra for the sample PP+26wt%(DER671+DEH84) before (black) and after (red) Soxhlet extraction and the DER671+DEH84 based-TS system (blue). Signals corresponding to the aromatic cycles vibrations from the DER 671 and DEH84 can be observed between 1450 and 1750cm⁻¹. We can also observe signals corresponding to the stretch of C-O bonds visible at 1060 and 1220 cm⁻¹. Finally, the spectra present signals at 3000 cm⁻¹ corresponding to the -CH, -CH₂ and -CH₃ elongations vibrations, therefore corresponding to the carbon chain of the DER 671 and the PP. These signals are more intense on the spectrum for the sample before extraction than on the one the corresponding to the sample after the Soxhlet procedure due to the fact that most of PP was extracted. The spectra also show the corresponding signals of the pure TS system (blue). As we can notice, the signals corresponding to the -CH, -CH₂ bonds are even less intense on the spectrum for this sample than on the one for the sample after extraction,

showing that a small amount of PP is trapped in the insoluble part and not only the -CH, -CH₂ corresponding to the TS are present in the sample.

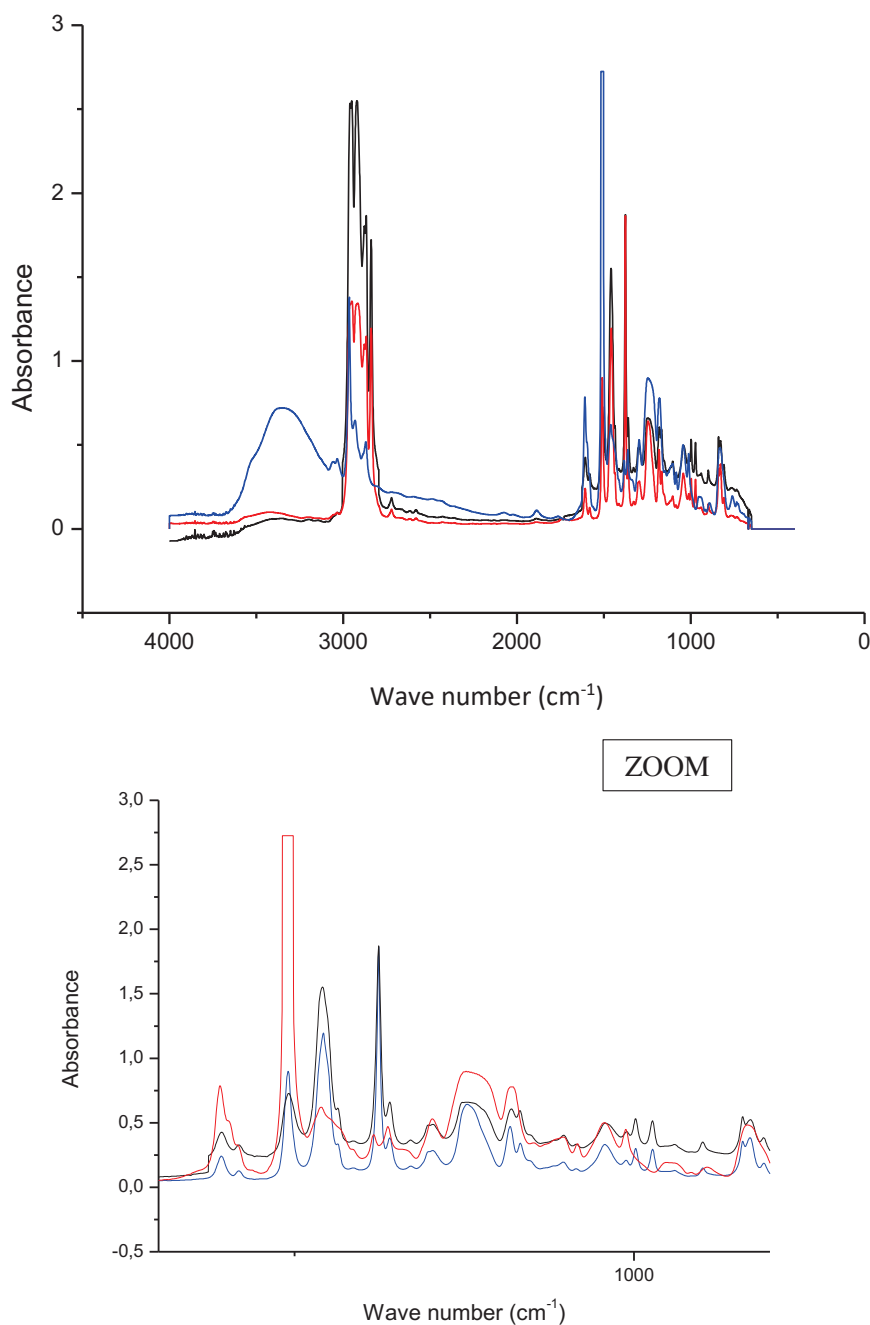


Figure 5 : FTIR spectra of PP+26wt%(DER671+DEH84) before (black), after (red) soxhlet extraction and the TS system DER671+DEH84 (blue), standard calibration with the peak at 1400 cm⁻¹.

The same procedure was applied to the formulations containing PP-g-MA: PP+20wt%PP-g-MA+26wt%(DER671/DEH84) and PP+15wt%PP-g-MA+10wt%(DER671/NBDA). Thanks to the mass balance (Table 4) we observe that, for the sample containing the DEH 84, 60 wt% of the total mass of the sample is insoluble and could not be extracted by the xylene. In fact, assuming that all PP-g-MA was

consumed in order to create the interface component with the TS, we should theoretically obtain only 46 wt% of insoluble fraction (TS+PP-g-MA). Therefore, not all the PP was extracted. In Figure 6, both DSC thermograms for the samples before and after Soxhlet extraction present a melting signal associated to PP/PP-g-MA at 165°C. The T_g of the TS at 65°C is only visible on the thermogram for the sample after extraction since it is more concentrated in TS. We can then conclude that the TS, the PP-g-MA and a part of the PP could not be dissolved in the xylene. The DSC of the soluble part, which is mainly composed of PP after evaporation of the solvent, was realized. As expected, the curve obtained for this sample is exactly like the one for the single PP [SI-2] but with crystallinity degree around 35% instead of 42% for pure PP. For the sample composed of NBDA, the same scenario is observed but with 45wt% of insoluble fraction instead of 25% in theory (PP-g-MA+TS). Consequently, 20% of the PP could not be extracted in our experimental conditions and it is trapped in the thimble (Table 4).

Table 4 : Mass balance after extraction of PP by soxhlet in a ternary blend PP/PP-g-MA/TS

Samples	% PP-g-MA	% TS	% insoluble (theoretical)	% insoluble (experimental)	% PP trapped
PP+20wt%PP-g- MA+26wt%(DER671/DEH84)	20	26	46	60	14
PP+15wt%PP-g- MA+10wt%(DER671/NBDA)	15	10	25	45%	20

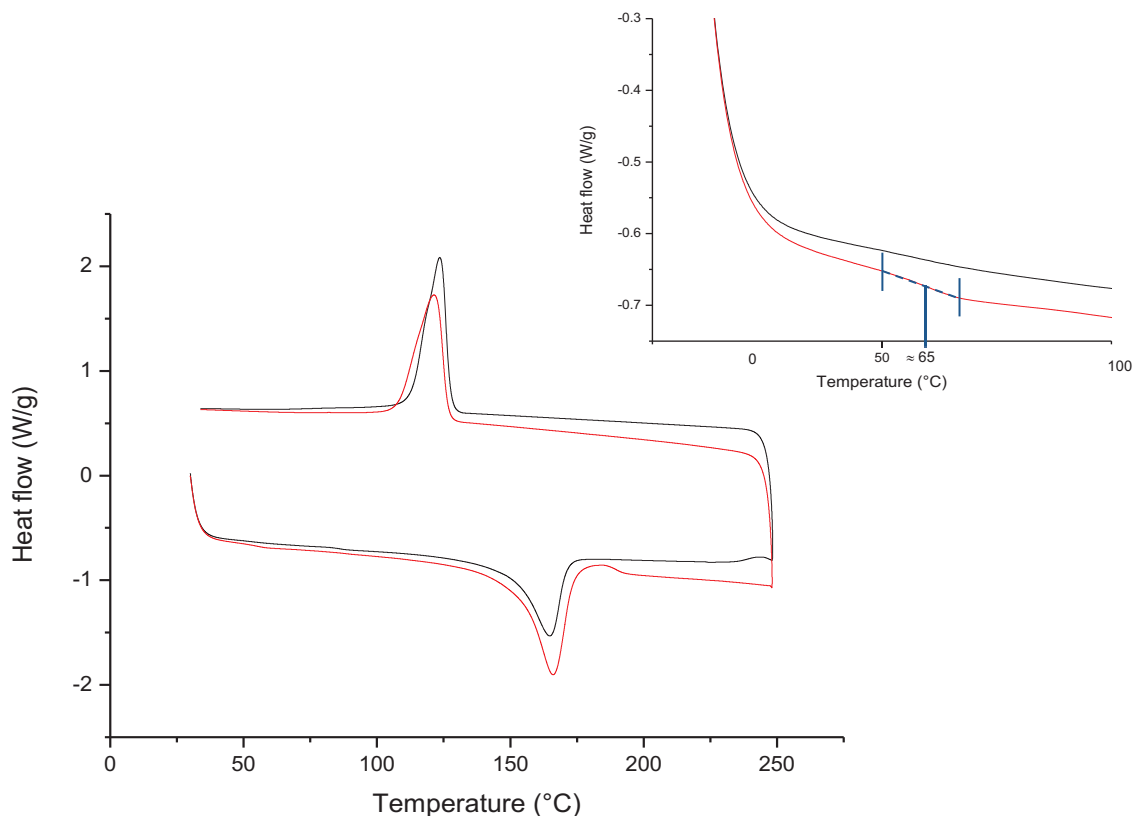


Figure 6 : DSC analysis of PP+20wt%PP-g-MA+26wt%(DER671+DEH84) before (black) and after soxhlet extraction (red)

The FTIR spectra for the sample PP+20wt%PP-g-MA+26wt%(DER671+DEH84) before and after Soxhlet extraction was also realized. As described before, the signals corresponding to the TS phase with the -C-O stretch (at 1060 and 1220 cm^{-1}) and the aromatic cycles vibrations (between 1450 and 1750 cm^{-1}) are visible. We can also observe the signals corresponding to the -CH, -CH₂, -CH₃ around 3000 cm^{-1} . As expected, these peaks are less intense on the spectrum for the sample after extraction. In fact, since most of PP was extracted the peaks corresponding to the -CH, -CH₂, -CH₃ bonds are mostly from the TS sample, therefore are less intense [SI-3].

The Soxhlet extractions and the chemical analysis carried out allowed us to conclude that a covalent bond between the TS and the matrix PP/ PP-g-MA was created. In fact, thanks to the mass balance we can see that after extraction not only the mass of PP-g-MA + TS was insoluble but also around 25 wt% (Table 4) of the total mass of the PP. We can then assume that all the maleic anhydride from the PP-g-MA was consumed in order to create the interfacial component PP-g-TS.

The role of the compatibilizer was proved to be essential in the morphology of the blend and to have great influence in the chemical bonds of the material. It is now important to analyze how the TS was created in the PP molten state.

This part is dedicated to understand how the epoxy based thermosetting is in situ created in the PP matrix during the reactive extrusion and the role of the quite high concentration of the PP-g-MA. In order to argue this point, a complementary experiment was carried out, where the amine (NBDA) was introduced at respectively at $L/D = 17D$, $32D$ and $42D$ (Figure 1). TEM micrographs were observed to understand the evolution of the morphology.

In Figure 7-A, the morphology of PP+15wt%PP-g-MA+10wt%(DER671+NBDA) where NBDA is injected at $L/D = 45D$ is observed. Therefore, the reaction time between DER671 and NBDA will be quite short, around 10 s only. Even though the reaction time is limited, the conversion in TS can be considered to be complete. Actually, the kinetics' reaction of the TS (DER671+NBDA) was measured and the gel point is obtained at 200°C in less than 1 s. In Figure 7-A, we observe TS domains of $0.5\text{ }\mu\text{m}$ diameter with a thin interface between the two phases, smaller domains are also observed and are, for most of them, scattered in the matrix (blue circle). The Figure 7-B depicts the morphology obtained for the same formulation as A, but with NBDA injected at $L/D = 32D$. Once more, we observe TS nodules of on average $0.5\text{ }\mu\text{m}$ of diameter and well dispersed in the matrix, though the domains are less visible in the matrix and seem to be in small aggregates. In this case, the reaction time in the extruder is around 30 s. Figure 7-C depicts the morphology for the same formulation as before but with NBDA injected at the beginning of the extruder, at $L/D = 15D$, so in this case the reaction time between DER671 and the NBDA will be around one minute. The morphology of the sample is very similar to the two previous one, the nodules have an average diameter of $0.5\text{ }\mu\text{m}$ and the interface seems thin and clear between the two domains. Nevertheless, smaller domains are also observed and are aggregated around the bigger nodules (blue circle). By comparing the Figure 7-A and 7-C, we can conclude that the repartition of the domains in the matrix is different and can be analyzed as the evolution of the morphology versus times of reaction. In the Figure 7-A, the smaller domains are dispersed in the matrix whereas in the Figure 7-C, they are aggregated around the bigger nodules. In fact, the earlier the NBDA is introduced, the more packed around the TS nodules the domains seem to be,

letting us imagine that for a longer residence time in the extruder the domains are aggregating to the TS nodules. On the micrograph reported in the Figure 8 at a smaller scale, this phenomenon is clearly evidenced, where small domains are all around the bigger TS nodules in the sample PP+10wt% PP-g-MA+15wt%(DER671+NBDA) with NBDA injected at 15D.

The DSC analyses of the three formulations were carried out and the point of injection of the NBDA has no influence in the crystallinity, melting point nor Tg of the sample [SI-4].

Recently, Oyama^{xxxiv} et al. observed this same phenomenon for a blend composed of PP matrix, with poly(ether sulfone) (PES) nodules with a PP grafted with glycidyl methacrylate as compatibilizer (mPP). In fact, the smaller nodules were found to be mPP/PES copolymers that avoid the coalescence between the PES nodules.

This experiment allowed us to conclude that the reaction time between NBDA and DER 671 has an impact in the final morphology of the blend. We observed two populations of domains corresponding to the minor phase: large nodules and small domains which are aggregating to the larger ones with longer residence times in the extruder.

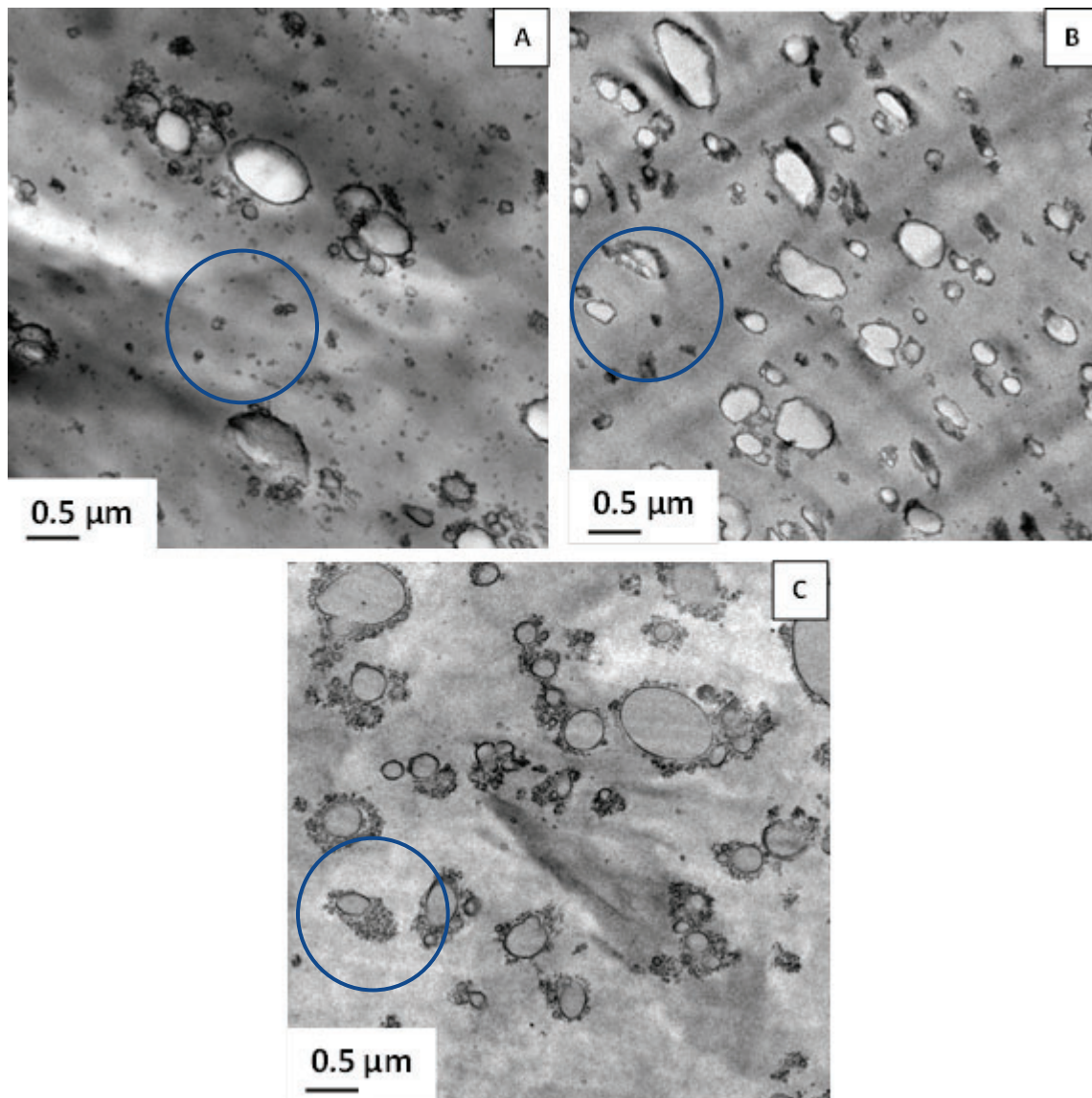


Figure 7 : TEM micrographs of PP+15wt%PP-gMA+10wt%(DER671+NBDA) with NBDA injected at (A) 45D, (B) 30D and (C) 15D.

