

Titre: Développement d'un film à base de polypropylène ayant des propriétés mécaniques et de scellage thermique améliorées
Title:

Auteur: Redouane Boutrouka
Author:

Date: 2014

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Boutrouka, R. (2014). Développement d'un film à base de polypropylène ayant des propriétés mécaniques et de scellage thermique améliorées [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/1599/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1599/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Abdellah Ajji, & Hesam Tabatabaei
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT D'UN FILM À BASE DE POLYPROPYLENE AYANT DES
PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET DE SCELLAGE THERMIQUE AMÉLIORÉES

REDOUANE BOUTROUKA

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE CHIMIQUE)

DÉCEMBRE 2014

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

DÉVELOPPEMENT D'UN FILM À BASE DE POLYPROPYLENE AYANT DES
PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET DE SCELLAGE THERMIQUE AMÉLIORÉES

présenté par : BOUTROUKA Redouane

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. DUBOIS Charles, Ph.D., président

M. AJJI Abdellah, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. TABATABAEI Hesam, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. DERDOURI Salim, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche Professeur Abdellah Ajji de m'avoir offert l'opportunité de découvrir le domaine de recherche scientifique fascinant, pour sa constante disponibilité et ses conseils précieux tout au long de ce projet.

Je remercie également mon codirecteur de recherche, Professeur Seyed Hesamoddin Tabatabaei pour son soutien constant et sa disponibilité.

À nos associées de recherche Claire Cerclé et Richard Silverwood et tous les techniciens du département du génie chimique pour leurs aides et conseils

À tous mes collègues du groupe de recherche et à toute personne ayant aidé pour rendre ce travail réalisable.

RÉSUMÉ

Les films plastiques utilisés dans les emballages alimentaires sont souvent composés de plusieurs couches, chacune ayant un rôle spécifique pour protéger l'aliment de l'environnement extérieur. Dans cette étude on s'intéresse spécifiquement à la couche intérieure, dite couche de scellage, et spécialement la couche de scellage à base de polypropylène. Ce dernier est de plus en plus utilisé pour des applications d'emballage spécifique et constitue une meilleure alternative au polyéthylène, le matériau de scellage par excellence, notamment grâce au développement de nouvelles générations de polypropylène. Trois polymères de structure moléculaire différente (un homopolymère, un copolymère éthylénique aléatoire et un copolymère éthylénique aléatoire élastomère) ont été sélectionnés puis caractérisés et des films à base de ces trois résines ont été produits par extrusion à l'échelle laboratoire.

Dans la première partie de ce travail, une caractérisation thermique, rhéologique et chromatographique a été réalisée afin d'élucider la différence dans la structure moléculaire de ces trois polymère. Il a été montré que l'élastomère a une structure relativement linéaire avec une distribution de poids moléculaire étroite et un degré de branchement moins élevé en comparaison avec les deux autres polymères. On a pu aussi constater que la température de fusion et le degré de cristallinité du copolymère sont plus bas que ceux de l'homopolymère à cause de la présence des groupes d'éthylène dans le premier.

Dans la seconde partie de cette étude, les propriétés de la tenue à chaud (*Hot tack*) et les propriétés du thermoscellage (*Heat seal*) ont été déterminées pour les films à base de résines pures, pour des mélanges de l'élastomère avec l'homopolymère et pour des mélanges de l'élastomère et le copolymère. D'abord, il a été montré que la température d'initiation de scellage (de la tenue à chaud et du thermoscellage) est régie par la température de fusion et le degré de cristallinité et que l'augmentation de la teneur de l'élastomère dans les mélanges entraîne une diminution de la température d'initiation de scellage. Ensuite, on a pu montrer que la force de scellage dépend de la facilité de l'interdiffusion des chaînes moléculaire à travers l'interface de scellage. Finalement, on a pu constater que la force du thermoscellage augmente par recristallisation à l'interface de scellage après refroidissement.

Dans la troisième partie de cette étude, on a déterminé les propriétés mécaniques de traction, de perforation, de la résistance à déchirure et la résistance à l'impact. Il a été montré que plusieurs de ces propriétés sont améliorées par l'ajout d'une certaine quantité de l'élastomère au copolymère et à l'homopolymère, notamment la résistance à la déchirure et à l'impact.

ABSTRACT

Polymer films used in food packaging are often composed of several layers, each has a specific role to protect the food from the outside environment. In this study we are specifically interested in the inner layer, known as sealing layer, and particularly the polypropylene-based sealing layer. The latter is increasingly used for specific packaging applications and provides a better alternative to polyethylene, premier sealing material, including through the development of new generations of polypropylene. Three polymers of different molecular structure (an homopolymer, a random ethylene copolymer and an elastomeric ethylene random copolymer) were selected and then characterized and films based on these three resins were produced by extrusion on a laboratory scale.

In the first part of this work, thermal, rheological and chromatographic characterization was performed to elucidate the difference in the molecular structure of these three polymers. It has been shown that the elastomer has a linear structure with a narrow molecular weight distribution and low branching in comparison with the two others polymers. It was also found that the melting temperature and crystallinity of the copolymer are lower than those of the homopolymer due to the presence of ethylene groups in the former.

In the second part of this study, hot tack and heat seal properties were determined for films based on pure resins, for elastomer/homopolymer and elastomer/copolymer blends. First, it was shown that the seal initiation temperature (for hot tack and heat seal) is governed by the melting temperature and crystallinity and the increase of the elastomer content in blends leads to a decrease of the seal initiation temperature. Then, it was shown that the sealing force depends on the ease of chains diffusion across the sealing interface. Finally, it has been found that the strength of the heat sealing increases by recrystallization in the sealing interface after cooling.

In the third part of this study, tensile, puncture, tear and impact properties were determined. It has been shown that many of these properties are improved by adding a certain amount of the elastomer to the copolymer and the homopolymer, particularly the tear strength and impact resistance.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-----|
| REMERCIEMENTS | III |
| RÉSUMÉ..... | IV |
| ABSTRACT | VI |
| TABLE DES MATIÈRES | VII |
| LISTE DES TABLEAUX..... | X |
| LISTE DES FIGURES..... | XI |
| LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS | XIV |
| LISTE DES ANNEXES..... | XVI |
| CHAPITRE 1 INTRODUCTION ET REVUE DE LITTÉRATURE | 1 |
| 1.1 Introduction | 1 |
| 1.2 Revue de littérature | 2 |
| 1.2.1 Le procédé du scellage thermique..... | 2 |
| 1.2.2 Thermoscellage (<i>Heat seal</i>) | 3 |
| 1.2.3 Tenue à chaud (<i>Hot tack</i>) | 4 |
| 1.2.4 Mécanisme de scellage à l'échelle moléculaire | 5 |
| 1.2.5 Paramètres du procédé de scellage thermique..... | 6 |
| 1.2.6 Mode de rupture de la surface scellée | 7 |
| 1.2.7 Matériaux utilisés pour les films de scellage thermique | 9 |
| 1.2.8 Effet de la structure moléculaire sur les propriétés de scellage | 11 |
| 1.2.9 Propriétés mécaniques..... | 12 |
| 1.3 Objectifs de l'étude | 12 |
| CHAPITRE 2 MATÉRIAUX ET MÉTHODOLOGIE | 14 |
| 2.1 Matériaux | 14 |

| | | |
|------------|---|----|
| 2.2 | Caractérisation des matériaux bruts | 14 |
| 2.2.1 | Analyse calorimétrique différentielle..... | 14 |
| 2.2.2 | Rhéologie | 15 |
| 2.2.3 | Chromatographie..... | 15 |
| 2.3 | Mise en forme des films | 16 |
| 2.3.1 | Films monocouches..... | 16 |
| 2.3.2 | Films multicouches | 16 |
| 2.4 | Propriétés mécaniques..... | 17 |
| 2.5 | Propriétés de scellage thermique..... | 18 |
| 2.6 | Orientation..... | 20 |
| 2.7 | Diffraction des rayons X | 20 |
| CHAPITRE 3 | CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX BRUTS | 21 |
| 3.1 | Analyse thermique..... | 21 |
| 3.2 | Propriétés rhéologiques | 24 |
| 3.3 | Analyse chromatographique..... | 27 |
| CHAPITRE 4 | RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DU SCELLAGE THERMIQUE | 29 |
| 4.1 | Tenue à chaud (<i>Hot Tack</i>) | 29 |
| 4.1.1 | Tenue à chaud des films purs | 29 |
| 4.1.2 | Tenue à chaud des films de mélanges | 31 |
| 4.2 | Thermoscellage (<i>Heat Seal</i>) | 34 |
| 4.2.1 | Thermoscellage des films purs..... | 34 |
| 4.2.2 | Thermoscellage des films de mélange | 35 |
| CHAPITRE 5 | RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES | 37 |
| 5.1 | Propriétés en traction..... | 37 |

| | | |
|--|-----------------------------------|----|
| 5.1.1 | Films purs | 37 |
| 5.1.2 | Films de mélange | 38 |
| 5.2 | Résistance à la déchirure | 42 |
| 5.3 | Résistance à la perforation | 44 |
| 5.4 | Résistance à l'impact..... | 46 |
| CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS | | 47 |
| 6.1 | Conclusion..... | 47 |
| 6.2 | Recommandations | 48 |
| RÉFÉRENCES | | 49 |
| ANNEXES | | 52 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| Tableau 2.1: Caractéristiques principales des résines brutes | 14 |
| Tableau 2.2: Composition des films produits..... | 16 |
| Tableau 3.1: Viscosité plateau et temps de relaxation des résines à 190 °C | 25 |
| Tableau 3.2: Principaux résultats obtenus par CPG pour les trois résines | 27 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1-1: Schéma simplifié du procédé de scellage thermique. (Qureshi, Stepanov, Capaccio, Hiltner, & Baer, 2001)..... | 2 |
| Figure 1-2: Évolution de la force de décollement en fonction de la distante ouverte. (Stehling & Meka, 1994) | 3 |
| Figure 1-3: Courbe de scellage type; force de scellage en fonction de la température (Stehling & Meka, 1994) | 4 |
| Figure 1-4: Procédé de remplissage vertical (Event-Driven Motion Control Takes the Wheel, 2012) | 5 |
| Figure 1-5: Mécanisme de scellage à l'échelle moléculaire (Stehling & Meka, 1994)..... | 6 |
| Figure 1-6: les modes de rupture des films de scellage (Committee F02, 2009)..... | 8 |
| Figure 1-7: Mode de rupture en fonction de la température (Najarzadeh, Tabasi, & Ajji, 2014).... | 9 |
| Figure 1-8: Les trois formes de tacticité du polypropylène (Polypropylene, 2014) | 10 |
| Figure 2-1: Structure multicouche utilisée dans la détermination des propriétés du scellage thermique..... | 17 |
| Figure 2-2: Détermination des propriétés de la tenue à chaud à partir de la courbe de scellage ... | 19 |
| Figure 2-3: Détermination des propriétés du thermo-scellage à partir de la courbe de scellage ... | 19 |
| Figure 3-1 : Thermogramme des résines du 2 ^e cycle de chauffage à 10°C/min et point de fusion | 21 |
| Figure 3-2: Thermogramme des résines du cycle de refroidissement à 10°C/min, point de cristallisation et cristallinité | 22 |
| Figure 3-3: Thermogramme Vistamaxx à 5°C/min..... | 23 |
| Figure 3-4: Diffraction des rayons X de Vistamaxx | 23 |
| Figure 3-5: Viscosité complexe des trois résines en fonction de la vitesse de déformation à 190 °C et 10% de déformation | 24 |
| Figure 3-6: Spectre de relaxation à 190° C et 10% de déformation..... | 25 |

| | |
|---|----|
| Figure 3-7: Viscosité complexe normalisée en fonction de la vitesse de déformation | 26 |
| Figure 3-8: Distribution du poids moléculaire M_w des trois résines | 28 |
| Figure 4-1: Courbes de la tenue à chaud des films purs..... | 29 |
| Figure 4-2: Comparaison des courbes de la tenue à chaud de deux films commerciaux aux films produits..... | 30 |
| Figure 4-3: Effet de la teneur en Vistamax sur la température d'initiation de scellage de la tenue à chaud | 31 |
| Figure 4-4: Degré de cristallinité des films en fonction de la teneur en Vistamaxx | 32 |
| Figure 4-5: Effet de la teneur en Vistamaxx sur la force maximale de la tenue à chaud..... | 33 |
| Figure 4-6: Effet de la teneur en Vistamaxx sur la fenêtre de température | 34 |
| Figure 4-7: Courbes du thermo-scclage des films purs en comparaison avec les films commerciaux | 35 |
| Figure 4-8: L'effet de la teneur en Vistamaxx sur la température d'initiation de scellage du thermo-scclage | 36 |
| Figure 5-1: Courbe de traction des films purs..... | 37 |
| Figure 5-2: Effet de la teneur en Vistamaxx sur le module d'élasticité..... | 38 |
| Figure 5-3: Effet de la teneur de Vistamaxx sur la contrainte à la limite d'élasticité..... | 39 |
| Figure 5-4: Effet de la teneur de Vistamaxx sur la contrainte à la rupture | 40 |
| Figure 5-5: Effet de la teneur de Vistamaxx sur la déformation à la rupture..... | 41 |
| Figure 5-6: Effet de la teneur en Vistamaxx sur la ténacité | 42 |
| Figure 5-7: Effet de la teneur de Vistamaxx sur la résistance à la déchirure du mélange Vista/H-PP | 43 |
| Figure 5-8: Fonction d'orientation de l'axe c des chaînes | 43 |
| Figure 5-9: Effet de la teneur de Vistamaxx sur la résistance à la perforation | 44 |
| Figure 5-10: Effet de la teneur en Vistamaxx sur la distance de pénétration maximale..... | 45 |

| | |
|--|----|
| Figure 5-11: Effet de la teneur en Vistamaxx sur l'énergie de perforation | 45 |
| Figure 5-12: Effet de la teneur en Vistamaxx sur la résistance d'impact | 46 |
| Figure 6-1: Méthode utilisé pour le calcul de la résistance d'impact (Committee D20, 2009) | 52 |

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

| | |
|--------------------|---|
| % | : Pourcent |
| ° | : Degré |
| °C | : Degré Celsius |
| A_{\parallel} | : Absorption parallèle |
| A_{\perp} | : Absorption perpendiculaire |
| cm | : Centimètre |
| Co-PP | : Copolymère |
| CPG | : Chromatographie à Perméation sur Gel |
| D | : Ratio Dichroïque |
| Dg | : Décigramme |
| $\Delta H_{100\%}$ | : Enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin |
| ΔH_c | : Enthalpie de cristallisation |
| DM | : Direction Machine |
| DT | : Direction Transverse |
| η^* | : Viscosité complexe |
| fc | : Fonction d'orientation |
| g | : Gramme |
| G' | : Module d'élasticité |
| G'' | : Module de perte |
| gf | : Gramme-force |
| $H\lambda$ | : Spectre de relaxation |
| H-PP | : Homopolymère |
| IF | : Indice de fluidité |
| IPD | : Indice de polydispersité |
| J | : Joule |
| kg | : Kilogramme |
| kV | : Kilovolt |
| L/D | : Rapport géométrique de l'extrudeuse |
| λ | : Temps de relaxation |
| mA | : Milliampère |
| μm | : Micromètre |
| mm | : Millimètre |
| min | : Minute |
| mol | : Mole |
| Mpa | : Méga-Pascale |
| Mw | : Poids moléculaire |
| Nb | : Nombre de branchement |
| nm | : Nanomètre |
| Pa | : Pascale |
| PE | : Polyéthylène |

| | |
|----------|---|
| PEBD | : Polyéthylène basse densité |
| PEBDL | : Polyéthylène basse densité linéaire |
| PP | : Polypropylène |
| PP-g-MA | : Polypropylène greffé à l'anhydride maléique |
| rad | : Radian |
| s | : Seconde |
| T_c | : Température de cristallisation |
| TCB | : Trichlorobenzène |
| T_f | : Température de fusion |
| θ | : Angle de Bragg |
| TIS | : Température d'initiation de scellage |
| W | : Watt |
| ω | : Fréquence angulaire |
| X_c | : Degré de cristallinité |

LISTE DES ANNEXES

| | |
|--|----|
| Annexe A – Méthode de calcul de la résistance d'impact | 52 |
|--|----|

Chapitre 1 INTRODUCTION ET REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Introduction

Le marché des emballages alimentaires flexibles a connu ces dernières décennies une évolution effrénée que ce soit au niveau du volume ou au niveau de la diversité des produits dans une optique de réduction des coûts de production, de distribution et de protection de l'environnement lié à l'industrie d'emballage en général. C'est avec ce développement et la demande croissante du consommateur pour des produits nouveaux et évolutifs que l'industrie de l'emballage a connu une grande transformation produisant ainsi des emballages dotés de nouvelles fonctionnalités pour assurer davantage la qualité des produits et le confort du consommateur.

Les emballages alimentaires flexibles sont constitués souvent d'un film formé par un empilement de plusieurs couches où chacune d'elle est responsable d'une ou plusieurs fonctions nécessaires à la protection de l'aliment de son environnement et augmenter sa durée de vie. La structure multicouche est obtenue généralement par co-extrusion ou par laminage à l'aide d'un adhésif. On trouve entre autres les couches barrières qui contrôlent le passage de certains gaz, comme l'oxygène, le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau, vers l'intérieur ou l'extérieur de l'emballage. La couche externe est la couche qui doit assurer une bonne résistance aux contraintes extérieures et aux différentes manipulations liées au transport et au stockage.

La couche interne, dite couche de scellage, qui est en contact direct avec l'aliment est responsable de l'étanchéité de l'emballage. La méthode souvent utilisée pour fermer (ou sceller) l'emballage est le scellage à chaud (ou scellage thermique). Ce procédé consiste à mettre en contact deux films sous pression et chauffage en même temps pour une durée bien déterminée. Pendant cette durée les deux surfaces en contact sont partiellement fusionnées et reste collé après refroidissement. Pour avoir donc une bonne adhérence entre les deux surfaces, plusieurs paramètres doivent être inspectés et optimisés. Dans le procédé de scellage thermique, on peut distinguer deux grands groupes de paramètres qui définissent le résultat final du scellage, à savoir les paramètres du procédé lui-même et les paramètres liés à la nature du film utilisé.

Les paramètres du procédé les plus importants sont la pression, le temps de chauffage (temps de résidence) et la température. Les machines de scellage actuelles sont automatisées et permettent de contrôler ces paramètres d'une manière assez précise.

Les paramètres du film sont soit d'une nature intrinsèque comme le poids moléculaire et sa distribution, la cristallinité et la température de fusion ou sont liés à la mise en forme du film comme l'épaisseur.

Dans le présent travail, on s'intéresse au deuxième groupe de paramètre et spécialement l'effet de la structure moléculaire sur le scellage thermique et les propriétés mécaniques des films étudiés. D'abord, une revue de littérature concernant le scellage thermique et les propriétés mécaniques des films de scellage en général et spécialement pour les polypropylènes sera présentée. Ensuite, l'objectif général et les objectifs spécifiques seront énoncés suivis par la présentation des matériaux et la méthodologie de travail. Enfin, les résultats seront présentés et discutés suivis par une conclusion et des recommandations à la lumière des résultats obtenus.

1.2 Revue de littérature

1.2.1 Le procédé du scellage thermique

Le procédé de scellage thermique ou scellage à chaud consiste à mettre en contact deux films sous pression et chauffage simultané à l'aide de deux barres métalliques pour une durée bien déterminée (Theller, 1989). La figure 1-1 montre un schéma de cette opération.

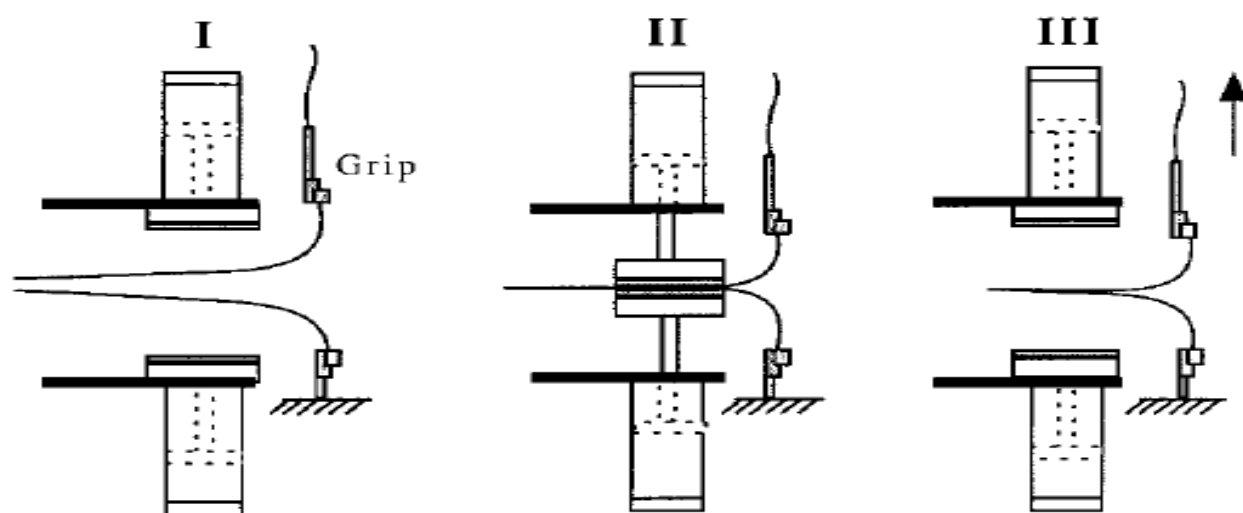


Figure 1-1: Schéma simplifié du procédé de scellage thermique. (Qureshi, Stepanov, Capaccio, Hiltner, & Baer, 2001)

L'étape I consiste à mettre deux films entre deux barres chauffées, ensuite ces deux barres exercent une pression sur le film pendant un intervalle de temps bien déterminé (étape II) et finalement les deux barres sont retirées et le film est refroidi durant un certain temps. Pour mesurer la force de scellage, le film est étiré par ces deux bouts et un dispositif peut mesurer la force exercée sur le film en fonction de la distance d'ouverture de surface scellée (figure 1-2) (Stehling & Meka, 1994).

