



Titre: Mélanges de polymères à gouttes composites : application
Title: recyclage

Auteur: Pierre Le Corroller
Author:

Date: 2010

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Le Corroller, P. (2010). Mélanges de polymères à gouttes composites : application
Citation: recyclage [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/362/>

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

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/362/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Basil D. Favis
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**MÉLANGES DE POLYMÈRES À GOUTTES COMPOSITES :
APPLICATION RECYCLAGE**

PIERRE LE CORROLLER

**DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)**

AOÛT 2010

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

MÉLANGES DE POLYMÈRES À GOUTTES COMPOSITES :
APPLICATION RECYCLAGE

présenté par : LE CORROLLER Pierre

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

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

Mme HEUZEY Marie-Claude, Ph.D., présidente

M. FAVIS Basil, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. DUBOIS Charles, Ph.D., membre

DÉDICACE

À la vie, ma famille, mes amis.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier du fond de mon cœur ma famille pour leur support psychologique et nutritionnel. Papa, Maman, Mariquita et Lolo je vous aime ! Je suis également très reconnaissant envers mon cher professeur Monsieur Favis Basil pour sa compréhension, sa patience et sa confiance pendant mes travaux. J'ai connu des périodes difficiles et je n'y serai jamais arrivé sans son soutien.

Bien entendu, j'envoie mes grandes salutations aux collègues de laboratoires, éternels travailleurs de tous les horizons qu'ils soient iraniens, chinois, québécois, français, suisses ou autres. J'ai passé de très bons moments en votre compagnie et je vous suis reconnaissant d'avoir partagé mes fous rires dans les laboratoires et spécialement les vendredis après midis en fin de journées pas très productives des fois.

Gros coucou à Claire, Pierre, Nick, Ata, Sepehr, Mélina, Jacques, Carol, Guillaume, Jean, Gino, Martine, Nima, Babak, Uzbek, Xav, Jean Philippe et toute la gang !

Merci Nick pour ces super discussions sur les systèmes ternaires. J'ai été ton petit padawan et je te suis reconnaissant pour ton aide, ta bonne énergie qui va sûrement te mener très loin dans la vie. Merci Madeleine pour ton aide avec EndNotex3 ! Merci Chantal pour Word, Vista et ses mystères.

Et finalement je tiens à remercier les membres Mme Heuzey et M. Dubois d'avoir accepté de figurer dans le jury. En tant qu'ancien étudiant, je vous suis reconnaissant pour les connaissances que vous m'avez transmises durant mon Baccalauréat.

Merci à la vie de m'avoir permis de faire ces charmantes rencontres.

RÉSUMÉ

Cette étude aborde deux axes de recherche. Le premier traite du recyclage des mélanges de polymères et constitue le pilier principal de ce projet. Le deuxième axe effectue l'analyse de l'effet de la viscoélasticité et des forces interfaciales sur l'établissement du mouillage dans les systèmes ternaires HDPE/PP/PS et HDPE/PP/PC.

Le recyclage des mélanges de plastiques de compositions différentes a été limité par le fait que les polymères forment des phases immiscibles démontrant une faible compatibilité et adhésion interfaciale. Pourtant, les produits de consommation impliquent de plus en plus de systèmes complexes (résines d'ingénierie, mélanges) et le procédé de séparation devient difficile et même parfois impossible. Le problème relié au recyclage des mélanges de polymères est principalement dû au fait de la présence de plusieurs interfaces, dont chacune est potentiellement une zone de fragilité mécanique. Ceci a pour effet de générer de faibles propriétés mécaniques. Chaque interface nécessite son agent interfacial et le coût global de compatibilisation d'un système multi composants peut devenir coûteux. Ici, un concept nouveau est employé où une ségrégation contrôlée des phases non recyclables est réalisée dans l'une des deux phases majeures : le polyéthylène de haute densité (HDPE) et le polypropylène (PP). En se basant sur un mélange co-continu HDPE/PP, un système à cinq phases constitué du HDPE, PP, PS, PMMA et PC est préparé. Des gouttes composites PS/PMMA/PC sont générées exclusivement dans la phase de PP lorsque l'interface HDPE/PP est compatibilisée. Cette approche réduit le problème d'un système présentant plusieurs interfaces à une seule interface dominante HDPE/PP qui peut être par la suite compatibilisée en employant un copolymère pratique. Les interfaces secondaires relèvent d'un rôle mineur dans la structure de goutte composite. La caractérisation par MEB combinée à l'emploi de recuits statiques permet de mettre clairement en évidence la microstructure du système. Le triplet PS/PMMA/PC forme des gouttes composites où le PS encapsule le PMMA qui enveloppe à son tour le polycarbonate. Ceci est un processus thermodynamique contrôlé par la théorie d'encapsulation et est apparemment indépendant de l'étape de mélange (mélangeur interne ou extrusion/injection). Puisque le système HDPE/PP correspond à la tension interfaciale minimale dans la littérature, cette approche est très robuste et serait applicable à un vaste spectre de résines. L'ordonnancement des phases est spontané lorsqu'un compatibilisant EPDM est utilisé en provoquant la ségrégation complète des gouttes

composites PS/PMMA/PC dans la phase de polypropylène. De plus, les propriétés mécaniques de telles structures sont très bonnes en termes de module et de résistance à la traction. En employant les conditions de mélange adaptées lors de l'injection, un matériau ductile avec un bon allongement à la rupture peut être obtenu. Cette approche pourrait être d'une importance significative dans le milieu industriel du recyclage.

Le deuxième axe de recherche traite de l'effet de la viscoélasticité et du grade du polyéthylène sur le mouillage partiel dans un système ternaire HDPE/PP/PS. Une étude quantitative de la croissance des gouttes de PS et de leur couverture interfaciale à l'interface HDPE/PP pendant un recuit statique a été réalisée par analyse d'image. Une nouvelle procédure a été employée pour estimer le taux de grossissement (coarsening) de la structure co-continue HDPE/PP pendant le recuit et est en accord avec les études antérieures sur le sujet. Dans ce travail, il est démontré que la viscoélasticité peut être d'une importance significative pendant le mélange en affectant la quantité de gouttes de PS à l'interface. Pendant le recuit, la stabilité thermodynamique des gouttes à l'interface prédite par la théorie de l'encapsulation combinée à la mobilité visqueuse de l'interface générée par le recuit détermine la taille des gouttes et la couverture interfaciale. L'impact du grade de HDPE a également été investigué dans le cadre d'un système HDPE/PP/PC où les forces élastiques sont négligeables pendant le mélange. La mesure des tensions interfaciales suggère une valeur différente pour la paire HDPE/PC entre les deux polyéthylènes de haute densité. Les résultats morphologiques indiquent une différence claire du mouillage partiel qui a été attribué à la différence de tensions interfaciale entre le HDPE et le PC. Les résultats sont en accord avec la théorie de l'encapsulation.

ABSTRACT

This study investigates two axis of research. The first one is about comingled plastic recycling and constitute the core of this project whereas a second and more fundamental work analyzes the effect of viscoelasticity and interfacial driven forces on ternary polymer blends wetting.

The recycling of multiple plastics of different composition has been limited by the fact that plastics form immiscible phases with poor compatibility and interfacial adhesion. Due to the complexity of new plastic products which involve speciality resins and polymer blends, the separation process can be costly and recycling sometimes impossible. The problem of recycling co-mingled plastics is principally related to the problem of multiple interfaces in multicomponent immiscible polymer blends. Those interfaces present a locus for failure and hence very poor mechanical properties. Multiple interfaces require multiple interfacial modifiers and the cost becomes prohibitive. Here we study a new concept where controlled polymer segregation is used to locate multiple non-recyclable phases within one of two major phases: high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP). Starting from a co-continuous blend of HDPE and PP, a multiple 5 component system comprised of HDPE, PP, PS, PMMA and PC is prepared in which PS/PMMA/PC composite droplets are all exclusively located within PP when the HDPE/PP interface is compatibilized. This approach reduces the problem of multiple interfaces to one principal interface (HDPE/PP) which can be compatibilized. The other interfaces are relegated minor roles as parts of the composite droplet system. From SEM characterization and annealing procedures, it can be clearly seen from this work that the PS/PMMA/PC forms a hierarchical structure where PS encapsulates PMMA which in turn engulfs the PC. This is a thermodynamically driven process which is controlled by spreading theory and appears to be independent of the blending process (internal mixing-extrusion/injection). Since a compatibilized HDPE/PP system presents one of the lowest interfacial tensions in the immiscible polymer literature, this approach is highly robust and would be applicable to a wide range of plastics. The approach is highly robust since the system segregates and assembles spontaneously: the compatibilizer for the HDPE/PP interface drives specifically to that interface while the composite droplet comprised of all other polymeric moieties assembles in an ordered fashion exclusively within the PP phase. Moreover, the tensile mechanical properties of the structures prepared above demonstrate very good and even improved tensile strength and modulus. Using the appropriate

processing conditions, ductile materials with good elongation at break can also be achieved. This approach could lead to promising industrial applications for mixed plastic waste.

The second axis of research studies the effect of the viscoelasticity of the polyethylene phase on the partial wetting in a ternary HDPE/PP/PS system. Quantitative analysis of PS droplet growth and coverage at the HDPE/PP interface during annealing were obtained by image analysis. A new approach was established to estimate the co-continuous HDPE/PP coarsening rate and was found to be in agreement with previous studies. In this work it is shown that viscoelasticity can be of a significant importance in a ternary partial wetting during melt mixing by affecting the quantity of PS droplets at the interface. During annealing, the balance between droplet stability at the interface, as predicted by spreading theory, and the viscous mobility generated by coarsening determines the PS droplet size and surface coverage at the HDPE/PP interface. The impact of the HDPE grade was also investigated in a ternary HDPE/PP/PC system where elastic forces are negligible during mixing. Interfacial tensions measurements suggest a different value for the HDPE/PC pair between the two high-density polyethylene materials. Morphological results indicate a clear difference in partial wetting that has been attributed to interfacial tension reduction between high-density polyethylene and polycarbonate. This is in agreement with spreading theory.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|------|
| DÉDICACE..... | III |
| REMERCIEMENTS | IV |
| RÉSUMÉ..... | V |
| ABSTRACT | VII |
| TABLE DES MATIÈRES | IX |
| LISTE DES TABLEAUX..... | XII |
| LISTE DES FIGURES..... | XIII |
| LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS | XVII |
| LISTE DES ANNEXES..... | XIX |
| CHAPITRE 1 INTRODUCTION..... | 1 |
| 1.1 Étude de marché des résines et des mélanges de plastiques | 1 |
| 1.2 Le recyclage des plastiques | 2 |
| 1.3 Nouveau concept et idée directrice du projet | 3 |
| 1.4 Objectifs de recherche | 3 |
| 1.4.1 Objectifs généraux..... | 4 |
| 1.4.2 Objectifs spécifiques | 4 |
| CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE | 5 |
| 2.1 Mélanges binaires de polymères immiscibles à l'état fondu..... | 5 |
| 2.1.1 Thermodynamique et miscibilité des mélanges | 5 |
| 2.1.2 Théorie thermodynamique de l'interface | 8 |
| 2.1.3 Paramètres influençant la tension interfaciale..... | 12 |
| 2.1.4 Génération de la morphologie pour un système binaire immiscible à l'état fondu... 18 | |
| 2.2 Revue sur la compatibilisation des systèmes binaires HDPE/PP | 41 |

| | | |
|--|--|----|
| 2.3 | Propriétés mécaniques et compatibilisation de systèmes recyclés..... | 43 |
| 2.4 | Mélanges multi-composants..... | 45 |
| 2.4.1 | Outils de prédiction thermodynamique de la hiérarchie ternaire | 45 |
| 2.4.2 | Propriétés mécaniques des systèmes multi-composants | 59 |
| 2.5 | Effet de l'injection sur la morphologie | 61 |
| CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE..... | | 64 |
| 3.1 | Matériaux | 64 |
| 3.1.1 | Étude 1 : Application de la morphologie goutte composite à des fins de recyclage..... | 64 |
| 3.1.2 | Étude 2 : Effet de la viscoélasticité sur les mélanges ternaire HDPE/PP/PS et analyse du système HDPE/PP/PC | 66 |
| 3.1.3 | Étude 3 : Compatibilisation du système HDPE/PP avec des copolymères aléatoires EPR, EPDM et EOR. | 67 |
| 3.2 | Procédure de mélange et de mise en forme..... | 68 |
| 3.2.1 | Mélangeur interne | 68 |
| 3.2.2 | Extrusion bi-vis co-rotative..... | 69 |
| 3.2.3 | Mise en forme par injection | 70 |
| 3.3 | Mesure des tensions interfaciales par la méthode du fil cassant..... | 70 |
| 3.4 | Caractérisation des matériaux bruts et des mélanges..... | 71 |
| 3.4.1 | Rhéologie | 71 |
| 3.4.2 | Analyse de la morphologie..... | 71 |
| 3.4.3 | Essai mécanique en traction uniaxiale | 74 |
| CHAPITRE 4 SYNTHÈSE | | 75 |
| 4.1 | Application de la microstructure goutte composite à des fins de recyclage | 75 |