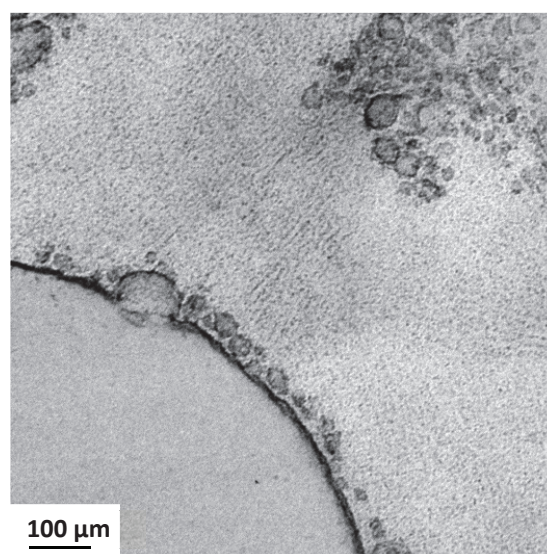


Figure 8 : TEM micrograph of PP+10wt%PP-gMA+15wt%(DER671+NBDA) with NBDA injected at L/D = 15D

2. Degree of crystallinity and crystalline structure

DSC analyses allow us to calculate the crystallinity of the blends thanks to the melting peak. The PP pure has crystallinity rate of 42% and this amount is increased with the presence of PP-g-MA. In order to obtain the crystallinity related to the amount of matrix present in the sample, the crystallinities listed on Table 5 refer directly to the mass of PP+ PP-g-MA. The crystallinity of the matrix decreases in the presence of TS. For the PP+20wt%PP-g-MA +26wt%(DER671+DEH84) blend, the crystallinity is of 30%, the lowest crystallinity rate for the highest amount of PP-g-MA and TS. This phenomenon is observed for the both nature of TS created and could be correlated to its concentration.

Table 5 : Crystallinity degree of the polyolefins part determined by DSC

Samples	% Crystallinity (DSC) /m PP+PP-g-MA
PPH3060	42
PP+20wt%PP-g-MA	46
PP+20wt% PP-g-MA +26wt%(DER671+DEH84)	30
PP+9wt% PP-g-MA +12wt%(DER671+DEH84)	36
PP+15wt% PP-g-MA +10wt%(DER671+NBDA)	35

A specific study by WAXS was carried out in order to understand the influence of the creation of TS on the PP crystalline structure. Figure 9 shows the WAXS patterns for the samples PP, PP+20wt% PP-g-MA, PP+15wt% PP-g-MA +10wt%(DER671+NBDA) and PP+20wt% PP-g-MA+26wt%(DER671+DEH84). The peaks are assigned to the α and β crystalline phases of the PP^{xxxv}. The samples containing only PP and PP-g-MA evidenced peaks corresponding to α phase, the crystals in these samples are 100% under α form, the most stable phase. We can observe the characteristics α peaks corresponding to the plans (110) at 15° and 22°, (040) at 18° and (130) at 20°. In the presence of TS, we can observe a new peak around 17°corresponding to the appearance of the β -phase (300) of PP^{xxi}. In fact, in Figure 9-A, we can observe that the peak corresponding to the β -phase

appears as a shoulder, the sample containing 10wt% of TS. In Figure 9-B the peak is more intense and clearer and the sample contains 26wt%. By comparing both systems, it is clearly shown that its intensity is related to the concentration of TS created.

Recently, Liu^{xxxvi} et al. showed that the amount of β -nucleating agent and the quantity of β -phase is related for PP matrix and poly(Acrylonitrile–Butadiene–Styrene) (ABS) as a minority phase. In fact, the more β -nucleating agent is introduced; the more β -phase crystals will appear. However, at some point a maximum is reached (1wt% for ABS in PP). Our results confirm this tendency.

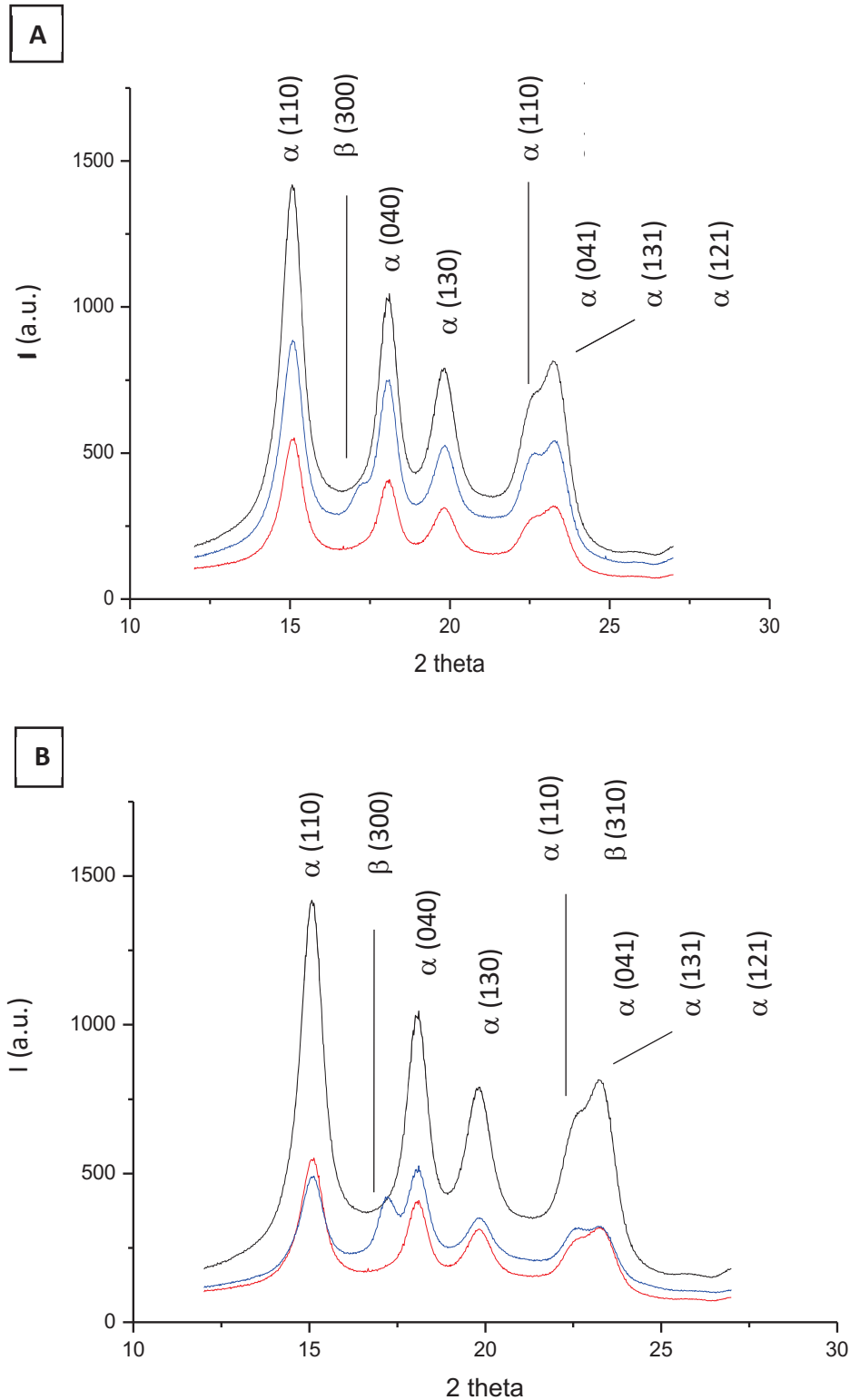


Figure 9 : XRD patterns of PP (black), PP+20wt%PP-g-MA (red) and PP+15wt%PP-g-MA+10wt%(DER671+NBDA) (A-blue) and PP+20wt%PP-g-MA+26wt%(DER671+DEH84) (B-blue)

The presence of PP-g-MA as a compatibilizer will not only have an influence on the morphology and on mechanical properties, but also on crystalline structure which will itself have an influence on the mechanical properties. Figure 10 reports WAXS

diffractograms obtained for two samples with and without PP-g-MA. The black curve corresponds to the response for the PP+26wt%(DER671+DEH84) sample. It can be seen a light shoulder around 17° where the plan (300) corresponding to a β -form should be. On the other hand, the red curve, obtained with the sample containing 20 wt% of PP-g-MA, we have a distinguished peak at this angle, letting us believe that not only the presence of TS generates a β -phase but also the compatibilization between the TS nodules and the PP matrix, therefore the presence of the interface component PP-g-TS. The same behavior was observed for the samples with NBDA [SI-5].

This same phenomenon was observed by Lin^{xxxvii} et al. for a PP/Polyamide 6 (PA6) blend. This study was carried with a PP with high content of β -phase, since it was nucleated by calcium carbonate (CaCO_3). WAXS patterns show that β -PP/PA6 blends have less β -form than β -PP/PA6/PP-g-MA blends. In fact, the absence of a compatibilizer will increase the interfacial tension between the two polymers, decrease the package effect and inhibit the β -crystallization effect on PP. Thus, it was possible to have high content of β -crystals in a β -PP/PA6/PP-g-MA by controlling the proportions of PP-g-MA.

The compatibilizer will therefore play an important part in the amount of β phase generated during the extrusion of PP/PP-g-MA/TS blends.

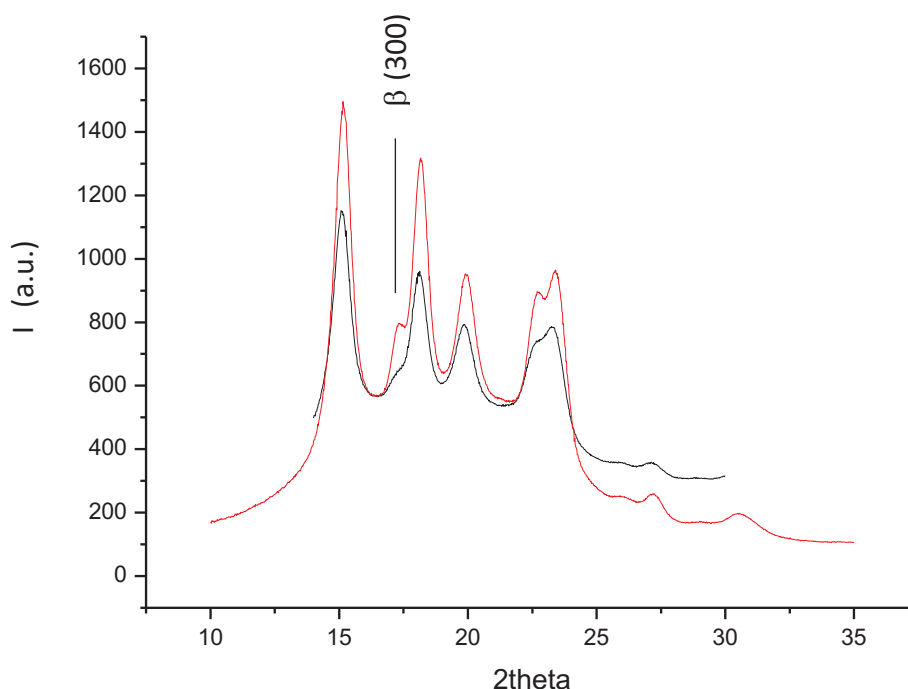


Figure 10 : XRD patterns of PP+26wt%(DER671+DEH84) (black) and PP+20wt%PP-g-MA+26wt%(DER671+DEH84) (red)

3. Mechanical properties

The mechanical properties are intimately related to the morphology and the crystallinity structure of a polymer blend. Indeed, since most of polymers blends are immiscible, the presence of nodules of different nature of the matrix can lead to defects that can have negative impacts in the tensile and impact strength and in the elongation at break. In this part we intend to elucidate the role of the creation of the epoxy based thermosetting phase, the PP-g-MA and the modification of crystalline structure on the mechanical properties.

In order to understand the effects of the compatibilizer in a macroscopic point of view, the tensile properties for both formulations studied before were investigated.

The tensile properties for the all the formulations are listed in Table 6.

Table 6 : Mechanical properties for PPH3060, PP+26 wt%(DER671+DEH84), PP+20wt% PP-g-MA+26wt%(DER671+DEH84), PP+10wt%(DER671+NBDA) and PP+15wt% PP-g-MA+10wt%(DER671+NBDA)

Samples	Young's Modulus (MPa)	σ_{break} (MPa)	Elongation at break (%)	Re (kJ.m^{-2})
PPH3060	1640	20	40	6.5± 0.6
PP+20wt%PP-g-MA	1600	18	120	4.2± 0.8
PP+26wt%(DER671+DEH84)	2000	30	2	2.5± 0.6
PP+20wt%PP-g-MA +26wt%(DER671+DEH84)	2030	18	50	7.5± 0.4
PP+10wt%(DER671+NBDA)	1700	20	22	3.8± 0.5
PP+15wt%PP-g-MA +10wt%(DER671+NBDA)	1850	20	50	9.4± 0.7

As we can see, the Young's modulus of the four formulations with TS are increased, 23% for the formulation PP+20wt% PP-g-MA+26wt%(DER671+DEH84) and 14% for PP+15wt%PP-g-MA+10wt%(DER671+NBDA); the epoxy based thermosetting created *in situ* therefore affect positively this property. The introduction of thermosets in a thermoplastic matrix tends to create materials with good mechanical properties. Fine and Pascault^{xxxviii} showed the increase of mechanical properties for poly(phenylene ether) (PPE) and a thermoset reactive blend which is controlled by the compatibilizer, a triblock poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-methyl methacrylate) (SBM) and the morphology that is consequently created.

The role of PP-g-MA in the morphology was described before. Its presence also has a positive impact in the elongation at break.

In fact, as we can see Table 6, the elongation at break decrease drastically depending of the presence of the compatibilizer or not, going from 50% for the PP+20wt%PP-g-MA+26wt%(DER671+DEH84) sample down to 2% for PP+26wt%(DER671+DEH84) sample . The poor interface between the TS nodule and the PP matrix in this last case is classically at the origin of such observation.

Another characteristic that will have an important role in the mechanical properties is the crystallinity structure of the blend. It is well known that β -phase has important

consequences in mechanical properties, especially in reinforcing the resilience of the material^{xx, xxi}. In fact, Xu^{xxxix} et al. showed that the spherulites in PP due to the β -phase were intercrossed by several fibrils, letting us believe that molecules intra and inter spherulite are linked. In our case, the presence of interface component PP-g-TS will reinforce this behavior.

Table 6 also shows the results of impact tests for samples with and without compatibilizer. We can see that the resilience increases for samples with PP-g-MA, therefore with PP-g-TS, going from 2.5 to 7.5 KJ.m⁻² for the samples with DER 671+DEH 84, for example.