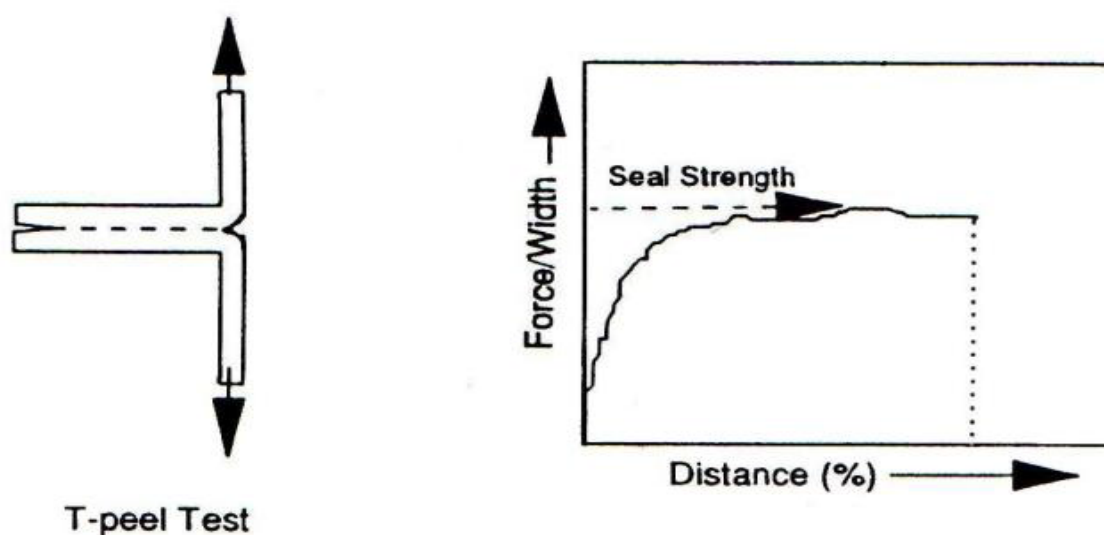


Figure 1-2: Évolution de la force de décollement en fonction de la distance ouverte. (Stehling & Meka, 1994)

La valeur de la force par largeur du film (1 pouce selon la norme ASTM F88) est enregistrée et reportée en fonction de la température pour construire la courbe de scellage (force de décollement en fonction de la température). Une courbe type est représentée dans la figure 1-3 où l'on peut repérer les propriétés d'intérêt du scellage, à savoir la température d'initiation de scellage (TIS) et la force maximale ou plateau de force. La température d'initiation de scellage est la température minimale au-delà de laquelle le film commence à sceller.

1.2.2 Thermoscellage (*Heat seal*)

Le thermoscellage est l'opération de scellage à chaud où le film est totalement refroidi avant d'être décollé pour mesurer la force de scellage. Selon le type d'application, la force reportée peut être la moyenne de la force enregistrée sur toute la distance d'ouverture de la courbe de la figure 1-2 ou

bien la force maximale enregistrée sur une distance d'ouverture bien déterminée. Cette opération est répétée pour différentes températures afin de construire la courbe de scellage (figure 1-3)

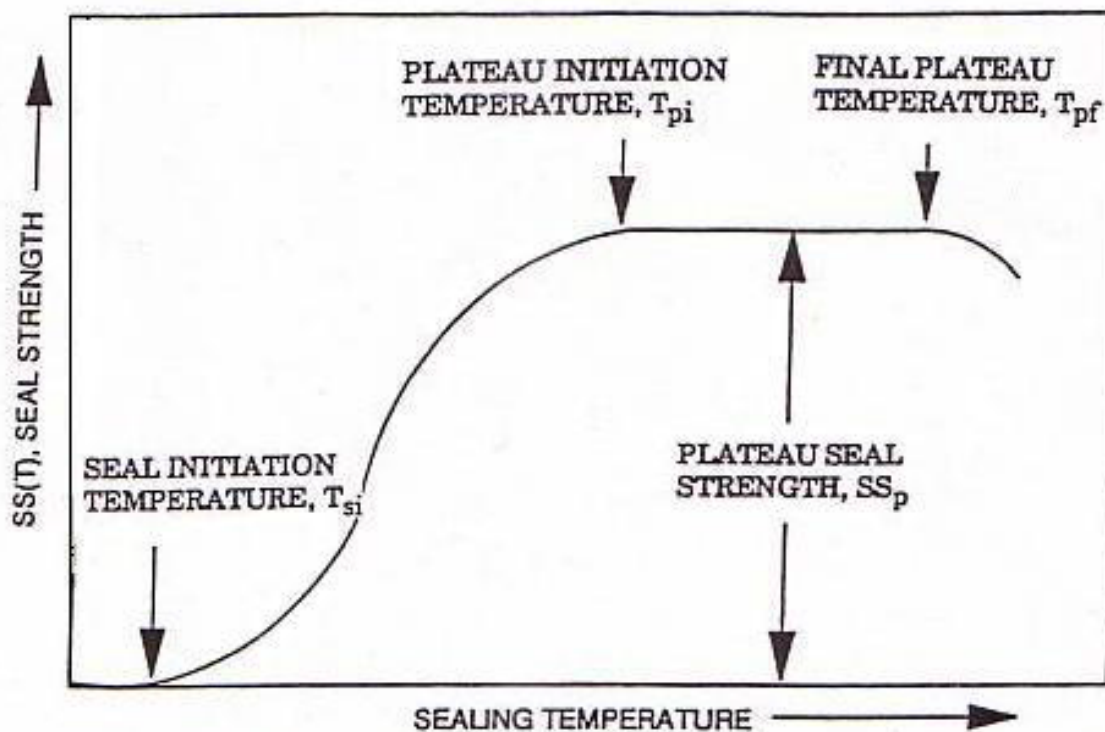


Figure 1-3: Courbe de scellage type; force de scellage en fonction de la température (Stehling & Meka, 1994)

1.2.3 Tenue à chaud (*Hot tack*)

Dans certaines applications d'emballage, le remplissage du produit se fait d'une manière verticale simultanément avec le scellage de l'emballage (figure 1-4). Le produit exerce alors une force sur la surface scellée avant qu'elle puisse refroidir. D'où l'intérêt de mesurer la force de décollement (force de scellage) lorsque la surface de scellage est encore chaude. Cette force est appelée tenue à chaud.

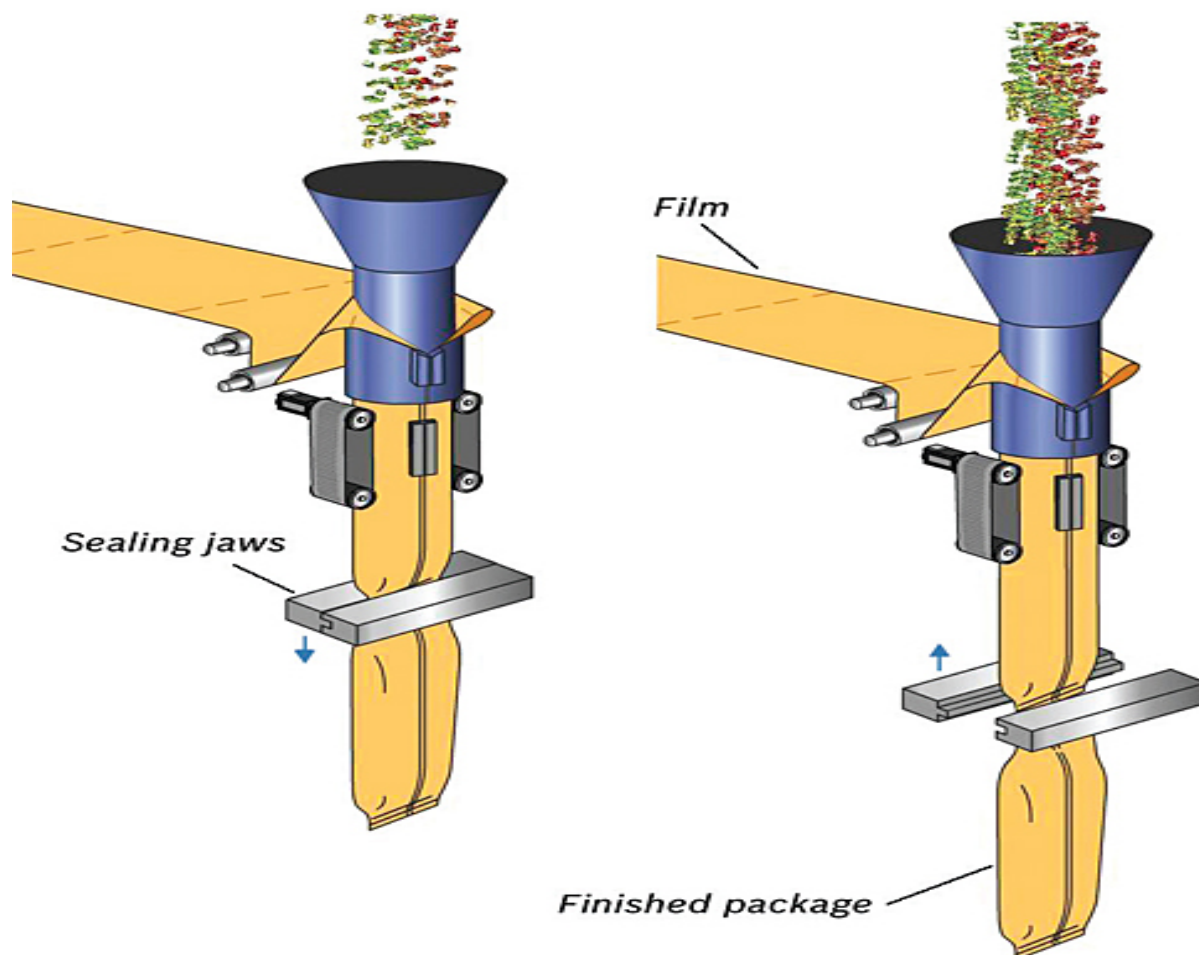


Figure 1-4: Procédé de remplissage vertical (Event-Driven Motion Control Takes the Wheel, 2012)

1.2.4 Mécanisme de scellage à l'échelle moléculaire

La figure 1-5 montre les différentes étapes durant le scellage thermique. D'abord, les films sont mis en contact et chauffés pour faire fondre les cristaux. Ensuite et sous l'effet de pression, les deux surfaces sont intimement collées pour chasser l'air de l'interface (étape de mouillage) et les chaînes moléculaires commencent à diffuser à travers l'interface de scellage. Enfin, après la fin de l'étape de chauffage le film est refroidi et recristallise ce qui augmente l'adhérence entre les deux surfaces (Stehling & Meka, 1994).

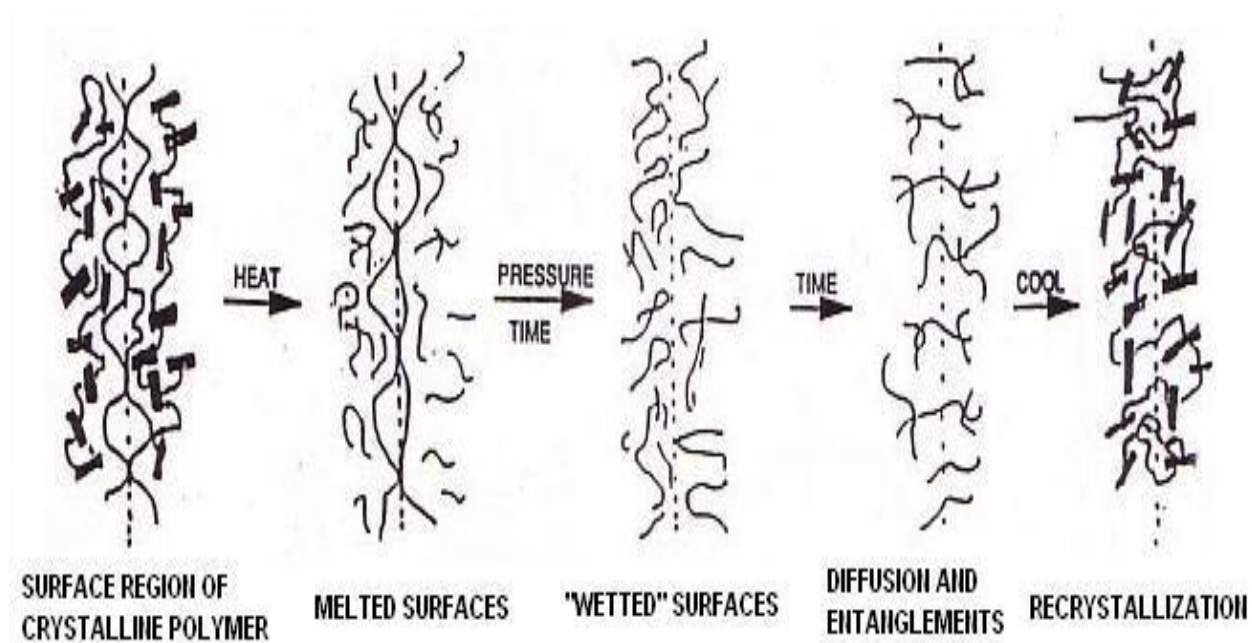


Figure 1-5: Mécanisme de scellage à l'échelle moléculaire (Stehling & Meka, 1994)

1.2.5 Paramètres du procédé de scellage thermique

1.2.5.1 Temps de chauffage

Le temps de chauffage ou temps de résidence est le temps durant duquel deux films sont collés ensemble et chauffés. Dépendamment du matériau utilisé et de la nature de l'emballage, le temps de chauffage est ajusté afin de permettre une fusion partielle de l'interface permettant aux chaînes de diffuser et s'enchevêtrer. Le temps de chauffage est relativement court et peut atteindre quelques dixièmes de secondes dans les procédés à grande cadence.

1.2.5.2 Température

La température est un paramètre clé en scellage thermique, car chaque polymère possède un point de fusion différent qui doit être atteint pour amorcer le scellage. Une température inférieure au point de fusion entraîne une faible force de scellage alors qu'une grande température peut détériorer le film, d'où l'intérêt de contrôler cette température afin de maximiser la force de scellage tout en protégeant les films d'éventuels endommagements comme le montre la figure 1-3.

1.2.5.3 Pression

Durant la période de chauffage, les deux surfaces du film doivent être collées sous pression afin de permettre aux chaînes de chaque surface de diffuser et pénétrer dans l'autre surface (voir figure 1-5). Néanmoins des études ont montré que l'effet de la pression reste minime, comparé à l'effet de la température et du temps de chauffage. (Stehling & Meka, 1994; Yuan & Hassan, 2007; Theller, 1989)

1.2.6 Mode de rupture de la surface scellée

En fonction des paramètres du procédé et de la nature du film, le mode de rupture peut se présenter sous différentes manières. La figure 1-6 illustre les différents modes de rupture (Committee F02, 2009) :

1. Rupture adhésive : ce type de rupture se produit lorsque la force d'adhésion entre les deux surfaces est faible.
2. Rupture cohésive : lorsque l'adhésion entre les surfaces est assez grande, la rupture peut se propager dans le film lui-même qui se trouve plus fragile que l'interface.
3. Rupture par délaminage : lorsque la jointure du film de scellage est brisée et se sépare du film adjacent.
4. Rupture par bris au bord de la jointure : ce type de rupture se produit lorsque la jointure est faible à son bord ou le film est fragile en totalité.
5. Rupture par déchirement : ce produit lorsque toute la structure est faible.
6. Élongation : lorsque la jointure est assez forte, mais le film s'étire sous l'effet de la force.
7. Élongation et étirement du film après décollement.

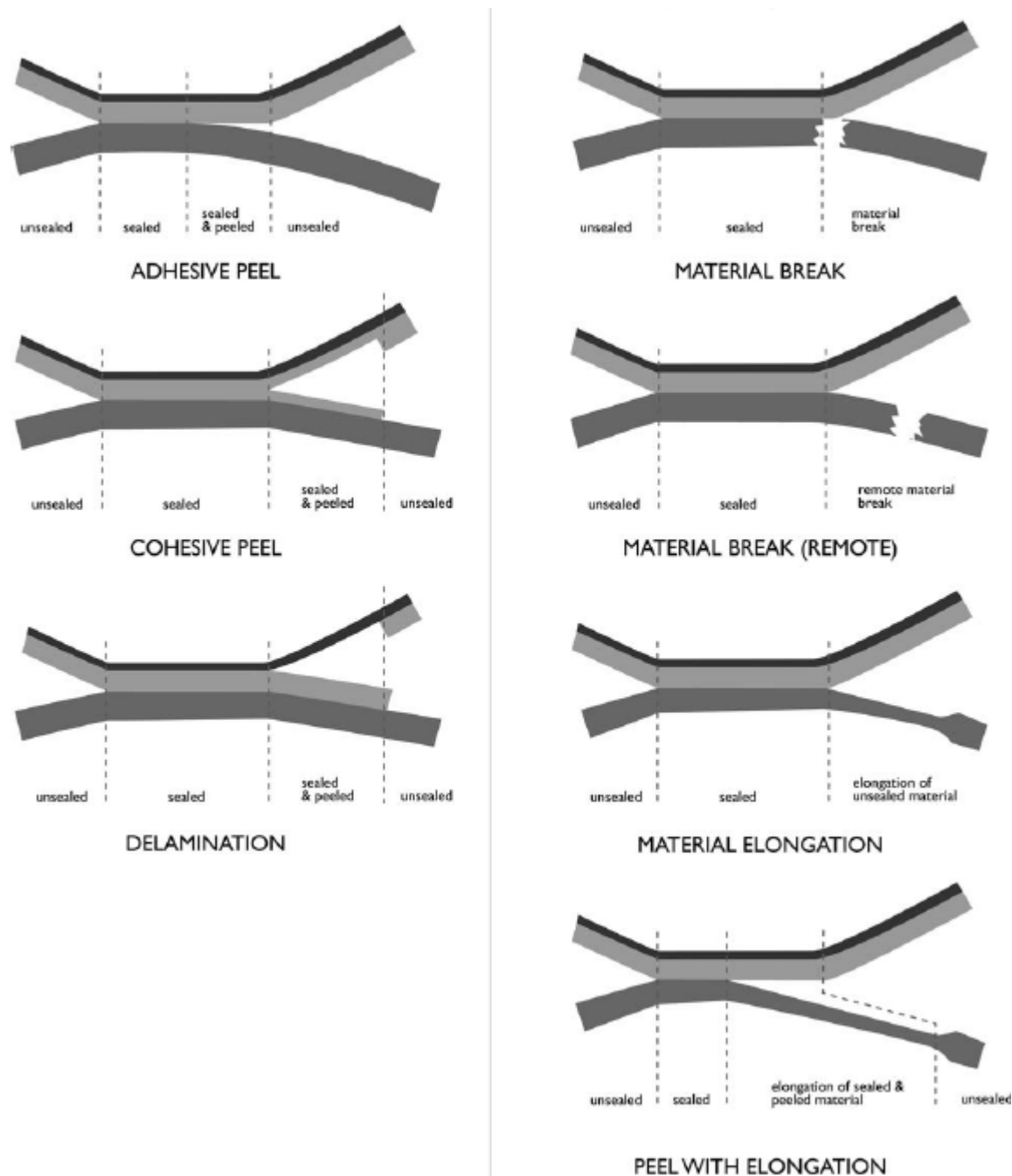


Figure 1-6: les modes de rupture des films de scellage (Committee F02, 2009)

La figure 1.7 montre une courbe typique de thermoscellage d'un mélange de PE et d'un copolymère d'acétate de vinyle-éthylène où l'on peut observer trois différentes zones du mode de la rupture en fonction de la température. (Najarzadeh, Tabasi, & Ajji, 2014)

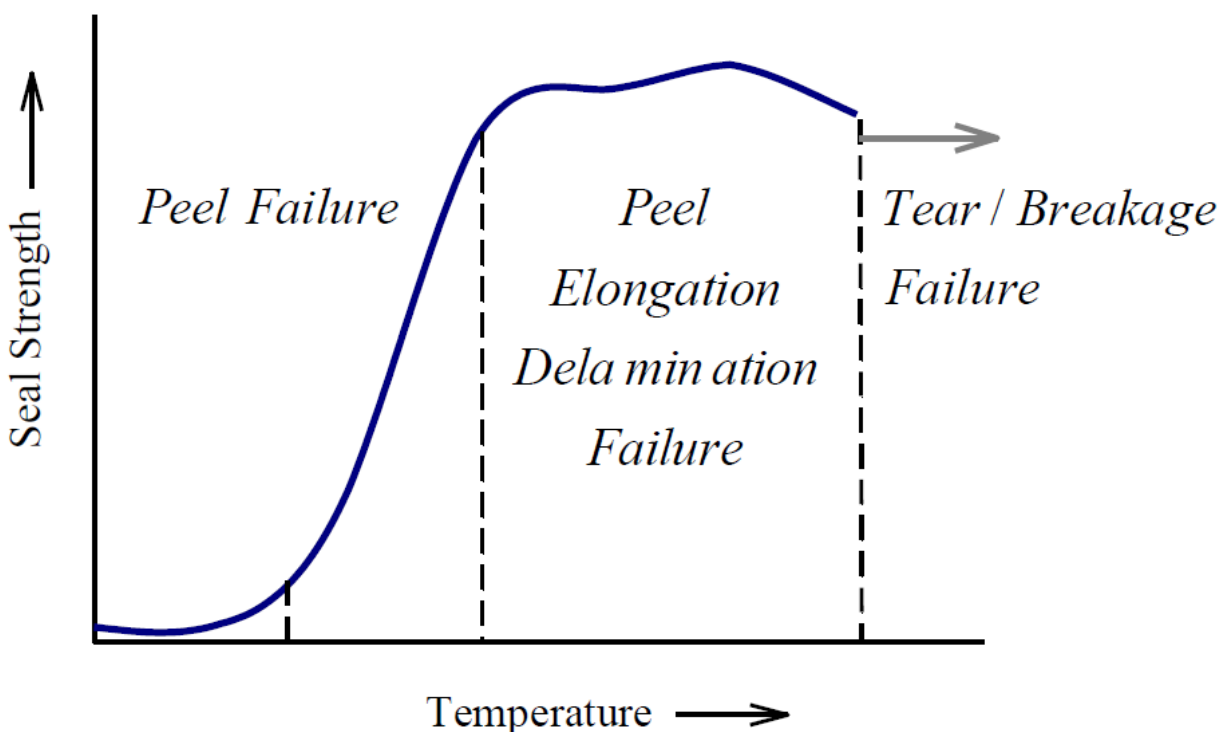


Figure 1-7: Mode de rupture en fonction de la température (Najarzadeh, Tabasi, & Ajji, 2014)

1.2.7 Matériaux utilisés pour les films de scellage thermique

Polyéthylènes (PE) sont de loin les polymères les plus utilisés pour le scellage thermique dans l'industrie des emballages flexibles en raison de leurs propriétés spécifiques résultant en une performance élevée en scellage thermique. Différents types de PE sont utilisés pour les films de scellage, allant des PE conventionnels comme le polyéthylène basse densité (PEBD), passant par le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) jusqu'à la nouvelle génération des PE métallocène. Cette dernière génération a montré un grand potentiel pour les films de scellage (Sadeghi & Ajji, 2012; Langhauser, 1995; Simanke, de Lemos, & Pires, 2013). Les polypropylènes (PP) sont très similaires au PE et ont suivi la même évolution. La présence d'un groupement méthyle hors de l'axe principal de la chaîne engendre trois différentes conformations possibles pour le PP (figure 1-7).