| | | |
|--|---|-----|
| 4.2 | Effet de la viscoélasticité sur le mouillage partiel des mélanges ternaires | 92 |
| CHAPITRE 5 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS | | 105 |
| 5.1 | Conclusion..... | 105 |
| 5.2 | Recommandations futures | 106 |
| RÉFÉRENCES | | 108 |
| ANNEXES | | 119 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|-----|
| Tableau 2.1: Recensement de la dépendance de $F(R)$ pour $Ca > Ca_c$ (Fortelny 2001)..... | 41 |
| Tableau 3.1: Propriétés physiques des homopolymères de l'étude sur le recyclage..... | 64 |
| Tableau 3.2: Propriétés physiques des copolymères de l'étude sur le recyclage..... | 65 |
| Tableau 3.3: Propriétés physiques des homopolymères de l'étude sur la viscoélasticité du HDPE sur le mouillage partiel du système HDPE/PP/PS et HDPE/PP/PC | 66 |
| Tableau 3.4: Caractéristiques des élastomères thermoplastiques de l'étude de compatibilisation du système HDPE/PP | 68 |
| Tableau 3.5: Mélanges réalisés par extrusion bi-vis | 69 |
| Tableau 4.1: Dimensions du diamètre moyen des réseaux co-continus HDPE/PP et des gouttes composites. | 80 |
| Tableau 4.2: Dimensions du diamètre moyen des réseaux co-continus HDPE/PP et des gouttes composites après 30 minutes de recuit statique à 225°C. | 83 |
| Tableau 4.3: Coefficients d'étalements dominants pour le système HDPE/PP/PS/PMMA/PC ... | 85 |
| Tableau 4.4: Tensions interfaciales pour le système HDPE/PP/PS/PMMA/PC à 225°C | 86 |
| Tableau 4.5: Propriétés mécaniques en traction du système HDPE/PP/PS/PMMA/PC compatibilisé avec de l'EPDM..... | 91 |
| Tableau 4.6: Coefficients d'étalement statiques et dynamiques pour le système HDPE/PP/PS. | 94 |
| Tableau 4.7: Coefficients d'étalement statiques pour le système HDPE/PP/PC. | 103 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1.1: Classification des plastiques post-consommations | 2 |
| Figure 2.1: Diagramme de miscibilité des mélanges selon la théorie de Flory-Huggins pour différentes valeurs de χN pour des poids moléculaires symétriques..... | 6 |
| Figure 2.2: Effet de M_n du PS sur la tension interfaciale entre le PS et PMMA à 199°C (Anastasiadis, et al., 1988). | 9 |
| Figure 2.3: Effet du degré de polymérisation N sur la tension interfaciale et la demie-interphase L (Tang & Freed, 1991). | 10 |
| Figure 2.4: Profil de concentration volumique de l'espèce A à l'interface A/B (Broseta, et al., 1990). | 12 |
| Figure 2.5: Effet de la température sur la tension de surface (Wu, 1982). | 13 |
| Figure 2.6: Localisation des chaînes courtes à l'interface pour diverses fractions volumiques de monomères x_0 dans les chaînes courtes (Broseta, et al., 1990). | 14 |
| Figure 2.7: Profil interfacial pour un système A+B contenant un copolymère C (Shull & Kramer, 1990). | 16 |
| Figure 2.8: À gauche : courbe d'émulsion pour un système PS/EPR pour un copolymère diblock symétrique PD1 et asymétrique CAP 4741 (Cigana, et al., 1996). À droite : mesure de la tension interfaciale par méthode du fil cassant en fonction de la concentration de diblock pour un système HDPE/PS (Elemans, Janssen, & Meijer, 1990). | 18 |
| Figure 2.9: En haut : propriétés d'impact en fonction de l'IPD pour un système nylon6-élastomère (Wu, 1985). En bas : effet du diamètre des particules élastomère sur l'élongation et la contrainte à la rupture pour un système PP/EPDM(60/40) (Gaymans, Paul, & Bucknall, 2000). | 20 |
| Figure 2.10: À gauche : propriétés mécaniques (Module de Young E_b et contrainte au seuil S_{yb}) en traction des structures co-continues ABS/PC (Kolarik, 2000). À droite : | |

| | |
|--|----|
| propriétés d'impact pour un système HDPE/PP avec et sans compatibilisant EPR (Kolarik, 1997)..... | 22 |
| Figure 2.11: Effet de la composition sur le type de morphologie..... | 23 |
| Figure 2.12: Représentation schématique des différents modes de désintégration en cisaillement et en élongation.(Grace, 1982; Rumscheidt & Mason, 1961)..... | 27 |
| Figure 2.13: Effet de la concentration de l'émulsion huile/eau sur le nombre capillaire critique (Jansen, et al., 2001)..... | 29 |
| Figure 2.14: Effet de l'élasticité des gouttes sur le nombre capillaire Ca en cisaillement pur (Mighri, et al., 1998) | 30 |
| Figure 2.15: Effet de la concentration du copolymère sur le mécanisme de rupture en écoulement d'élongation pour un système PB/PDMS (Hu et al., 2000)..... | 32 |
| Figure 2.16: Schématique de l'effet du ratio de viscosité et polydispersité (R_V/R_N) des gouttes sur la probabilité de coalescence (Wang, et al., 1994). | 35 |
| Figure 2.17: Concept de suppression de la coalescence par effet stérique lors de l'ajout d'un copolymère dibloc (Sundararaj et macosko, 1995)..... | 37 |
| Figure 2.18: Comparaison des copolymères sur les propriétés mécaniques en traction pour un mélange HDPE/PP/copolymère (27/63/10) (Lin et Baer, 2009)..... | 43 |
| Figure 2.19: Effet de l'ajout d'EPDM/SBS sur les propriétés d'impact d'un système quaternaire recyclé LDPE/HDPE/PP/PS et LDPE/HDPE/PP/HIPS (Fortelny et al., 2004)..... | 44 |
| Figure 2.20: Schématique de morphologies d'équilibre pour un système ternaire A/B/C où A est la matrice..... | 48 |
| Figure 2.21: À gauche : Encapsulation totale du PMMA par le PS dans un système ternaire HDPE/PMMA/PS (80/10/10%vol) (Virgilio, Desjardins, L'Esperance, & Favis, 2005). À droite, le SBR encapsule le b) LDPE et c) HDPE dans une matrice de PS (8/17/75%vol) (Luzinov, Pagnouille, & Jérôme, 2000)..... | 48 |

| | |
|---|----|
| Figure 2.22: Schématique des angles de contact ou méthode de Neumann lors d'un mouillage partiel (Virgilio et al., 2009)..... | 50 |
| Figure 2.23: Effet de l'élasticité sur l'encapsulation dans un mélange HDPE/PS/PMMA (70/15/15%vol) (Reignier et al. 2003). | 51 |
| Figure 2.24: Structure co-continue de très faible seuil de percolation dans un mélange ternaire HDPE/PS/PMMA (50/10/40%vol) (Zhang et al., 2007). | 52 |
| Figure 2.25: Évolution du mouillage du MBS en fonction de la troisième phase présente dans le système (PS, PMMA ou SAN) (Cheng et al., 1992)..... | 53 |
| Figure 2.26: Concentration critique du PS relative à la goutte dispersée (PS/PMMA) dans un système HDPE/PS/PMMA (70/15/15%vol) (Reignier et al., 2003b) | 54 |
| Figure 2.27: Effet de la concentration de PS sur la structure interne du noyau dans un système HDPE/PS/PMMA (70/15/15%vol) (Reignier et al., 2000). | 54 |
| Figure 2.28: Effet de la compatibilisation de l'interface PP/PA6 avec un copolymère PP-g-MA dans un système ternaire PA6/PS/PP (70/15/15%vol) (Omonov et al., 2005). | 57 |
| Figure 2.29: Effet de la compatibilisation de l'interface HDPE/PS dans un système ternaire HDPE/PP/PS après 30 minutes de recuit (Virgilio et al., 2009) | 58 |
| Figure 2.30: Estimation de la densité de copolymère à l'interface en fonction de la position de la gouttelette de PS à l'interface HDPE/PP (Virgilio et al., 2009). | 58 |
| Figure 2.31: Module de Young et contrainte à la rupture des systèmes ternaires PP/PA6/SEBS (70/15/15%vol) compatibilisé avec un SEBS-MA (Wilkinson et al., 2004). | 60 |
| Figure 2.32: Propriétés d'impact de systèmes ternaires PC/MBS/ (PS ou PMMA ou SAN) (60/30/10%vol) (Cheng et al., 1992)..... | 61 |
| Figure 2.33: Effet de l'injection sur la forme et les dimensions de la phase dispersée..... | 62 |
| Figure 3.1: Schéma de la structure chimique de l'OBC multi-blocs. | 65 |

| | |
|---|-----|
| Figure 3.2: Schématique de l'étranglement et de la convergence observés à partir du plan microtomé A où des cylindres B divergent ou convergent. La mesure du diamètre co-continu réel D est le diamètre à l'équateur de la galerie. | 73 |
| Figure 3.3: Exemple de mesure du diamètre de la structure co-continue D dans un mélange ternaire HDPE/PP/PS (45/45/10%vol) après 30 minutes de recuit. Micrographe à faible grossissement. | 73 |
| Figure 4.1: Micrographe MEB du mélange HDPE/PP/PS/PMMA/PC 40/40/6.7/6.7/6.7 (%vol) sans copolymère et directement après le mélange en fondu à 225°C. | 77 |
| Figure 4.2: Micrographe MEB du mélange HDPE/PP/PS/PMMA/PC 40/40/6.7/6.7/6.7 (%vol) avec 20% massique de copolymère (basé sur la fraction de PP) directement après mélange. Le PS ou le PMMA sont extraits..... | 79 |
| Figure 4.3: Micrographe MEB du mélange HDPE/PP/PS/PMMA/PC 40/40/6.7/6.7/6.7 (%vol) après 30 minutes de recuit statiques à 225°C. | 81 |
| Figure 4.4: Micrographe MEB du mélange HDPE/PP/PS/PMMA/PC 40/40/6.7/6.7/6.7 (%vol) avec 20% massique d'EPDM après extrusion/injection. | 89 |
| Figure 4.5: Micrographe MEB du mélange HDPE/PP/PS (45/45/10 %vol) pour deux polyéthylènes haute densité. L'interface HDPE/PP est surlignée en jaune. | 94 |
| Figure 4.6: Micrographe MEB du mélange HDPE/PP/PS (45/45/10 %vol) pour deux polyéthylènes haute densité après 8, 15, 30 et 60 minutes de recuit à 200°C. | 97 |
| Figure 4.7: Quantification de la taille des gouttes de PS dans le PP et à l'interface HDPE/PP pour le HDPE 1 et HDPE 2 pendant le recuit statique..... | 98 |
| Figure 4.8: Quantification de la couverture interfaciale des gouttes de PS à l'interface HDPE/PP à gauche. Taux de croissance des galeries co-continues HDPE/PP (D) pendant le recuit à droite. | 98 |
| Figure 4.9: Micrographe du système HDPE/PP/PC (45/45/10%vol) après 30 minutes de recuit à 225°C..... | 102 |

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

La liste des sigles et abréviations présente, dans l'ordre alphabétique :

| | |
|------------------------|--|
| HDPE | Polyéthylène haute densité |
| PP | Polypropylène |
| PS | Polystyrène |
| PMMA | Polyméthacrylate de méthyle |
| PC | Polycarbonate |
| EPR | Élastomère Éthylène-Propylène |
| EPDM | Élastomère Éthylène-Propylène-Diène |
| EOR | Élastomère Éthylène-Octène |
| SAN | Styrène-acrylo-nitrile |
| MEB | Microscopie électronique à balayage |
| FEG-MEB | Microscopie électronique à balayage à canon d'émission de champs |
| FIB-AFM | Combinaison du traitement à faisceau ionique focalisé et de microscopie à force atomique |
| T | Température |
| D_n | Diamètre moyen en nombre |
| D_v | Diamètre moyen en volume |
| σ | Tension interfaciale statique |
| σ^{dyn} | Tension interfaciale dynamique |
| M_w | Poids moléculaire moyen pondéré en masse |
| λ | Coefficient d'étalement statique |
| λ^{dyn} | Coefficient d'étalement dynamique |

| | |
|----------------|---|
| E | Module d'Young |
| $\dot{\gamma}$ | Taux de cisaillement |
| τ | Contrainte de cisaillement |
| G' | Module élastique, de conservation |
| G'' | Module visqueux, de perte |
| η_0 | Viscosité complexe plateau |
| η^* | Viscosité complexe en cisaillement |
| N_1 | Première différence de contrainte normale |
| R | Rayon de la goutte dispersée dans la matrice |
| H | hauteur de la goutte de penny |
| ρ | Densité à 25°C |
| B | Longueur de l'axe mineur de la goutte |
| Ca | Nombre capillaire |
| D_g | Déformation de la goutte |
| D | Diamètre moyen des galeries co-continues |
| p | Ratio de viscosité ($\eta_{\text{goutte}} / \eta_{\text{matrice}}$) |
| k | Ratio d'élasticité |
| L | Longueur de l'axe majeur de la goutte |
| ΔG_m | Énergie libre de Gibbs de mélange |
| ΔH_m | Enthalpie de mélange |
| ΔS_m | Entropie de mélange |
| τ_R | Temps caractéristique de relaxation |

LISTE DES ANNEXES

| | |
|--|-----|
| ANNEXE 1 : Article scientifique : Application de la morphologie goutte composite à des fins de recyclage..... | 119 |
| ANNEXE 2 : Article scientifique : Effet de la viscoélasticité et du grade du polyéthylène haute-densité sur le mouillage partiel des systèmes HDPE/PP/PS et HDPE/PP/PC. | 146 |

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Le domaine de recherche des mélanges de polymères n'a cessé de croître durant ces dernières décennies et demeure attrayant de par son potentiel de combiner performances et coûts de production au niveau de l'industrie. La demande de consommation, sans cesse grandissante, pousse ainsi au développement de nouvelles générations de produits polymériques multiphasés. Il en résulte ainsi une quantité croissante de produits complexes dans les centres de récupération et la plupart du temps, ces derniers aboutissent dans des centres d'enfouissement ou sont incinérés ou dépolymérisés à des fins de reconversions énergétiques et chimiques. On comprend ainsi le souci sociétal de recycler ces produits de manière à réduire les impacts environnementaux.