Two main factors contribute to these results:

- With the compatibilizer the blend presents improved mechanical properties due to the control of interfacial adhesion^{xxix}.
- The presence of PP-g-MA will also lead to a β -phase in the sample, major factor in the improvement of the resilience^{xx, xxi}.

In order to prove that the increase of the resilience is mostly due to the β -phase created by the formation of the TS, a last test was carried out. In fact, the samples that presented an important quantity of β -phase (PP+20wt%PP-g-MA+26wt%(DER671+DEH84) and PP+15wt%PP-g-MA+10wt%(DER671+NBDA)) were annealed at 135 °C for 12 h in an oven. In fact, the melting temperature of the β -PP is known to be lower than the α -PP^{xxxiii} (around 135°C instead 165°C for the α -PP). The goal is to melt only the β -phase of the matrix, so that it can recrystallize into an α conformation, so that only α -phase will be present in the sample^{xl}. The complete elimination of the β -crystallinity was observed by WAXS (Figure 11), as we can see the black curve does not present any shoulder or peak at 17°, whereas for the same sample without thermal treatment a shoulder is clearly visible (red curve).

Once the crystalline structure was defined, the resilience tests were carried out. The mechanical properties associated to the annealed samples are listed in Table 7 and compared to the ones for the initial samples.

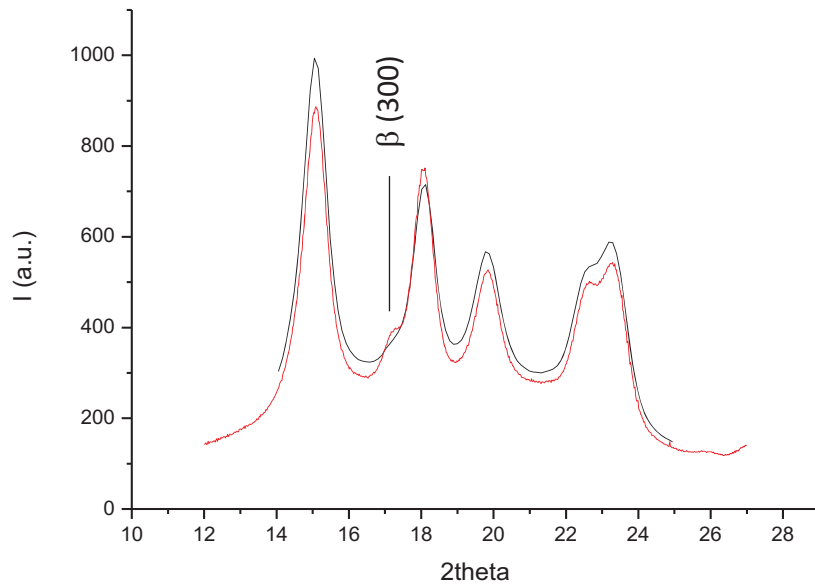


Figure 11 : XRD patterns of PP+15wt%PP-g-M+10wt%(DER671+NBDA) (red) and PP+15wt%PP-g-MA+10wt%(DER671+NBDA) annealed at 135 °C for 12 h (black).

Table 7 : Mechanical properties and crystalline conformations for different samples (annealed or not)

Samples	Phase	Re (KJ.m ⁻²)
PPH3060	α	6.5 ± 0.6
PP+20wt%PP-g-MA	α	4.2 ± 0.8
PP+20wt%PP-g-MA+26wt%(DER671+DEH84)	$\alpha + \beta$	7.5 ± 0.4
PP+15wt%PP-g-MA+10wt%(DER671+NBDA)	$\alpha + \beta$	9.4 ± 0.7
PP+20wt PP-g-MA+26wt%(DER671+DEH84) 24h at 135 °C	α	3.2 ± 0.3
PP+15wt%PP-g-MA+10wt%(DER671+NBDA) 24h at 135 °C	α	3.8 ± 0.4

As we can see, the resistance to an impact decreases importantly for the annealed samples, going from 7.5 to 3.2 KJ.m⁻² for the sample with DEH84. We can therefore conclude that the appearance of the β -phase is responsible for the improvement of the resilience.

The same observations were noticed by Chen^{xli} and al. with a homopolymer PP. The PP presenting only α -phase presents fracture energy of 6.2 KJ.m⁻² and the one with 100% β -phase 9.3 KJ.m⁻². The β -phase is therefore at the origin of the important increase of the resilience in PP reinforced by TS nodules.

V) Conclusion

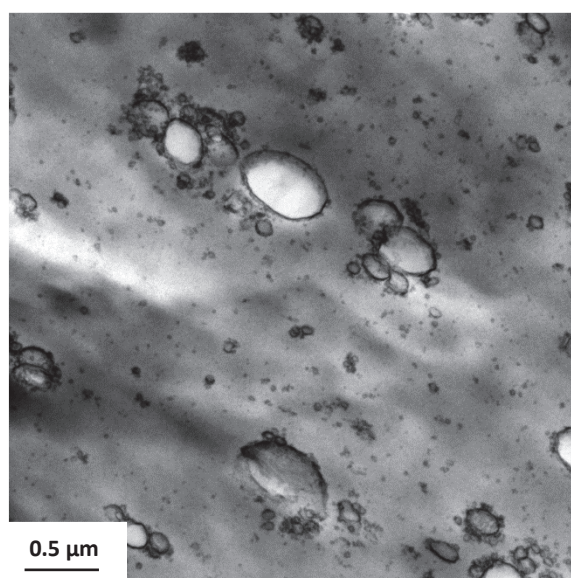
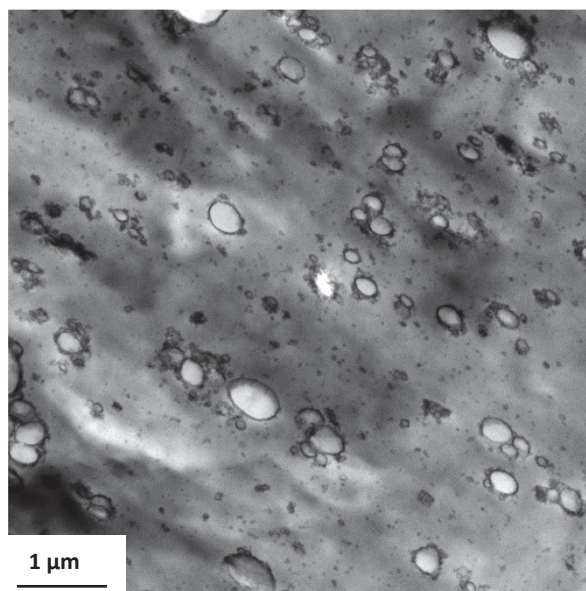
First, the synthesis of the TS in the molten PP matrix was studied, showing the creation of a covalent bond between the TS and the PP via the use of PP-g-MA. We also observed the morphology presented by the TS as nodules of 0.5 μm diameter but equally the presence of “domains” which should be composed of TS/ PP-g-MA and are an interface component PP-g-TS. The synthesis of TS in a polyolefin matrix has an impact not only on the morphology and mechanical properties but also on the crystalline structure. Actually, this work evidenced that there is an intimate relation between morphology, compatibilization, mechanical properties and evolution of crystalline structure.

The mechanical properties analyzed strengthened once more the role of PP-g-MA. The *in situ* formation of PP-g-TS created at the PP/TS interface via PP-g-MA improves the elongation at break and the resilience. Young’s modulus is improved by the presence of TS. In fact, the PP-g-MA not only ensures a better compatibility between TS and PP but will also refine the nodules distribution creating a more homogenous material. There is therefore an important relation between morphology, mechanical properties and bond between the two phases.

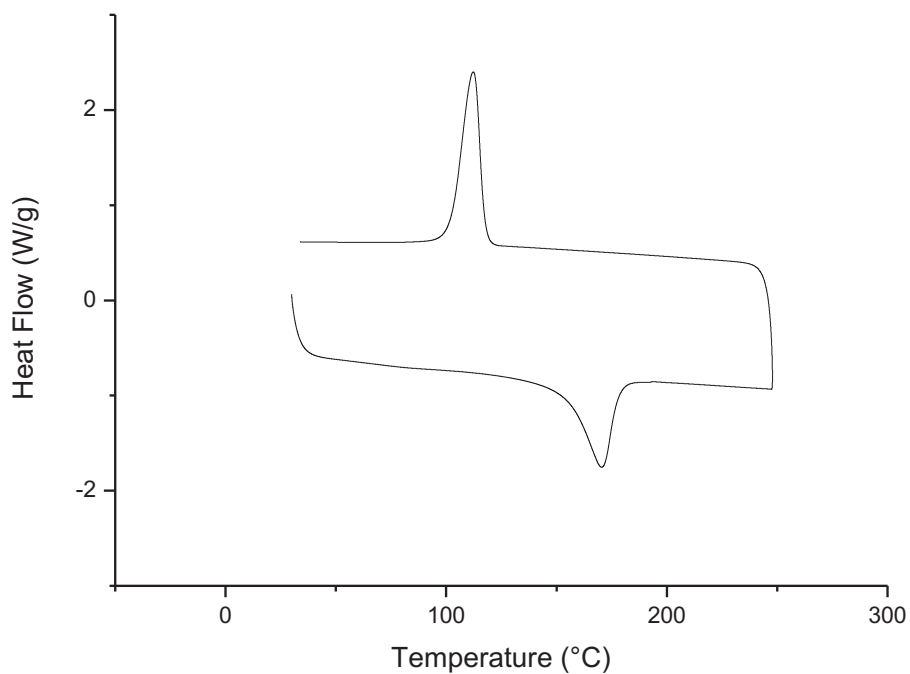
Nevertheless, the important increase for some samples of the resistance to an external impact was not expected since the presence of TS creates a default that leads to the propagation of cracks but the appearance of interface component PP-g-TS tends to reduce this aspect. Another phenomenon is therefore at the origin of this reinforcement. An investigation of the crystalline structure was carried out and the presence of a new crystalline form was detected on the presence of high amount of TS, the β -phase. The influence of PP-g-MA was once more proved since its presence induced the increase of β -phase. The epoxy based thermosetting created *in situ* is not only able to reinforce the tensile properties but will also be a β -nucleating agent, promoter of the crystallization under β -form and not under α -form.

VI) Supporting Information

[SI-1] : TEM Images of PP+15wt%PP-g-MA+10wt%(DER671+NBDA)

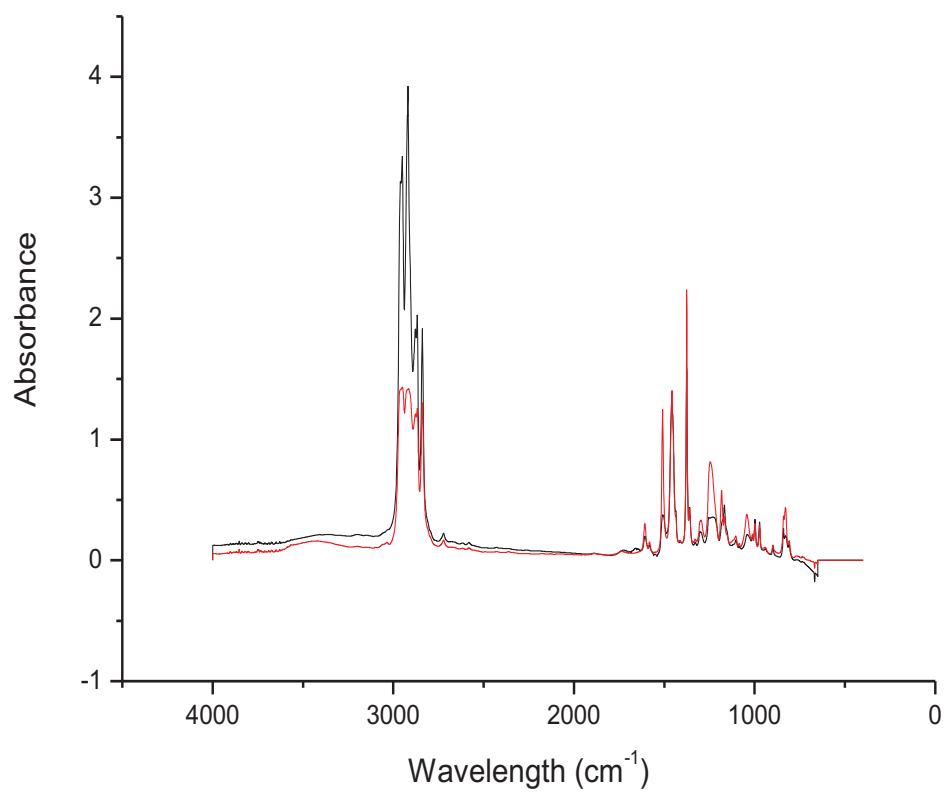


[SI-2]: DSC of the soluble part of the sample PP+20wt%PP-g-MA+26wt%(DER671+DEH84) after soxhlet extraction in xylene

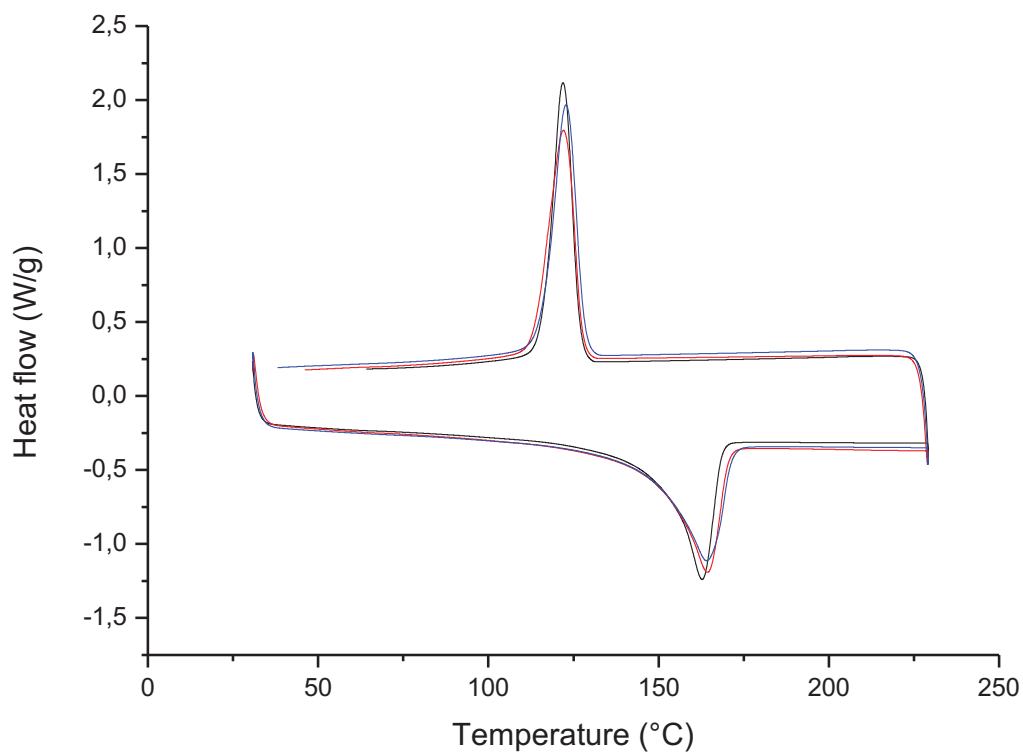


Samples	ΔH (J.g ⁻¹)	T _g (°C)
soluble part of PP+20wt%PP-g-MA+26wt%(DER671+DEH84) after soxhlet extraction	65	Not visible
PP	84	Not visible

[SI-3]: FTIR spectra of PP+20wt%PP-g-MA+26wt%(DER671+DEH84) before (black) and after (red) soxhlet extraction in xylene

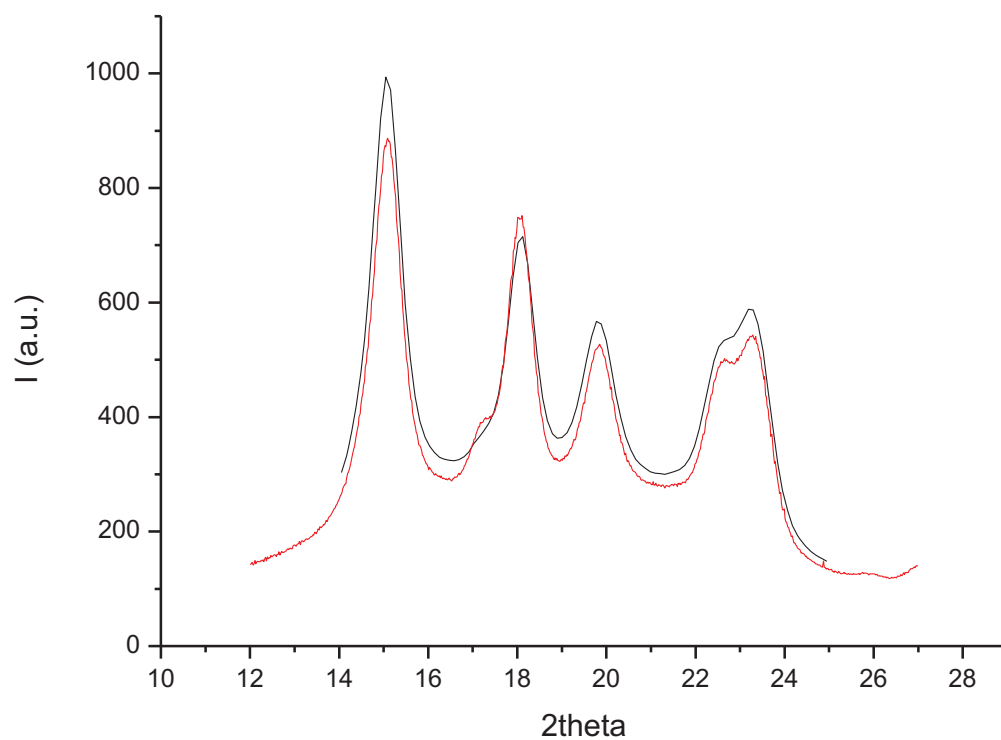


[SI-4]: DSC of PP+15wt%PP-g-MA+10wt%(DER671+NBDA) with NBDA injected at L/D = 17D (black), L/D = 32D (red) and L/D = 42D (blue).