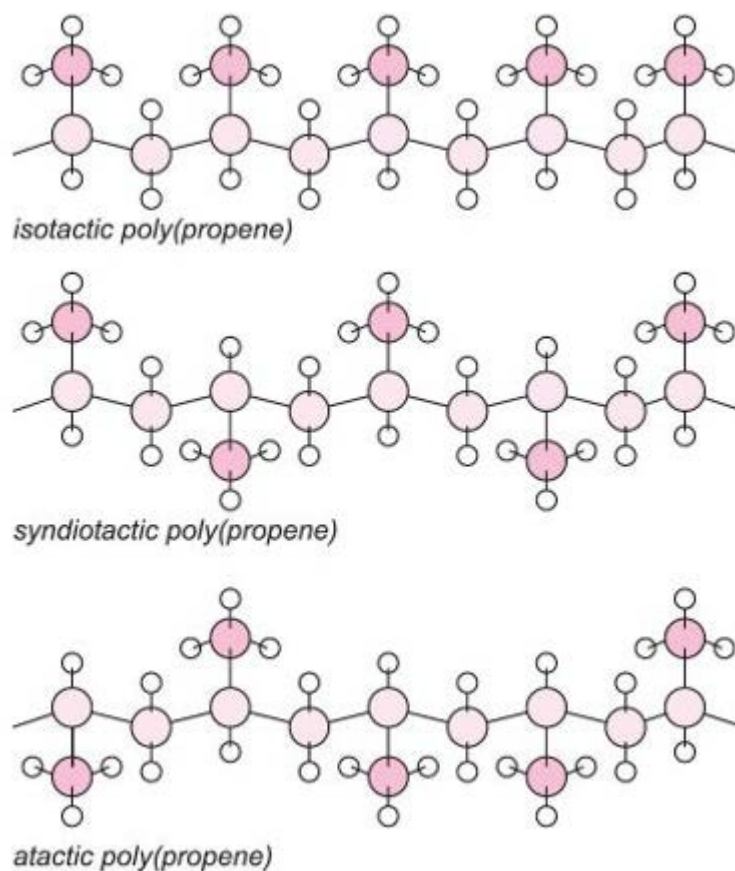


Figure 1-8: Les trois formes de tacticité du polypropylène (Polypropylene, 2014)

1.2.7.1 Le polypropylène atactique

Un polypropylène est considéré atactique lorsque les groupements méthyle sont distribués aléatoirement de part et d'autre de la chaîne moléculaire résultant en une structure amorphe. Ce type de PP à peu d'intérêt dans des applications industrielles à cause de ces propriétés mécaniques médiocres.

1.2.7.2 Le polypropylène syndiotactique

Lorsque le groupement méthyle est distribué d'une façon alternée, le PP est dit syndiotactique. Ce type de PP peut cristalliser à cause de sa stéréorégularité.

1.2.7.3 Le polypropylène isotactique

Finalement, lorsque les groupements se trouvent dans un seul côté le polypropylène est isotactique. Ce type de PP cristallise facilement et possède des propriétés mécaniques intéressantes, d'où son utilisation étendue dans l'industrie du plastique en général. Toutefois il est moins utilisé dans l'industrie des emballages flexible à cause de sa rigidité et notamment pour les films de scellage à cause de sa température de fusion élevée (autour de 160 °C).

1.2.7.4 Les copolymères

Avec le développement des catalyseurs de polymérisation à site unique communément appelé métallocène, la production des copolymères à base de propylène et d'éthylène est devenue possible (Langhauser, 1995; Winter, 1999). Ces types de PP possède à la fois de bonnes propriétés mécaniques et une flexibilité améliorée avec une diminution de la température de fusion faisant d'eux des candidats potentiels pour les films de scellage dans l'industrie des emballages flexible.

1.2.7.5 Les élastomères

La copolymérisation catalysée par métallocène du propylène avec une quantité relativement élevée d'éthylène (pouvant atteindre 20% en masse) engendre des polypropylènes élastomériques très flexibles avec un degré de cristallinité et température de fusion assez faibles. Ils ont aussi un faible poids moléculaire avec une distribution étroite, ce qui engendre des performances élevées en scellage thermique. Ce type de polypropylène, utilisé en mélange avec d'autres polypropylènes, améliore la ténacité. (Weisinger, 2010; ExxonMobil, 2009)

1.2.8 Effet de la structure moléculaire sur les propriétés de scellage

1.2.8.1 Température d'initiation de scellage

La température d'initiation de scellage (TIS) est un paramètre de haute importance dans le procédé de scellage, particulièrement lorsqu'une faible TIS est souhaitée. La température d'initiation de scellage est fortement liée à la température de fusion du polymère utilisé (Mazzola, Caceres, França, & Canevarolo, 2012; Sadeghi & Ajji, 2014). La structure des polymères métallocènes est contrôlée d'une manière à réduire la cristallinité et par conséquent diminuer le point de fusion d'où leurs intérêts en scellage thermique (Sadeghi & Ajji, 2014).

1.2.8.2 La force du thermoscellage

Après l'étape de fusion, les deux surfaces en contact du film sont mouillées et les chaînes peuvent diffuser et s'enchevêtrer à travers l'interface de scellage et puis recristalliser après refroidissement (Stehling & Meka, 1994). La force d'adhérence dépendra donc du degré de cristallinité du temps de résidence, de la taille et du degré de branchement des chaînes et de la cristallinité après refroidissement

1.2.8.3 La force de la tenue à chaud

À la différence du thermoscellage, la force de la tenue à chaud est mesurée juste après le chauffage (temps de refroidissement très faible). La force de la tenue à chaud dépendra donc des mêmes paramètres sauf le degré de recristallisation. Il a été montré aussi que la courbe de la tenue à chaud a la même allure que la courbe de fusion obtenue par calorimétrie. (Mazzola, Caceres, França, & Canevarolo, 2012)

1.2.9 Propriétés mécaniques

Le rôle principal de la couche interne dans une structure multicouche est le scellage thermique pour assurer une bonne étanchéité de l'emballage. Cependant, cette couche peut contribuer dans les propriétés mécaniques de la structure globale. En effet, les polymères utilisés dans la couche de scellage sont de plus en plus basés sur la technologie métallocène ce qui leur confère une grande ténacité et ainsi une grande résistance à la perforation et à la flexion. (Sadeghi & Ajji, 2014)

Le polypropylène isotactique montre une importante résistance en traction due à la grande cohésion dans la phase cristalline (Sadeghi & Ajji, 2012). Cette forte cohésion empêche l'écoulement de chaînes lors de l'étirement ce qui engendre une rupture à faible élongation. Des études ont montré que l'incorporation d'un polymère à faible degré de cristallinité comme le PEBD au polypropylène augmente considérablement l'élongation à la rupture et par conséquent sa ténacité (Strapasson, Amico, Pereira, & Sydenstricker, 2005).

1.3 Objectifs de l'étude

Selon la revue de littérature réalisée, l'étude de scellage des polypropylènes n'a pas été bien explorée, notamment les polypropylènes de nouvelle génération et l'effet de leur structure

moléculaire sur les propriétés de scellage comme dans le cas des polyéthylènes. L'objectif général de cette étude sera donc l'amélioration des propriétés de scellage thermique des films à base de polypropylène. Pour atteindre l'objectif général, nous étudierons spécifiquement les points suivants :

- L'effet de la structure moléculaire de différents polypropylènes sur les propriétés de scellage thermique.
- L'impact de mélange de deux polymères à structure moléculaire différente sur la performance en scellage thermique.
- La conséquence de l'amélioration du scellage thermique sur la performance mécanique des films.

Chapitre 2 MATÉRIAUX ET MÉTHODOLOGIE

2.1 Matériaux

Trois polypropylènes ont été choisis pour cette étude. Un homopolymère (PP4712E1), un copolymère (PP9122) et un élastomère (Vistamaxx 3020FL). Les trois résines sont produites par ExxonMobil Chemical.

Deux autres résines ont été utilisées pour des fins techniques seulement pour pouvoir réaliser une structure multicouche pour les tests de scellage. Il s'agit d'un nylon 6 (Ultramid B36) produit par BASF et un polypropylène greffé par l'anhydride maléique (Bynel 50E571) qui joue le rôle de compatibilisant entre les films de nylon et de polypropylène (voir [figure 2-1](#)). Le tableau 2.1 résume quelques propriétés de ces résines fournies par le fournisseur.

Tableau 2.1: Caractéristiques principales des résines brutes

| Code de la résine | Fabricant | Densité (g/cm ³) | IF (dg/min à 230°C/2.16 kg) | Éthylène (% massique) |
|-------------------------|------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| PP4712E1 | ExxonMobil | 0.9 | 2.8 | 0 |
| PP9122 | ExxonMobil | 0.9 | 2.1 | 2.8 |
| Vistamaxx 3020FL | ExxonMobil | 0.9 | 2.2 | 10.5 |
| Ultramid B36 | BASF | 1.14 | 10 (à 275°C/5kg) | ----- |
| Bynel 50E571 | Dupont | 0.89 | 3.5 | ----- |

2.2 Caractérisation des matériaux bruts

Avant d'entamer l'étude principale de ce projet, une caractérisation de base des trois polymères choisis est nécessaire pour connaître certaines propriétés clés qui seront d'une grande utilité pour connaître la structure moléculaire des trois résines et leur impact sur les résultats finaux de l'étude.

2.2.1 Analyse calorimétrique différentielle

L'analyse thermique pour les résines et les films a été conduite dans un calorimètre différentiel à balayage (DSC) Q2000 de TA instrument. Pour les résines, les échantillons ont été chauffés de 30 °C à 250 °C pour éliminer tout historique thermique. Par la suite, un cycle de refroidissement jusqu'à 30 °C puis un autre cycle de chauffage jusqu'à 250 °C ont été effectués pour mesurer la cristallinité ainsi que les températures de cristallisation et de fusion des trois résines. Pour les films,

un seul cycle de chauffage a été effectué pour évaluer le point de fusion et le degré de cristallinité. Le taux le chauffage/refroidissement a été fixé à 10 °C/min.

Le degré de cristallinité X_c a été calculé selon la formule suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_{100\%}} \times 100 \quad (2.1)$$

Où ΔH_c est l'enthalpie de cristallisation durant le cycle de refroidissement pour les résines ou l'enthalpie de fusion au cours du cycle de chauffage pour les films et $\Delta H_{100\%} = 209 \text{ J/g}$ est l'enthalpie de fusion du polypropylène cristallin à 100% (Tabatabaei, Carreau, & Ajji, 2009).

2.2.2 Rhéologie

L'étude du comportement rhéologique des résines de scellage a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre à déformation contrôlée (MCR 502 d'Anton Paar) avec disques parallèles d'un diamètre de 25 mm et un espacement de 1.5 mm. Les mesures ont été effectuées en mode dynamique dans la région viscoélastique linéaire entre 0.01 et 500 rad/s et à 10% de déformation. Pour déterminer la région viscoélastique linéaire, des mesures à une fréquence de 0.682 rad/s à différents taux de déformation ont été effectuées et il s'est avéré qu'un taux de déformation de 10% se trouve dans la région viscoélastique linéaire. Pour s'assurer de la stabilité thermique des échantillons, des mesures à une fréquence 0.628 rad/s et une contrainte de 10% ont été réalisés pendant deux heures. Toutes les mesures ont été effectuées à 190 °C. Les échantillons de 25 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur ont été préparés par moulage à l'aide d'une presse hydraulique à 190 °C. Le spectre de relaxation a été obtenu à partir des modules de conservation et de perte G' et G'' à l'aide d'un logiciel de régression non linéaire. La viscosité à taux de cisaillement nul (viscosité plateau) a été obtenue par deux manières, l'aire sous la courbe du spectre de relaxation pondéré et par régression non linéaire de la viscosité complexe en fonction du taux de cisaillement suivant le modèle de Carreau-Yasuda.

2.2.3 Chromatographie

Le poids moléculaire et la distribution du poids moléculaire des différentes résines ont été obtenus à l'aide d'un chromatographe par perméation sur gel (CPG); Viscotek GPC à 150 °C dans le trichlorobenzène (TCB). Les résultats bruts obtenus par le chromatographe sont traités par le

logiciel OmniSEC pour calculer le nombre des longues branches en se basant sur la théorie de Zimm-Stockmayer.

2.3 Mise en forme des films

L'extrusion a été effectuée par une co-extrudeuse monovis à 4 lignes (Labteck Engineering LE20-30C), le diamètre de la vis est de 20 mm alors que le rapport entre la longueur et le diamètre (L/D) est de 30. L'installation est équipée d'une filière de 30 cm de largeur et d'une ouverture réglable munie d'un bloc d'alimentation pouvant produire un film à 5 couches.

Deux types de films ont été produits pour déterminer les propriétés mécaniques (films monocouches) et pour évaluer la performance du scellage thermique (films multicouches).

2.3.1 Films monocouches

Une seule extrudeuse a été utilisée pour produire des films monocouches de 50 μm d'épaisseur pour l'évaluation des propriétés mécaniques avec différentes compositions des trois résines comme le montre le tableau 2.2. Le profil de température dans l'extrudeuse était 225/230/235/235 °C et la température de la filière était fixée à 240°C. Le rapport d'étirage, qui est le rapport entre l'ouverture de la filière et l'épaisseur du film, a été fixé à 40. Ce rapport a été fixé en réglant l'ouverture de la filière et la vitesse d'étirement du film. Un jet d'air a été utilisé à la sortie de la filière pour refroidir le film.

Tableau 2.2: Composition des films produits

| | | Vistamaxx (% massique) | | | | | | |
|-------|---|------------------------|----|----|----|----|-----|--|
| H-PP | 0 | 20 | 50 | 60 | 70 | 80 | 100 | |
| Co-PP | 0 | 20 | 50 | 60 | 70 | 80 | 100 | |

2.3.2 Films multicouches

Des films multicouches ont été produits avec la même composition du tableau 2.2 pour la couche de scellage. Pour bien conduire le test de scellage, le film doit être supporté par un matériau dont le point de fusion est largement supérieur au point de fusion de celui-ci en l'occurrence le nylon. Le polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-MA) a été utilisé comme compatibilisant afin d'assurer une meilleure adhésion entre la couche du nylon et la couche de scellage (Figure

2.1). L'épaisseur de la couche de scellage a été fixée à 50 μm avec un rapport d'étirage de 40 alors que l'épaisseur de la couche de nylon et de l'adhésif est 20 et 10 μm respectivement. Le profil de température dans les extrudeuses du polypropylène et du PP-g-MA était le même pour les films monocouches alors que celui du nylon était 270/275/280/280 °C et la température de la filière a été fixé à 280 °C. Un jet d'air a été utilisé aussi pour refroidir le film à la sortie de la filière.

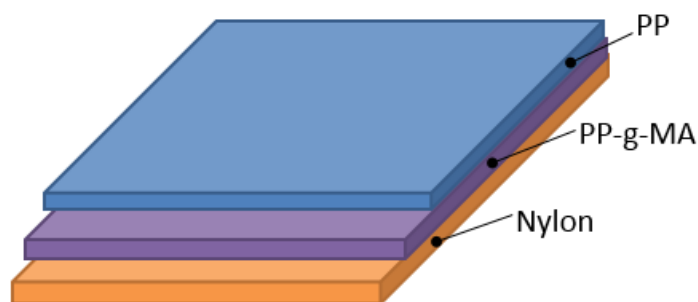


Figure 2-1: Structure multicouche utilisée dans la détermination des propriétés du scellage thermique

2.4 Propriétés mécaniques

Le test de traction a été réalisé à l'aide d'une machine de traction de type INSTRON 3365. La norme ASTM D882-02 pour les films minces a été adoptée pour évaluer le module de Young, la contrainte seuil, la contrainte maximale, l'élongation à la rupture et la ténacité pour les différents films monocouches du tableau 2.2.

Pour évaluer la résistance à la perforation, une machine de traction de type INSTRON E3000R muni d'un dispositif de perçage avec une tête de 1 mm de diamètre a été utilisée selon la norme ASTM D2582 pour obtenir la force maximale, la pénétration maximale et l'énergie totale de perforation.

La résistance d'impact des films par dard tombant a été effectuée selon la norme ASTM D1709/méthode A. Le dard est sous forme d'un hémisphère d'un diamètre de 38 mm en résine phénolique. La hauteur de chute est de 0.66 m.

La résistance au déchirement a été évaluée à l'aide d'une machine de marque ProTear selon la norme D1922 sur des échantillons de film rectangulaires de 76 mm de largeur et 63 mm dans le sens de déchirement.

2.5 Propriétés de scellage thermique

Les tests de scellage thermique ont été réalisés à l'aide d'une machine de scellage (SL10 LakoTool) munie de barres plates, selon la norme ASTM F88. Les échantillons ont été coupés dans la direction machine d'une dimension de 2.54 cm de largeur et de 33 cm de longueur pour une surface de scellage de 19.5x25.4 mm². Le temps de résidence ou temps de chauffage et la vitesse de décollement (*peeling rate*) ont été fixés à 0.5 s et 33 mm/s respectivement. Pour le test du thermoscellage, le temps de refroidissement a été fixé à 30 s. La force de scellage reportée en fonction de température est la force maximale enregistrée sur 12 mm de décollement. Les figures 2-2 et 2-3 montrent les propriétés d'intérêt dans le scellage thermique à savoir, la température d'initiation de scellage (TIS), la fenêtre de température plateau et la force maximale.

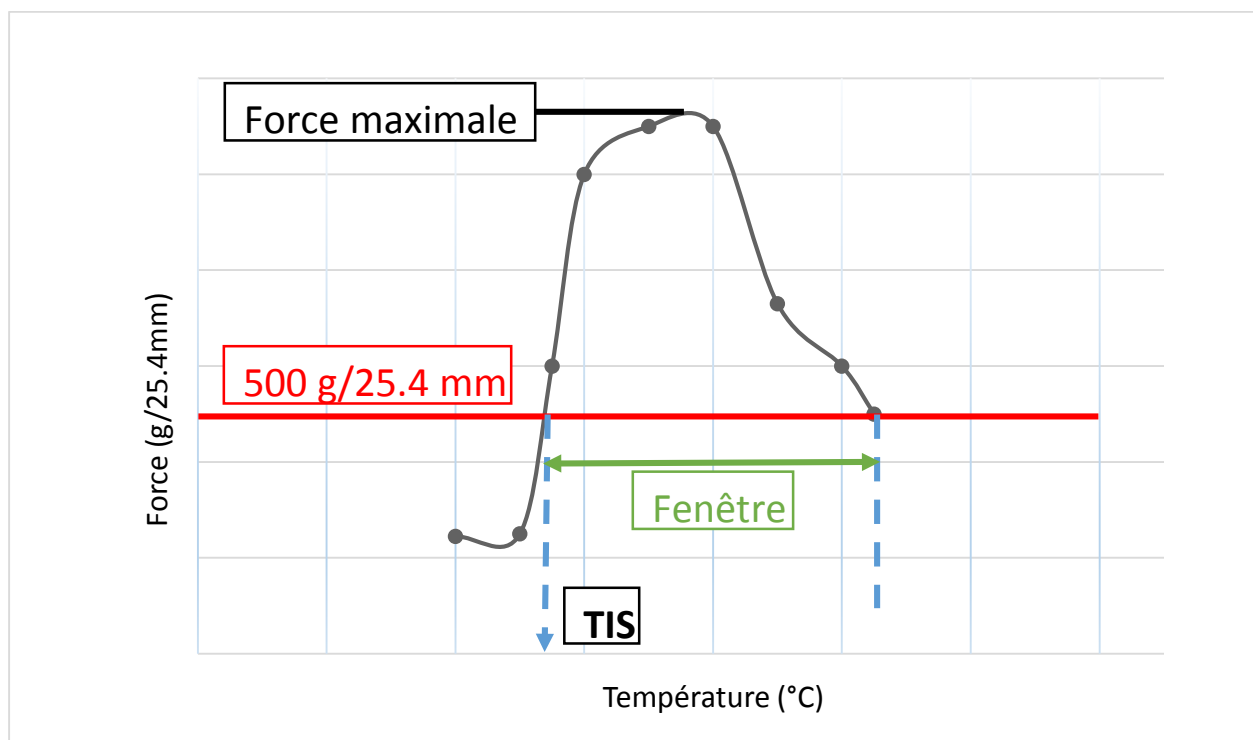


Figure 2-2: Détermination des propriétés de la tenue à chaud à partir de la courbe de scellage

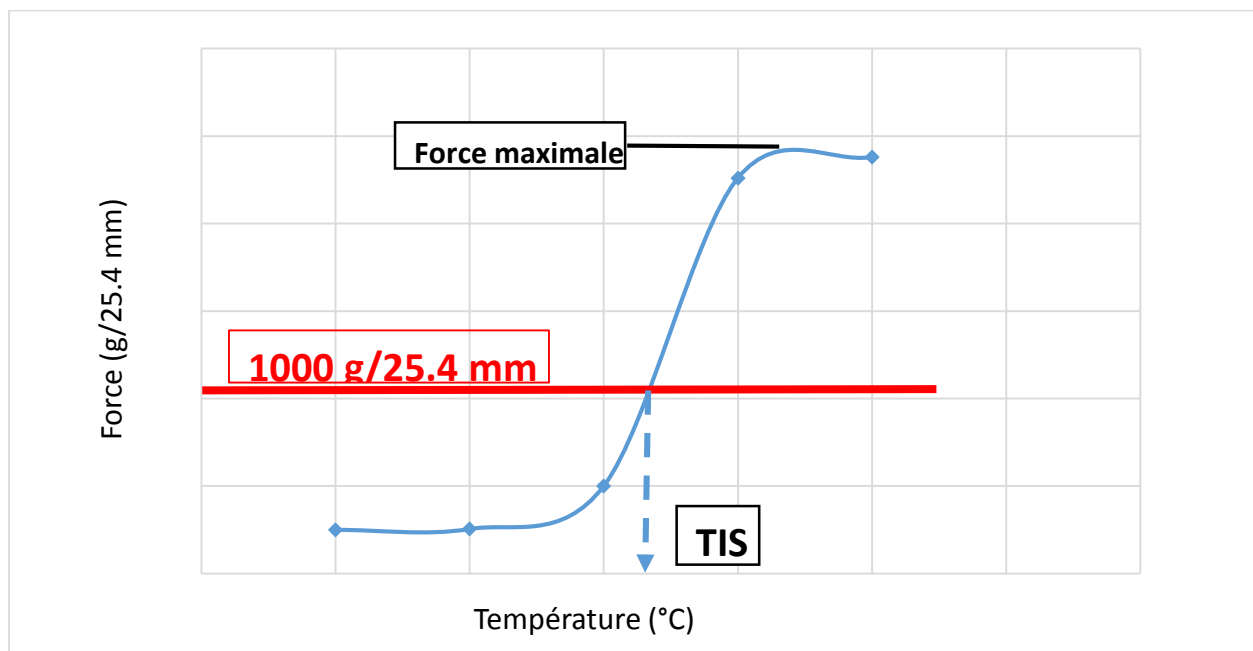


Figure 2-3: Détermination des propriétés du thermo-scclage à partir de la courbe de scellage

2.6 Orientation

L'orientation des chaînes moléculaires dans les films monocouches a été évaluée par spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier en mode transmission. Les mesures ont été effectuées par un spectromètre de Perkin Elmer (Spotlight 200) avec une résolution de 4 cm^{-1} en accumulant 32 balayages pour chaque échantillon. Le spectromètre est muni d'un polariseur permettant d'irradier l'échantillon dans une direction spécifique (ici, la direction machine du film, DM). L'orientation dans la direction des chaînes moléculaires (axe c) f_c a été évaluée selon les équations suivantes (Tabatabaei, Carreau, & Ajji, 2009):

$$f_c = \frac{D - 1}{D + 2} \quad (2.2)$$

Avec D, le rapport entre l'absorption dans la direction parallèle A_{\parallel} et l'absorption dans la direction perpendiculaire A_{\perp} à DM du pic 998 cm^{-1} qui correspond à l'absorption de la phase cristalline des chaînes (axe c).