1.1 Étude de marché des résines et des mélanges de plastiques

Actuellement, le marché global de la production des plastiques est de 230 millions de tonnes par année et connaît une croissance annuelle de 2 à 3%. Ce dernier représentait en 2008 des ventes excédant 300 milliards de dollars (Shashoua, 2008). Les résines les plus employées dans le secteur industriel sont le polypropylène (PP) et le polyéthylène (LDPE et HDPE) qui représentent à eux seuls plus de 45% des ventes en Amérique du nord. Le polystyrène (PS) et le polyvinyle de chlorure (PVC) détiennent 25% du marché et les résines d'ingénierie (nylon, méthacrylates,...) et les autres résines thermoplastiques (polyesters, élastomères, SAN, ABS,...) 23% du marché. Les thermodurcissables constituent la différence soit 6% du marché (American Chemistry Council, 2007). Les secteurs industriels majeurs sont : l'emballage, la consommation institutionnelle et municipale et le domaine de la construction.

Les mélanges de polymères représentent plus de 30% de la consommation globale en plastique et son taux d'utilisation ne cesse d'augmenter. Les raisons de cette utilisation massive des mélanges sont diverses et variées (Utracki, 1998) :

- Développer des produits avec un vaste spectre de propriétés mécaniques.
- Rentabiliser l'emploi de résines d'ingénierie coûteuses en les mélangeant avec des résines de commodité.

- Améliorer une propriété spécifique (impact, rigidité, flexibilité, barrière, résistance chimique, etc....).
- Ajuster la performance du produit au besoin tout en minimisant les coûts de production.
- Recycler les rejets plastiques industriels et municipaux par le biais d'une compatibilisation adéquate.

1.2 Le recyclage des plastiques

Sur le vaste spectre des résines synthétisées et utilisées, seul le polyéthylène, le polypropylène et le polyéthylène terephthalate (PET) sont recyclés de manière directe en Amérique du Nord. Toutefois, le taux de réutilisation est relativement faible puisqu'il atteint aujourd'hui une valeur maximale de 30% pour des applications d'emballage (EPA. U.S Environment Protection Agency, 2009). Le reste des résines est enfoui, incinéré ou exporté vers les pays d'Asie. Une autre alternative est la fabrication de produits de faibles valeurs ajoutées dans le domaine des applications publiques où des conglomerats de plastiques résiduels sont mélangés avec de la brique ou du bois. La classification des plastiques, bien connus de tous, est représentée dans la figure ci-dessous :



Figure 1.1: Classification des plastiques post-consommations

Il existe deux secteurs principaux de générations de résidus plastiques : 1) le secteur municipal et 2) le secteur ICI (Institutionnel, commercial et industriel). Des études récentes ont montré que les polyoléfinés, le PS, le PET et le PVC représentent 90% de la composition des rejets de plastique post-consommation. La différence est concentrée dans la catégorie 7 qui tient compte des mélanges de plusieurs polymères, des résines d'ingénierie et autres thermoplastiques.

La séparation des plastiques est onéreuse et parfois impossible dans le cas de mélange de plusieurs plastiques. Avec la popularité croissante des produits complexes discutés précédemment, on comprend bien que l'on est confronté à un problème.

En termes de recyclage mécanique, il est bien connu que des polymères immiscibles démontrent de faibles propriétés mécaniques dues à une mauvaise compatibilité. C'est pourquoi plusieurs études se sont penchées sur les systèmes binaires compatibilisés à base de résines recyclées. On notera les mélanges HDPE/PP et HDPE/PS compatibilisés par un copolymère d'éthylène-propylène et styrène-butadiène respectivement (Utracki, 1998) qui permettent leur réintroduction sur le marché.

1.3 Nouveau concept et idée directrice du projet

À la lumière de ce constat, ce projet développe une approche nouvelle. Comme démontré précédemment, chaque système binaire nécessite un agent interfacial spécifique de manière à obtenir des propriétés mécaniques acceptables. Il n'existe pas à ce jour de compatibilisant universel. Ainsi la question de la recherche est de savoir s'il est possible de contrôler les propriétés mécaniques d'un mélange composé de plusieurs phases non recyclables incorporées dans un système HDPE/PP. La morphologie visée consiste ainsi à localiser toutes les phases non recyclables dans une des deux résines polyoléfiniques afin que les propriétés mécaniques soient régies par une interface HDPE/PP compatibilisée. Ceci permettrait une simplification significative au niveau du procédé de séparation des plastiques et un impact notable sur le recyclage. Dans le cadre de cette étude, trois résines non recyclées sont employées : le PS, PMMA et PC. Il s'agit de la première étape même si cette dernière est relativement complexe en raison du nombre de phases impliquées.

1.4 Objectifs de recherche

Il est temps de préciser les objectifs généraux et spécifiques de cette étude. Afin de vérifier l'hypothèse de recherche énoncée plus haut, ce projet se base sur un système modèle multiphasé HDPE/PP/PS/PMMA/PC compatibilisé à base de résines non recyclées avec un agent interfacial économique et efficace.

1.4.1 Objectifs généraux

- Obtenir une morphologie de type goutte composite dans laquelle une exclusion totale des phases PS, PMMA et PC dans le polypropylène sera observée en employant un compatibilisant efficace et économique. Une structure majeure co-continue HDPE/PP sera notre point de départ afin de minimiser les contraintes géométriques. D'un point de vue théorique, si cette morphologie est obtenue, le fait d'ajouter des phases supplémentaires comme le nylon ou le PVC ne devrait pas affecter l'exclusion dans le PP étant donné leurs fortes tensions interfaciales avec le polyéthylène.
- Obtenir des propriétés mécaniques acceptables à partir de tels systèmes afin d'en vérifier l'applicabilité industrielle.

1.4.2 Objectifs spécifiques

- Déterminer le meilleur agent compatibilisant pour le système HDPE/PP. Ce dernier doit être pratique et peu coûteux pour permettre un compromis entre une bonne adhésion interfaciale et un coût raisonnable.

Parallèlement, une étude sur les systèmes ternaires HDPE/PP/PS et HDPE/PP/PC a été réalisée. Un effet significatif de la viscoélasticité du HDPE a été observé expérimentalement et il a été décidé d'ajouter l'objectif spécifique suivant :

- Enquêter sur l'effet de la viscoélasticité du HDPE sur le mouillage partiel dans un système HDPE/PP/PS.
- Investiguer la structure ternaire HDPE/PP/PC.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres. Le deuxième chapitre porte sur la revue de littérature des systèmes binaires et ternaires ainsi que sur les études sur le recyclage. Le chapitre 3 représente la procédure expérimentale alors que le chapitre 4 permet une synthèse des deux articles scientifiques portant sur les objectifs généraux et spécifiques. Le chapitre 5 conclue le mémoire et permet une liste de recommandations pour les travaux futurs. Les deux articles scientifiques sont placés en annexes ainsi que l'étude sur la compatibilisation de l'interface HDPE/PP avec des copolymères commerciaux pratiques d'un point de vue économique.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Une revue de littérature a été effectuée sur trois thèmes majeurs. Le premier consiste à décrire les outils théoriques de base et l'avancement de la science pour les systèmes polymériques immiscibles binaires. En premier lieu la définition des limites de miscibilité d'un point de vue thermodynamique est étudiée puis la théorie sur l'interface polymérique est abordée. Les différents paramètres qui influencent l'énergie libre de l'interface ainsi que les relations empiriques sur l'établissement de la morphologie en fondu sont couverts. Par la suite, les systèmes recyclés sont étudiés. Finalement une synthèse des récentes études sur les mélanges ternaires et multi-composants est réalisée.

2.1 Mélanges binaires de polymères immiscibles à l'état fondu

2.1.1 Thermodynamique et miscibilité des mélanges

Il existe essentiellement deux catégories de mélanges : les systèmes miscibles et immiscibles. Bien que les mélanges de polymères impliquent majoritairement des systèmes complètement immiscibles, il est nécessaire de définir leurs limites. Le paramètre thermodynamique qui détermine si deux substances se mélangent uniformément ou non est nommé l'énergie libre de mélange. Elle est basée sur la fonction thermodynamique de Gibbs à température et pression constantes, conditions pratiques d'un point de vue expérimental. En théorie la miscibilité d'un système se traduit par les inégalités mathématiques suivantes :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0$$

et

$$\frac{\partial^2(\Delta G_m)}{\partial^2\varphi} > 0$$

Où ΔG_m est la différence d'énergie libre entre les deux substances A et B mélangées (G_{A+B}) et séparées $G_A + G_B$. ΔH_m Est la variation d'enthalpie de mélange, T est la température de mélange et ΔS_m est la variation d'entropie de mélange. Pour que le mélange intime des espèces A et B se produise, il faut que l'énergie libre de l'état final de mélange soit inférieure à la somme des énergies libres de chaque espèce, ce qui se traduit par la première équation. D'un point de vue

fonctionnel, la deuxième équation implique que l'énergie atteint un minimum et que la miscibilité est stable avec une courbure de ΔG_m positive. Si Cette courbure est négative, le système forme un mélange complètement immiscible.

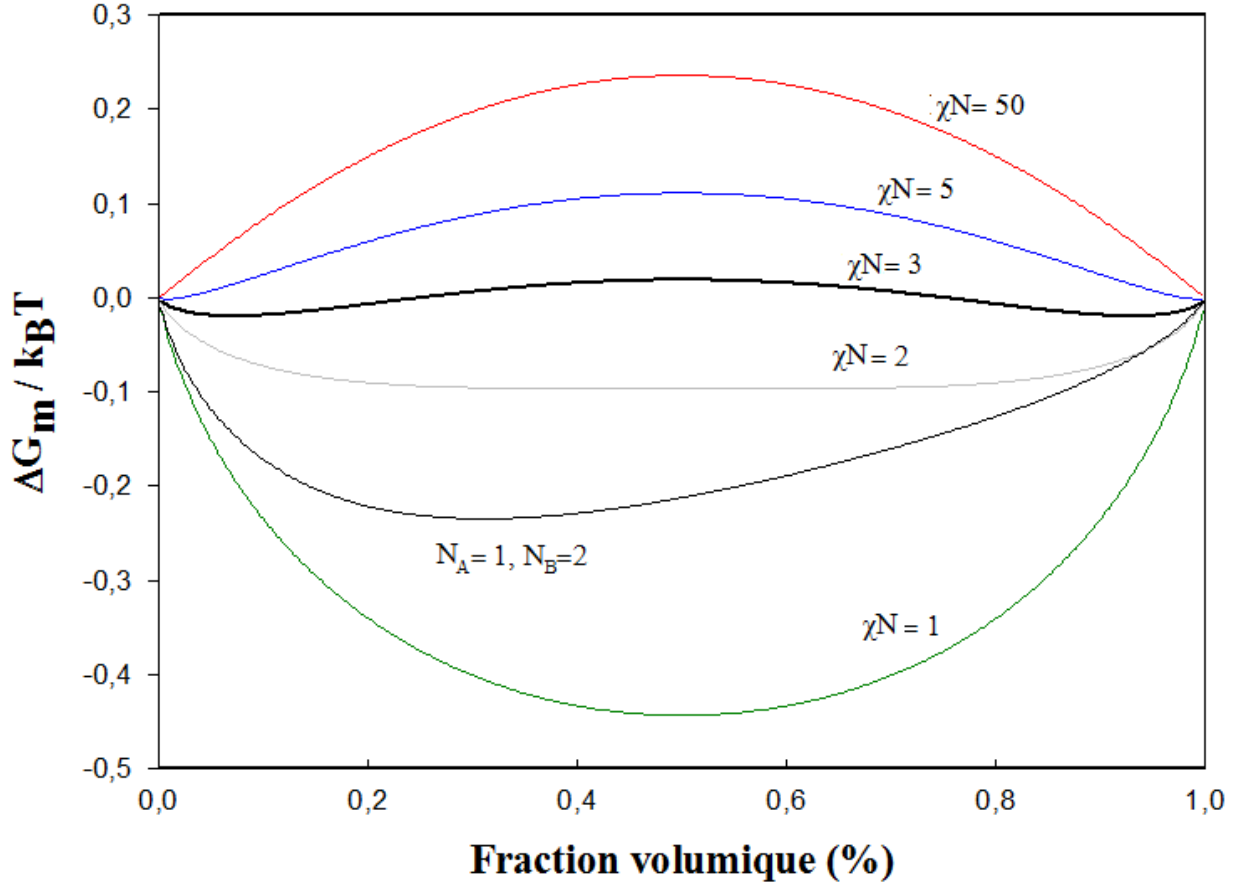


Figure 2.1: Diagramme de miscibilité des mélanges selon la théorie de Flory-Huggins pour différentes valeurs de χN pour des poids moléculaires symétriques.