Injection point (L/D)	ΔH (J.g ⁻¹)
15D	74
30D	76
45D	77

[SI-5]: XRD patterns of PP+26wt%(DER671+NBDA) (black) and PP+20wt%PP-g-MA+26wt%(DER671+NBDA) (red)



VII) REFERENCES

-
- ⁱ Plastics Europe Annual Review **2017-2018**.
- ⁱⁱ Z. Bartczak, A. Galeski, “Mechanical Properties of Polymer Blends”, *Polymer Blends Handbook*, 1203-1297, **2014**.
- ⁱⁱⁱ B. Pukánszky, F. Tüdös, “Miscibility and mechanical properties of polymer blends”, *Macromolecular Symposia – Polyolefin Characterization*, Vol.38, 221-231, **1990**.
- ^{iv} Z. Xie , J. Sheng, Z. Wan, “Mechanical Properties and Morphology of Polypropylene/Polystyrene Blends”, *Journal of Macromolecular Science – Part B*, Vol. 40, 251-261, **2001**.
- ^v A. Ujhelyiová, L. Horbanová , M. Petková, J. Ryba, J. Annus, “Polypropylene Crystallisation in the Presence of Inorganic Additives”, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, Vol.27, 30-38, **2019**.
- ^{vi} P. Mittal, S. Naresh, P. Luthra, A. Singh, J. Singh Dhaliwal and G. Singh Kapur, “Polypropylene composites reinforced with hybrid inorganic fillers : Morphological, mechanical, and rheological properties”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 32, 848-864, **2018**.
- ^{vii} R. Gachter, H. Muller, “Plastics Additives Handbook”, 2nd Edition, **1990**.
- ^{viii} Z.L. Xing, H. Jiang, “Soundproofing effect of polypropylene/inorganic particle composites”, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 43, 1995-1998, **2012**.
- ^{ix} M. Tolinski, “Additives for Polyolefins – Chapter 7 – Overview of Fillers and Fibers”, **2009**.
- ^x F. Fenouillot, H. Perier-Camby, “Formation of a Fibrillar Morphology of a Crosslinked Epoxy in a Polystyrene Continuous Phase by Reactive Extrusion”, *Polymer Engineering and Science*, Vol.44 , 625-637, **2004**.
- ^{xi} W. Bahloul, V. Bounor-Legaré, F. Fenouillot, P. Cassagnau, “EVA/PBT nanostructured blends synthesized by in situ polymerization of cyclic cBT (cyclic butylene terephthalate) in molten EVA”, *Polymer*, Vol. 50, 2527–2534, **2009**.
- ^{xii} P. Cassagnau, T. Nietsch, M. Bert, A. Michel, “Reactive blending by in situ polymerization of the dispersed phase”, *Polymer*, Vol. 40, 131-138, **1998**.

-
- ^{xiii} C. W. Macosko, P. Guégan, A. K. Khandpur, "Compatibilizers for Melt Blending: Premade Block Copolymers", *Macromolecules*, Vol.29, 5590–5598, **1996**.
- ^{xiv} L. Leibler, "Block copolymers at interfaces", *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Vol.172, 258-268, **1992**.
- ^{xv} L. Meynié, "Evolution et contrôle de la morphologie d'un mélange thermoplastique/thermodurcissable polymérisé sous cisaillement" (thesis), INSA Lyon, **2003**.
- ^{xvi} A. Mengual, D. Juárez, R. Balart, S. Ferrándiz, "PE-g-MA, PP-g-MA and SEBS-g-MA compatibilizers used in material blends", *Procedia Manufacturing*, Vol. 13, 321-326, **2017**.
- ^{xvii} M. Akbari, A. Zadhoush, M. Haghighat "PET/PP blending by using PP-g -MA synthesized by solid phase", *Applied Polymer Science*, Vol. 104, 3986 – 3993, **2007**.
- ^{xviii} R. Simões, J.C. Viana, G. R. Dias, A. M. Cunha, "Mechanical Behavior of the Lamellar Structure in Semi-Crystalline Polymers", *Materials Science Forum*, Vol. 730-732, 1006-1011, **2013**.
- ^{xix} A. Menyhárd, P. Suba, Z. László, H. M. Fekete, Á. O. Mester, Z. Horváth, Gy. Vörös, J. Varga, J. Móczó, "Direct correlation between modulus and the crystalline structure in isotactic polypropylene", *Express Polymer Letters*, Vol. 9, 308-320, **2015**.
- ^{xx} D. G. Papageorgiou, K. Chrissafis, D. N. Bikiaris, "β-Nucleated Polypropylene : Processing, Properties and Nanocomposites", Vol. 55, 596-629, *Polymer Reviews*, **2015**.
- ^{xxi} A. Cascone, R. Fulchiron, "Squeeze flow induced crystallization monitoring in polymers", *Polymer Testing*, Vol. 30, 760-764, **2011**.
- ^{xxii} L. Jingjiang, W. Xiufen, G. Qipeng, "The β Crystalline Form of Wollastonite- Filled Polypropylene", *Journal of Applied Polymers*, Vol.41, 2829-2835, **1990**.
- ^{xxiii} X. Li, K. Hu, M. Ji, Y. Huang, G. Zhou, "Calcium Dicarboxylates Nucleation of β-Polypropylene", *Journal of Applied Polymers*, Vol. 86, 633-638, **2002**.
- ^{xxiv} P. Zhang, X. Liu, Y. Li "Influence of b-nucleating agent on the mechanics and crystallization characteristics of polypropylene", *Materials Science and Engineering A*, Vol.343, 310-313, **2006**.

^{xxv} B. Wong, W. E. Baker, "Melt rheology of graft modified Polypropylene", *Polymer*, Vol.38, 2781-2789, **1997**.

^{xxvi} X. Wang, C. Tzoganakis, G.Rempel, "Chemical Modification of Polypropylene with Peroxide/Pentaerythritol Triacrylate by Reactive Extrusion", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 61, 1395-1404, **1996**.

^{xxvii} B. Wunderlich, "Macromolecular Physics : Crystals, Structure, Morphology and Defects", *Elsevier Science & Technology*, **1973**.

^{xxviii} K. Matsumoto, M. Nagai, K. Hamakawa, S. Nishitsuji, T. Inoue, "Design of a Super-Ductile Polypropylene/Polycarbonate Blend with High Heat Resistance by using Reactive Plasticizer", *Journal of Applied Polymers*, Vol.129, 443-448, **2012**.

^{xxix} G. M. Kim, G. H. Michler, J. Rösch, R. Mülhaupt, "Micromechanical deformation processes in toughened PP/PA/SEBS-g-MABlends prepared by reactive processing", *Acta Polymer*, Vol 49, 88-95, **1998**.

^{xxx} M. M. Mazidi, M. K. R. Aghjeh, M. Hasanpour, "Fracture resistance and micromechanical deformations in PP/PA6/EPDM ternary blends: Effect of rubber functionality, dispersion state and loading conditions", *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 191, 65-81, **2018**.

^{xxxi} G. Hu, H. Cartier, C. Plummer, "Reactive Extrusion: Toward Nanoblends", *Macromolecules*, Vol.32, 4713-4718, **1999**.

^{xxxiv} H. T. Oyama, R. Nakayama, K. Takase, M. Furuta, "Drastic improvement in thermal stability of polymer alloys by formation of daughter micelles at the reactive interface", *Polymers*, Vol. 137, 107-111, **2018**.

^{xxxv} S. V. Meille, D. R. Ferro, S.Bruckner, A. J. Lovinger, F. J. Padden, "Structure of β -Isotactic Polypropylene : A Long-Standing Structural Puzzle", *Macromolecules*, Vol.27, 2615-2622, **1994**.

^{xxxvi} J. Liu, X. Zhu, Z. Cao, "Poly(Acrylonitrile–Butadiene–Styrene) as a Special β -Nucleating Agent on the Toughness of Isotactic Polypropylene", *Polymers*, Vol.11, Article 1894, **2019**.

^{xxxvii} Z. Lin, Z. Guan, B. Xu, C. Chen, G. Guo, J. Zhou, J. Xian, L. Cao, Y. Wang, M. Li, W. Li, "Crystallization and melting behavior of polypropylene in b-PP/polyamide 6 blends containing PP-g-MA", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 19, 692-697, **2013**.

^{xxxviii} T. Fine, J. P. Pascault, "Structured Thermoplastic/Thermoset Blends Using Block Copolymers", *Macromolecular Symposia*, Vol.245, 375-385, **2006**.

^{xxxix} L. Xu, K. Xu, X. Zhang, F. Liu, M. Chen, "The mechanism for fracture resistance in β -nucleated isotactic polypropylene", *Polymers Advanced Technologies*, Vol.21, 807-816, **2010**.

^{xi} Y. Shang, J. Zhao, J. Li, Z. Wu, S. Jiang, "Investigations in annealing effects on structure and properties of β -isotactic polypropylene with X-ray synchrotron experiments", *Colloid Polymer Science*, Vol.292, 3205-3221, **2014**.

^{xli} H.B. Chen, J. Karger-Kocsis, J.S. Wu, J. Varga, "Fracture toughness of α - and β -phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers", *Polymer*, Vol.43, 6505-6514, **2002**.

Chapitre IV : Mélanges TP/TD compatibilisant de formulations renforcées par fibre de verre

Chapitre IV : Mélanges TP/TD compatibilisant de formulations renforcées par fibre de verre

Table de matières

I)	Introduction	135
II)	Matériels et méthodes	137
	3. Matériaux.....	137
	4. Méthodes	138
	4.1. Mise en œuvre	138
	4.2. Caractérisation	140
III)	Résultats et discussions.....	141
	3. Mélanges TP/TD/Fibre de verre : Impact sur la morphologie	141
	1.1. État de surface – Images MEB par fracture	143
	1.2. Distribution dans la matrice – Images MEB échantillons inclus dans résine	145
	1.3. Liaisons TD/PP-g-MA/FV	146
	4. Propriétés mécaniques et thermiques des mélanges TP/TD/FV	148
	2.1 Propriétés mécaniques	149
	2.2 Fluage à T = 110 °C	151
IV)	Conclusion	156
V)	Annexes.....	158
VI)	Références.....	160

I) Introduction

Après avoir étudié l'impact de la création *in situ* de thermodurcissables dans une matrice polypropylène (PP) sur la morphologie, la cristallinité et les propriétés mécaniques (Chapitre 3), nous allons maintenant étudier l'impact de ce type de création sur des matériaux renforcés par des fibres de verre (FV).

L'étude de thermoplastiques renforcés par fibre de verre est un sujet largement abordé dans la littérature. En effet, l'objectif est d'améliorer les propriétés mécaniques de thermoplastiques tels le polypropylèneⁱ (PP), le polystyrèneⁱⁱ (PS), le polyamideⁱⁱⁱ (PA), etc. en combinant la ductilité des thermoplastiques avec la rigidité des FV. En ce qui concerne le PP mais également tous les autres polymères, il a été mis en évidence qu'une bonne interface entre la matrice et les FV est essentielle pour obtenir une amélioration des propriétés mécaniques^{iv}. L'augmentation de l'adhérence interfaciale entre le PP et les FV est souvent obtenue grâce à l'ajout d'un agent compatibilisant tel le PP greffé anhydride maléique (PP-g-MA) ou le copolymère à bloc polystyrène-b-poly(éthylène-butylène)-b-polystyrène greffé anhydride maléique (SEBS-g-MA)^v. L'ajout de ces compatibilisants va apporter une cohésion entre la FV et la matrice même si celle-ci est inerte chimiquement. Ceci aura un impact majeur sur les propriétés mécaniques étant donné que l'apparition de défauts sera moins susceptible d'avoir lieu.

L'objectif de ce chapitre est de comprendre l'influence de la présence de thermodurcissable (TD) créé *in situ* ainsi que du compatibilisant polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA) dans ces systèmes renforcés par FV. En effet, Li^{vi} et al. ont étudié un système semblable (PP, PP-g-MA, époxy) élaboré en mélangeur interne mais contenant des fibres de carbone courtes. Les auteurs ont mis en évidence un mécanisme simultané de compatibilisation attribué au PP-g-MA et au réseau époxy. L'époxy est adsorbé sur la surface de la fibre de carbone et va réagir avec le PP-g-MA pour améliorer l'interface entre le PP et les fibres de carbone. Cette meilleure interface est notamment mise en évidence avec une amélioration du module d'Young (augmentation de 30%), du module de flexion (augmentation de 45%) ainsi que de la résistance aux chocs (augmentation de 50%).

Dans un premier temps nous avons étudié qualitativement l'interface entre la fibre de verre et la matrice et l'influence de l'ajout de PP-g-MA et de TD. Ensuite, une étude quantitative nous a permis de mettre en évidence les liaisons chimiques créées entre la fibre de verre et les autres éléments du matériau. Finalement, l'impact des charges FV sur les propriétés mécaniques et thermiques (fluage à $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$) du mélange PP/PP-g-MA/TD/FV ont été étudiées.

II) Matériels et méthodes

1. Matériaux

Les matériaux utilisés dans de ce chapitre ont déjà été décrits et étudiés dans le Chapitre 3. De plus, les mêmes conditions stœchiométriques ont été employées (une fonction époxy pour un proton amine ou un proton hydroxy). Tous les produits utilisés pour cette étude sont des composés commerciaux utilisés sans purification préalable.

La fibre de verre utilisée est une fibre dite compatible avec le polyamide (PA), de référence 560A fournie par Jushi de diamètre 11 μm et une longueur de 4,5 mm. En effet, lors d'essais préalables réalisés au laboratoire à base d'une autre matrice PP (PPH7060, de MFI = 12 g.10 min⁻¹ (1.2 kg/190 °C), donc beaucoup plus fluide que celle utilisée ici) et de faible taux de TD, il a été montré que des meilleurs modules d'Young ont été obtenus avec cette fibre de verre plutôt que celle traitée pour une meilleure compatibilité avec le PP [ANNEXE 1]. La fibre de verre choisie a subi un ensimage avec des produits à base de silane en laissant des fonctions silanols en surface qui vont très facilement réagir avec le PP-g-MA (Figure 1). De plus, plusieurs études^{vii,viii} ont également montré la présence d'acides gras en tant que lubrifiant à la surface de ces fibres de verre. La Figure 2 montre une possible réaction entre les fonctions acide carboxylique en bout de chaîne des acides gras avec l'amine (dans le cas des mélanges contenant de la norbornane diamine) ou encore avec des fonctions hydroxyles (dans le cas des mélanges contenant la DEH 84). Des traces de silicones et d'époxy ont également été trouvées lors de ces études.