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (2.3)$$

2.7 Diffraction des rayons X

Pour confirmer la présence d'une phase cristalline dans Vistamaxx des mesures par diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque Philips (X'pert SW) à anode de cuivre. L'échantillon a été scanné entre 6 et 30° avec une résolution de 0.02° par un rayonnement monochromatique à 0.154 nm , 50 kV et 40 mA .

Chapitre 3 CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX BRUTS

3.1 Analyse thermique

Les figures 3-1 et 3-2 montrent les résultats de l'analyse calorimétrique à balayage pour les trois résines à base de polypropylène à savoir la température de fusion T_f , la température de cristallisation T_c , et le degré de cristallinité X_c . On constate que le point de fusion et le point de cristallisation du copolymère (PP9122) sont plus bas que ceux de l'homopolymère à cause de la présence du groupe éthylène dans le premier polymère (Gahleitner, et al., 2005). La présence d'un tel monomère d'une manière aléatoire dans la chaîne polymérique du polypropylène engendre une perturbation de l'isotacticité de ce dernier et réduit par conséquent son degré de cristallinité comme le montrent les résultats (Gahleitner, et al., 2005).

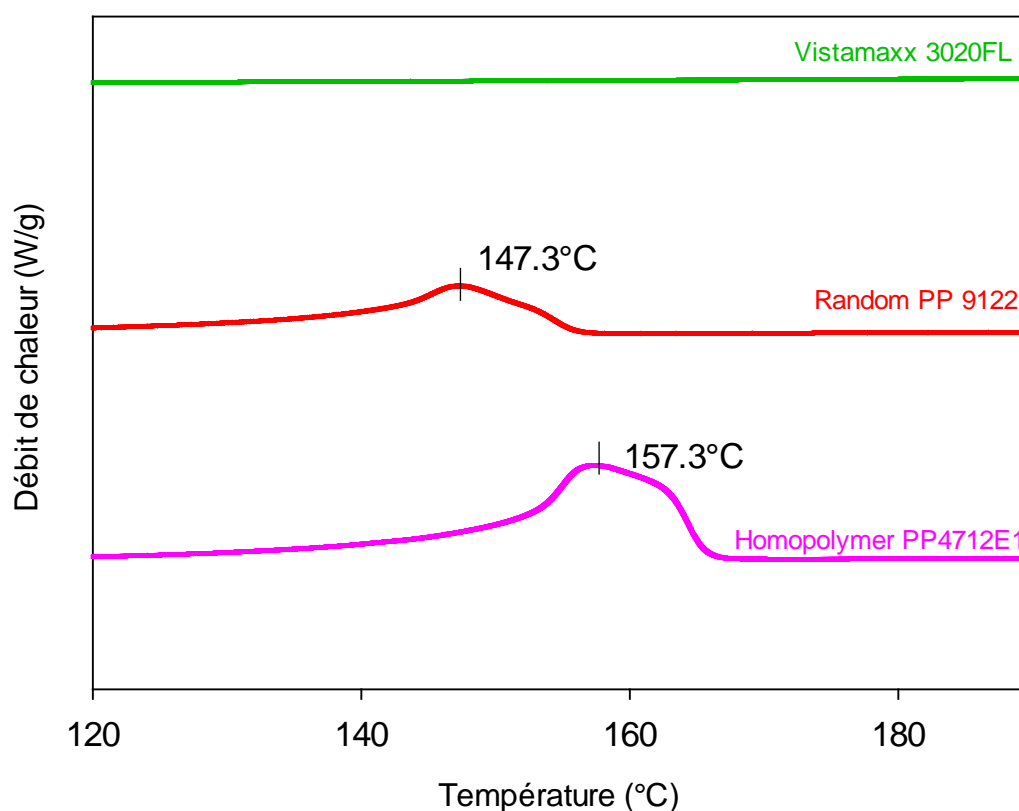


Figure 3-1 : Thermogramme des résines du 2^e cycle de chauffage à 10°C/min et point de fusion

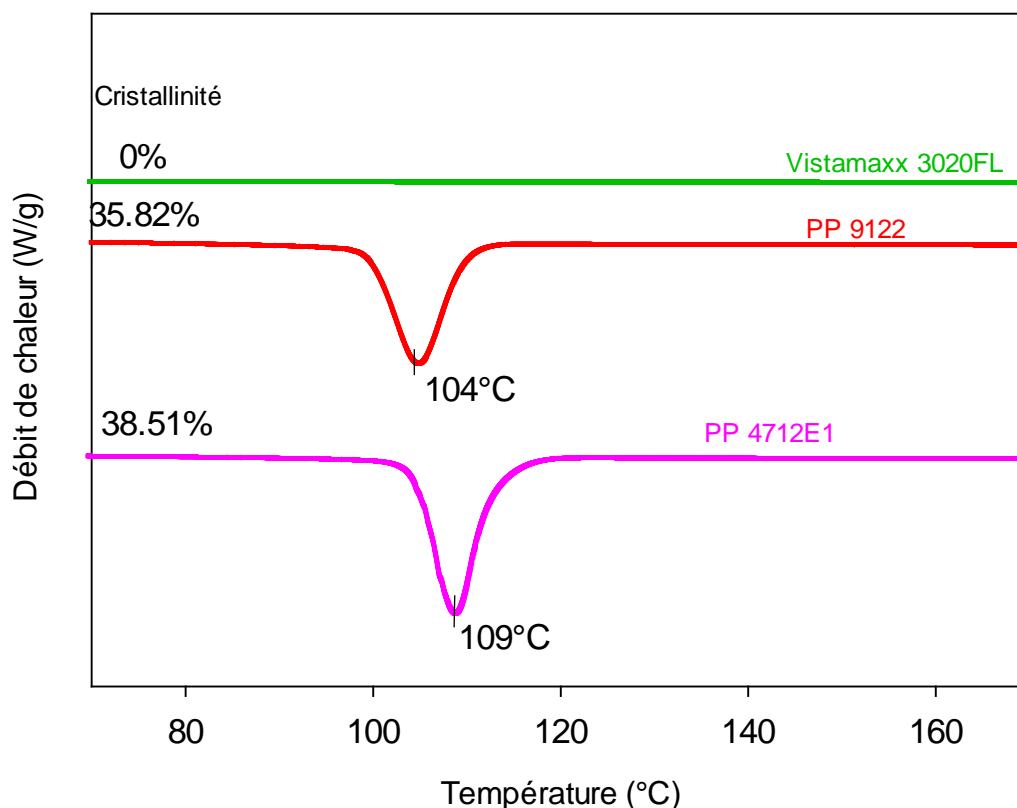


Figure 3-2: Thermogramme des résines du cycle de refroidissement à 10°C/min, point de cristallisation et cristallinité

On remarque l'absence de pics de fusion et de cristallisation pour Vistamaxx dans l'intervalle de température étudiée (30-250 °C) et avec une vitesse de chauffage/refroidissement de 10 °C/min. En effet, la présence d'une quantité élevée d'éthylène dans cette résine (10.5%) comparé à celle du PP9122 (2.8%) empêche sa cristallisation dans ces conditions. Toutefois, à faible température, cette cristallisation est possible comme le montre la figure 3-3 et le degré de cristallisation correspondant au pic de cristallisation est de 11.37%. Cependant, les conditions de production des films ne correspondent pas à ces conditions et le film n'atteindra jamais 18 °C. Néanmoins, il peut cristalliser à très faible vitesse à cause du refroidissement lent lorsqu'on s'approche de la température de la pièce. Une analyse par diffraction des rayons X sur un film à base de Vistamaxx montre la présence de structure cristalline (figure 3-4).

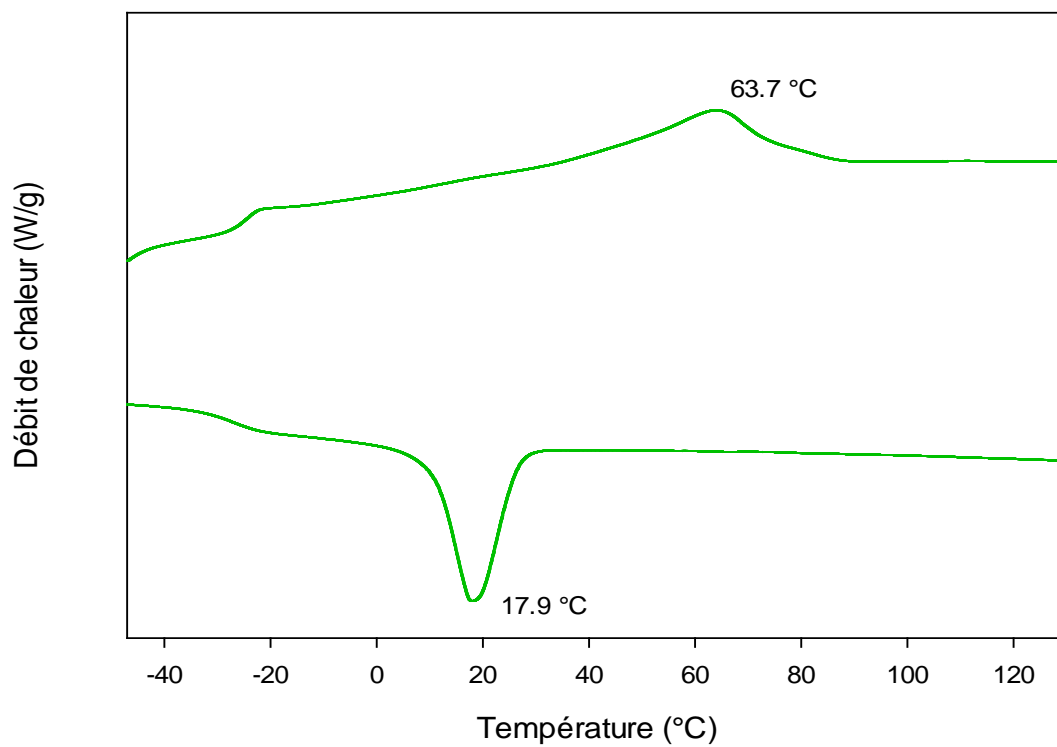


Figure 3-3: Thermogramme Vistamaxx à 5°C/min

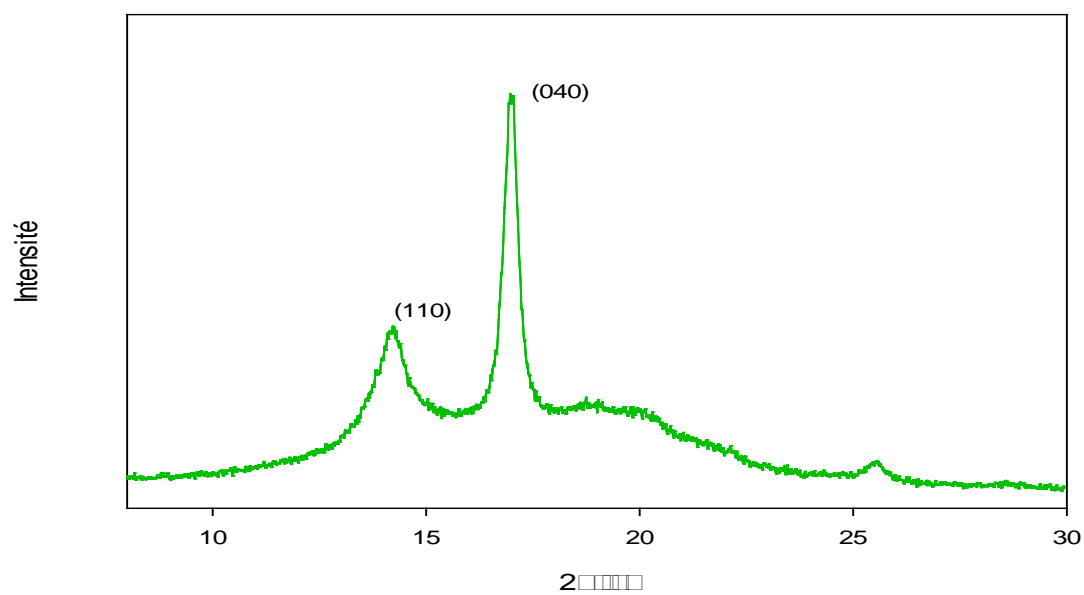


Figure 3-4: Diffraction des rayons X de Vistamaxx

Cette différence entre les températures de fusion et entre la cristallinité a un impact sur les propriétés du scellage thermique qu'on va aborder dans le chapitre suivant.

3.2 Propriétés rhéologiques

Les propriétés rhéologiques des polymères ne sont pas seulement importantes pour l'étude de l'écoulement, mais aussi pour comprendre la structure moléculaire de ces polymères, et ainsi comprendre le comportement de ces polymères dans des applications spécifiques comme le scellage thermique. La figure 3-5 montre l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la vitesse de déformation dans le régime viscoélastique linéaire de ces trois résines.

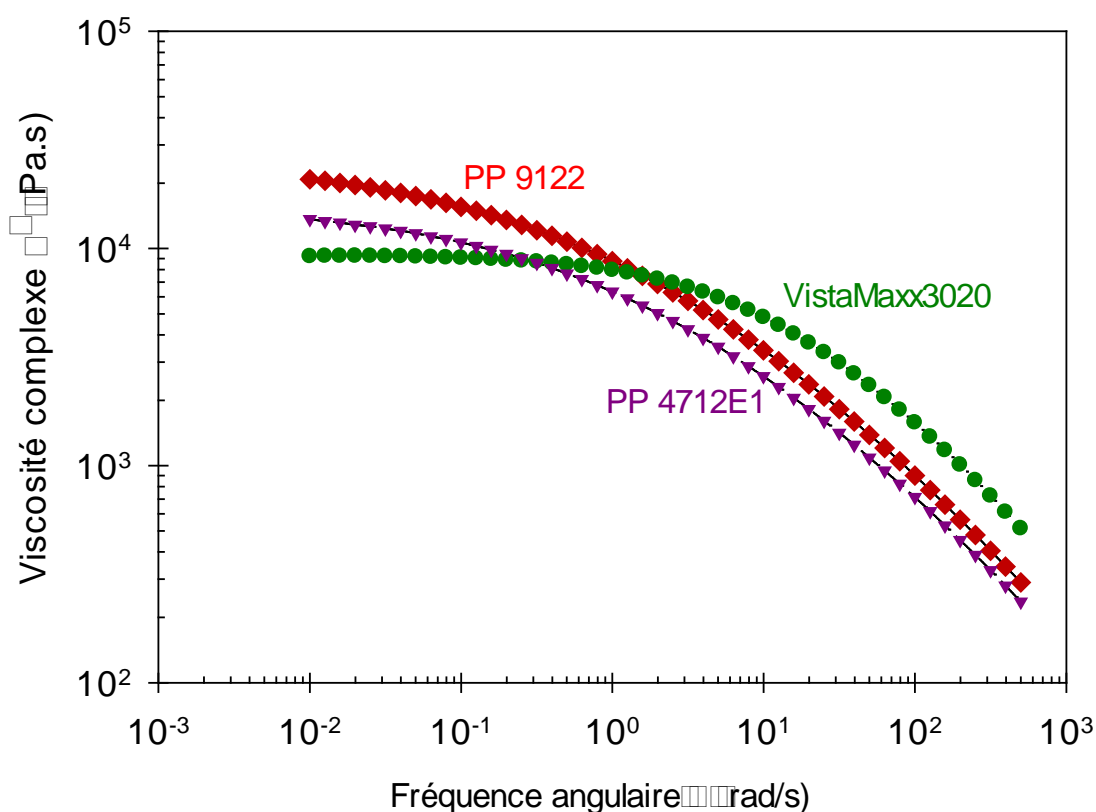


Figure 3-5: Viscosité complexe des trois résines en fonction de la vitesse de déformation à 190 °C et 10% de déformation

La différence de la viscosité à faible vitesse de cisaillement η_0 (viscosité plateau) nous indique la différence en poids moléculaire en masse M_w . En effet, plus que la viscosité plateau est élevée plus

le poids moléculaire est grand (Morrison, 2001). Le tableau 3-1 contient les valeurs de la viscosité plateau pour les trois résines obtenues de deux façons différentes. Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont très proches ce qui confirme l'exactitude du spectre de relaxation présenté dans la figure 3-6

Tableau 3.1: Viscosité plateau et temps de relaxation des résines à 190 °C

| Résine | Temps de relaxation (s) | Viscosité plateaux (Pa.s) | |
|------------------|-------------------------|--|---------------------------|
| | | L'aire sous la courbe du spectre de relaxation | Modèle de Carreau-Yassuda |
| PP4712E1 | 2.54 | 16904 | 16765 |
| PP9122 | 3.05 | 28792 | 27646 |
| Vistamaxx 3020FL | 0.13 | 9299 | 9408 |

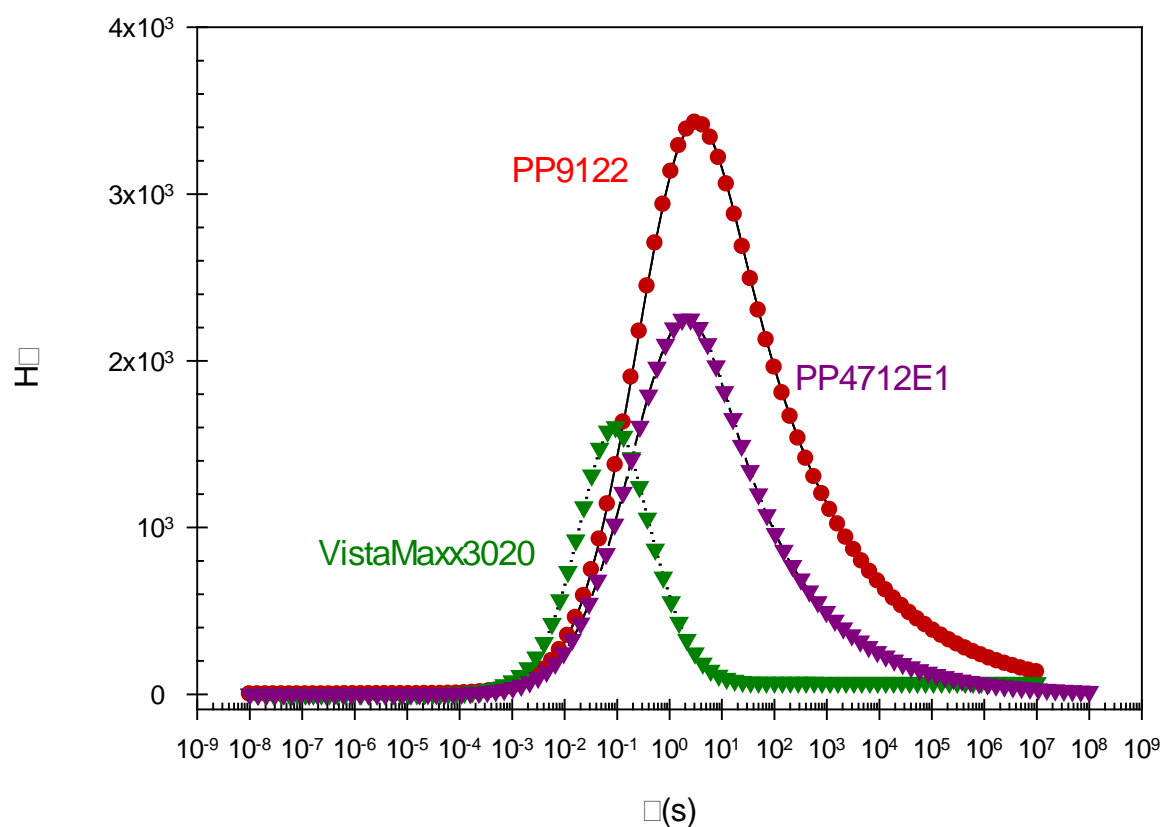


Figure 3-6: Spectre de relaxation à 190° C et 10% de déformation

Le temps de relaxation montre que Vistamaxx relaxe rapidement comparé aux deux autres résines, ceci est dû à sa structure linéaire à l'opposé d'une structure ramifiée qui freine la relaxation des chaînes moléculaires et à sa distribution étroite du poids moléculaire. Ce constat est confirmé par la figure 3-7 où on peut observer que le plateau de Vistamaxx est plus large, signe d'une distribution étroite du poids moléculaire (Morrison, 2001). On remarque aussi que la rhéofluidifiante est plus prononcée pour les deux autres polymères ce qui se traduit par une distribution large du poids moléculaire ou bien d'un degré de branchement élevé (Tabatabaei, Carreau, & Ajji, 2009; Morrison, 2001).

Malgré que cette étude rhéologique a permis d'établir une base de comparaison de la structure moléculaire entre les trois résines, mais elle reste insuffisante pour quantifier ces paramètres d'où la nécessité d'une étude chromatographique.