La théorie de Flory-Huggins est l'application du modèle des lattices des gaz et permet l'estimation des contributions de l'entropie et de l'enthalpie de mélange pour des polymères incompressibles ($\phi_A + \phi_B = 1$). Nous avons :

$$\Delta S_m = k_B T \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln(\phi_A) + \frac{\phi_B}{N_B} \ln(\phi_B) \right)$$

$$\text{et } \Delta H_m = k_B T (\phi_A \phi_B \chi)$$

Où k_B et T sont la constante de Boltzmann et la température, ϕ la fraction volumique, N le degré de polymérisation et χ le paramètre d'interaction de Flory-Huggins. Ce dernier paramètre peut prendre des valeurs aussi bien positives (répulsion) que négatives (attraction). Il est à noter que les formules pour l'entropie de mélange sont extrêmement simplistes. Elles impliquent des substances idéales pour une évolution réversible sans génération d'entropie aux limites du système et une définition du travail basée l'équation d'état des gaz parfaits. En réalité, ces conditions ne sont pas respectées. Toutefois, il s'agit d'un outil qualitatif qui est supporté par la littérature.

Dans la majorité des cas, les polymères sont complètement immiscibles sur une vaste plage de température. Ceci est dû à des degrés de polymérisation élevés comparativement aux solvants purs qui minimisent la contribution de l'entropie de mélange, et a des paramètres d'interactions positifs et relativement élevés ($\chi > 0,01$) dus au manque d'interactions spécifiques entre les segments polymériques. Les interactions disperses de Van der Waals sont insuffisantes pour provoquer la miscibilité. Généralement la séparation de phase se produit pour des valeurs de χ supérieure à $2/N$. Dans ce cas, la variation d'énergie libre totale du système est généralement positive ce qui se traduit par des diagrammes de miscibilités en forme de parabole (courbe bleue et rouge). La figure 2.1 illustre l'énergie libre de Gibbs. Le cas asymétrique est également décrit avec un ratio $N_A/N_B=0,5$.

Lorsque la température de mélange augmente, le paramètre d'interaction diminue et l'effet de l'entropie de mélange devient prédominant. Il n'est ainsi pas surprenant de noter un lien entre la tension interfaciale et le paramètre d'interaction pour un système comme il sera démontré dans la prochaine section.

Certains mélanges polymériques présentent une miscibilité totale. Un exemple commun est le système PS/PVME et le PS/PPE (Shibayama & Yang, 1985). De par une forte interaction spécifique, χ prend une valeur fortement négative et permet la miscibilité quel que soit le poids moléculaire des polymères.

Lorsque le paramètre d'interaction a une valeur positive mais très faible ($\chi \simeq 10^{-3}$ à 10^{-4}), le système présente une miscibilité partielle. D'après la théorie *Mean-field* et *Self-consistent-field*, le paramètre d'interaction est inversement proportionnel à la température.

$$\text{et } \chi = \frac{(\delta_A - \delta_B)^2}{RT} = \frac{z(2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB})}{k_B T}$$

Où δ et ε sont le paramètre de solubilité et d'interaction segmentaire respectivement et R la constante des gaz parfait. z est la taille de lattices du modèle. On comprend bien que χ reflète directement les interactions inter et intra moléculaires.

Toutefois la théorie de Flory-Huggins présente des limites qui se matérialisent par déviations expérimentales dans les études de séparation de phases. Elle prédit de manière satisfaisante les limites inférieures de séparation de phases UCST (*Upper critical solution temperature*) mais il existe une limite supérieure LCST (*Lower critical solution temperature*) à des températures plus élevées. Ceci peut signifier qu'en réalité, le paramètre d'interaction est également fonction de la concentration comme le démontre des études antérieures (Shibayama & Yang, 1985; Tang & Freed, 1991). De plus, les interactions segmentaires ε sont directement affectés par l'organisation et la compression à l'interface ce qui implique que χ peut contenir un terme entropique non-combinatoire qui se manifeste principalement dans ΔS_m . Des recherches se poursuivent encore aujourd'hui pour compléter la théorie simplifiée de Flory-Huggins et il est raisonnable de dire qu'il n'existe pas encore de modèles universels de nos jours.

2.1.2 Théorie thermodynamique de l'interface

Une interface se crée entre deux polymères lorsque le mélange présente une séparation de phase. Des théories relativement jeunes ont permis la création des premiers modèles. Dans les années 70s, Helfand et Tagami ont développé un modèle théorique reliant l'épaisseur interfaciale aux propriétés de l'interphase telles la tension interfaciale et le profil de composition de chaque espèce (Helfand & Tagami, 1971). En se basant encore une fois sur un modèle statistique des champs moyens, ces derniers ont montré les relations suivantes :

$$\sigma = \frac{k_B T}{b^2} \left(\frac{\chi}{6} \right)^{1/2}$$

$$\phi_A(z) = \frac{1}{2} \left[1 + \tanh \left(\frac{z}{d} \right) \right]$$

$$d = \frac{2b}{(6\chi)^{1/2}}$$

Où σ est la tension interfaciale, b la longueur effective d'un monomère, χ le paramètre d'interaction et d l'épaisseur de l'interface. Toutefois, ces équations sont basées sur l'hypothèse que les segments statistiques sont identiques, ce qui n'est pas réaliste. De plus, l'effet du poids moléculaire relatif de chaque espèce est considéré infini, ce qui est inconfortable d'un point de vue théorique.

Anastasiadis et al. (Anastasiadis, Gancarz, & Koberstein, 1988) ont démontré l'effet du poids moléculaire moyen en nombre sur la tension interfaciale mesuré par la méthode de la goutte pendante.

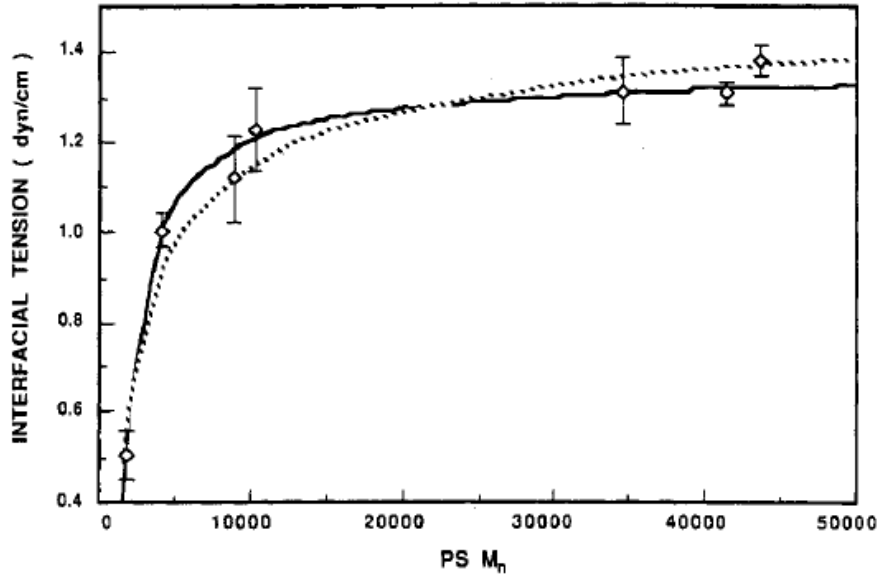


Figure 2.2: Effet de M_n du PS sur la tension interfaciale entre le PS et PMMA à 199°C (Anastasiadis, et al., 1988).

Ils obtinrent une corrélation de la forme suivante :

$$\sigma = C_1 + C_2 M_n^{-n}$$

Où C_1 et C_2 sont des constantes propres à la paire de polymère et n un facteur variant entre -0.5 et -1.0. D'un point de vue théorique, il a été estimé à -2/3. Au delà d'un poids moléculaire critique, la tension interfaciale n'en est plus sensible et atteint une valeur plateau.

Pour tenir compte du poids moléculaire des polymères, Tang and Freed ont développé dans les années suivantes une correction aux équations précédentes en tenant compte de poids moléculaires symétriques et une distribution monodisperse (Tang & Freed, 1991). Pour se faire, ils ont employé une formule d'interpolation compatible de l'approche gradients (*Square gradient method*) à la méthode thermodynamique statistique des champs moyens.

$$\sigma(N) = \frac{k_B T}{b^2} \left(\frac{\chi}{6} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 - \frac{1.8}{\chi N} - \frac{0.4}{(\chi N)^2} \right]^{3/2}$$

$$d(N) = \frac{2b}{(6\chi)^{1/2}} \left[\frac{3}{4} \left(1 - \frac{2}{\chi N} \right) + \frac{1}{4} \left(1 - \frac{2}{\chi N} \right)^2 \right]^{-1/2}$$

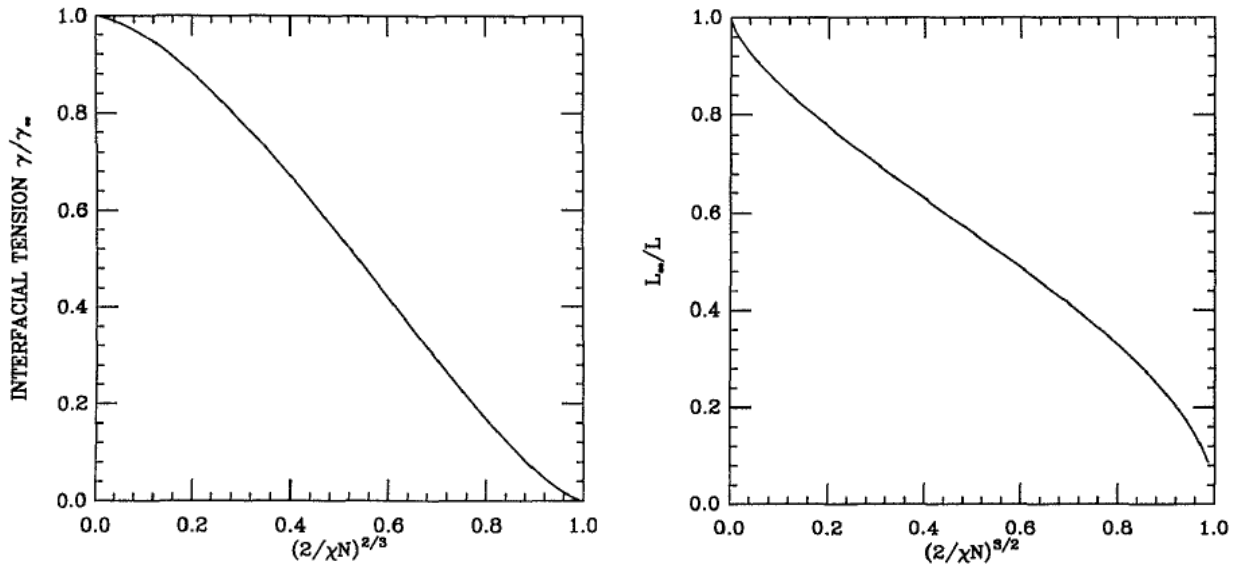


Figure 2.3: Effet du degré de polymérisation N sur la tension interfaciale et la demie- interphase L (Tang & Freed, 1991).

Une conséquence de cette étude est qu'avec un poids moléculaire fini, l'épaisseur interfaciale est surestimée et la tension interfaciale en est plus faible comparativement à la théorie de Helfand et Tagami initiale.

Ces corrections sont en accord avec les observations réalisées par Anastasiadis et al. avec une augmentation de la tension interfaciale et une diminution de l'épaisseur de l'interface avec le poids moléculaire moyen.