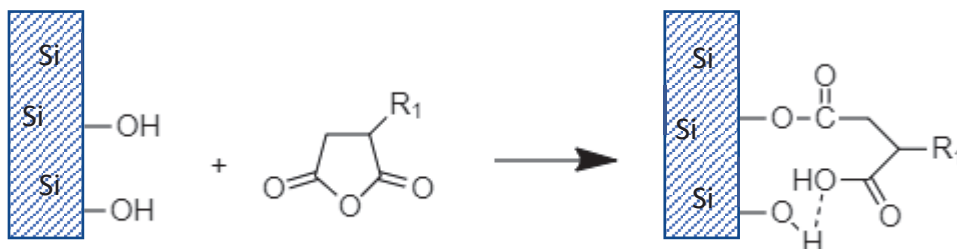


Figure 1: Réaction entre les fonctions silanols en surface des fibre de verre et le PP-g-MA

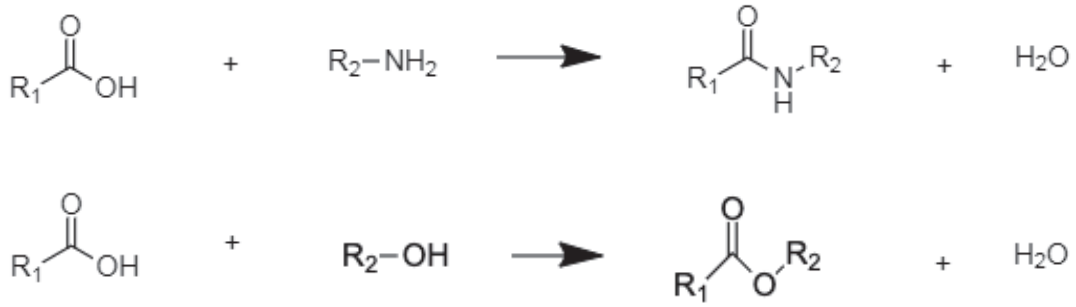


Figure 2: Réaction entre la fonction acide carboxylique en bout de chaîne des acides gras et une amine secondaire ou des fonctions hydroxyles.

2. Méthodes

2.1. Mise en œuvre

Les formulations ont été réalisées par mélange à l'état fondu dans une extrudeuse bivis co-rotative (Leistritz ZSE Model 18 HPe, L / D = 68, D = 18 mm) à 200 °C. Le profil de vis utilisé est celui adapté aux mélanges avec fibre de verre (Figure 3), donc sans élément de cisaillement et contenant uniquement des éléments de transport afin de tenter de limiter la rupture des fibres.

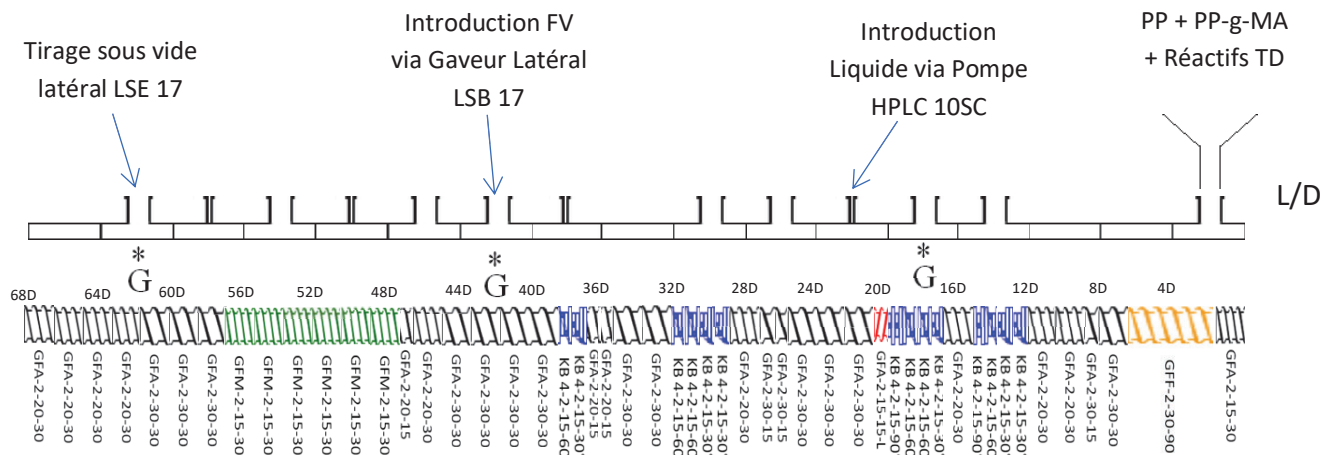


Figure 3 : Profil de vis utilisé pour les mélanges avec fibre de verre

La vitesse de rotation des vis a été fixée à 800 tr.min⁻¹. La matrice a été ajoutée à l'aide de la trémie à un débit de 3 kg.h⁻¹ avec le compatibilisant PP-g-MA et les réactifs DER 671 et DEH 84 (à l'état solide pour les deux). L'amine NBDA (liquide à température ambiante) a été incorporée grâce à une pompe à liquide externe à L/D = 22 de l'extrudeuse. Les fibres de verre sont introduites à L/D = 42 par un gaveur latéral. Les différentes formulations réalisées sont listées dans le Tableau 1. En filière de l'extrudeuse, les échantillons ont été refroidis à l'eau, granulés puis séchés.

Tableau 1 : Pourcentage massique de chaque réactif pour toutes les formulations élaborées par extrusion

	PPH3060	PP-g-MA	DEH84	DER 671	NBDA	FV
PP+10m%FV	90	0	0	0	0	10
PP+5m%PP-g-MA+10m%FV	85	5	0	0	0	10
PP+15m%PP-g-MA+10m%FV	75	15	0	0	0	10
PP+20m%PP-g-MA+10m%FV	70	20	0	0	0	10
PP+5m%PP-g-MA+5m%(DER671+NBDA)+10m%FV	80	5	0	4,7	0,3	10
PP+5m%PP-g-MA+5m%(DER671+DEH84)+10m%FV	80	5	3,3	1,7	0	10
PP+15m%PP-g-MA+10m%(DER671+NBDA)+10m%FV	65	15	0	9,3	0,7	10
PP+20m%PP-g-MA+26m%(DER671+DEH84)+10m%FV	44	20	17,3	8,7	0	10

2.2. Caractérisation

Microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie des différents mélanges a été observée au microscope électronique à balayage (MEB) Merlin Compact de ZEISS. Dans le cas de l'observation pour identifier la dispersion des fibres de verre dans la matrice, les échantillons ont été inclus dans une résine puis polis à la polisseuse mécanique et analysés sous faible tension (1kV). Pour observer l'état de surface des fibres et l'interface entre le renfort et la matrice, la fracture d'éprouvettes de traction dans l'azote liquide a été réalisée puis observée à 5kV. Dans les deux cas, les échantillons ont été métallisés au cuivre (épaisseur de 10 nm) pour générer un écoulement des électrons qui proviennent du faisceau électronique.

Test de traction

Les différentes formulations ont été injectées sous forme d'haltères (type 1BA) en utilisant une machine Battenfeld modèle UNILOG B2 6/10P avec un diamètre de colonnes de 60 mm et une force de serrage de 350 kN. La température de la chambre d'injection a été réglée entre 200 et 220 °C et la pression entre 80 et 100 bars selon la viscosité de la formulation.

Au moins cinq échantillons de chaque formulation ont été testés avec une distance initiale entre les mors de 50 mm sur une machine Shimadzu AGS-X. Une vitesse de 5 mm.min⁻¹ a été utilisée pour déformer les échantillons afin d'obtenir le module de Young et de 100 mm.min⁻¹ pour l'allongement à la rupture.

Test de fluage

Les mêmes éprouvettes injectées que pour les essais de traction ont été utilisées pour les essais de fluage. Les tests ont été réalisés à une contrainte constante de 5 MPa

pendant 24h et à $T=110^{\circ}\text{C}$ avec une machine de traction (Shimadzu AGS-X) avec enceinte thermostatée.

III) Résultats et discussions

1. Mélanges TP/TD/Fibre de verre : Impact sur la morphologie

L'objectif de cette partie est de comprendre l'impact de la présence de thermodurcissable (TD) dans une matrice PP lors de l'ajout de fibres de verre. En effet, il est connu que l'interface entre le PP pur et la fibre de verre est mauvaise^{ix} étant donné le caractère inerte du PP. L'ajout du compatibilisant PP-g-MA ainsi que du TD créé *in situ* va modifier cette interface en créant une cohésion entre la matrice et la charge.

Tout d'abord il est important d'observer la morphologie d'un mélange contenant du TD mais pas de fibre de verre avec le profil de vis décrit ci-dessus (Figure 3). Dans le chapitre précédent un profil de vis contenant deux contre-filets, et donc plus cisailant, avait été utilisé. Il est donc important d'observer la morphologie des TD obtenus avec le profil de vis développé pour l'ajout de fibre de verre.

La Figure 4 montre les images MEB correspondantes aux mélanges PP+20m%PP-g-MA+26m%(DER671+DEH84) obtenus par extrusion avec les deux profils de vis différents. On observe sur la Figure 4-A (morphologie obtenue après extrusion avec le profil de vis contenant deux contre filets) que les nodules de TD sont globalement inférieurs à $1\text{ }\mu\text{m}$ avec une distribution de taille très homogène. En revanche, la Figure 4-B présente une morphologie plus grossière avec des nodules pouvant atteindre $4\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre. Comme attendu, lorsque le profil de vis décrit en Figure 3 est utilisé, on observe des nodules de TD plus grands que lorsqu'on utilise le profil de vis plus cisailant, un facteur 4 est globalement observé entre ces tailles.

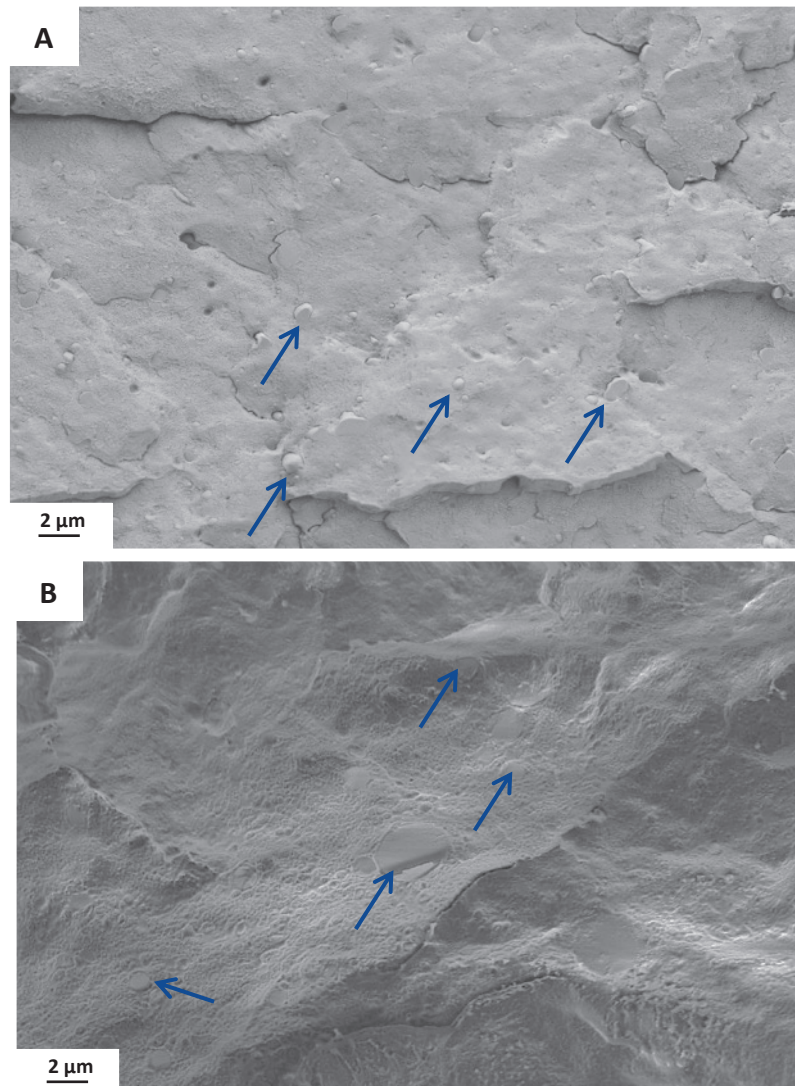


Figure 4 : Images MEB du mélange PP+20m%PP-g-MA+26m%(DER671+DEH84) avec le profil de vis avec deux contrefilets (A) utilisé lors du chapitre 3 et avec le profil de vis "fibre de verre" (B) utilisé dans de ce chapitre

Il est donc fort probable que la morphologie des TD dans les mélanges contenant de la FV soit semblable à ce que nous venons d'observer sur la Figure 4-B.

Pour les systèmes chargés de FV, nous allons étudier dans un premier temps l'état de surface des fibres dans les mélanges avec et sans TD. Ensuite, d'un point de vue plus global nous allons examiner l'influence du TD sur la distribution des fibres de verre dans la matrice. Finalement, grâce à des extractions par Soxhlet, nous allons analyser les liaisons chimiques créées entre les composants du mélange.

1.1. État de surface – Images MEB par fracture

La Figure 5-A montre la morphologie obtenue pour le mélange PP+10m%FV. On peut observer que lorsqu'on augmente le grossissement, l'état de surface de la fibre est très lisse et donc qu'aucune adhésion entre la matrice PP et les fibres de verre n'existe.

En revanche, sur la Figure 5-B on observe que pour le mélange PP+20m%PP-g-MA+10m%FV l'état de surface des fibres est modifié. On aperçoit une couche de polymère qui est accrochée à la surface de la fibre, montrant qu'il y a donc une meilleure interface entre la matrice et les charges. A plus grande échelle on observe également que les fibres de verre semblent être plus « ancrées » dans le PP. Ceci est conforme aux observations faites par, Xie^x et al. qui ont montré que la présence d'un compatibilisant tel le PP-g-MA peut augmenter la cohésion entre le PP et les fibres de verre. La présence de PP-g-MA va donc créer une interaction forte entre la matrice et la charge^{xi}.

L'image MEB de la Figure 5-C nous montre les morphologies obtenues pour le mélange PP+20m%PP-g-MA+26m%(DER671+DEH84)+10m%FV. On observe des fibres de verre arrachées qui lorsqu'on les analyse à plus fort grossissement sont recouvertes d'une couche de matrice démontrant ainsi qu'une très bonne cohésion entre PP et la charge. De plus, il est également possible de voir les TD créés *in situ*. La phase TD se présente sous forme de sphère avec des diamètres variant d'une centaine de nanomètres à 3 µm. Ces TD sont observés sur la fibre mais également au sein de la matrice (indiqués par les flèches bleues sur la Figure 5-Zoom C).

Les images MEB correspondants à l'analyse morphologique du mélange avec la norbornane diamine (PP+15wt%PP-g-MA+10wt%(DER671+NBD)) sont similaires à celles observées précédemment démontrant ainsi que la nature du TD n'a pas d'influence sur la morphologie finale du mélange chargé [ANNEXE 2].

Pour conclure, la présence de compatibilisant PP-g-MA ainsi que le TD créé *in situ* va promouvoir une meilleure adhésion entre la matrice et les fibres de verre qui est inexistante pour les mélanges PP/FV purs.