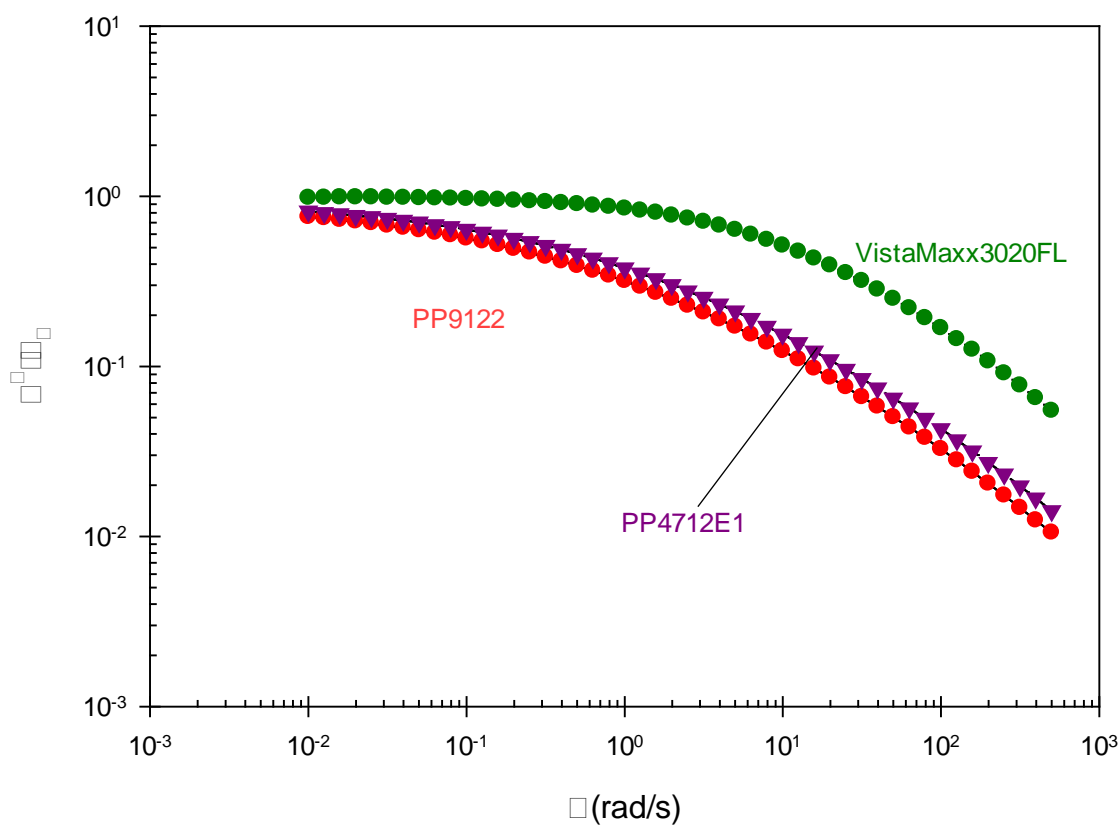


Figure 3-7: Viscosité complexe normalisée en fonction de la vitesse de déformation

3.3 Analyse chromatographique

Le poids moléculaire, la distribution du poids moléculaire et le branchement sont des paramètres clés qui influencent les performances du scellage thermique (Sadeghi & Ajji, 2014). Ces paramètres ont été déterminés pour les trois polypropylènes par chromatographie à perméation sur gel (CPG). Le tableau 3.2 montre les principaux résultats obtenus où IPD et N_b représentent respectivement l'indice de polydispersité (rapport du poids moléculaire en masse M_w au poids moléculaire en nombre M_n) et le nombre de branchements par molécule.

Tableau 3.2: Principaux résultats obtenus par CPG pour les trois résines

| Résine | M_w (kg/mol) | IPD | N_b |
|-------------------------|----------------|------|-------|
| PP4712E1 | 317.42 | 6.65 | 19.64 |
| PP9122 | 380.35 | 5.41 | 19.63 |
| Vistamaxx 3020FL | 257.20 | 1.6 | 13.07 |

Les résultats obtenus sont en concordance avec l'analyse rhéologique présentée plus haut. En effet, le poids moléculaire du PP9122 est plus élevé que celui du PP4712E1 qui est à son tour plus grand comparé à Vistamaxx comme l'on a expliqué par la différence de la viscosité plateau. Vistamaxx présente un nombre réduit de branchements comparé aux deux autres résines qui sont similaires à ce niveau comme le prédit le comportement rhéofluidifiant et le temps de relaxation. En ce qui concerne la distribution du poids moléculaire, Vistamaxx montre une distribution plus étroite (IPD plus faible) par rapport au copolymère et à l'homopolymère ce qui est en concordance avec la largeur du plateau de viscosité et le temps de relaxation discuté dans l'analyse rhéologique. La distribution du poids moléculaire totale est présentée dans la figure 3-8.

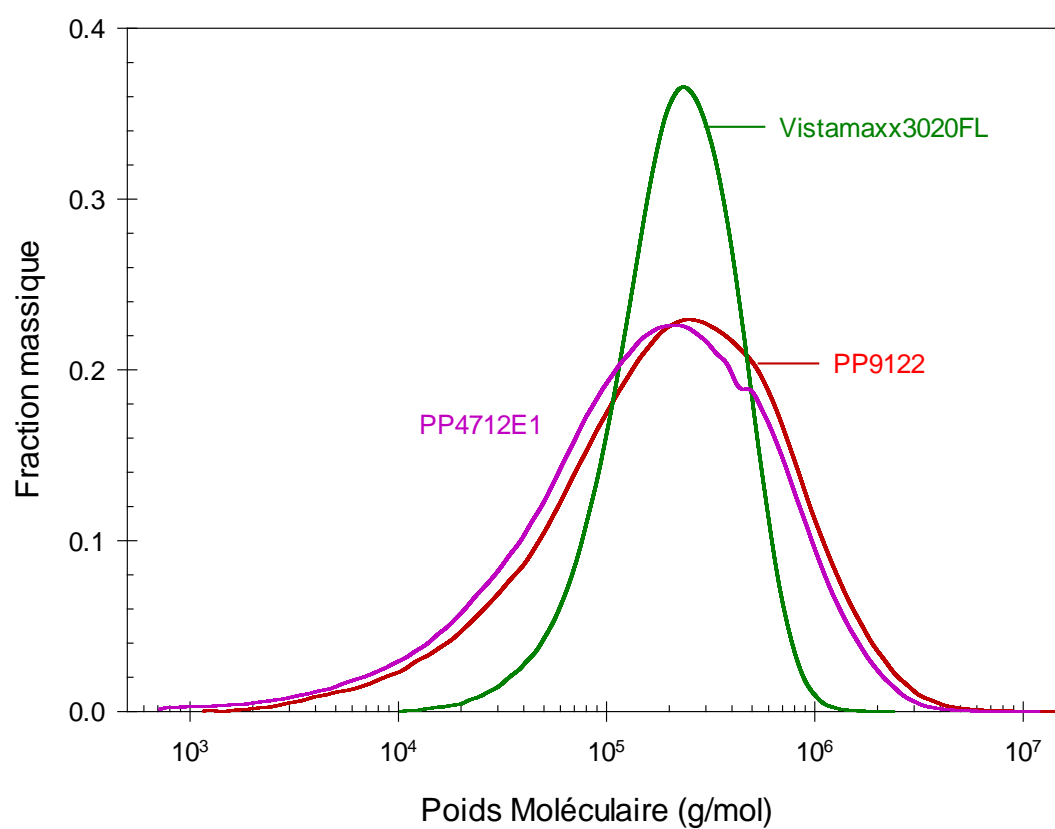


Figure 3-8: Distribution du poids moléculaire M_w des trois résines

Chapitre 4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DU SCELLAGE THERMIQUE

4.1 Tenue à chaud (*Hot Tack*)

4.1.1 Tenue à chaud des films purs

Les résultats du test de la tenue à chaud pour les films de scellage purs sont présentés dans la figure 4-1 où l'on peut constater la grande différence entre la courbe de Vistamaxx (Vista) et les deux autres courbes.

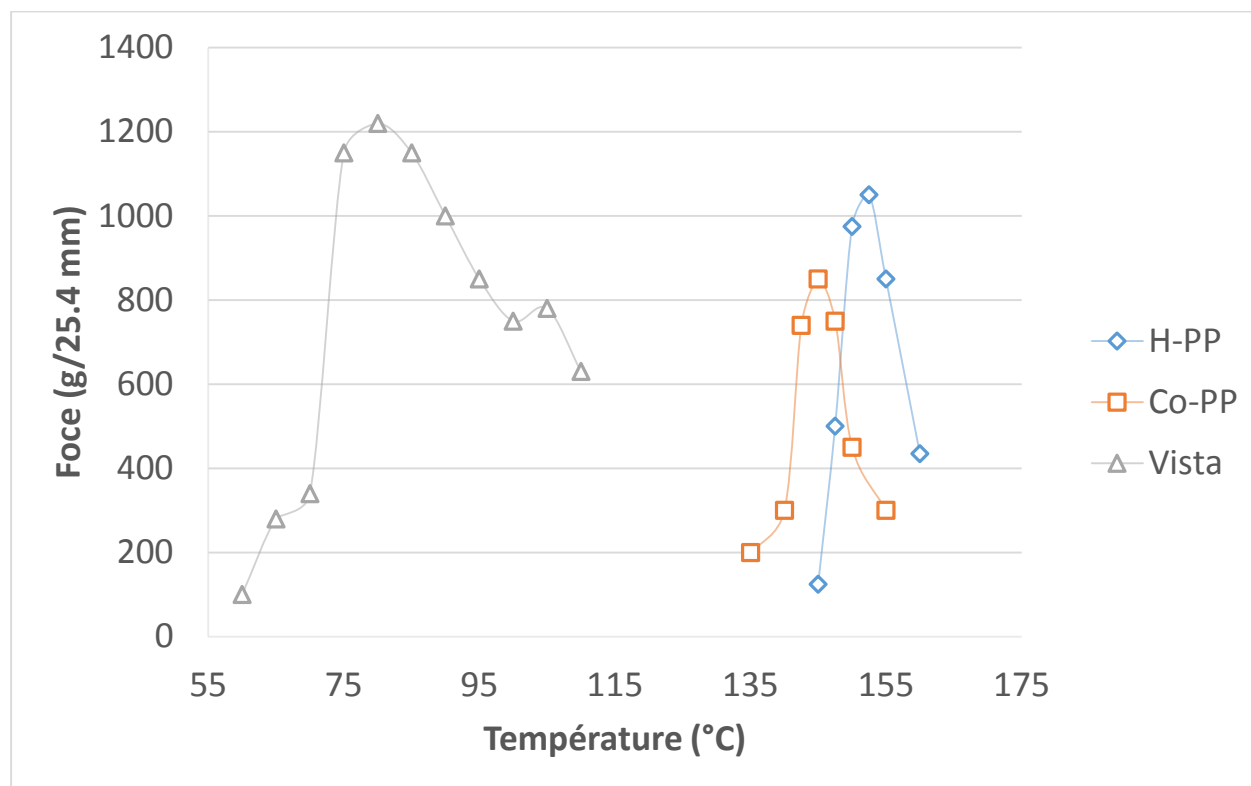


Figure 4-1: Courbes de la tenue à chaud des films purs

À partir de ces résultats, on constate que la performance de Vistamaxx est meilleure soit pour la température d'initiation de scellage, ou pour la largeur de la fenêtre de température et la force maximale. En effet, la quantité d'éthylène élevée dans Vistamaxx (10.5%) comparée à celles du PP9122 (Co-PP) et du PP4712E1 (H-PP) (2.8 et 0% respectivement) permet une mobilité des chaînes moléculaires à basse température (au-dessus du point de fusion) et facilite l'interdiffusion

de ces chaînes à travers l'interface de scellage, ce qui engendre une tenue considérable à basse température. La présence de cristaux augmente la TIS car on a besoin d'une énergie supplémentaire de chauffage pour faire fondre la phase cristalline et amorcer ainsi la diffusion des chaînes fondues. L'interdiffusion est régie aussi par la taille et le branchement des chanes, ce qui est en faveur de Vistamaxx aussi. En plus de la facilité de l'interdiffusion, la force maximale est contrôlée par le poids moléculaire et le degré de branchement.

En comparant la force maximale des trois films, on constate que malgré que Vistamaxx possède le poids moléculaire et le branchement les plus bas, sa force maximale est plus grande et l'on peut conclure que l'effet l'interdiffusion l'emporte sur les effets du poids moléculaire et du branchement. En effet, un grand poids moléculaire et un degré élevé de branchement sont favorables pour obtenir une force de scellage importante à condition que les chaînes aient eu assez de temps pour s'interdiffuser ce qui est plus difficile dans ces conditions.

Pour valider les résultats obtenus, une comparaison entre les films produit à l'échelle laboratoire et deux films commerciaux à base polypropylène (Commercial-1 et Commercial-2) est présentée dans la figure 4-2.

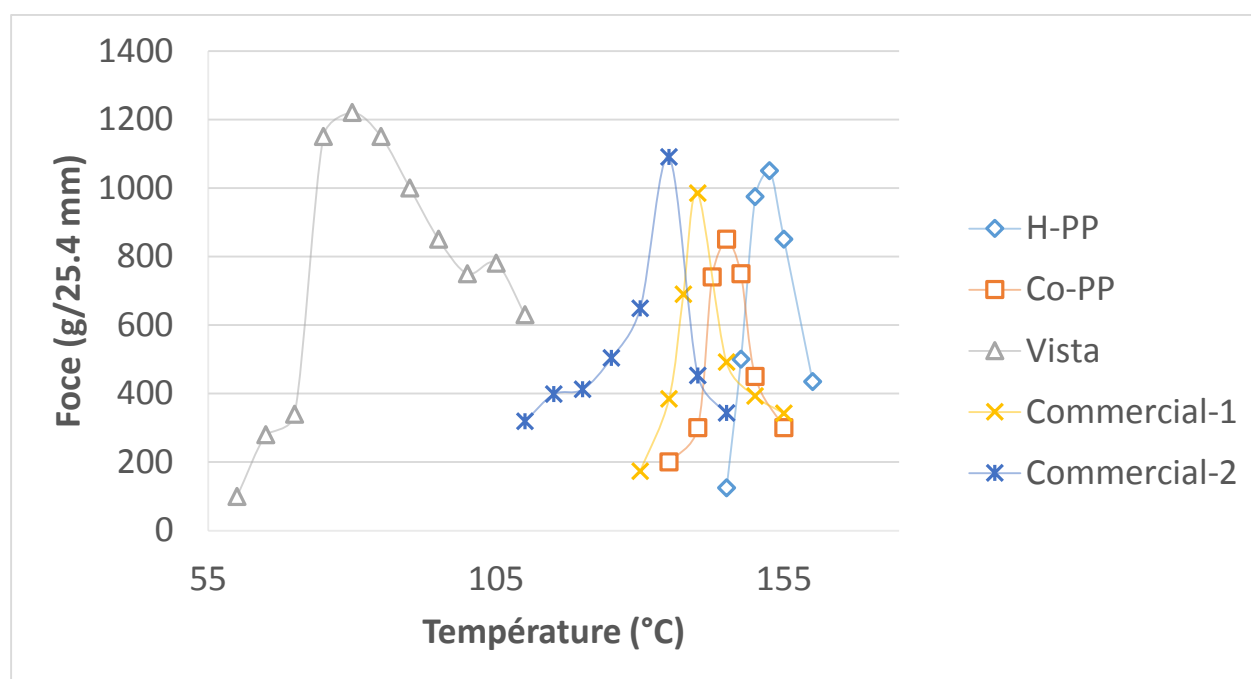


Figure 4-2: Comparaison des courbes de la tenue à chaud de deux films commerciaux aux films produits

On constate que les performances de Vistamaxx sont toujours meilleures et cette résine peut présenter un excellent film pour le scellage thermique. Toutefois certaines de ses propriétés mécaniques sont médiocres, notamment le module de Young et la contrainte à la limite d'élasticité (chapitre suivant). En effet, malgré que la couche de scellage dans une structure multicouche soit optimisée pour avoir une bonne étanchéité lors de scellage, il n'empêche qu'elle contribue à la résistance mécanique de la structure au complet. Dans cette optique, différents mélanges de Vistamaxx avec C-PP ou H-PP ont été considérés ([Tableau 2.2](#)) afin de créer une synergie entre les propriétés de scellage de Vistamaxx et les propriétés mécaniques des deux autres résines

4.1.2 Tenue à chaud des films de mélanges

4.1.2.1 Effet de la teneur de Vistamaxx sur la TIS

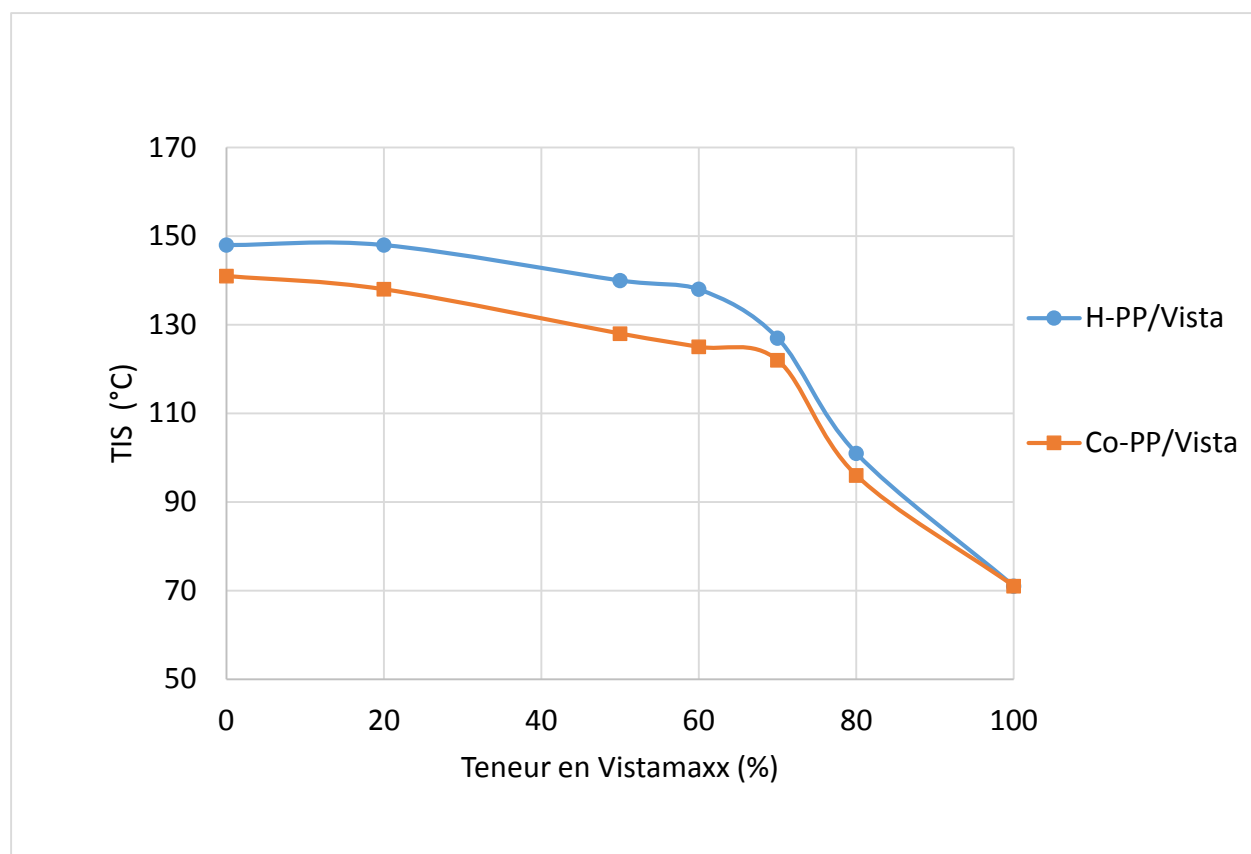


Figure 4-3: Effet de la teneur en Vistamax sur la température d'initiation de scellage de la tenue à chaud

La figure 4-3 montre la température d'initiation du scellage pour différents mélanges de Vistamaxx avec l'homopolymère et le copolymère. D'abord, on remarque la différence entre la TIS du mélange Vistamaxx/Homopolymère et Vistamaxx/copolymère. Cette différence est due principalement à la quantité d'éthylène présente dans le 2^e mélange qui est toujours supérieur à celle du 1^{er} étant donné que le copolymère PP9122 contient déjà 2.8% en Éthylène. Ensuite, on remarque une diminution progressive de la TIS des deux types de mélanges avec l'augmentation de la quantité de Vistamaxx dans le mélange et par conséquent l'augmentation la quantité d'éthylène et la diminution du degré de cristallinité (figure 4-4) ce qui augmente la mobilité des chaînes lors du chauffage et facilite l'interdiffusion. Enfin, on peut constater une baisse plus prononcée de la TIS à partir de 70% en Vistamax qui devient la phase prépondérante dans les mélanges ainsi, l'interdiffusion devient plus facile à cause de la baisse du nombre des chaînes à grand poids moléculaire et à haut branchement qui sont attribuées aux deux autres résines.

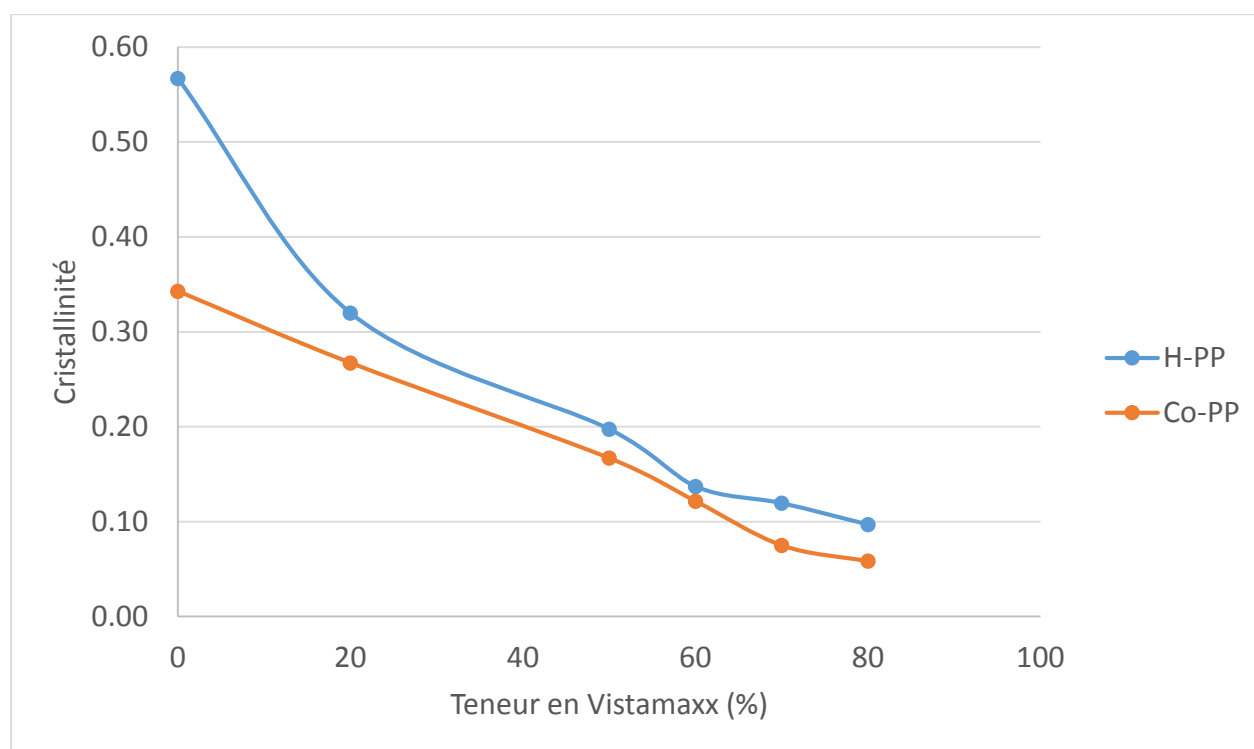


Figure 4-4: Degré de cristallinité des films en fonction de la teneur en Vistamaxx

4.1.2.2 Effet de la teneur de Vistamaxx sur la force maximale

La figure 4-5 illustre l'effet de l'ajout de la teneur en Vistamaxx sur la force maximale de la tenue à chaud où on peut voir une tendance à l'augmentation de cette force avec la teneur en Vistamaxx. Cette augmentation est plus importante dans les mélanges de Vistamaxx avec l'homopolymère comparé à ceux avec le copolymère. En effet, le poids moléculaire de ce dernier est plus petit que celui du copolymère facilitant ainsi son interdiffusion et par conséquent, ceci résulte en une force plus importante. Il faut noter aussi que l'augmentation de la force devient plus importante à forte teneur en Vistamaxx à cause de la diminution de la quantité des chaînes moléculaires à haut poids moléculaire et à grand branchement.