Toutefois une dernière divergence demeura entre les équations de Helfand et Tagami modifiées et l'expérience. Elle fut expliquée au niveau de la mesure même de l'épaisseur de l'interface. Il semblerait qu'à l'échelle de l'Angstrom, des vagues capillaires se manifeste et induisent une variabilité des mesures par ellipsométrie et réflexion des neutrons. Shull et al. (Shull, Mayes, & Russell, 1993) développèrent un facteur de correction :

$$l_{dis} = \left(\frac{4\pi\sigma d^4}{A} \right)^{1/2}$$

Où l_{dis} est la longueur de dispersion capillaire, σ la tension interfaciale, d l'épaisseur réelle de l'interface et A est la constante de Hamaker.

Ces modifications ont permis de rapprocher les valeurs obtenues expérimentalement et prédites par la théorie pour un système PS/PMMA avec une épaisseur de 11.7 à 14,9Å mesurée par réflectométrie neutronique (Russell, Rex, Hjelm, & Seeger, 1990).

Le profil de concentration de chaque espèce A et B à l'interface est présenté dans la figure suivante pour la théorie de Helfand et Tagami (poids moléculaire $w \rightarrow \infty$) et pour les modifications apportées par l'effet du poids moléculaire (Broseta, Fredrickson, Helfand, & Leibler, 1990) .

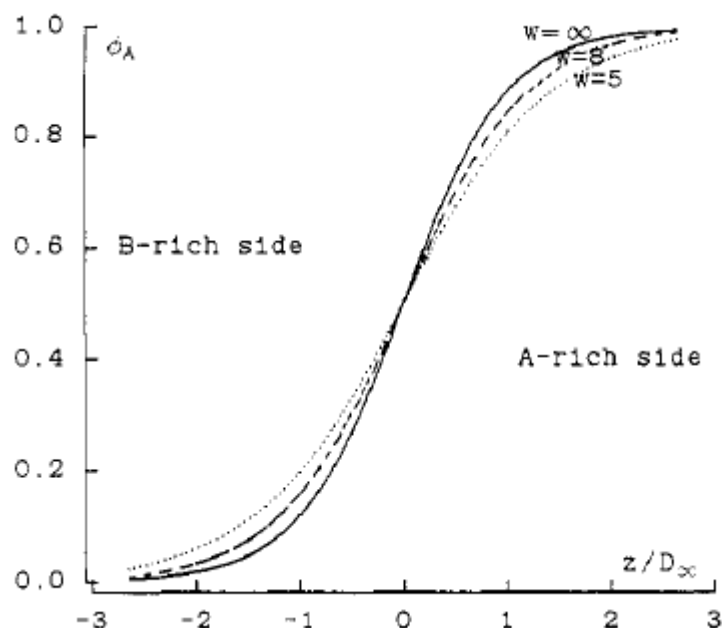


Figure 2.4: Profil de concentration volumique de l'espèce A à l'interface A/B (Broseta, et al., 1990).

Ainsi on observe que plus le poids moléculaire est élevé, plus l'épaisseur de l'interface est faible avec un gradient de concentration volumique moins élevé.

Ainsi il est possible d'obtenir une bonne estimation de l'épaisseur et de la tension interfaciale en combinant la théorie des champs moyens de Helfand et Tagami avec la correction des vagues capillaires.

2.1.3 Paramètres influençant la tension interfaciale

La tension interfaciale est sensible à de nombreux facteurs aussi bien intrinsèques de par la nature chimique des polymères mais également des paramètres dynamiques.

2.1.3.1 Effet de la température

La température a tendance à provoquer une diminution de la tension de surface interfaciale de manière linéaire comme on peut l'observer sur la figure suivante.

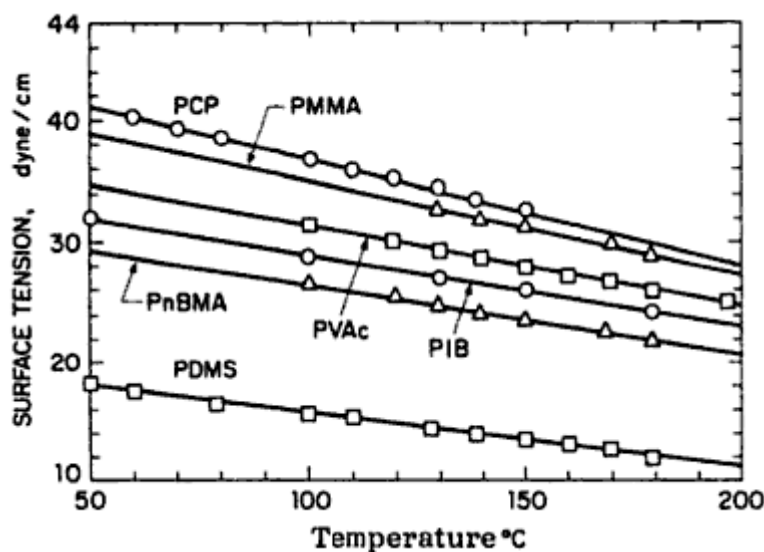


Figure 2.5: Effet de la température sur la tension de surface (Wu, 1982).

Cette tendance est appuyée par la théorie thermodynamique énoncé précédemment.

2.1.3.2 Effet de la polydispersité

Des travaux ont démontré qu'un polymère présentant une polydispersité élevée génère une tension interfaciale plus faible qu'un échantillon monodisperse (Broseta, et al., 1990). Les chaînes macromoléculaires plus courtes migrent à l'interface et permettent une réduction de l'énergie libre.

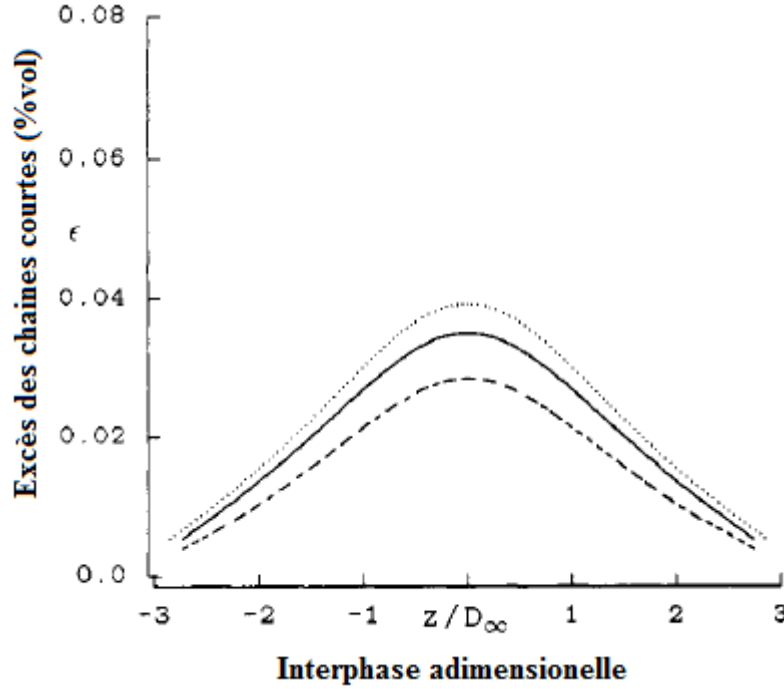


Figure 2.6: Localisation des chaînes courtes à l'interface pour diverses fractions volumiques de monomères x_0 dans les chaînes courtes (Broseta, et al., 1990).

$$\sigma \approx \sigma \left(1 - \frac{\pi^2}{6w_n} + \dots \right)$$

L'incompatibilité moyenne w_i est définie comme étant le poids moléculaire des chaînes courtes pour l'espèce i . W_n est en quelque sorte la moyenne pour les deux espèces 1 et 2.

$$w_n = 1 / \left(\frac{x_0}{w_1} + \frac{1-x_0}{w_2} \right)$$

Ainsi, plus les chaînes courtes ont un poids moléculaire faible (polydispersité élevée), plus grande est la diminution de la tension interfaciale.

2.1.3.3 Effet dynamique de l'élasticité

Lorsqu'un mélange binaire est exposé au cisaillement, l'élasticité entre en jeu et peut affecter la tension interfaciale s'il existe une différence d'élasticité suffisante. Pour une dispersion de gouttes dans une matrice, Van Oene et al. ont défini la relation est la suivante (Van Oene, 1972) :

$$\sigma^{dyn} = \sigma + \left(\frac{D}{12} \right) [N_{2,d} - N_{2,m}]$$

Où σ est la tension interfaciale statique, D le diamètre de la goutte et $N_{2,d}$ et $N_{2,m}$ les contraintes normales de deuxième ordre de la phase dispersée et de la matrice respectivement. σ^{dyn} est la tension interfaciale dynamique. N_2 dépend intrinsèquement du poids moléculaire et de la polydispersité du polymère ainsi que du taux de cisaillement. Toutefois, Reignier et al. ont démontré que selon la normalisation des fonctions rhéologiques, les contraintes normales de premier ordre $N_{1,d}$ et $N_{1,m}$ devraient être employées dans la relation précédente (Reignier 2003).

2.1.3.4 Effet de l'ajout d'un compatibilisant

Lorsqu'un copolymère diblock A-B est incorporé a un mélange binaire A et B, une ségrégation de ce dernier se produit à l'interface. Le copolymère, en s'y positionnant de manière symétrique, provoque une minimisation de l'énergie libre totale du système et ainsi une réduction de la tension interfaciale du système (Paul & Newman, 1978).

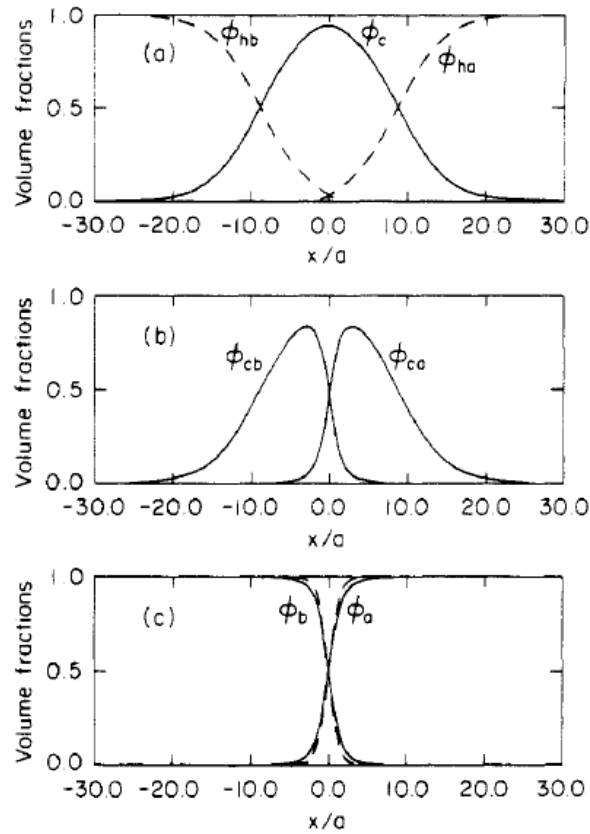


Figure 2.7: Profil interfacial pour un système A+B contenant un copolymère C (Shull & Kramer, 1990).

Dans la figure précédente, les fractions volumiques des homopolymères sont en pointillé et le copolymère en ligne pleine. Au centre, les fractions volumiques des blocks individuels du copolymère sont représentées et finalement, la fraction volumique globale de A et B avec (ligne pleine) et sans copolymère (pointillé).

Le copolymère permet ainsi un renforcement par une action thermodynamique qui épaissit l'interphase entre les deux composants mais aussi de manière physique puisqu'il vient se ancrer directement dans les deux phases.