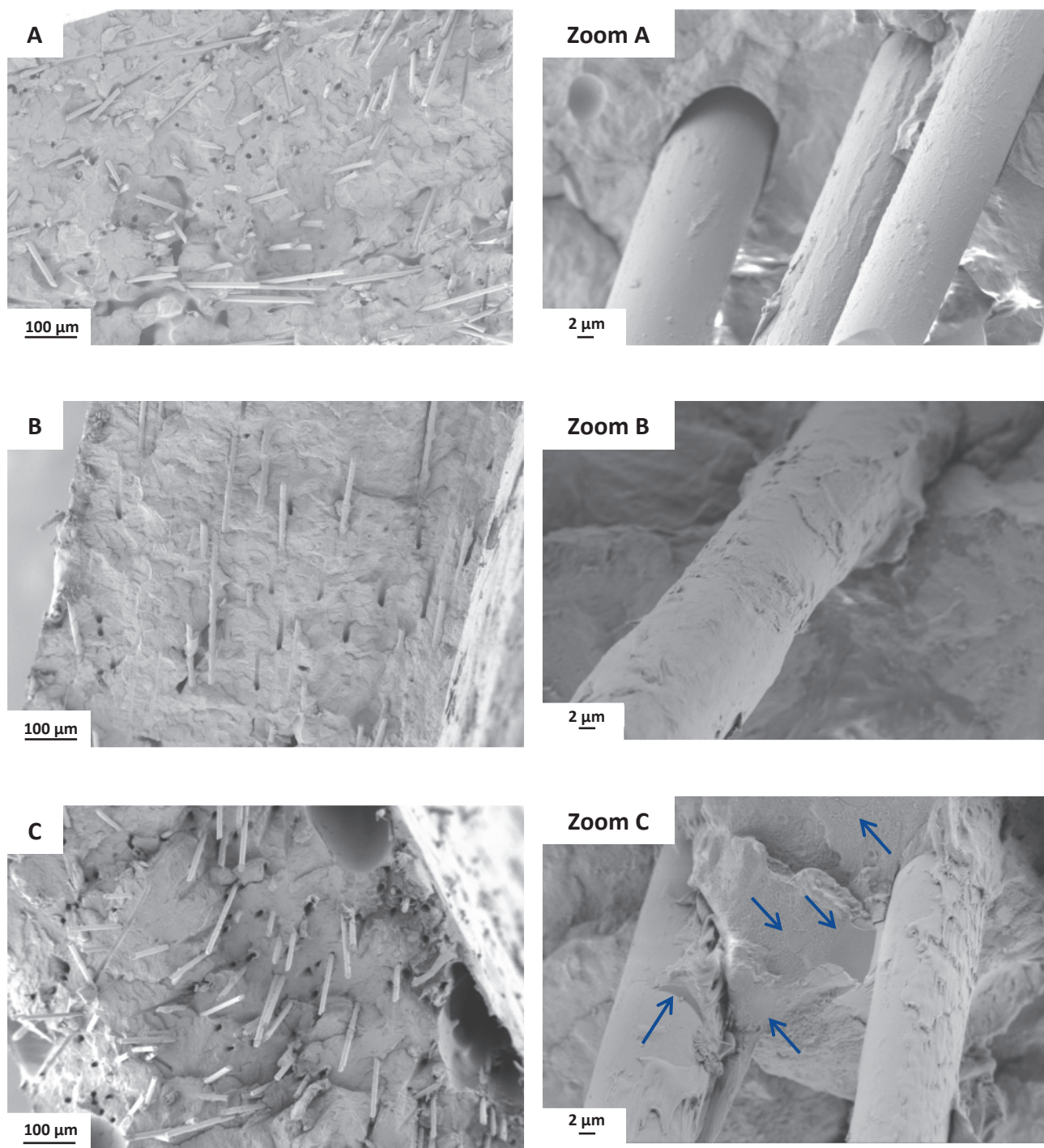


Figure 5 : Images MEB après fracture dans l'azote liquide de : (A) PP+10m%FV, (B) PP+20m%PP-g-MA+10m%FV et (C) PP+20m%PP-g-MA+26m%(DER671+DEH84)+10m%FV, les flèches bleues mettent en évidence les TD.

1.2. Distribution dans la matrice – Images MEB échantillons inclus dans résine

Après avoir étudié l'état de surface des fibres, nous allons maintenant nous intéresser à l'impact de la présence du TD dans la distribution des fibres de verre dans la matrice.

Tout d'abord, nous avons observé le mélange PP+10m%FV (Figure 6-A), celui-ci présente une distribution des fibres de verre (en plus clair sur les images MEB) très homogène et bien répartie. De plus, suite à l'injection de ces échantillons on observe une orientation des fibres perpendiculaire au sens de la coupe, étant donné qu'elles apparaissent sous forme sphérique et ayant le même diamètre que celui annoncé par le fournisseur des fibres (11 μm).

Pour les deux mélanges contenant du thermodurcissable, on observe exactement le même type de distribution de la FV que pour le mélange contenant que du PP. On peut donc estimer que la présence de TD n'impacte pas la distribution des FV dans la matrice (Figure 6-B et 6-C). De plus, à plus fort grossissement, des petits nodules submicroniques dans la matrice que l'on peut attribuer à la phase thermodurcissable créée *in situ* sont distinguables (Figure 6-B et 6-C zooms). On peut donc conclure que la phase thermodurcissable est dispersée de façon homogène et ce quel que soit le système thermodurcissable étudié.

On peut donc conclure que la présence de PP-g-MA ou de TD n'a pas d'impact sur la distribution des fibres de verre dans la matrice qui est toujours homogène quel que soit le mélange observé par MEB.

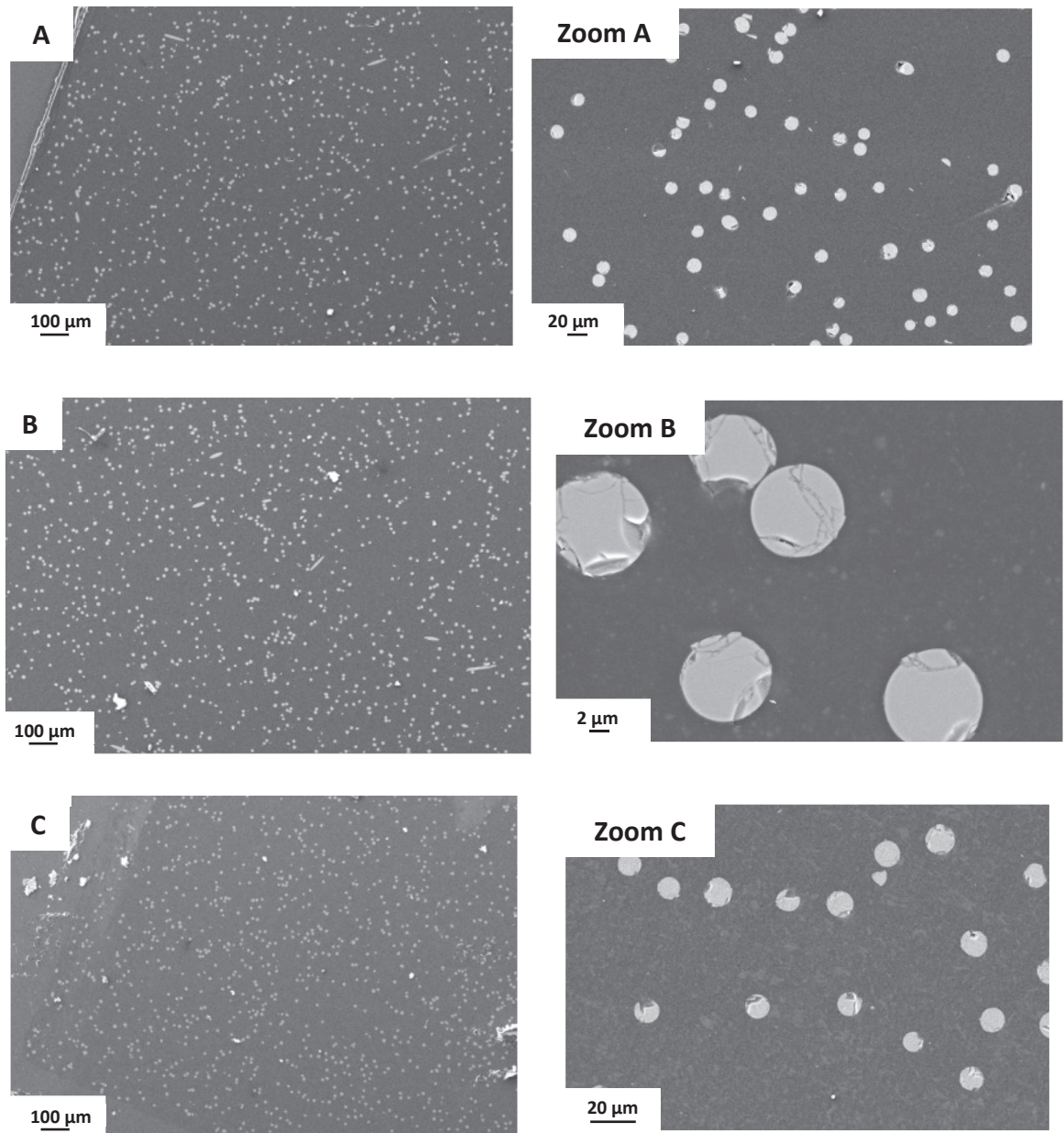


Figure 6 : Images MEB des échantillons inclus dans une résine et polis à la polisseuse mécanique : (A) PP+10m%FV, (B) PP+15m%PP-g-MA+10m%(DER671+NBDA)+10m%FV et (C) PP+20m%PP-g-MA+26m%(DER671+DEH84)+10m%FV

1.3. Liaisons TD/PP-g-MA/FV

La compatibilisation entre la FV, le TD et la matrice peut s'expliquer par la création d'une liaison chimique entre le PP-g-MA, la phase thermodurcissable et la charge inorganique. Pour compléter les analyses morphologiques, des bilans massiques obtenus sur les systèmes après extractions Soxhlet des différents mélanges dans du xylène sont évalués (Tableau 2). Les mêmes conditions décrites lors du chapitre 3 ont

été utilisées ici. Dans un premier temps, l'extraction a été réalisée dans un mélange contenant uniquement du PP et de la fibre de verre (PP+10m%FV) pour voir si malgré la présence de la charge le solvant était efficace. Après l'extraction, la totalité de la masse de FV est retrouvée dans la partie insoluble, dans la cartouche. La marge d'erreur est de 1%, donc on peut considérer que tout le PP a été extrait et que le solvant choisi est efficace.

La masse de l'insoluble dans le cas du mélange PP+20m%PP-g-MA+10m%FV correspondant à la masse des FV et du PP-g-MA ce qui confirme la création d'une interaction forte entre les deux espèces^x.

Pour les mélanges contenant du thermodurcissable, la masse des insolubles correspond à la masse des FV+PP-g-MA+TD ce qui indique aussi des réactions chimiques entre ces trois constituants du mélange.

Sur la Figure 7 on observe le thermogramme DSC correspondant à l'analyse de l'insoluble issu du mélange PP+20m%PP-g-MA+26m%(DER671/DEH84)+10m%FV après extraction Soxhlet. Il est possible de voir le pic de fusion (165°C) correspondant au PP-g-MA ainsi que la T_g correspondante au TD créé *in situ* à 75°C.

Tableau 2 : Bilans massiques après extraction Soxhlet par le xylène

Échantillons	% FV	% TD	% m PP-g- MA	% insoluble théorique*	% insoluble expérimental
PP+10m%FV	10	0	0	10	11
PP+20m%PP-g-MA+10m%FV	10	0	20	30	27
PP+20m%PP-g-MA+26m%(DER671/DEH84)+10m%FV	10	26	20	56	55
PP+15m%PP-g-MA+10wt%(DER671/NBDA)+10m%FV	10	10	15	35	33

*La masse d'insoluble théorique est calculée en fonction de la masse de FV, PP-g-MA et TD introduites dans le mélange initialement.

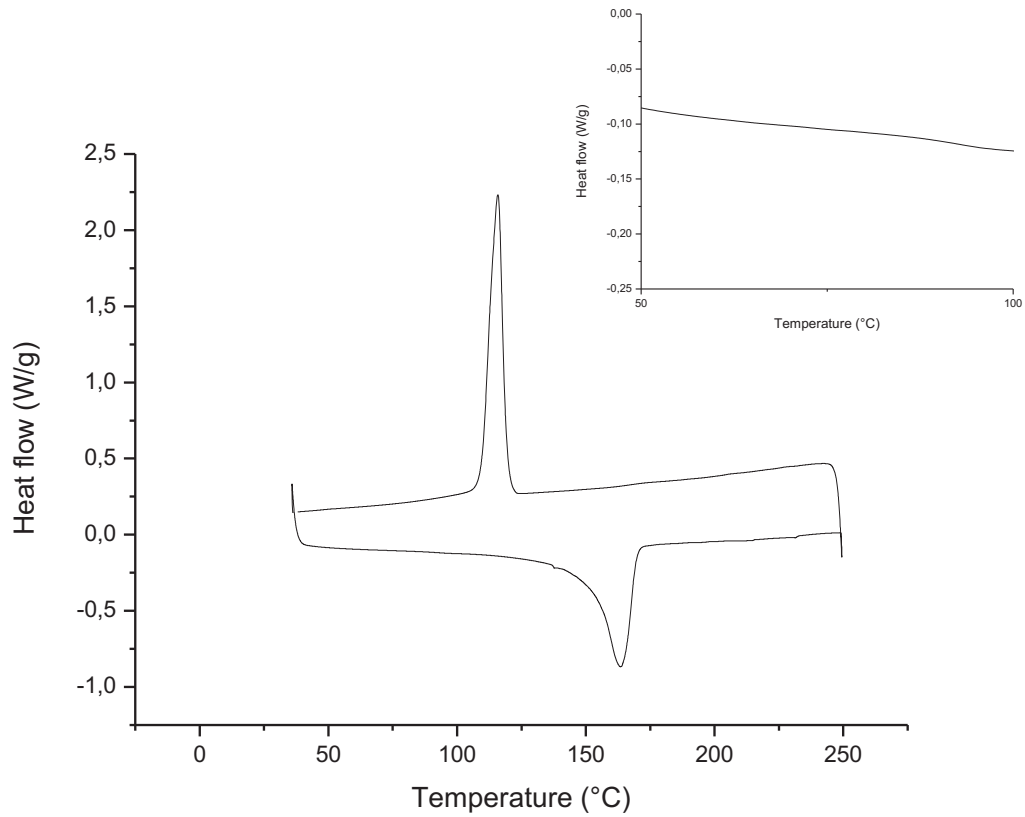


Figure 7: DSC du mélange PP+20m%PP-g-MA+26m%(DER671+DEH84)+10m%FV après extraction soxhlet

Nous avons donc de fortes liaisons chimiques entre le TD et le compatibilisant, le PP-g-MA et les charges et entre le TD et les FV.

2. Propriétés mécaniques et thermiques des mélanges TP/TD/FV

Dans cette partie nous allons étudier les différentes propriétés mécaniques des mélanges chargés et essayer de comprendre l'influence du TD dans celles-ci. De plus, une étude de la résistance au fluage à $T=110^{\circ}\text{C}$ sera également menée.

2.1 Propriétés mécaniques

Les données correspondantes aux propriétés en traction des différentes formulations sont rassemblées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Différentes propriétés mécaniques des échantillons chargés en fibre de verre

	Module d'Young (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte seuil (MPa)
PP	1650	55	20
PP+10m%FV	2100	14	31
PP+5m%PP-g-MA+10m%FV	2200	4,5	54
PP+15m%PP-g-MA+10m%FV	2200	4,5	54
PP+20m%PP-g-MA+10m%FV	2250	4,5	50
PP+5m%PP-g-MA+5m%(DER671+DEH84)+10m%FV	2300	3,6	48
PP+5m%PP-g-MA+5m%(DER671+NBDA)+10m%FV	2100	6,3	55
PP+15m%PP-g-MA+10m%(DER671+NBDA)+10m%FV	2100	6,2	58
PP+20m%PP-g-MA+26m%(DER671+DEH84)+10m%FV	2000	3,0	55

Dans un premier temps, nous avons essayé de comprendre l'influence de la présence du compatibilisant PP-g-MA. Pour cela nous avons réalisé des essais de traction pour trois concentrations massiques différentes de PP-g-MA: 5, 15 et 20m%, pour des mélanges contenant 10m% de fibre de verre.

On observe que l'ajout de compatibilisant n'a pas beaucoup d'impact sur le module d'Young du mélange. En effet, quel que soit le pourcentage de PP-g-MA le module d'Young n'est amélioré que de 5%. En ce qui concerne l'allongement à la

rupture, il est divisé par trois pour toutes les formulations. La contrainte seuil par contre augmente de 31 à 54 N.mm⁻² avec l'ajout de compatibilisant.

Lin^v et al. ont étudié l'impact sur les propriétés mécaniques de l'ajout de deux compatibilisants différents dans un mélange PP/FV : PP-g-MA et un copolymère à bloc polystyrène-b-poly(éthylène-butylène)-b-polystyrène greffé anhydride maléique (SEBS-g-MA). Ils ont fait varier le pourcentage de compatibilisant entre 2 et 8m%. Dans le cas du PP-g-MA, l'ajout du compatibilisant augmente très légèrement le module d'Young, environ 5% (de 1,9 à 2 GPa) quel que soit le pourcentage de PP-g-MA pour un mélange contenant 25m%FV. Seul l'effet de la fibre de verre est visible sur le module d'Young. La présence de PP-g-MA n'améliore donc que la compatibilité interfaciale entre le PP et les FV, mais ne participe pas la résistance à la déformation. D'autre part, la contrainte seuil connaît est aussi augmentée d'environ 5% (de 76 à 80 MPa) avec l'ajout de PP-g-MA, cependant celle-ci ne dépend pas de la quantité de compatibilisant. Notre cas de figure est plus proche du phénomène observé par Wong^{xii} et al. pour des mélanges PP/30m% Fibre de carbone avec des pourcentages massiques de PP-g-MA variant de 2 à 8m%. En effet, la contrainte seuil passe de 50 à 100 MPa avec le compatibilisant et reste la même quel que soit le pourcentage de PP-g-MA.