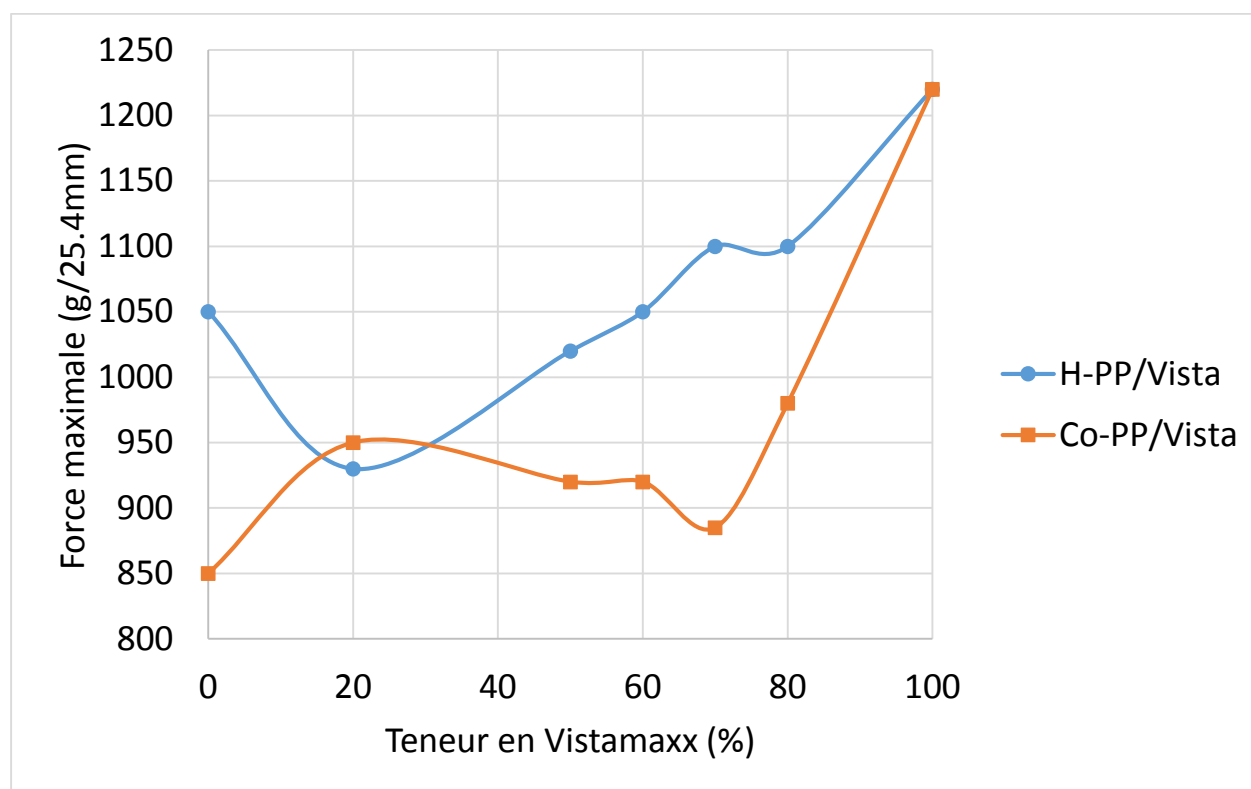


Figure 4-5: Effet de la teneur en Vistamaxx sur la force maximale de la tenue à chaud

4.1.2.3 Effet de la teneur de Vistamaxx sur la fenêtre de température

La largeur de la fenêtre de température devient de plus en plus un paramètre important dans l'industrie d'emballage, car elle permet une marge de manœuvre sur la température de scellage tout

en garantissant une force de scellage minimale. La figure 4-6 illustre l'évolution de la fenêtre de température en fonction de la teneur de Vistamaxx qui possède la fenêtre de température la plus grande ce qui est, en général, une caractéristique des résines métallocènes. L'augmentation de la teneur de Vistamaxx permet d'avoir une fenêtre de température appréciable.

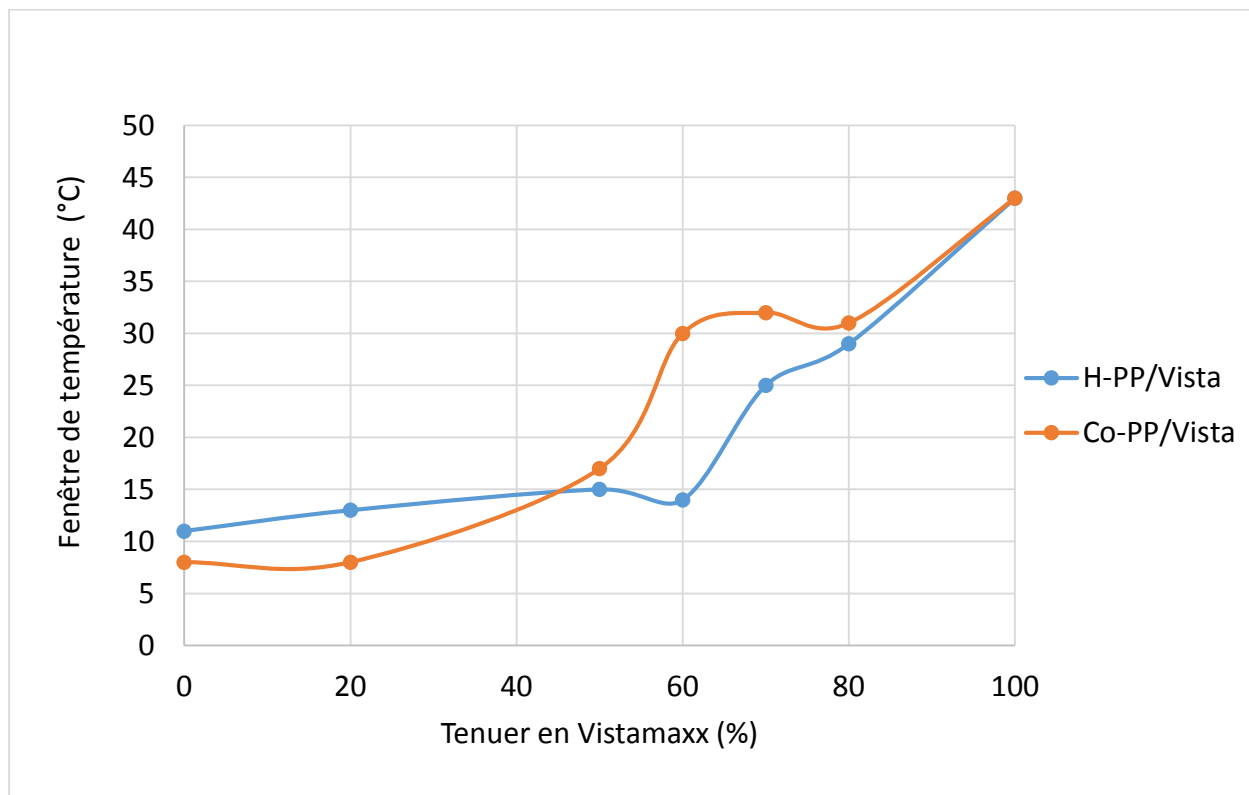


Figure 4-6: Effet de la teneur en Vistamaxx sur la fenêtre de température

4.2 Thermoscellage (*Heat Seal*)

4.2.1 Thermoscellage des films purs

À la différence de la tenue à chaud, l'ouverture de la surface soudée dans le thermoscellage s'effectue après une certaine durée de refroidissement (fixé à 30 s pour tous les échantillons) ce qui permet la recristallisation du film. La figure 4-7 montre les résultats du thermoscellage des films purs où on peut constater l'augmentation de la force de scellage comparée à celle obtenue dans la tenue à chaud. On observe que la TIS est plus basse pour Vistamaxx comparée à celle du copolymère qui est à son tour plus faible que celle de l'homopolymère. Ceci peut être expliqué,

comme dans le cas de la tenue à chaud, par la différence du degré de cristallinité de ces trois polymères. En outre, l'interdiffusion de Vistamaxx est facilitée par sa nature linéaire et son faible poids moléculaire.

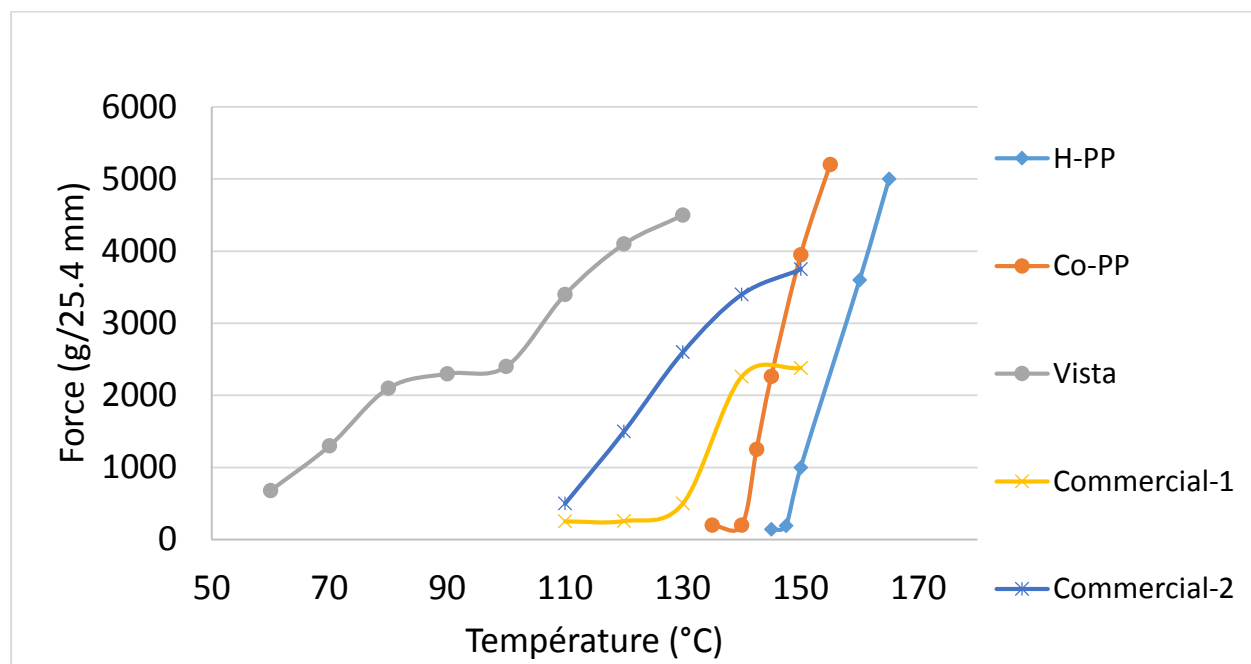


Figure 4-7: Courbes du thermo-scellage des films purs en comparaison avec les films commerciaux

La force de scellage est relativement plus grande pour le copolymère et l'homopolymère à cause de l'effet de cristallisation qui rend la force d'adhésion plus importante en plus du poids moléculaire élevé. Toutefois, la force de scellage à la fin des courbes (à haute température) ne représente pas la force maximale du thermoscellage, ceci est dû à la haute force d'adhésion qui rend le décollement impossible par la machine de scellage (limite de la machine) pour l'homopolymère et le copolymère. Pour Vistamaxx, le test est arrêté lorsqu'on observe un étirage du film pour ne pas compter la force d'étirement avec celle du décollement.

4.2.2 Thermoscellage des films de mélange

4.2.2.1 Effet de la teneur de Vistamaxx sur la TIS

La figure 4-8 montre l'évolution de la TIS en fonction de la teneur en Vistamaxx mélangé à l'homopolymère et au copolymère. Comme dans le cas de la tenue à chaud, on remarque que la TIS de tous les mélanges à base d'homopolymère est supérieure à celle des mélanges du

copolymère, cette différence est due principalement à la différence de la température de fusion de ces deux polymères qui est plus faible pour le copolymère qui contient 2.8% d'éthylène.

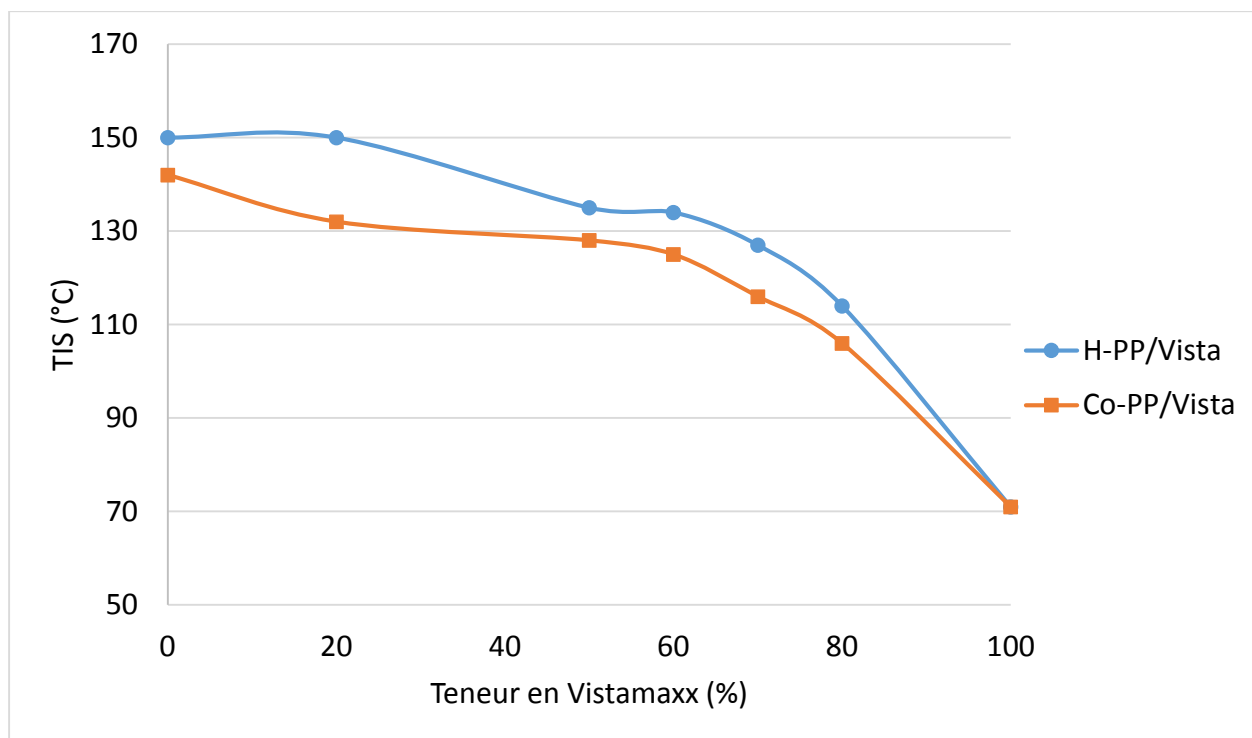


Figure 4-8: L'effet de la teneur en Vistamaxx sur la température d'initiation de scellage du thermo-scillage

L'augmentation de la teneur de Vistamaxx dans les mélanges résulte en une baisse de la TIS à cause de la diminution de la cristallinité, de la quantité des chaînes à haut poids moléculaire et du degré de branchement facilitant ainsi l'interdiffusion des chaînes moléculaires à travers l'interface de scellage.

Chapitre 5 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Les tests mécaniques de traction, de déchirure, de perforation et d'impact ont été réalisés sur les films monocouches purs et sur les films monocouches de mélange entre Vistamaxx et le copolymère PP9122 et l'homopolymère PP4712E1 selon les quantités présentées dans le [tableau 2.2](#).

5.1 Propriétés en traction

5.1.1 Films purs

La figure 5-1 montre les courbes de traction dans la direction machine des films monocouches purs où l'on peut constater la nature élastomérique de Vistamaxx.

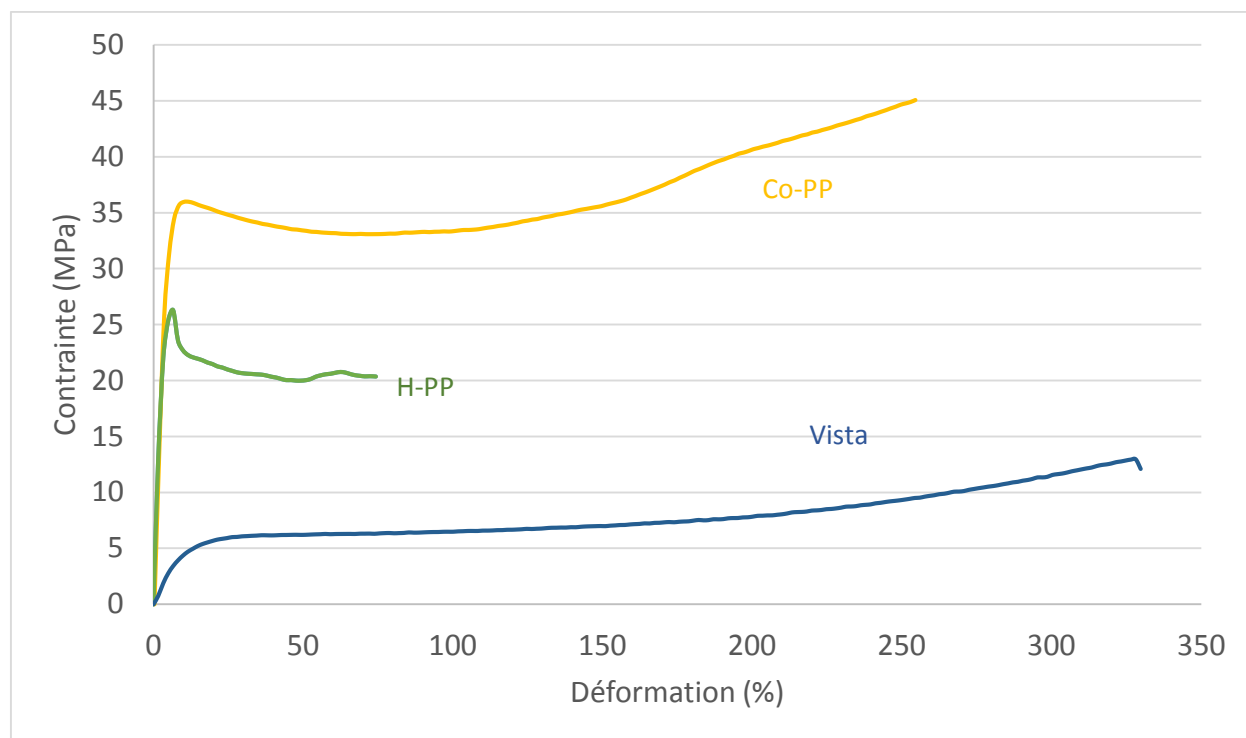


Figure 5-1: Courbe de traction des films purs

Le module de Young de Vistamaxx est largement inférieur à celui des deux autres polymères. En effet, le module d'élasticité est une fonction croissante du degré de cristallinité, car la force de

cohésion entre cristaux est largement supérieure à celle dans la zone amorphe des polymères semi-cristallins. La limite d'élasticité est influencée par le degré de cristallinité, le poids moléculaire et le degré de branchement ce qui permet au copolymère et à l'homopolymère d'avoir une contrainte seuil assez élevée alors que Vistamaxx montre un caractère élastomérique. Les courbes de traction montrent aussi une contrainte de rupture élevée pour le copolymère en comparaison avec celles de l'homopolymère et du Vistamaxx à cause de son poids moléculaire plus élevé. La présence de groupes éthylène rend les chaînes plus flexibles et engendre une fraction amorphe plus grande ce qui résulte en une augmentation de la déformation à la rupture. Il faut noter que ces propriétés dépendent fortement des conditions de mise en forme des films.

5.1.2 Films de mélange

5.1.2.1 Effet de la teneur de Vistamaxx sur le Module d'élasticité

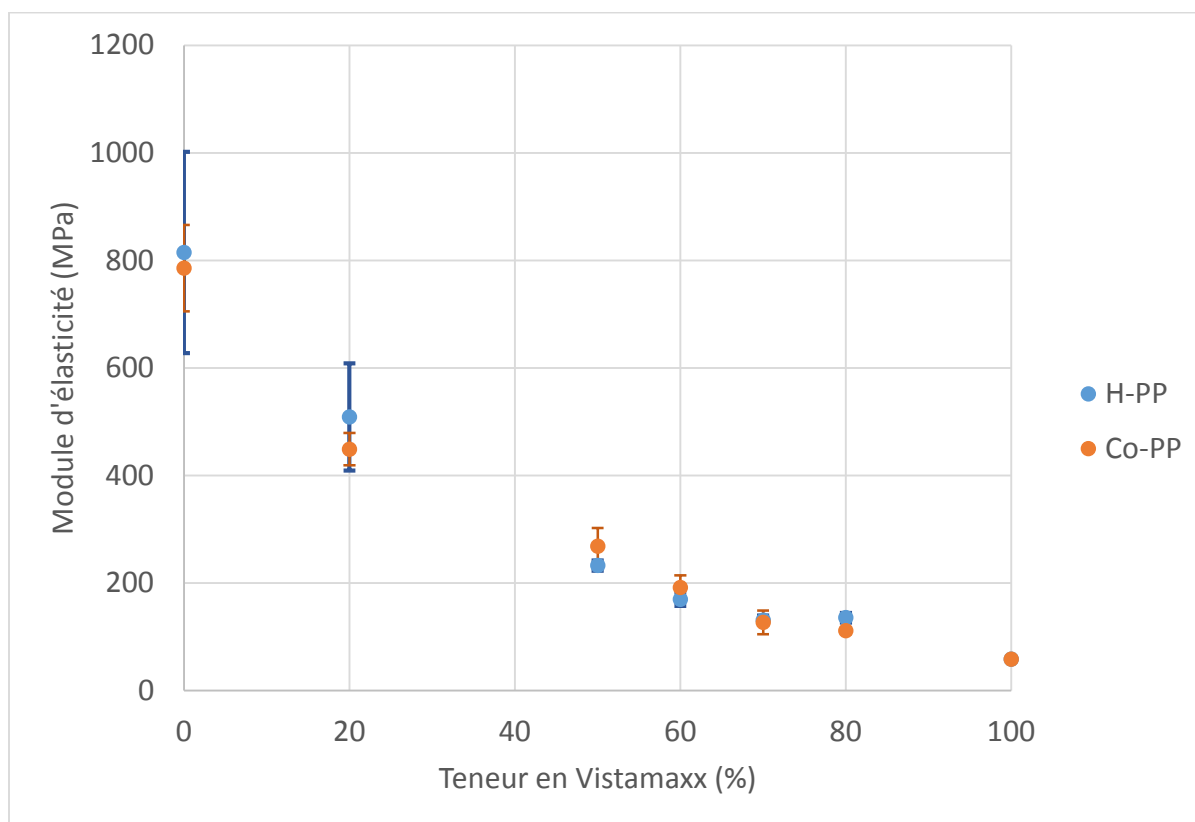


Figure 5-2: Effet de la teneur en Vistamaxx sur le module d'élasticité

La figure 5-2 montre une baisse du module d'élasticité en fonction de la quantité de Vistamax dans les mélanges, car la cristallinité diminue ([figure 4-4](#)). Pour les deux films purs (0% Vistamaxx), on ne remarque pas une grande différence dans le module l'élasticité malgré la différence de la cristallinité, ceci peut être expliqué par l'effet du poids moléculaire du Co-PP qui contrebalance l'effet de sa cristallinité plus faible par rapport à l'homopolymère. Ceci reste valide pour chaque teneur de Vistamax et on peut conclure que le module d'élasticité est régit par le degré de cristallinité.