La diminution de tension interfaciale a été quantifiée par Noolandi et al. (Noolandi & Hong, 1984)

$$\Delta\sigma = L\Phi_c \left[\left(\frac{1}{2}\chi\Phi_p + \frac{1}{Z_c} \right) - \frac{1}{Z_c} e^{\frac{Z_c\chi\Phi_p}{2}} \right]$$

où L est la demie longueur d'interface, Φ_c la fraction volumique de copolymère, χ le paramètre d'interaction, Φ_p la fraction volumique de homopolymère et Z_c le degré de polymérisation du copolymère. Cette expression met en évidence une réduction exponentielle de la tension interfaciale avec le poids moléculaire du copolymère. Ceci dit il existe un compromis entre $\Delta\sigma$ et Z_c puisqu'à concentration trop élevée de copolymère, une formation de micelles dans le homopolymère est observée. On définit ainsi la CMC ou concentration critique de formation de micelles comme étant selon Leibler et al. (Leibler, Orland, & Wheeler, 1983):

$$CMC = \left(\frac{3}{2} \right)^{4/3} f^{4/9} (1.74f^{-1/3} - 1)^{1/3} (\chi N)^{1/3}$$

Au delà de la CMC, la génération de micelles se produit avec une interface saturée par l'agent diblock. De plus, la diffusivité du copolymère diminue dans le homopolymère lorsque le poids moléculaire est trop élevé. Ces micelles peuvent par la suite diffuser dans les homopolymères selon théorie de Stokes-Einstein même sans présence de cisaillement :

$$D_{micelle} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

Où η et R sont la viscosité de l'homopolymère dans lequel se déplace la micelle et R le diamètre moyen des micelles. Considérons maintenant la diffusion du copolymère. Pour le cas simplifié d'une chaîne macromoléculaire linéaire se déplaçant dans une matrice identique chimiquement, le facteur de diffusivité propre ou *Self diffusion coefficient* D suit deux régimes selon le degré de polymérisation. En appliquant une théorie d'échelle (Tirrell, 1984):

$$D \propto 1/N \text{ pour } N < N_c$$

$$D \propto 1/N^2 \text{ pour } N > N_c$$

Où N est le degré de polymérisation et N_c le degré critique où la relation empirique entre la viscosité et N devient non linéaire ($\eta \propto N$ à $\eta \propto N^{3.4}$). Le mouvement des chaînes est mieux caractérisés par la théorie de Rouse pour $N < N_c$. Au delà de N_c , la reptation se produit pour des chaînes linéaires où ces dernières glissent dans des tubes qui représentent son environnement (Doi & Edwards, 1986). Le diamètre du tube de reptation et la friction au niveau des segments polymériques représentent les paramètres majeurs de cette théorie.

Il existe encore des incertitudes sur la diffusion du copolymère vers l'interface. Il est raisonnable de dire que la diffusion du copolymère influence la cinétique de sa ségrégation à l'interface. D'un point de vue théorique, les échelles de temps de migration vers l'interface sont sensiblement plus élevées que celles de mise en œuvre. Toutefois, des expériences menées sur la compatibilisation démontrent clairement que la saturation de l'interface par un copolymère est réalisable en pratique par la courbe d'émulsion (Cigana, Favis, & Jerome, 1996). La quantification de la réduction de la taille des gouttes dispersées en fonction de la concentration d'agent interfacial est réalisée et est mise en analogie avec la réduction de tension interfaciale. Au delà d'une concentration critique, la taille des gouttes ne varient plus avec la concentration de copolymère. L'interface est saturée.

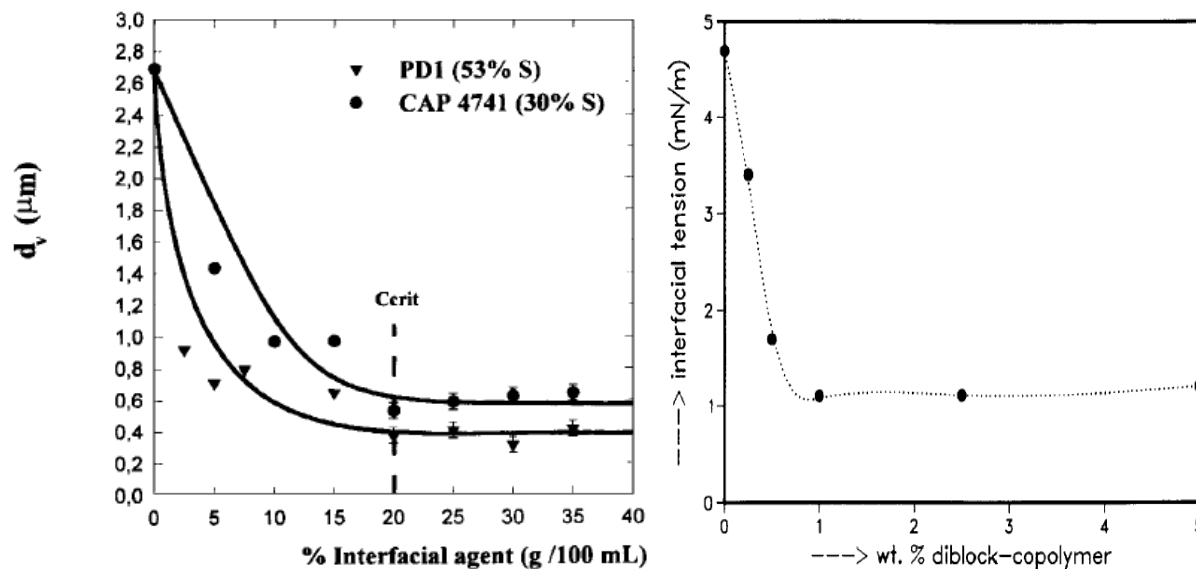


Figure 2.8: À gauche : courbe d'émulsion pour un système PS/EPR pour un copolymère diblock symétrique PD1 et asymétrique CAP 4741 (Cigana, et al., 1996). À droite : mesure de la tension interfaciale par méthode du fil cassant en fonction de la concentration de diblock pour un système HDPE/PS (Elemans, Janssen, & Meijer, 1990).

Ils ont montré la meilleure performance en termes de compatibilisant d'un dibloc symétrique comparativement au cas asymétrique. De plus un diblock est plus efficace qu'un triblock puisqu'il permet une plus grande densité de molécule à l'interface.

2.1.4 Génération de la morphologie pour un système binaire immiscible à l'état fondu

Quand deux polymères immiscibles sont mélangés à l'état fondu (généralement par mélangeur interne ou par système d'extrusion bivis) la taille, la forme et la distribution d'une phase dans l'autre dépend des paramètres matériels tels la composition, le ratio de viscosité et d'élasticité et la tension interfaciale mais aussi des paramètres de mise en forme (température, nature de l'écoulement) (Paul & Newman, 1978). Il existe un consensus sur le mécanisme responsable de

la génération de la microstructure dans les mélanges de polymères en fondu : la compétition entre la désintégration et la coalescence.

2.1.4.1 Relation entre morphologie et propriétés mécaniques

La microstructure reflète directement les propriétés mécaniques du produit final. Les premières études furent établies pour des systèmes binaires de gouttes dispersées dans une matrice. Trois mécanismes majeurs de génération de résistance (*toughening*) jusqu'à la rupture sont identifiés : 1) la génération de craquelures (*Crazing*) et 2) le seuil de contrainte (*Shear yielding*) ou 3) la combinaison et compétition des deux phénomènes. La distinction entre ses deux mécanismes se fait au niveau macroscopique. Les craquelures provoquent habituellement une augmentation du volume de l'échantillon avec la formation de micro-vides qui induit un blanchissement au niveau de l'éprouvette en traction. Pour le phénomène de seuil de contrainte dans la matrice, le volume de l'échantillon reste constant et provoque un échauffement avec le développement de bandes de cisaillement à un angle proche de 45° par rapport à la direction de traction. Toutefois, il réside encore une incertitude sur le lien unissant le développement du *Stress Whitening* à la théorie de la contrainte de seuil. Pour des systèmes renforcés par des charges caoutchouteuses, la cavitation particulière est souvent rencontrée. Elle correspond à une décohésion entre la phase dispersée et la matrice qui peut terminer la propagation des bandes de cisaillement et ainsi prolonger la déformation de l'échantillon voire même provoquer un durcissement (*Strain Hardening*). Similairement, la propagation des bandes de cisaillement (*Shear bands*) et les craquelures sont achevées par la présence des gouttelettes. On comprend ainsi pourquoi l'espacement et la taille de ces dernières influent de manière significative la fracture et le mécanisme de résistance des mélanges de polymères en traction et en impact.

Wu et al. (Wu, 1985) ont défini une distance interparticulaire critique IPD pour un système nylon6/élastomère :

$$IPD = d \left[\left(\frac{\pi}{6\phi_r} \right)^{1/3} - 1 \right]$$

Où d et ϕ_r sont le diamètre moyen des particules et la fraction volumique de l'élastomère.

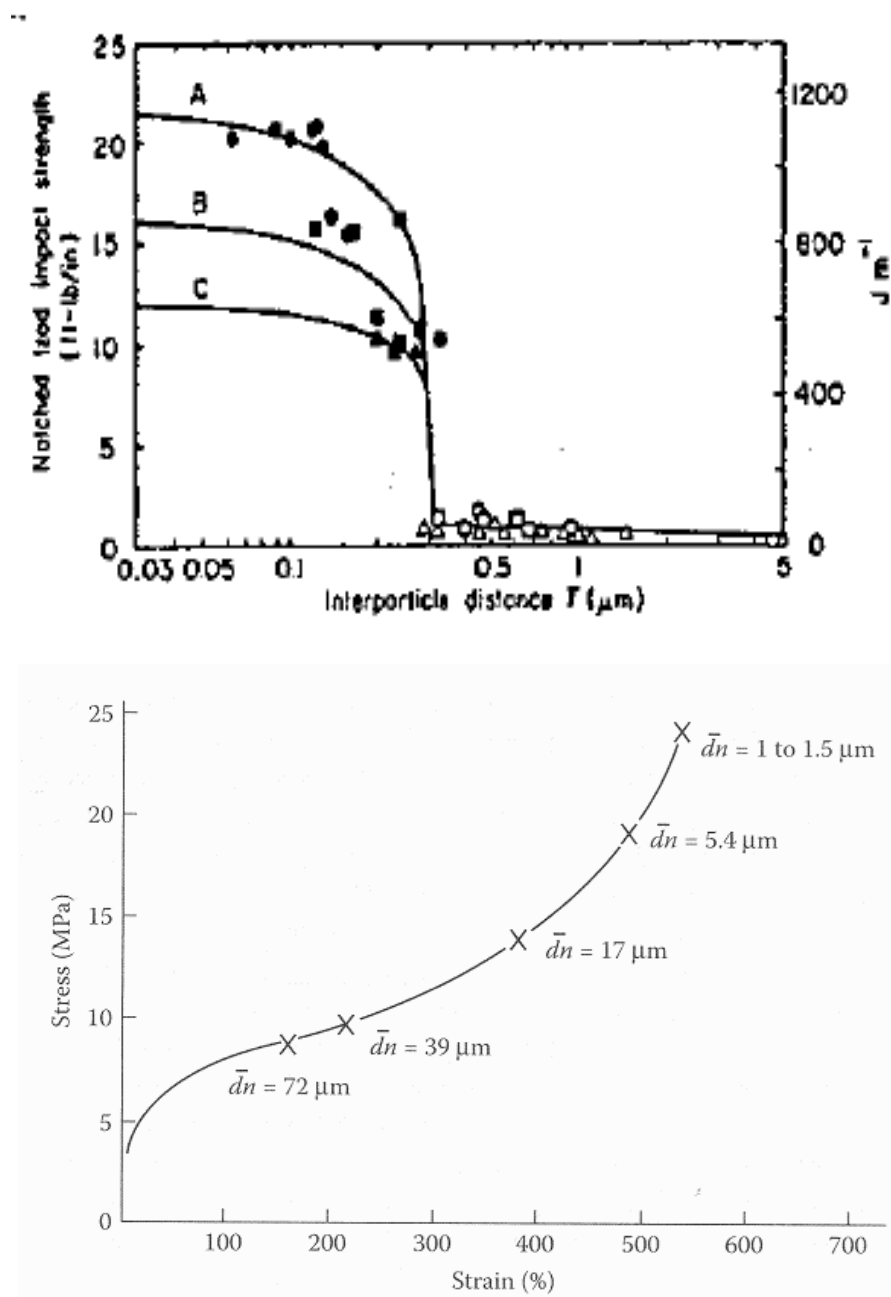


Figure 2.9: En haut : propriétés d'impact en fonction de l'IPD pour un système nylon6-élastomère (Wu, 1985). En bas : effet du diamètre des particules élastomère sur l'élongation et la contrainte à la rupture pour un système PP/EPDM(60/40) (Gaymans, Paul, & Bucknall, 2000).

Comme on peut l'observer sur la figure précédente à gauche, au delà de la distance interparticulaire critique IPD, les propriétés d'impact s'effondrent. Pour une distance inférieure,

la résistance de la matrice à l'impact devient excellente grâce aux chevauchements des champs de contraintes de seuil. En ce qui concerne le diamètre de l'élastomère, on voit bien à la lumière de la figure précédente à droite qu'il induit un durcissement et une élongation à la rupture supérieure lorsque ce dernier diminue.

Toutefois, il existe encore un certain flou sur la séquence de craquelures et des bandes de cisaillement pour les mélanges matrice/élastomère. De plus il est probable que les craquelures et les contraintes de seuil s'initient et s'annulent entre elles lors de la sollicitation mécanique.

Pour ce qui est des mélanges binaires impliquant l'incorporation de phases dispersées rigides (amorphes ou semi cristallines), une augmentation de la rigidité est observée. D'ailleurs, l'attrait principal de ces systèmes est une augmentation de la HDT (*température de déflexion sous charge*) pour éviter des déformations excessives. Ces systèmes contribuent de ce fait à introduire un compromis entre résistance et rigidité.

Qu'en est-il des microstructures co-continues? Veenstra et al. (Veenstra, Verkooijen, Van Lent, & Van Dam, 2000) ont démontré des propriétés de traction et d'impact similaires comparativement à un système de gouttelettes dans une matrice pour un système PS/PEE et PP/SEBS. Kolarik et al. (Kolarik, 2000) ont fait le même constat pour un système PC/ABS.