Par la suite, les mélanges contenant du thermodurcissable créé *in situ* ont été testés. Les résultats se rapprochent fortement de ceux décrits précédemment. En effet, le module d'Young reste globalement le même, autour de 2100 MPa, l'allongement à la rupture chute et n'atteint qu'au maximum 6% et la contrainte seuil est augmenté et se trouve aux alentours de 55 MPa. On peut conclure que l'ajout de TD créé *in situ* n'a pas d'impact sur les propriétés mécaniques étudiées ici.

En conclusion, les tests de traction nous ont permis de mettre en évidence que le module d'Young est principalement augmenté par la présence de fibre de verre. De plus, l'allongement à la rupture chute pour tous les mélanges chargés (avec ou sans TD et PP-g-MA) et la contrainte seuil est augmentée en présence de compatibilisant pour les mélanges chargés.

Il serait intéressant de connaître si l'ajout de compatibilisant et de TD a une influence sur d'autres propriétés mécaniques telle la résistance aux chocs que nous n'avons pas pu étudier.

2.2 Fluage à $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$

Des tests de fluage ont été réalisés sur les matériaux contenant de la fibre de verre et du thermodurcissable. La Figure 8 montre les résultats obtenus lors de ces essais. Dans un premier temps, le même comportement est observé pour tous les échantillons, une grande déformation dans un espace de temps très court. Ce fluage est généralement appelé fluage primaire, il correspond à la déformation élastique de l'échantillon. On observe alors un pseudo-plateau (la pente n'est pas nulle mais très proche de zéro) pour les échantillons PP+5m%PP-g-MA+10m%FV, PP+5m%PP-g-MA+5m%(DER671+DEH84)+10m%FV, PP+5m%PP-g-MA+5m%(DER671+NBDA)10m%FV et PP+15m%PP-g-MA+10m%(DER671+NBDA)10m%FV. En ce qui concerne l'échantillon PP+10m%FV, celui-ci a une déformation importante mais finit par se rompre au bout de 15 h d'essai une fois la charge stabilisée (symbolisé par une flèche sur la Figure 8). Ce résultat met en évidence le manque de cohésion entre la matrice et la charge mais également le manque de tenue thermique du PP qui finit par céder sous la contrainte à $110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La vitesse de fluage stationnaire a été calculée entre 55000 et 70000 s. À partir de ces valeurs reportées dans la Figure 8, on peut donc classer nos quatre échantillons comme suit : PP+15m%PP-g-MA+10m%(DER671+NBDA)10m%FV (courbe verte) pour la meilleure résistance au fluage, puis PP+5m%PP-g-MA+5m%(DER671+NBDA)10m%FV (courbe rose), puis PP+5m%PP-g-MA+10wt%FV (courbe rouge) et finalement PP+5m%PP-g-MA+5m%(DER671+DEH84)+10m%FV (courbe bleue).

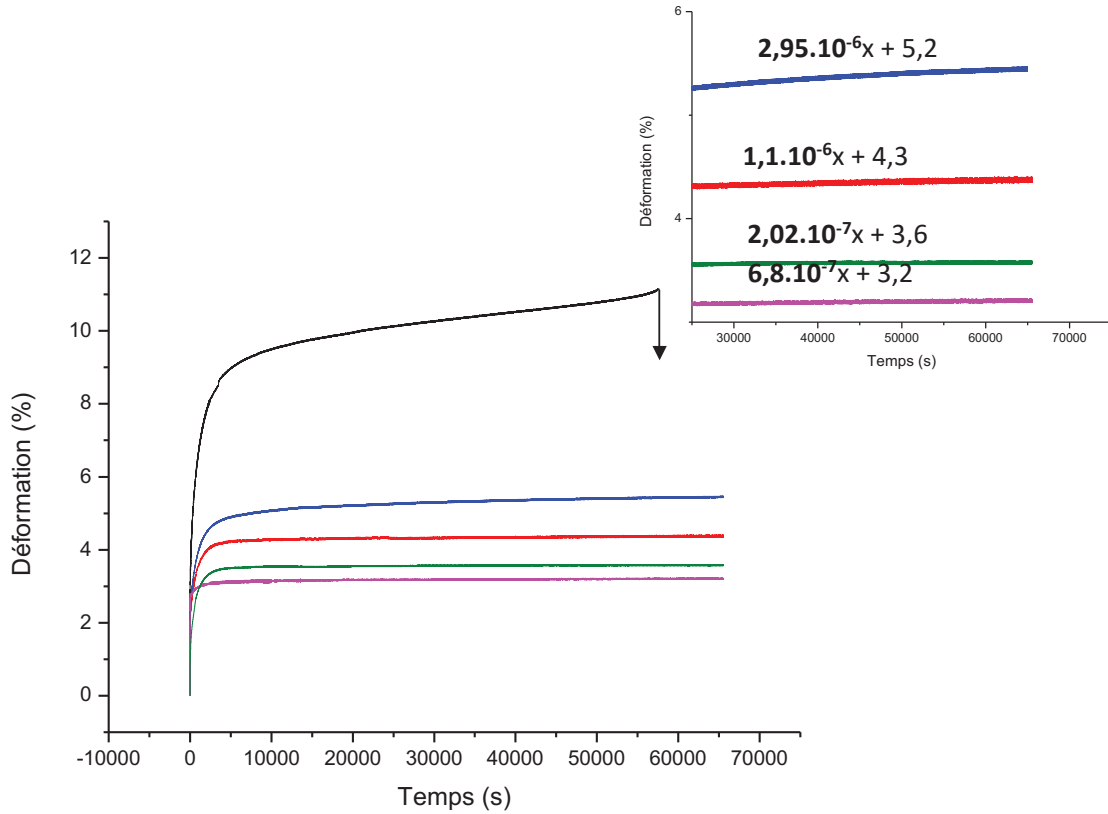


Figure 8 : Comportement au fluage avec contrainte constante (5MPa) à 110°C de PP+10wt%FV (noir), PP+5wt%PP-g-MA+5wt%(DER671+DEH84)+10wt%FV (bleu), PP+5wt%PP-g-MA+10wt%FV (rouge), PP+5wt%PP-g-MA+5wt%(DER671+NBDA)+10wt%FV (rose) et PP+15wt%PP-g-MA+10wt%(DER671+NBDA)+10wt%FV (vert).

Ces essais nous ont permis de mettre en évidence le rôle du PP-g-MA. En effet, l'ajout de celui-ci va augmenter la cohésion entre la matrice et les charges, en augmentant alors la résistance du matériau au fluage. En effet, le matériau compatibilisé avec 5m% de PP-g-MA ne casse pas après 20 h d'essai (différemment du matériau sans PP-g-MA, courbe noire) sous la contrainte de 5 MPa à 110 °C et sa vitesse de déformation est très faible, environ $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. En effet, la compatibilisation entre la matrice et la charge joue un rôle essentiel lors des essais de tenue au fluage. Bledzki et al. ont démontré que la vitesse de déformation de matériaux chargés en fibre de bois^{xiii} ou en fibre jute^{xiv} avec une matrice PP diminue considérablement avec l'ajout d'un compatibilisant type PP-g-MA. En effet, l'ajout de compatibilisant dans les mélanges contenant des fibres de bois, augmente le module de fluage de 2000 MPa à 2500 MPa. La tenue au fluage est donc meilleure avec l'ajout de compatibilisant étant donné que le module de fluage et la vitesse de dégradation sont inversement proportionnels. Si on

compare l'échantillon ne contenant que du PP-g-MA à celui chargé avec 5m% de DER671+DEH84 en plus du compatibilisant, on observe que la vitesse de fluage est multipliée par trois et atteint $3.10^{-6} s^{-1}$. Ce comportement était prévisible étant donné que la T_g de ce TD est de 75 °C et donc en deçà de la température de l'essai à 110 °C ; ceci va engendrer une augmentation de la déformation du matériau sous une contrainte.

En ce qui concerne les matériaux chargés avec le TD DER671+NBDA, on observe une augmentation considérable de la résistance au fluage en comparaison au mélange contenant seulement du PP-g-MA. En effet, pour le mélange le plus chargé en TD, PP+15wt%PP-g-MA+10wt%(DER671+NBDA)+10wt%FV, on a une vitesse de dégradation de seulement $3.10^{-7} s^{-1}$, presque dix fois plus faible que celle observée pour le mélange PP+5m%PP-g-MA+5m%FV. Ce TD (avec une T_g de 95 °C) apporte un renfort à la résistance au fluage pour le matériau.

Afin d'essayer d'optimiser la tenue au fluage de ces formulations contenant de la norbornane, des nouveaux essais d'extrusion ont été menés. Lors de ces nouveaux essais, la FV est introduite avant la norbornane à L/D = 18 (au lieu de L/D = 42 pour les essais précédents). En ce qui concerne l'amine, celle-ci est introduite à L/D = 46, au lieu de L/D = 22. L'ordre d'incorporation pour ces essais est représenté en Figure 9 ainsi que le profil de vis utilisé. L'objectif de ces essais est d'essayer de créer sélectivement le TD autour des fibres de verre.

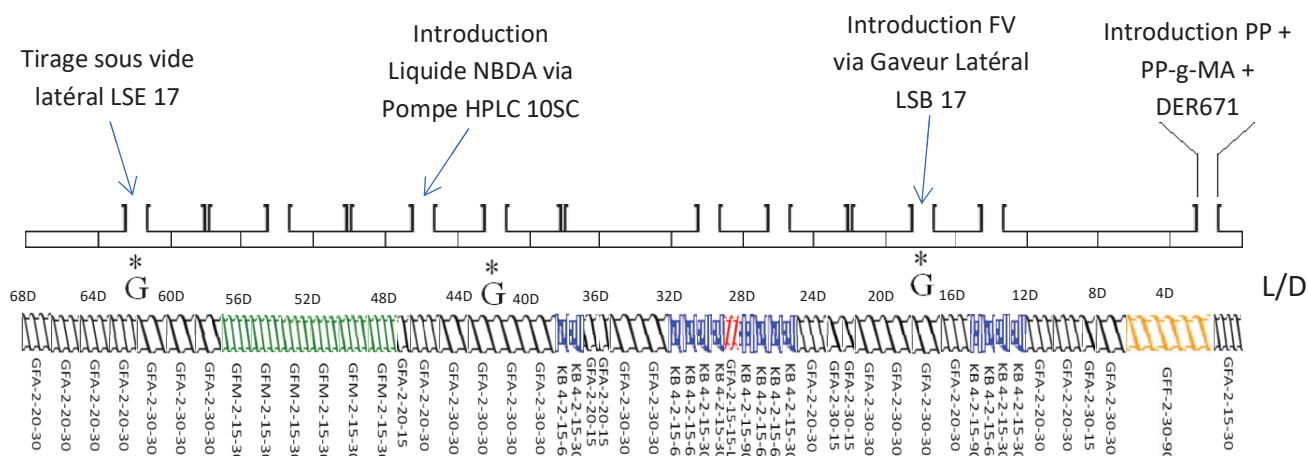


Figure 9 : Profil de vis utilisé lors de l'extrusion où la FV est introduite avant l'amine NBDA

Suite aux essais d'extrusion, des tests de fluage ont été réalisés dans les mêmes conditions que précédemment (110°C, contrainte de 5MPa). La Figure 10 montre les résultats obtenus pour les mélanges PP+5m%PP-g-MA+5m%(DER671+NBDA)+10m%FV avec introduction de FV avant et après la NBDA et PP+15m%PP-g-MA+10m%(DER671+NBDA)+10m%FV avec également introduction de FV avant et après la NBDA. Les vitesses de déformations observées pour les mélanges avec introduction de FV avant la NBDA sont globalement les mêmes que celles observées auparavant. En effet, aucun changement significatif en tenue au fluage n'est observé lorsque le TD est formé après dispersion de la fibre de verre dans le PP. Le mélange PP+5m%PP-g-MA+5m%(DER671+NBDA)+10m%FV a une légère augmentation de la vitesse de déformation et atteint $1,8.10^{-6} \text{ \%}.s^{-1}$ quand la FV est introduite avant la NBDA dans l'extrudeuse, le même phénomène est observé pour l'échantillon contenant 10m% TD où la vitesse de déformation est de $8,3.10^{-7} \text{ \%}.s^{-1}$.

Grâce à ces nouveaux essais nous avons pu mettre en évidence la robustesse de notre matériau et de notre formulation contenant du TD (DER671+NBDA). En effet, peu importe l'ordre d'incorporation des différents réactifs, l'effet positif sur la tenue au fluage est observé par rapport aux mélanges ne contenant pas de TD dans nos conditions d'essai.

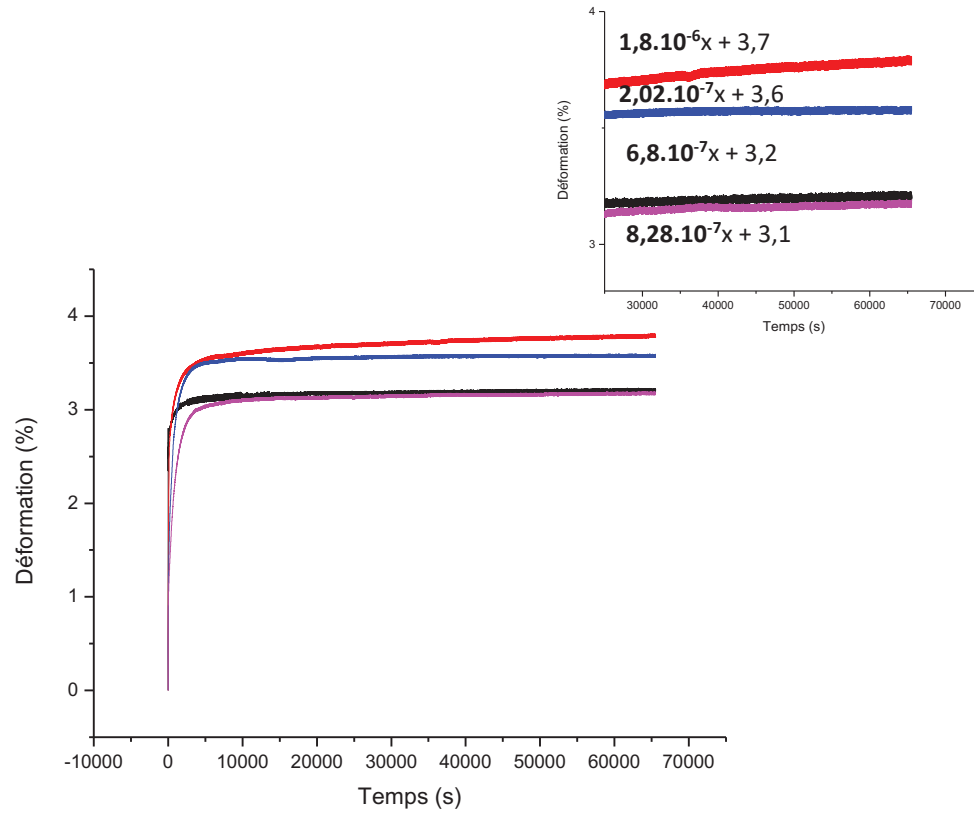


Figure 10 : Comportement au fluage avec contrainte constante (5MPa) à 110°C de PP+5wt%PP-g-MA+5wt%(DER671+DEH84)+10wt%FV avec introduction de NBDA après la FV (rouge), PP+15wt%PP-g-MA+10wt%(DER671+NBDA) (bleu), PP+5wt%PP-g-MA+5wt%(DER671+NBDA)+10%FV (noir) et PP+15wt%PP-g-MA+10wt%(DER671+NBDA) avec introduction de NBDA après la FV (rose).

IV) Conclusion

Dans cette partie nous avons étudié l'impact du compatibilisant ainsi que du therm durcissable créé *in situ* sur les morphologies et propriétés d'un PP renforcé fibre de verre.

Dans un premier temps nous avons vu que l'ajout de PP-g-MA a un impact sur la cohésion entre les FV et la matrice étant donné que les fonctions anhydride maléique vont réagir avec les fonctions hydroxyles présentes à la surface de la fibre de verre. En effet, ce phénomène est visible sur les clichés MEB par l'état de surface de la fibre après fracture dans l'azote liquide de l'échantillon, qui est recouverte de matrice. Lorsque que mélange ne contient pas de compatibilisant les images montrent un état de surface intact de la FV. De plus, l'interface entre la FV et la matrice est meilleure. Dans le cas des mélanges contenant du TD, le même état de surface est observé mais présente également des domaines de therm durcissable qui sont présents non seulement sur les fibres mais aussi dans la matrice elle-même.