5.1.2.2 Effet de la teneur de Vistamaxx sur la contrainte à la limite d'élasticité (seuil)

La figure 5-3 illustre l'effet d'ajout de Vistamaxx sur la contrainte à la limite d'élasticité. On observe que cette contrainte du film pur du copolymère est supérieure à celle de l'homopolymère car, le poids moléculaire de ce dernier est plus faible (le copolymère et l'homopolymère ont un même degré de branchement). En augmentant la teneur du Vistamaxx, la contrainte seuil diminue à cause de la baisse de la cristallinité d'une part, et d'autre part par la diminution du poids moléculaire du mélange.

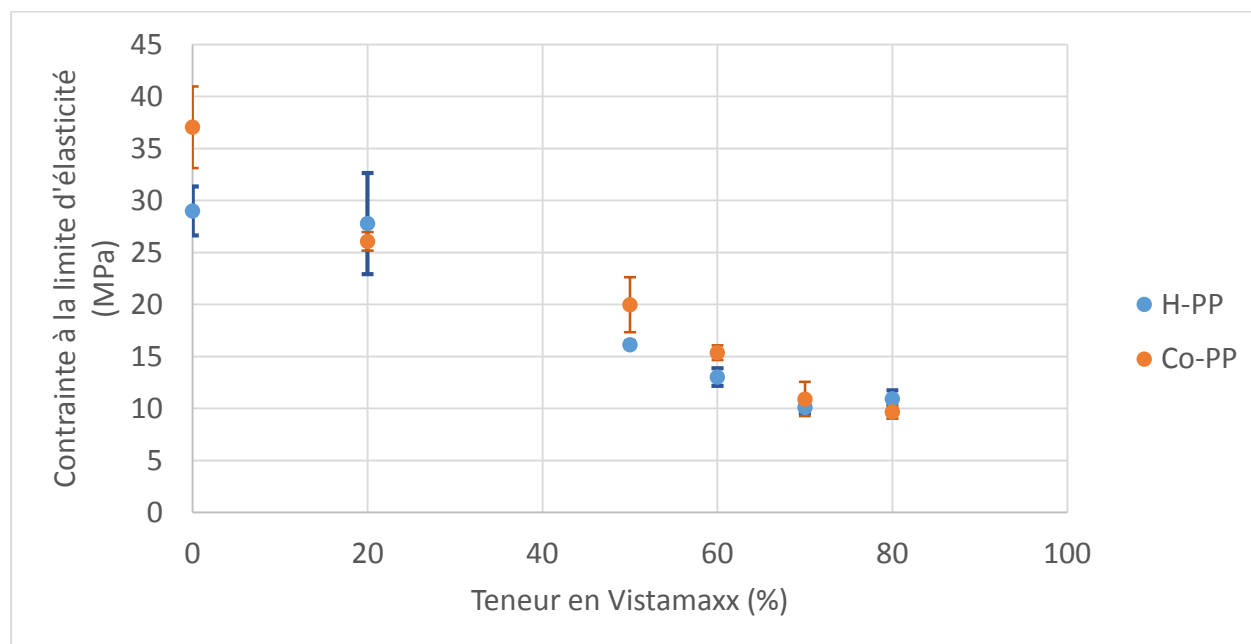


Figure 5-3: Effet de la teneur de Vistamaxx sur la contrainte à la limite d'élasticité

5.1.2.3 Effet de la teneur de Vistamaxx sur la contrainte à la rupture

La figure 5-4 illustre l'effet de la teneur de Vistamaxx sur la contrainte à la rupture. Cette contrainte dépend en général du poids moléculaire et de l'orientation. En effet le copolymère possède le plus grand poids moléculaire et plus orienté que l'homopolymère (voir [figure 5-8](#)). L'ajout de Vistamaxx engendre une diminution du poids moléculaire et de l'orientation et par conséquent la résistance à la rupture.

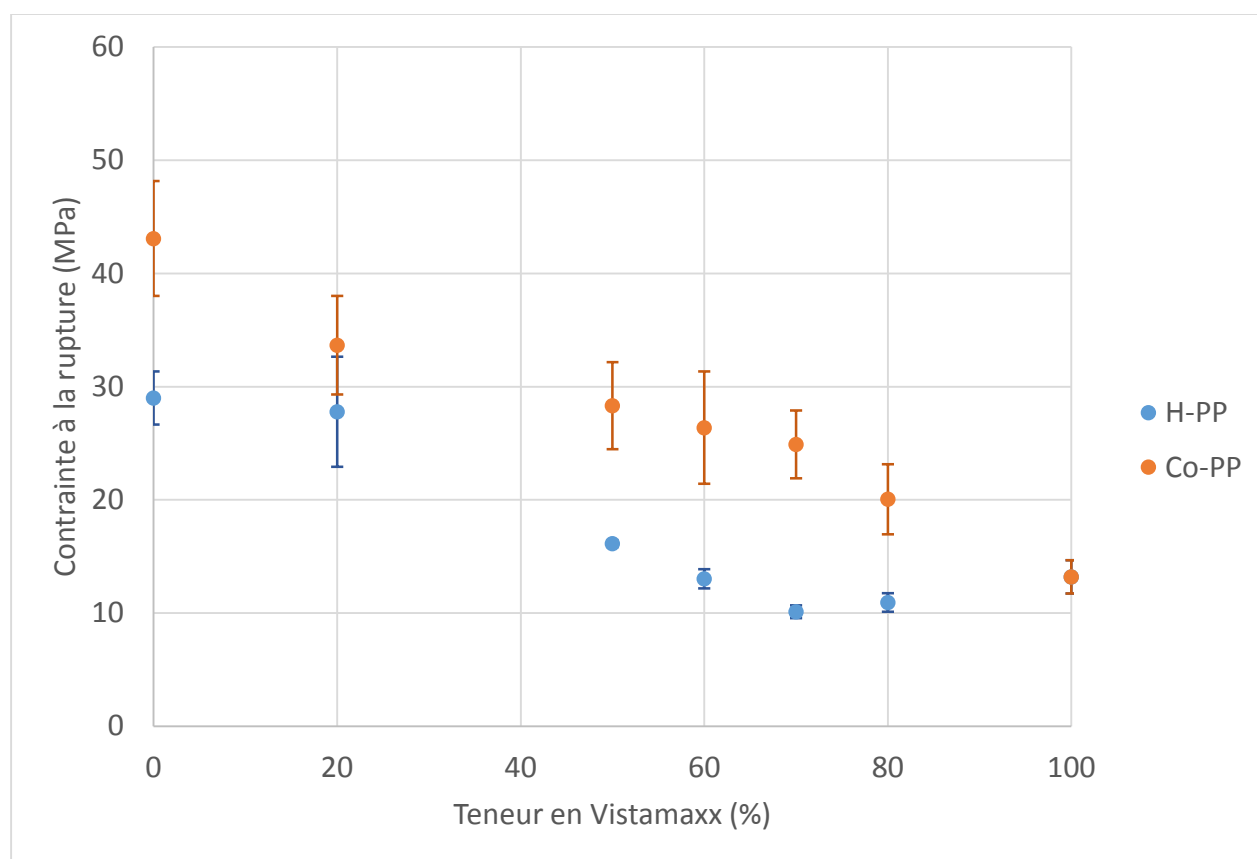


Figure 5-4: Effet de la teneur de Vistamaxx sur la contrainte à la rupture

5.1.2.4 Effet de la teneur de Vistamaxx sur la déformation à la rupture

La figure 5-5 montre une différence entre l'élongation à la rupture entre l'homopolymère d'une part et le copolymère et Vistamaxx d'autre part. Cette différence est due principalement à la différence de flexibilité des chaînes à cause de la présence des groupes éthylyes dans ces deux derniers polymères. L'augmentation de la teneur de Vistamaxx résulte en une diminution de la

cristallinité et rend alors le mélange avec l'homopolymère plus flexible et son élongation rejoint celles des autres mélanges.

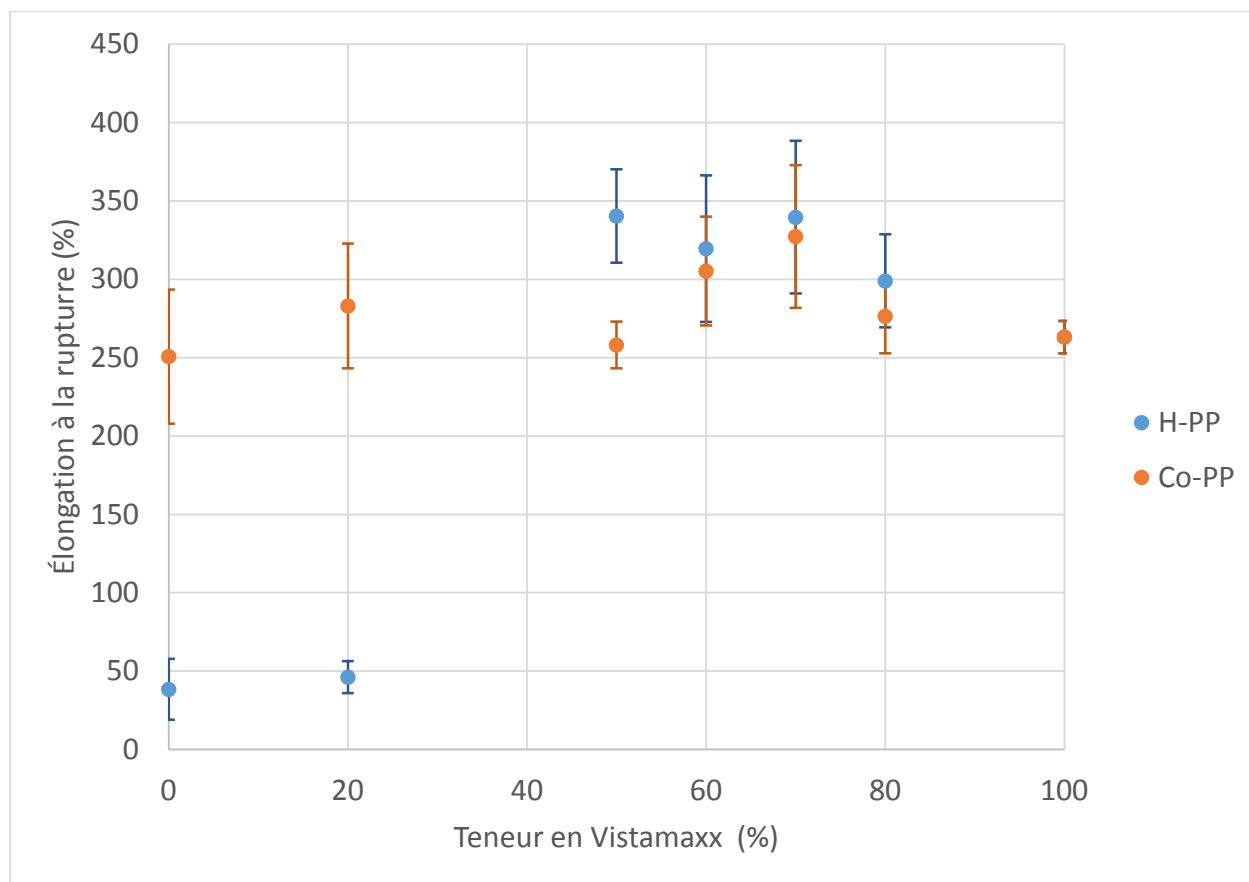


Figure 5-5: Effet de la teneur de Vistamaxx sur la déformation à la rupture

5.1.2.5 Effet de la teneur de Vistamaxx sur la ténacité

La ténacité ou l'énergie requise à la rupture (l'aire sous la courbe de traction) d'un polymère augmente avec l'augmentation de sa contrainte ou l'augmentation de son élongation à la rupture. La figure 5-6 montre une baisse de la ténacité du copolymère en fonction de la teneur en Vistamaxx alors que la ténacité de l'homopolymère augmente. En effet, la contrainte à la rupture du copolymère est assez grande et son élongation à la rupture est proche de celle de Vistamaxx, donc un ajout de ce dernier va entraîner une baisse de la contrainte à la rupture et par conséquent une chute de ténacité. Un comportement inverse est observé pour l'homopolymère car son élongation est faible par rapport à celle de Vistamaxx.

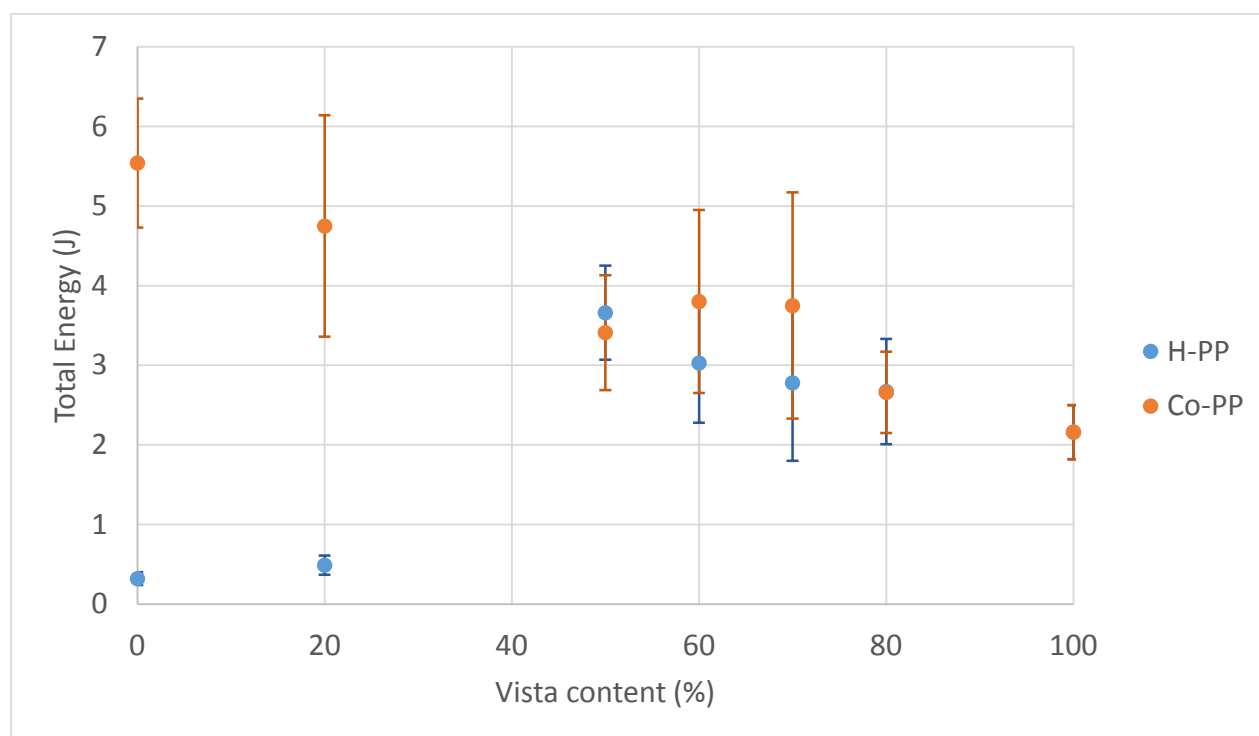


Figure 5-6: Effet de la teneur en Vistamaxx sur la ténacité

5.2 Résistance à la déchirure

La résistance à la déchirure a été mesurée dans la direction machine (DM) et transversale (DT) des films monocouches (figure 5-7). On constate que la résistance dans la direction machine est plus faible que celle dans la direction transversale à cause de l'orientation des chaînes dans la direction machine comme le montre la figure 5-8. Malgré que l'ajout de Vistamaxx engendre une diminution de l'orientation, il entraîne une augmentation de la résistance de déchirure, car la cristallinité diminue et les chaînes deviennent plus flexibles. Dans la direction transversale où on a la contribution de l'orientation et de la teneur en Vistamaxx, la résistance est supérieure à 1600 gf qui est la limite de la machine. L'augmentation brusque de la résistance à la déchirure autour de 60% en Vistamaxx pour la direction machine, et de 50% pour la direction transversale peut être expliqué par la dominance de la phase flexible de Vistamaxx. On peut conclure donc que l'ajout de Vistamaxx améliore nettement la résistance à déchirure.

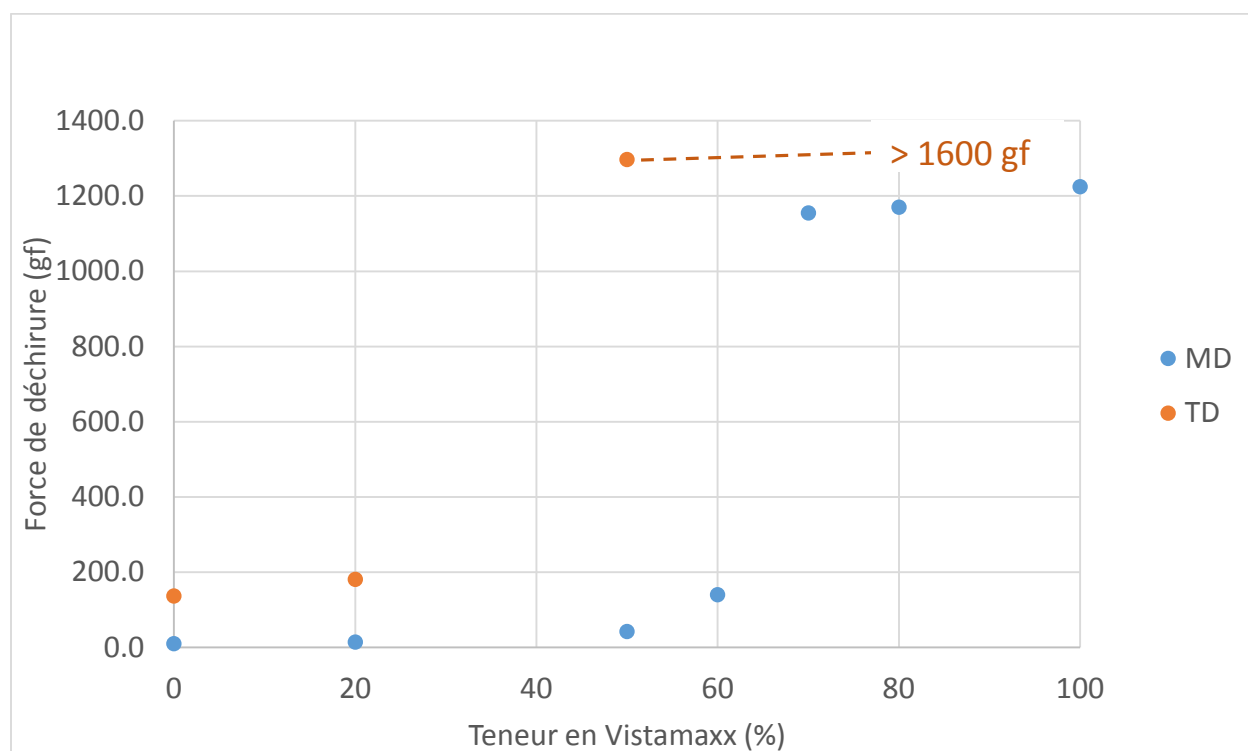


Figure 5-7: Effet de la teneur de Vistamaxx sur la résistance à la déchirure du mélange Vista/H-PP

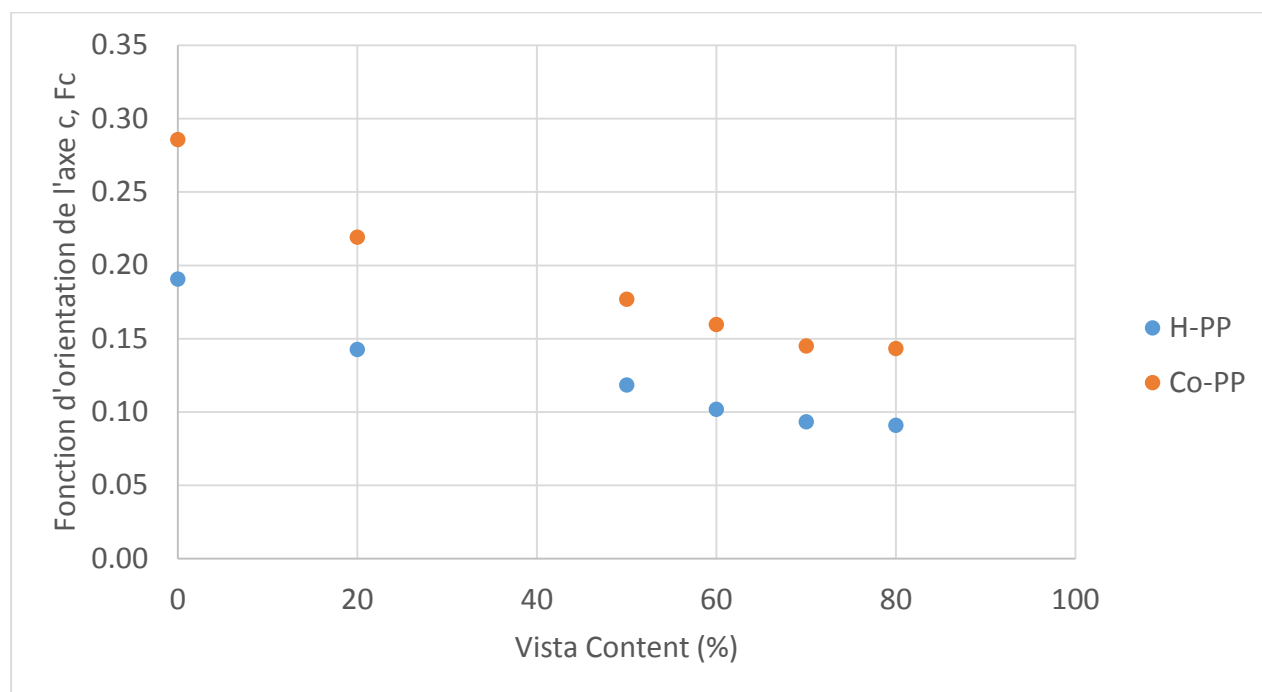


Figure 5-8: Fonction d'orientation de l'axe c des chaînes

5.3 Résistance à la perforation

La résistance à la perforation des différents films monocouches est présentée dans la figure 5-9 où on peut constater l'effet d'ajout de Vistamaxx sur l'augmentation de cette résistance à cause de la flexibilité de ce dernier. Toutefois, on enregistre une diminution de la résistance à faible teneur de Vistamaxx (20%) puis une augmentation par la suite. En effet, le copolymère et l'homopolymère présentent une résistance élevée, mais la rupture se produit à faible pénétration (effet du poids moléculaire et le degré de cristallinité élevés) à l'inverse de Vistamaxx où la force maximale se produit à une distance de pénétration plus élevée (figure 5-10).