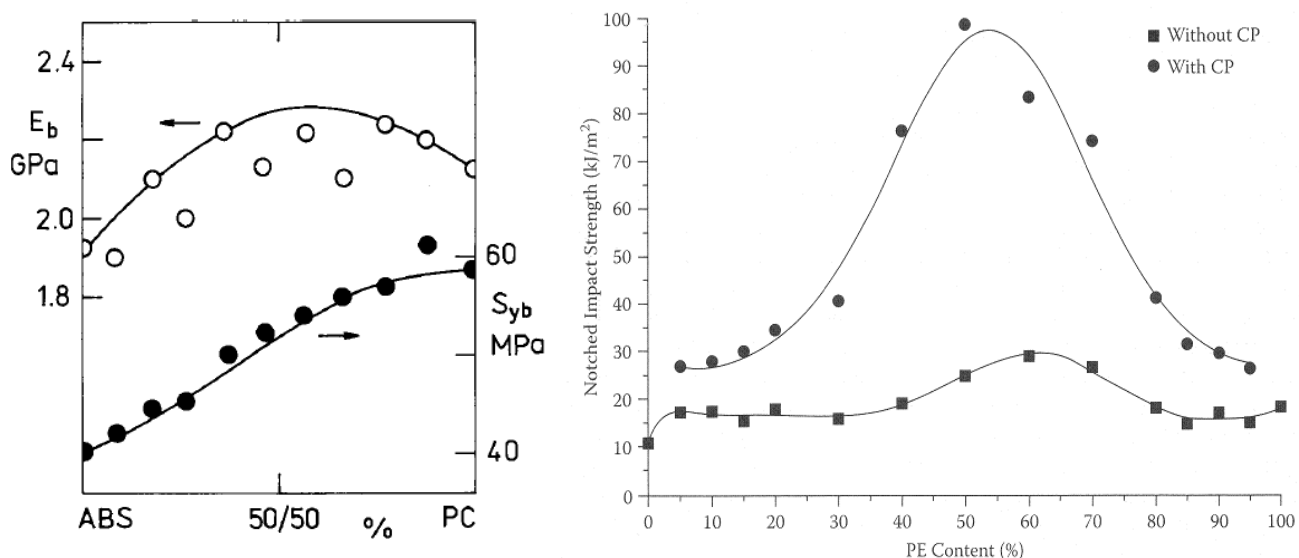


Figure 2.10: À gauche : propriétés mécaniques (Module de Young E_b et contrainte au seuil S_{yb}) en traction des structures co-continues ABS/PC (Kolarik, 2000). À droite : propriétés d'impact pour un système HDPE/PP avec et sans compatibilisant EPR (Kolarik, 1997).

On remarque ainsi que la structure co-continue permet d'atteindre de meilleures propriétés en termes de traction et d'élasticité par rapport à la caractéristique d'additivité pour ces systèmes.

Par ailleurs, une étude sur un système HDPE/PP compatibilisé avec un copolymère statistique éthylène-propylène EPR a démontré une déviation positive des propriétés d'impact avec une structure co-continue. Même le système non compatibilisé démontre une augmentation

2.1.4.2 Effet de la composition

De par leur immiscibilité, les mélanges présentent différentes microstructures dépendamment de la composition. On distingue deux classes majeures : 1) une structure discrète de type gouttelettes dans une matrice et 2) une morphologie co-continue avec interpénétration des réseaux de manière isentropique dans les trois dimensions.

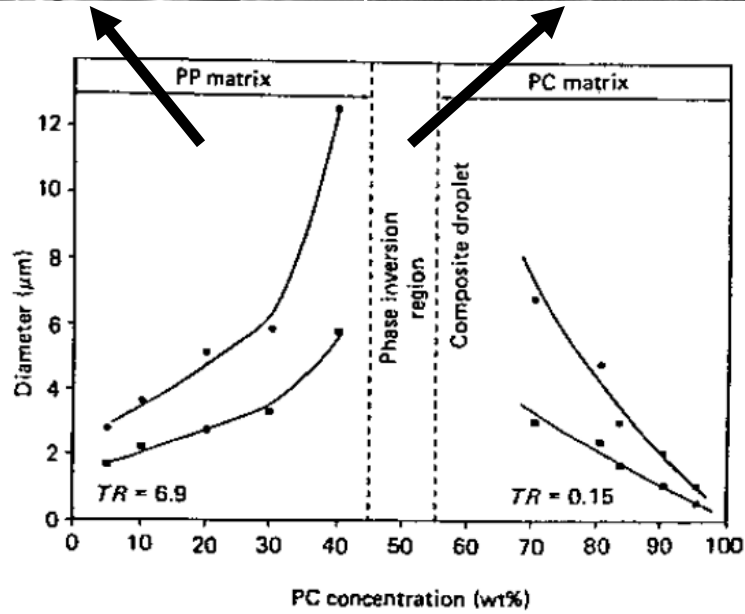
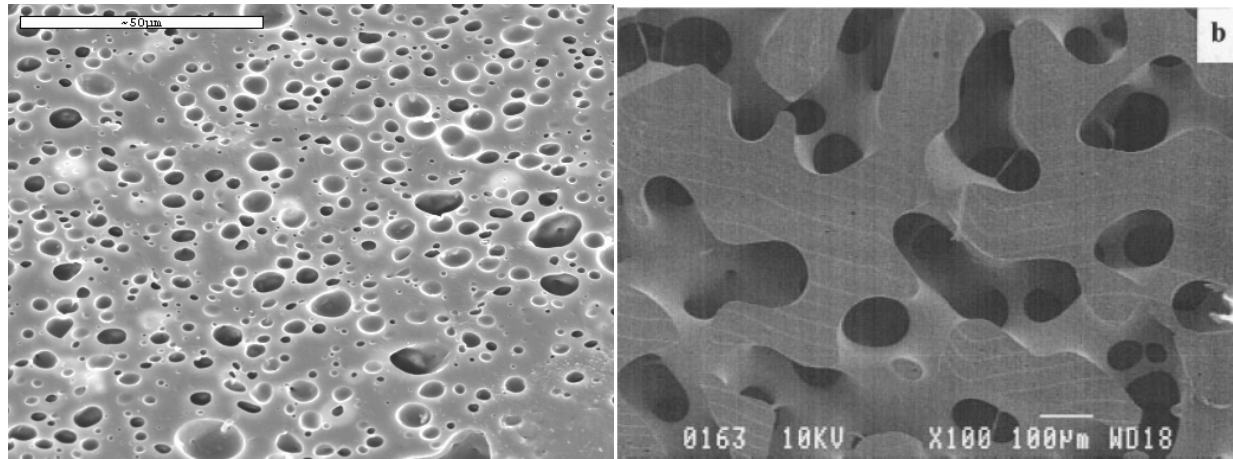


Figure 2.11: Effet de la composition sur le type de morphologie.

Bien sur, il existe plusieurs autres types de morphologies telles les structures laminaires où les phases sont orientées en formant des fibres si l'écoulement le permet. Des gouttes composites sont observées dans certains cas pour des compositions proche de l'inversion de phase ou des gouttelettes d'une phase sont encapsulées dans une géométrie orientée ou co-continue de l'autre phase (Favis & Chalifoux, 1988). Les gouttes composites sont observées à 60 %vol PC.

2.1.4.3 Effet du temps et de l'intensité de mélange

Les facteurs comme l'intensité et le temps de mélange influencent peu l'établissement de la morphologie au delà d'une valeur critique. Après 1 à 2 minutes de mélange, la morphologie est établie de manière stable par l'équilibre désintégration-coalescence et il y a généralement peu de changement de taille et forme de structure et cela aussi bien pour les mélangeurs internes que l'extrusion bivio (Huneault, Shi, & Utracki, 1995; Potente & Melisch, 1996; Scott & Macosko, 1991; Sundararaj, Macosko, & Rolando, 1992). Reignier et al. l'ont également montré pour un mélange ternaire HDPE/PS/PMMA (70/15/15) ou la morphologie goutte composite et la taille sont stables après deux minutes de mélange et demeure identique après 15 minutes (Reignier & Favis, 2003a).

Dans la même direction, le taux de cisaillement affecte peu la morphologie. Favis et al. (Favis 1990) ont montré une diminution initiale du diamètre des gouttes disperse suivie de valeurs constantes après une vitesse de rotation de 30 RPM. D'un point de vue pratique, des valeurs beaucoup plus élevées sont employées en industrie.

2.1.4.4 Effet de l'unité de mélange

Des études ont montré une similarité de morphologies entre le mélangeur interne et l'extrusion bivio. Peu importe l'unité de mélange, la morphologie finale et son mécanisme de développement sont relativement similaires (Sundararaj, et al., 1992; Thomas & Groeninckx, 1999). Une différence est observée au niveau de la taille des gouttelettes composites avec une valeur plus faible pour l'extrusion bivio dans le cas d'un système ternaire HDPE/PS/PMMA (Tchomakov, Favis, Huneault, Champagne, & Tofan, 2004).

2.1.4.5 Déformation et désintégration sous écoulement

La désintégration est une étape majeure dans l'établissement de la morphologie et a été étudié de manière exhaustive dans la littérature. La plupart des études portent sur des systèmes newtoniens aussi bien pour les gouttes dispersées que la matrice.

En écoulement la compétition entre les contraintes mécaniques et les forces interfaciales. L'équation la plus générale est l'expression de la pression capillaire de Laplace pour des gouttes sphériques :

$$P = \frac{2\sigma}{R}$$

Où P est la pression interfaciale, σ la tension interfaciale et R le rayon de la goutte. Taylor a étudié en détails l'effet d'un écoulement de cisaillement et a défini le nombre capillaire Ca tel que (Taylor, 1934):

$$Ca = \frac{\eta_m R \dot{\gamma}}{\sigma}$$

Où η_m est la viscosité de la matrice et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement. Ce nombre représente le ratio des forces mécaniques ayant pour tendance de déformer voir briser les gouttelettes alors que le terme $\frac{\sigma}{R}$ représente les forces interfaciales qui favorise la minimisation de l'énergie libre de l'interface i.e réduire l'aire interfaciale. Taylor a exprimé la déformation D d'une goutte de la manière suivante :

$$D_g = \frac{L - B}{L + B}$$

Où L et B sont la longueur majeure et la largeur mineure de la goutte déformée. Afin de prédire les dimensions de la goutte en cisaillement, il défini également un nombre capillaire critique Ca_c .

Pour des valeurs supérieures à Ca_c , la désintégration se produit. Le temps de désintégration t_B est la durée pendant laquelle la goutte passe d'un état d'équilibre sphérique à la fragmentation en plusieurs gouttelettes de diamètres inférieurs. Il a par la suite défini deux scénarios.

Le premier consiste à une dominance des forces interfaciales ($Ca \ll 1$) :

$$D_g = Ca \frac{19p + 16}{16p + 16}$$

Le deuxième représente la dominance du cisaillement ($p \gg 1$) avec une inertie visqueuse significative :

$$D_g = \frac{5}{4p}$$

où p est le ratio de viscosité :

$$p = \eta_d / \eta_m$$

et η étant les viscosités des gouttes et de la matrice respectivement durant le mélange. De plus, Taylor a proposé que pour $D=0.5$, la rupture se produit. Cette donnée dépend en réalité du type d'écoulement (cisaillement versus élongation) et certaines ruptures se produisent à des valeurs différentes de D selon la viscosité/élasticité comme nous le verrons plus tard.

Ainsi en remplaçant $D=0.5$ dans l'expression ci-dessus, on peut déduire Ca_c .

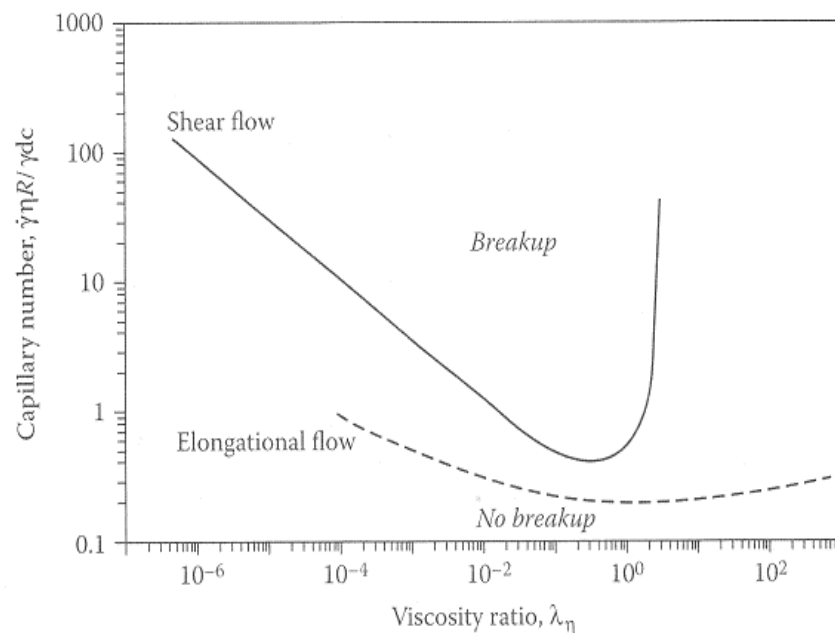
— — — — —

Cette expression permet l'établissement du fameux diagramme de désintégration et n'est pas valide pour $p>1$ de par les limites d'utilisation de la méthode de perturbation avec les conditions initiales que Taylor a employé.