Afin de mettre en évidence les liaisons covalentes créées entre le PP-g-MA, le TD et la FV des extractions soxhlet ont été réalisées. Comme attendu, ces trois espèces sont insolubles dans le xylène dans le cas des mélanges chargés.

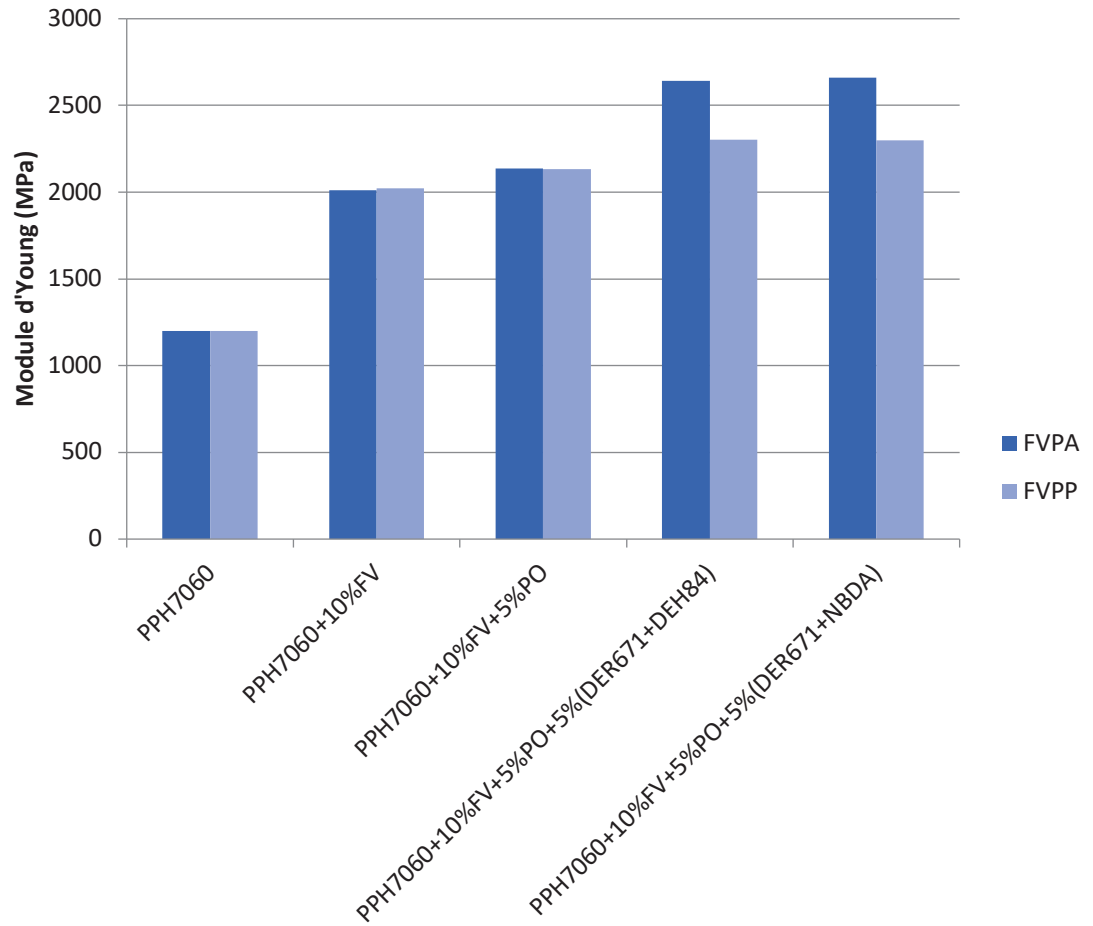
Il a été également montré que l'ajout de PP-g-MA et de TD n'a pas d'influence dans la distribution des FV dans la matrice, celle-ci est régulière et homogène quel que soit le mélange observé.

Les propriétés mécaniques des mélanges ont été analysées. D'une part le module d'Young est fortement augmenté (de 1600 à 2100 MPa avec ajout de 10m% de FV par rapport au PP seul), mais ce phénomène est notamment dû à l'ajout de de FV car il reste le même pour les mélanges contenant du TD et/ou du PP-g-MA. D'autre part, la contrainte seuil augmente grâce à l'ajout du compatibilisant PP-g-MA (de 30 à 54 MPa en présence de PP-g-MA). On peut donc conclure que lors des essais de traction, l'ajout de TD n'a pas en effet visible ni sur le module d'Young ni sur la contrainte seuil. Lors des essais de résistance au fluage cependant, le rôle du TD est mis en évidence. En effet, les mélanges contenant du TD créé *in situ* DER671+NBDA, ont une vitesse de déformation

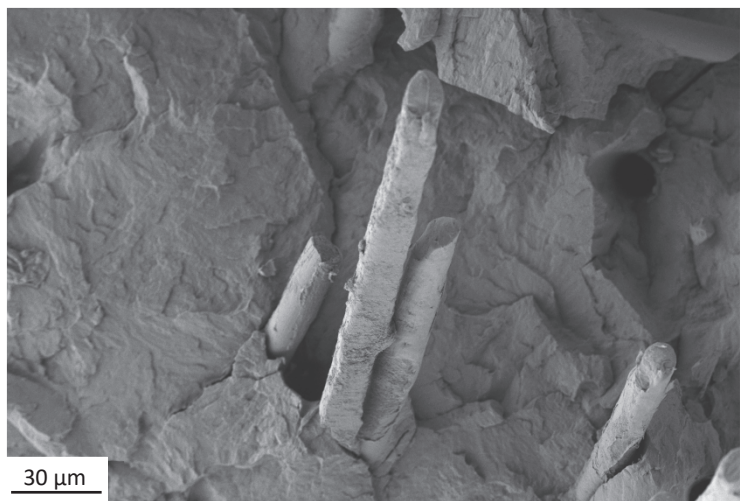
largement inférieure à celle des mélanges ne contenant que de la FV et du PP-g-MA. Le thermodurcissable va alors favoriser la résistance au fluage à 110 °C sous 5 MPa. De plus, nous avons également montré la robustesse de la formulation et du matériau étant donné que l'ordre d'introduction des réactifs lors de la mise en œuvre par extrusion n'a pas d'importance dans les conditions testées dans ces travaux. La résistance au fluage est améliorée en présence de thermodurcissable créé *in situ* quel que soit le point d'injection des différents composants du mélange utilisé dans ces essais.

V) Annexes

[ANNEXE 1] : Propriétés mécaniques pour les mélanges PP/PP-g-MA/TD/FV avec des fibres de verre compatibles avec le polyamide (FVPA) ou avec le polypropylène (FVPP)



[ANNEXE 2] : Images MEB du mélange PP+15m%PP-g-MA+10m%(DER671+NBDA)+10m%FV



VI) Références

- ⁱ J. S. Lyons, "Linear viscoelastic analysis of the room-temperature creep behavior of glass-reinforced aromatic and aliphatic thermoplastics", *Polymer Testing*, Vol. 22, 545-551, **2003**.
- ⁱⁱ C. Chen, W. Wang, "The Development of Glass Fiber Reinforced Polystyrene For Pultrusion. II: Effect of Processing Parameters for Optimizing the Process", *Polymer Composites*, Vol. 19, 423-430, **1998**.
- ⁱⁱⁱ S. Rudzinski, L. Häussler, C. Harnisch, E. Mäder, G. Heinrich , "Glass fibre reinforced polyamide composites: Thermal behaviour of sizings", *Composites: Part A*, Vol. 42, 157-164, **2011**.
- ^{iv} N. Ning, S. Fu, W. Zhang, F. Chen, K. Wang, H. Deng, Q. Zhang, Q. Fu, "Realizing the enhancement of interfacial interaction in semicrystalline polymer/filler composites via interfacial crystallization", *Progress in Polymer Science*, Vol.37, 1425-1455, **2012**.
- ^v J. H. Lin, C. L. Huang, C. F. Liu, C. K. Chen, Z. I. Lin, C. W. Lou, "Polypropylene/Short Glass Fibers Composites : Effects of Coupling Agents on Mechanical Properties, Thermal Behaviors, and Morphology", *Materials*, Vol. 8, 8279–8291, **2015**.
- ^{vi} M. Li, X. Wen, J. Liu, T. Tang "Synergetic effect of epoxy resin and maleic anhydride grafted polypropylene on improving mechanical properties of polypropylene/short carbon fiber composites", *Composites : Part A*, Vol.67, 212-220, **2014**.
- ^{vii} M. Rueda, "Rheology and processing of highly filled materials" (thesis), Université Lyon 1, **2017**.
- ^{viii} M. Robert, "Rheology and morphology of polyolefin/functional oligomer blends: application to the formulation of polymer materials" (thesis), Université Lyon 1, **2019**.
- ^{ix} T. Paunikallio, J. Kasanen, M. Suvanto, T. T. Pakkanen, "Influence of Maleated Polypropylene on Mechanical Properties of Composite Made of Viscose Fiber and Polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, 1895–1900, **2003**.
- ^x H. Q. Xie, S. Zhang, D. Xie "An Efficient Way to Improve the Mechanical Properties of Polypropylene/Short Glass Fiber Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 96, 1414–1420, **2005**.
- ^{xi} F. Severini, M. Pegoraro, G. Ricca, L. Di Landro, "New additives in glass reinforced polyolefins", *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, Vol. 28, 217-229, **1989**.

^{xii} K. H. Wong, D. S. Mohammed, S. J. Pickering, R. Brooks, "Effect of coupling agents on reinforcing potential of recycled carbon fibre for polypropylene composite", *Composites Science and Technology*, Vol. 72, 835-844, **2012**.

^{xiii} A. K. Bledzki, O. Faruk, "Creep and impact properties of wood fiber–polypropylene composites: influence of temperature and moisture content", *Composites Science and Technology*, Vol. 64, 693–700, **2004**.

^{xiv} A. K. Bledzki, J. Gassan, "Influence of Fiber Surface Treatment on the Creep Behavior of Jute Fiber-Reinforced Polypropylene", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol.12, 388-398, **1999**.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette étude a été de comprendre la structuration d'une phase thermodurcissable (TD) à base de résine époxydes lors de sa synthèse *in situ* par extrusion réactive dans une matrice polypropylène donc le concept a été décrit dans un brevet déposé 2011 par la société Hutchinson. Le matériau final présentait alors des propriétés mécaniques supérieures au thermoplastique seul tout en conservant une facilité de mise en œuvre. Le but de ma thèse a été d'investiguer de manière approfondie la construction de cette phase thermodurcissable et d'évaluer son impact sur les morphologies et propriétés finales du matériau.

Nous avons étudié, dans un premier temps, la réactivité des couples de précurseurs pour la formation de TD. Grâce à des analyses rhéologiques et en prenant en compte le temps de gel comme temps caractéristique de la réticulation, nous avons étudié différents couples d'époxy/amine et époxy/alcool et avons mis en évidence le fait que les précurseurs bisphenol A diglycidyl ether DER671 et norbornane diamine (DER671/NBDA) sont les plus réactifs. Il a été montré que les temps de réaction de l'ensemble des réactifs testés pour atteindre leur réticulation étaient compatibles avec les temps de résidence généralement rencontrés dans le procédé d'extrusion réactive. D'autre part, nous avons vérifié la miscibilité de nos réactifs individuellement avec la matrice ainsi que celle des couples de précurseurs avec le PP. Lorsque l'étude s'est portée sur les mélanges PP/TD, deux cas de figure ont été différenciés malgré une morphologique équivalente. Pour les mélanges avec DER671/DEH84, l'évolution de la viscosité du système semble avoir une forte dépendance avec quantité de TD créé et sa stabilisation nécessite 5 minutes à 200 °C. Ceci est caractéristique du comportement d'un mélange de polymères immiscibles dont la viscosité augmente avec la formation du réseau TD. En ce qui concerne les mélanges avec DER671/NBDA très réactif, la viscosité du milieu augmente très rapidement, ce qui va favoriser le mélange et donc la stabilisation du couple. L'analyse dynamique mécanique nous a permis de mettre en

évidence la T_{α} de la matrice ainsi qu'une T_{α} caractéristique pour chaque couple de TD, montrant ainsi la transformation des réactifs en TD.

Par la suite nous nous sommes intéressés à différents aspects de ces mélanges comme l'influence du pourcentage massique de TD, de la quantité de compatibilisant PP-g-MA, des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés mécaniques ainsi que sur la morphologie.

Ces différents aspects ont été étudiés dans le troisième chapitre. Il a tout d'abord été mis en évidence la création d'une liaison covalente entre le TD et le PP via l'utilisation de PP-g-MA. De plus, la morphologie a été étudiée, elle est sous forme de deux populations : des nodules de 0,5 μm de diamètre pour la phase dispersée mais aussi avec la présence nodules encore plus petits qui peuvent être vraisemblablement associés à des composants d'interface PP-g-TD. Les propriétés mécaniques analysées démontrent que le module de Young est amélioré par la présence de TD et la création d'une interface PP/TD via le compatibilisant PP-g-MA améliore l'allongement à la rupture et la résilience. Le PP-g-MA non seulement assure une meilleure compatibilité entre TD et PP mais affine aussi la distribution des nodules, créant un matériau plus homogène. Il existe donc une relation importante entre la morphologie, les propriétés mécaniques et la liaison entre les deux phases. Une étude de la structure cristalline a été réalisée et la présence d'une nouvelle forme cristalline, phase β , a été détectée avec la formation *in situ* de TD. Les thermodurcissables ainsi créés sont des agents β nucléant qui sont à l'origine de l'amélioration de la résistance aux chocs observée dans nos systèmes. La création *in situ* de TD dans une matrice PP et les liaisons chimiques entre les différentes espèces permettent ainsi via un contrôle de la morphologie d'avoir de moduler les propriétés mécaniques.

Finalement dans le quatrième et dernier chapitre, nous avons étudié l'impact du compatibilisant ainsi que du thermodurcissable créé *in situ* dans un mélange PP renforcé fibre de verre. L'objectif de cette partie a été de voir si le TD avait un impact notamment sur les propriétés mécaniques du composite.

Tout d'abord, nous avons vu démontré grâce aux observations morphologiques que l'interface entre la FV et la matrice est meilleure en présence de PP-g-MA. Dans le

cas des mélanges contenant du TD, le même état de surface est observé mais présente également des domaines de thermodurcissable qui sont présents non seulement sur les fibres mais aussi dans la matrice elle-même. Il a été également montré que l'ajout de PP-g-MA et de TD n'a pas d'influence dans la distribution des FV dans la matrice. Les propriétés mécaniques des mélanges ont été analysées. Le module d'Young est fortement augmenté dû à l'ajout de FV et peu influencé par la phase TD. Cependant, des analyses de fluage ont mis en évidence l'effet bénéfique du TD dans les composites à base de FV. La création *in situ* de TD dans le mélange avec fibre de verre réduit de manière considérable la vitesse de déformation du matériau à 110 °C avec une charge constante de 5 MPa. En effet, le TD DER671/NBDA qui a la plus forte T_g (95 °C) et présentant une bonne cohésion avec les autres composantes de la formulation (PP et fibre de verre) grâce à l'ajout du compatibilisant PP-g-MA permet de générer un matériau plus résistant fluage dans nos conditions d'analyse.

Les résultats et les observations obtenus lors de cette étude nous ont permis de comprendre et de mettre en évidence les effets bénéfiques de la création *in situ* de thermodurcissables dans une matrice polypropylène. Ce type de matériau et de procédé de synthèse sont prometteurs dans le secteur industriel étant donné les propriétés mécaniques obtenues ainsi que la facilité de mise en œuvre par extrusion réactive (procédé continu et sans solvant). Nous avons également montré une possible voie d'application pour ces matériaux PP/TD dans les matériaux composites avec fibre de verre, où l'ajout de TD améliore la tenue au fluage du mélange, principal obstacle lors de l'utilisation de thermoplastique pour des pièces automobiles. Il serait intéressant de continuer d'exploiter cette application en testant par exemple d'autres types de fibres (fibres de carbone ou même naturelles comme le chanvre) ainsi que des taux plus élevés de fibre de verre. De plus, une autre perspective serait de tester matrices thermoplastiques plus performantes pour des pièces techniques ou subissant des changements de températures plus drastiques tels le polystyrène ou le polyamide.