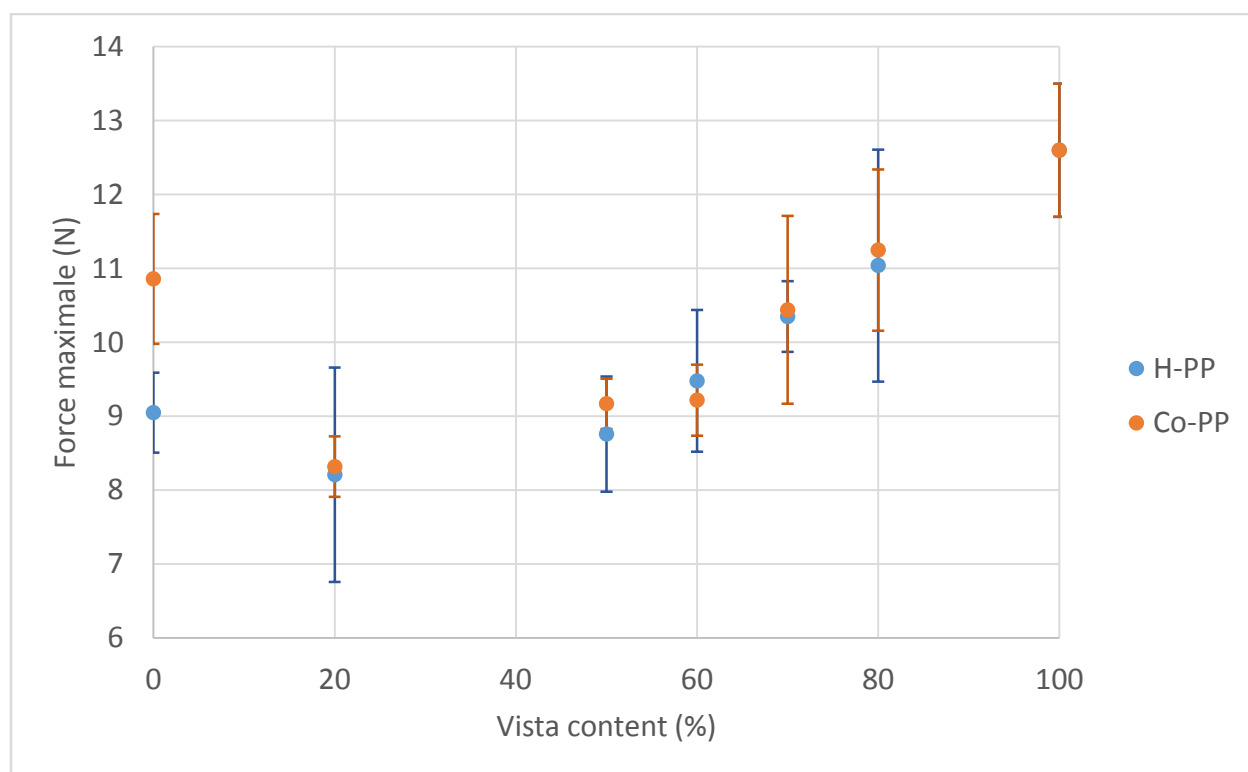


Figure 5-9: Effet de la teneur de Vistamaxx sur la résistance à la perforation

La combinaison de ces deux effets à un impact direct sur l'énergie nécessaire à la perforation du film comme le montre la figure 5-11. Il faut noter que ce comportement est similaire à ce qui se produit en traction.

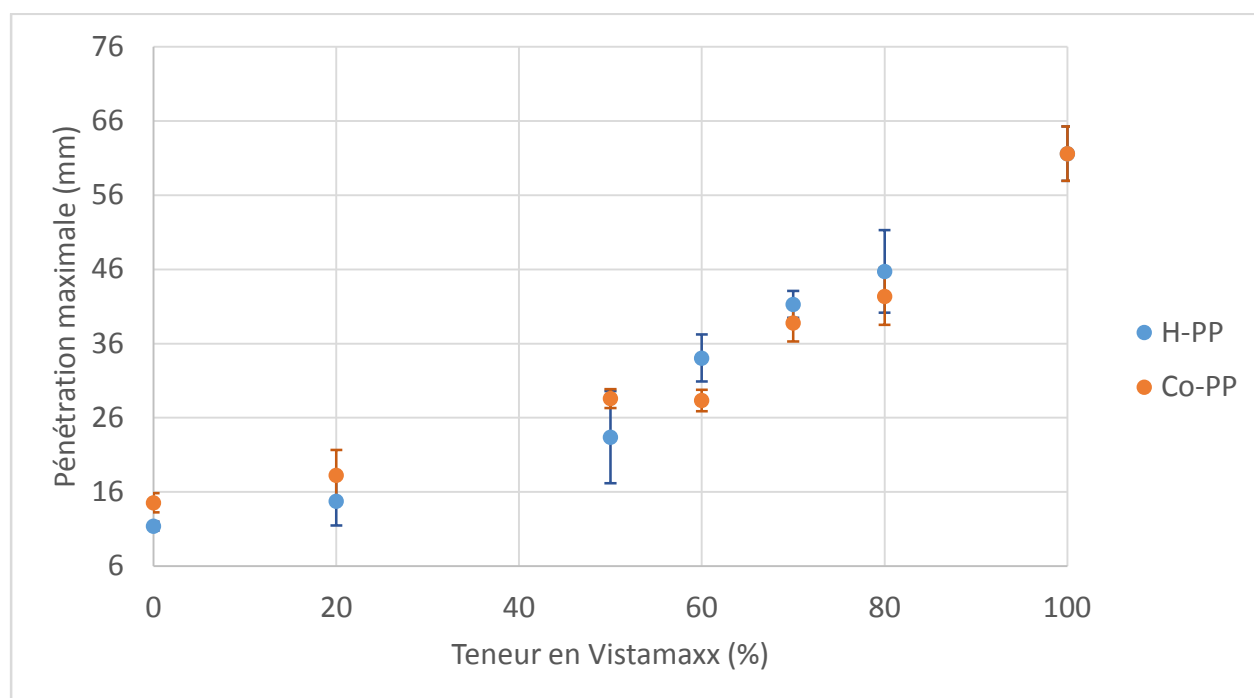


Figure 5-10: Effet de la teneur en Vistamaxx sur la distance de pénétration maximale

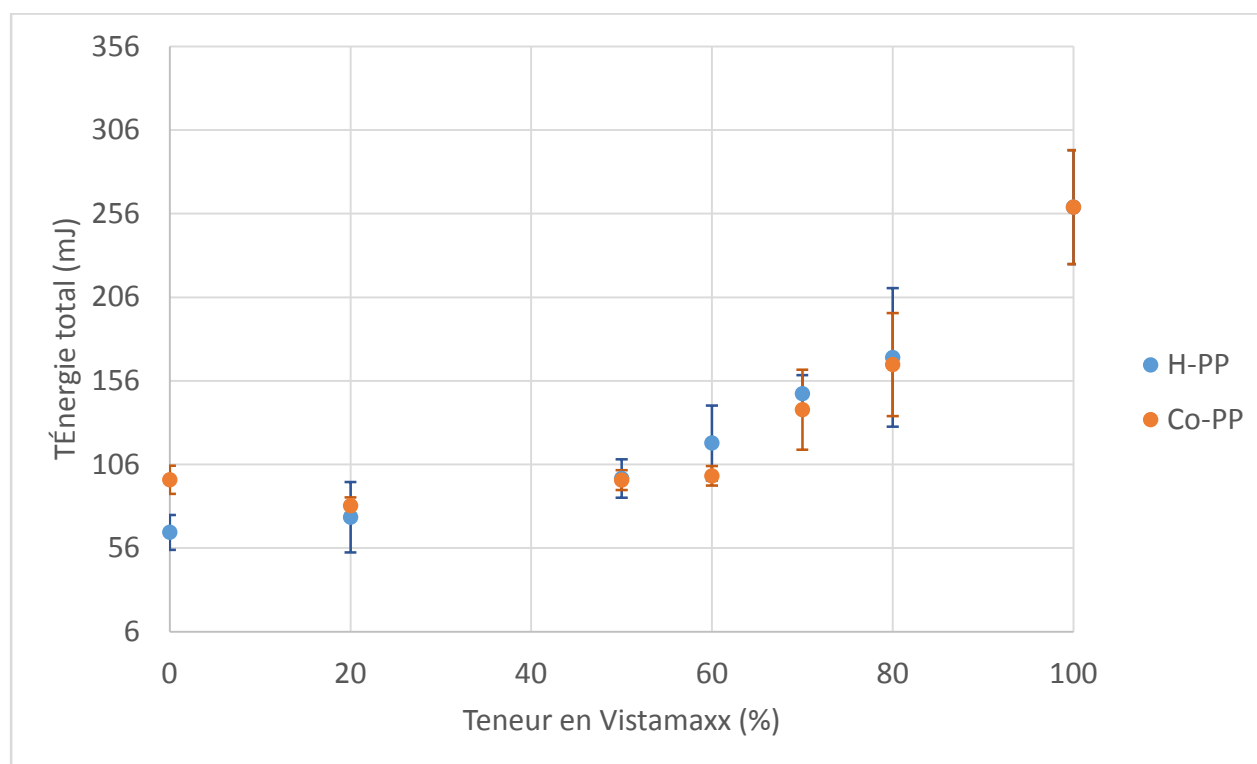


Figure 5-11: Effet de la teneur en Vistamaxx sur l'énergie de perforation

5.4 Résistance à l'impact

La figure 5-12 montre la résistance d'impact réalisé par dard tombant des différents films monocouches. On constate que la résistance à l'impact augmente avec la quantité de Vistamaxx ajouté. En effet, étant donné que la cristallinité de Vistamaxx est assez faible, les chaînes moléculaires sont plus libres à bouger sans qu'elles soient freinées par les zones cristallines ce qui permet au film de devenir plus flexible et par conséquent d'être capable à absorber une importante quantité de l'énergie due à l'impact.

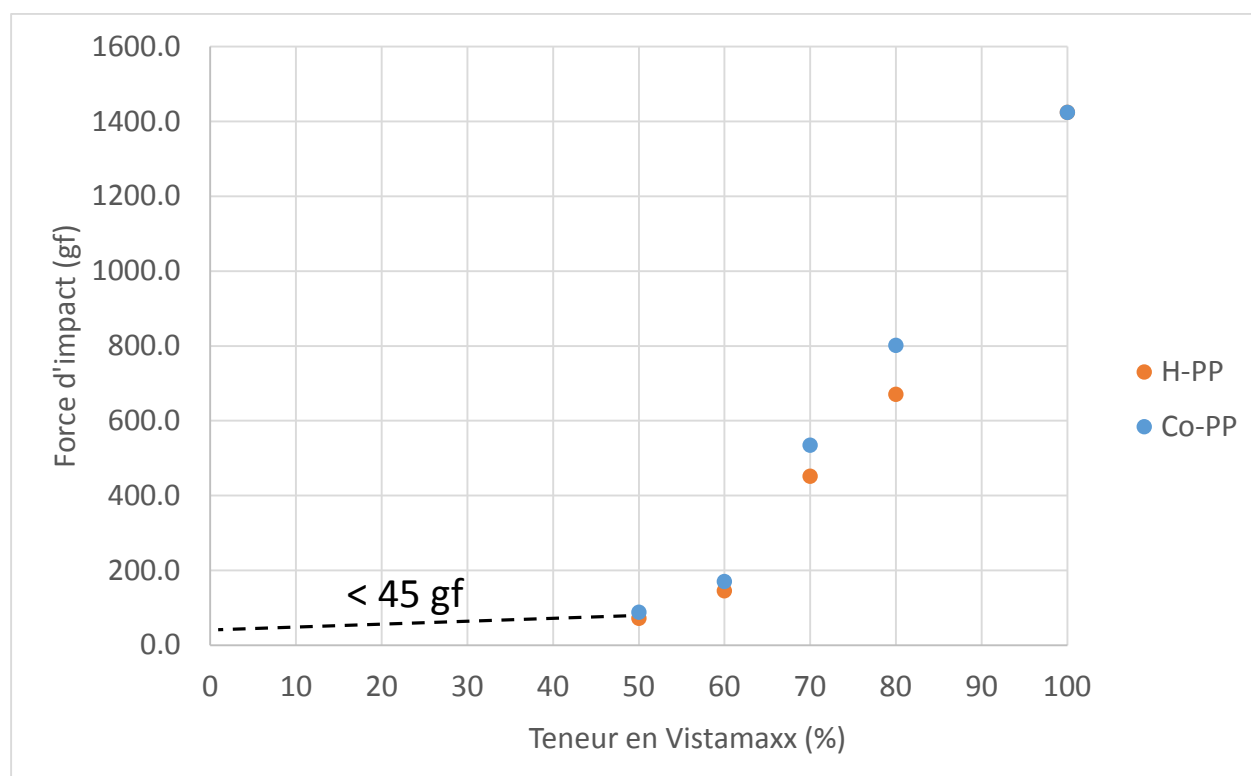


Figure 5-12: Effet de la teneur en Vistamaxx sur la résistance d'impact

Comme dans le cas de la résistance à la déchirure, on observe un changement aigu de la résistance d'impact à partir de 50% de Vistamaxx qui devient la phase prépondérante. À faible teneur en Vistamaxx (20% et 0%) la résistance des films est très faible (inférieure à 45 gf, la limite de la machine). On note que dans ce cas, la perforation se produit par déchirure sur la longueur dans la direction machine à l'inverse des films à haute concentration en Vistamax où la perforation est circulaire. Ceci peut être expliqué par l'effet de l'orientation des films à faible teneur en Vistamax.

Chapitre 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

6.1 Conclusion

Dans cette étude, des résines à base de polypropylène de structure moléculaire différente ont été choisies et différents films ont été produits pour des applications de scellage thermique des emballages alimentaires. Afin d'exploiter les meilleures performances de chaque résine, différents mélanges à base des trois polymères ont été proposés et il a été possible d'obtenir des résultats comparables à des films commerciaux, voire meilleurs, pour les propriétés de scellage. Les mélanges proposés ont permis aussi l'amélioration de plusieurs propriétés mécaniques. Cette amélioration était au détriment d'autres propriétés qui sont en général assurées par d'autres couches dans une structure multicouche. L'étude a permis en particulier de tirer les conclusions suivantes :

1. La température d'initiation du scellage (TIS) de la tenue à chaud (*Hot tack*) et du thermoscellage (*Heat seal*) est régie par le point de fusion et le degré de cristallinité de chaque film. Le polymère à base d'élastomère (Vistamaxx) possède la TIS la plus basse suivie par le copolymère aléatoire et enfin l'homopolymère. Cette différence est attribuée à la quantité des groupes d'éthylènes présente dans chaque polymère.
2. La force maximale de la tenue à chaud est contrôlée par l'interdiffusion des chaînes moléculaires à travers l'interface de scellage. Vistamaxx a montré une force plus grande à cause de son faible poids moléculaire et sa distribution étroite et son degré de branchement réduit en comparaison avec le copolymère et l'homopolymère ce qui facilite l'interdiffusion et résulte en une force élevée de scellage.
3. L'augmentation de la quantité de Vistamaxx dans le mélange Vistamaxx/copolymère ou dans le mélange Vistamaxx/homopolymère résulte en une augmentation de la fenêtre de température de la tenue à chaud, améliore la TIS et la force de la tenue à chaud.
4. La recristallisation après refroidissement du film (après scellage) engendre une augmentation de la force du thermoscellage.
5. Le module d'élasticité (Module de Young) augmente avec le degré de cristallinité et l'augmentation de la concentration de l'élastomère entraîne par conséquent une diminution du Module.

6. L'augmentation de la teneur de l'élastomère réduit la contrainte à la rupture par effet de la diminution du poids moléculaire et de l'orientation dans les mélanges.
7. L'augmentation de la teneur de l'élastomère dans le mélange avec l'homopolymère améliore l'élongation à la rupture et la ténacité. L'inverse a été observé pour les mélanges du copolymère. Un comportement similaire a été observé pour la résistance à la perforation.
8. L'ajout de Vistamaxx améliore la résistance à la déchirure par le fait de sa flexibilité. Cette augmentation est plus prononcée dans la direction transverse à cause de l'orientation.
9. La structure moléculaire de l'élastomère procure une certaine flexibilité des chaînes ce qui permet d'emmagasiner une grande quantité d'énergie d'impact.

6.2 Recommandations

L'amélioration de certaines propriétés mécaniques et les propriétés de scellage de la tenue à chaud et du thermoscellage a été possible en utilisant une nouvelle génération de polypropylène en l'occurrence, Vistamaxx. Toutefois, ces améliorations ont nécessité une teneur assez élevée de ce polymère. Par conséquent on recommande qu'il soit mélangé à d'autres polypropylènes de faible poids moléculaire et moins branchés afin d'éviter la détérioration de certaines propriétés mécaniques et en même temps améliorer les propriétés de scellage. On recommande aussi d'étudier d'éventuels élastomères industriels avec une concentration plus faible en éthylène.

À la lumière des résultats obtenus, certains aspects de cette étude nécessitent plus d'investigations :

1. Examiner davantage la structure cristalline (taille, nature) de l'élastomère afin de comprendre le mécanisme de 'fusion' à basse température.
2. Étudier la morphologie des mélanges afin de comprendre la variation aiguë de certaines propriétés comme la résistance à déchirure.
3. Explorer l'effet de la structure moléculaire sur la fenêtre de température de la tenue à chaud.
4. Étudier l'effet de la variation des paramètres de scellage (temps de chauffage, pression, temps de refroidissement et vitesse de décollement) sur les propriétés de scellage.

RÉFÉRENCES

- Committee D20. (2009). Standard Test Methods for Impact Resistance of Plastic Film by the Free-Falling Dart. ASTM International.
- Committee F02. (2009). Standard Test Method for Seal Strength of Flexible Barrier Materials. ASTM International.
- Event-Driven Motion Control Takes the Wheel*. (2012, Avril 4). (Desing Word) Retrieved Mai 6, 2014, from <http://www.designworldonline.com/event-driven-motion-control-takes-the-wheel/>
- ExxonMobil. (2009). ExxonMobil Chemical' s new speciality elastomers provide polymer modification. *SeAdditives for Polymers, 2009*, 2-3.
- Gahleitner, M., Jääskeläinen, P., Ratajski, E., Paulik, C., Reussner, J., Wolfschwenger, J., & Neibl, W. (2005). Propylene–Ethylene Random Copolymers: Comonomer Effects on Crystallinity and Application Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 95, 1073-1081.
- Langhauser, F. (1995). Metallocenes as catalysts in industrial olefin polymerization processes. *Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings*, v 2, p 2369-2373.
- Mazzola, N., Caceres, C. A., França, M. P., & Canevarolo, S. V. (2012). Correlation between thermal behavior of a sealant and heat sealing of polyolefin films. *Polymer Testing*, 31, 870-875.
- Morrison, F. A. (2001). *Understanding Rheology*. Oxford University Press.
- Najarzadeh, Z., Tabasi, R. Y., & Ajji, A. (2014). Sealability and Seal Characteristics of PE/EVA and PLA/PCL Blends. *International Polymer Processing*, 29, 95-102.
- Polypropylene*. (2014, Janvier 2). (The Essential Chemical Industry Online) Retrieved Mai 6, 2014, from <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polypropene.html>

- Qureshi, N. Z., Stepanov, E. V., Capaccio, G., Hiltner, A., & Baer, E. (2001). Self-Adhesion of Polyethylene in the Melt. 1. Heterogeneous Copolymers. *Macromolecules*, 34, 1358-1364.
- Sadeghi, F., & Ajji, A. (2012). Rheological, physical, and thermal characterization of single-site catalyst based polyethylenes for seal layer applications. *Polymer Engineering & Science*, 52, 1089-1098.
- Sadeghi, F., & Ajji, A. (2014). Application of single site catalyst metallocene polyethylenes in extruded films: Effect of molecular structure on sealability, flexural cracking and mechanical properties. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 92, 1181-1188.
- Simanke, A. G., de Lemos, C., & Pires, M. (2013). Linear low density polyethylene: Microstructure and sealing. *Polymer Testing*, 32, 279-290.
- Stehling, F. C., & Meka, P. (1994). Heat sealing of semicrystalline polymer films. II. Effect of melting distribution on heat-sealing behavior of polyolefins. *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 105-119.
- Strapasson, R., Amico, S. C., Pereira, M. F., & Sydenstricker, H. T. (2005). Tensile and impact behavior of polypropylene/low density polyethylene blends. *Material Properties*, 24, 468-473.
- Tabatabaei, S. H., Carreau, P. ..., & Ajji, A. (2009). Rheological and Thermal Properties of Blends of a Long-chain Branched Polypropylene. *Chemical Engineering Science*, 64, 4719-4731.
- Tabatabaei, S. H., Carreau, P. J., & Ajji, A. (2009). Effect of processing on the crystalline orientation, morphology, and mechanical. *Polymer*, 50, 4228-4240.
- Theller, H. W. (1989). Heat sealability of Flexible Web Materials in Hot-Bar Sealing Applications. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 5, 66-93.
- Weisinger, D. R. (2010). *Vistamaxx Propylene-based Elastomers New Opportunities for your existing Film and Extrusion Coating Application*.
- Winter, A. (1999). High performance metallocenes. A source for outstanding new PP materials. *Proceedings of the International Conference on Additives for Polyolefines*, p 313-332.

Yuan, C. S., & Hassan, A. (2007). Effect of bar sealing parameters on OPP/MCPP heat seal. *eXPRESS Polymer Letters*, 1, 773-779.