L'écoulement en élongation a été développé par la théorie de Cox (Cox, 1969) et il obtient l'expression de déformation suivante :

— — — — —

où A est le paramètre d'écoulement ($A=2$ pour élongation, $A=1$ pour cisaillement pur).



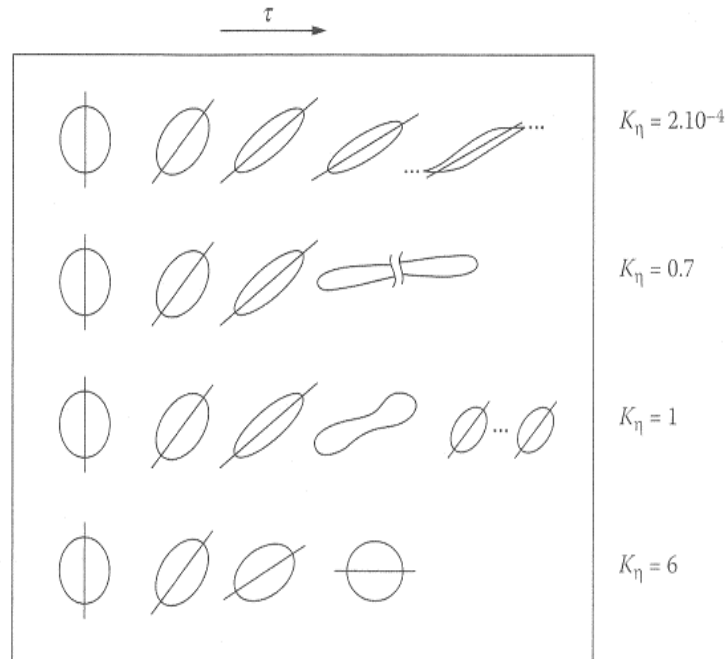


Figure 2.12: Représentation schématique des différents modes de désintégration en cisaillement et en élongation.(Grace, 1982; Rumscheidt & Mason, 1961).

Ainsi Taylor prédit pour un système newtonien en cisaillement pur que la rupture des gouttelettes se produit pour une plage de ratios de viscosité allant de 0,1 à 3 environ, ce qui représente l'intervalle de choix afin d'obtenir une fine dispersion. Les gouttes se positionnent d'abord avec un angle d'incidence de 45° par rapport à la direction du cisaillement puis elles se déforment en ellipsoïdes et se désintègrent selon différents mécanismes. Il existe principalement 5 modes de ruptures : 1) Le Tip streaming, 2) l'instabilité capillaire, 3) la désintégration classique symétrique, 4) la rupture par pincement et finalement 5) l'érosion interfaciale (Harrats, 2006).

Pour des ratios de viscosité faibles, la goutte se déforme facilement et les lignes de courant internes sont fortes en intensité. Le phénomène appelé *Tip streaming* se produit où des gouttes satellites très fines sont générées aux bords de la goutte mère qui demeure stable.

Pour des ratios de viscosité proches de l'unité, la *désintégration classique* se produit ou une goutte mère donne naissance à deux gouttes filles de dimensions plus petites.

Lorsque le ratio de viscosité augmente d'avantage, la déformation devient difficile et finalement pour des ratios de viscosité supérieurs à 3, aucune désintégration ne peut se produire.

Les unités de mélange, aussi bien le mélangeur interne que l'extrusion bivis, présentent des écoulements complexes qui sont en fait une combinaison de cisaillement et d'élongation. Ceci rend l'évaluation de Ca_c complexe étant donné le manque de données relativement à ces procédés.

L'écoulement en élongation favorise d'avantage la déformation et la rupture des gouttes dispersées. Ce fait est appuyé par les expériences et la théorie (Grace, 1982).

De plus, il est à préciser que de récentes études sur des émulsions huile/eau ont montré l'effet de concentration sur le nombre capillaire, initialement défini pour des systèmes dilués (Jansen, Agterof, & Mellema, 2001). Lorsque la concentration est élevée est les interactions entre les gouttes non négligeables, il semblerait que le nombre capillaire critique Ca_c réel soit plus faible que celui prédit par la théorie. De plus, des gouttes présentant des ratios de viscosité élevés ($p \approx 4$) ont été soumises à la rupture.

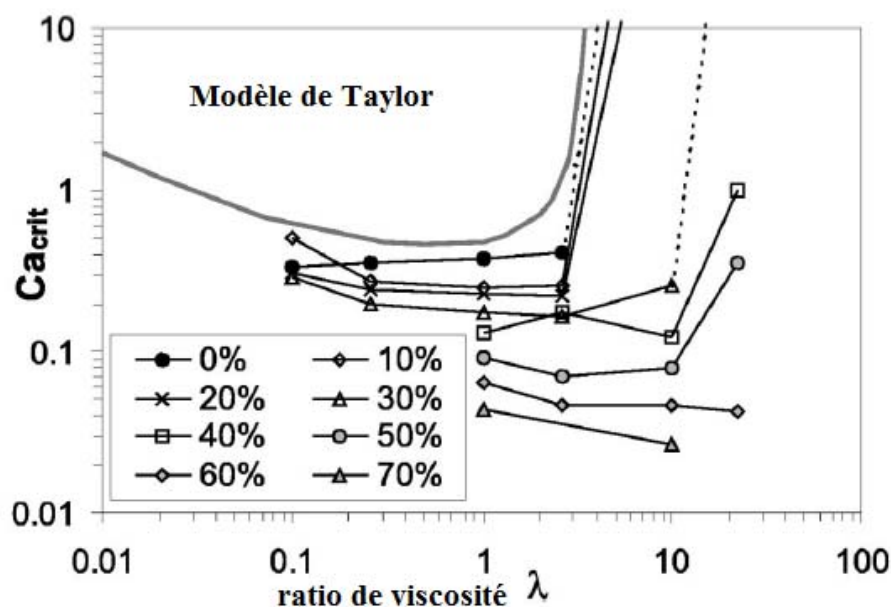


Figure 2.13: Effet de la concentration de l'émulsion huile/eau sur le nombre capillaire critique (Jansen, et al., 2001).

Il a été démontré dans la section précédente que l'élasticité affecte la déformation de l'interface lors du mélange. Cet effet se répercute indirectement sur la tension interfaciale (Van Oene, 1972) :

$$\sigma^{dyn} = \sigma + \left(\frac{D_g}{12}\right) [N_{2,d} - N_{2,m}]$$

Ainsi, une matrice plus élastique induit une tension interfaciale apparente plus faible et facilite la déformation et la rupture de par la définition du nombre capillaire. Inversement une dispersion plus élastique génère une forte tension interfaciale dynamique qui rend la déformation plus difficile, se qui se traduit naturellement par une rupture moins aisée.

L'effet de l'élasticité de la phase dispersée et de la matrice sur le nombre capillaire critique a été investigué en employant des fluides de Boger newtonien mais démontrant de fortes élasticités ainsi que pour des écoulements en cisaillement pur et en elongation pure (Mighri, Ajji, & Carreau, 1997; Mighri, Ajji, & Carreau, 1998).

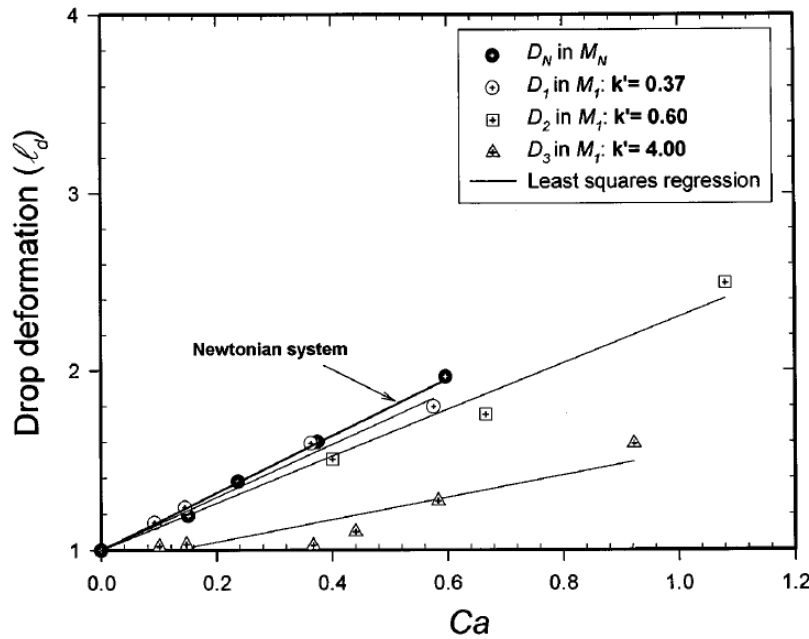


Figure 2.14: Effet de l'élasticité des gouttes sur le nombre capillaire Ca en cisaillement pur (Mighri, et al., 1998)

Ce dernier définit des ratios d'élasticité k' qui sont en réalité les ratios de temps caractéristiques de relaxation. Des conclusions similaires ont été obtenues. Avec les temps de relaxation caractéristiques pour les gouttes τ_d et la matrice τ_m :

$$\tau_d = \frac{N_{1,d}}{2\eta_d\dot{\gamma}^2} \quad \text{et} \quad \tau_m = \frac{N_{1,m}}{2\eta_m\dot{\gamma}^2}$$

De sorte que k' est défini comme :

$$k' = \frac{\eta_m N_{1,d}}{\eta_d N_{1,m}}$$

Pour revenir aux mécanismes de ruptures traditionnels, l'instabilité capillaire se produit lorsque le rayon du filament généré par l'écoulement atteint une valeur suffisamment faible pour que les forces interfaciales et visqueuses deviennent balancées. De faibles perturbations à l'interface sont générées et le filament présente des oscillations à longueur d'onde constante. Ce phénomène fut étudié par Rayleigh (Rayleigh, 1879) et Tomotika (Tomotika, 1934) qui fut appliqué par la suite pour la détermination expérimentale des tensions interfaciale par la fameuse technique du fil cassant (Elemans, et al., 1990). Lorsque la distorsion sinusoïdale du rayon du filament est supérieure à $2\pi R_0$, l'amplitude de distorsion α croît exponentiellement, conformément à l'équilibre entre les forces interfaciales et visqueuses.

$$\alpha(t) = \alpha_0 e^{qt}$$

Où α_0 est l'amplitude initiale à $t = 0$ et q est le taux de croissance de la distorsion définie par :

$$q = \frac{\sigma \Omega(p, \lambda)}{2\eta_m R_0}$$

Ici $\Omega(p, \lambda)$ est une fonction tabulée approximé par Utracki et al. (Utracki & Shi, 1992), σ la tension interfaciale, η_m la viscosité de la matrice et R_0 le rayon initial du filament. Ainsi le temps de rupture par ce mécanisme est :

$$t_B = \frac{1}{q} \ln \left(\frac{\alpha_B}{\alpha_0} \right)$$

Avec α_B l'amplitude à la rupture du filament.

L'instabilité capillaire entre en compétition avec le mécanisme de rupture par pincement (*End Pinching*). Ce dernier mode de rupture fut introduit par Stones et al. (Stone, 1994) se caractérise par la formation de deux gouttes majeures aux extrémités du filament. Une fois l'étranglement formé, soit la rupture se produit par éloignement des deux gouttes pôles ou bien une relaxation les ramène ensemble. Ce phénomène est expliqué comme étant la conséquence d'un écoulement induit par les forces interfaciales associé à une variation de la courbe de l'interface de la goutte initiale. Tandis que la goutte tente de relaxer pour retrouver sa forme sphérique, les mouvements internes du fluide générés par la pression interfaciale amène la rupture. Plus le ratio de viscosité est élevé, plus la déformation pour atteindre la rupture doit être élevée. Le temps de rupture peut être approximé par :

$$t_B \propto \frac{1}{\dot{\gamma}} \left(\frac{R}{R_c} - 1 \right)^{-1/2}$$

R étant le rayon final. Le rayon critique est défini tel que :

$$R_c = \frac{\sigma}{\eta_m \dot{\gamma}} Ca_c(p)$$

Toutefois, les instabilités capillaires ont raison de la rupture puisqu'elles présentent en général des temps de ruptures plus courts.

Hu et Leal al (Hu, Pine, & Leal, 2000) ont réalisé une étude intéressante sur l'effet de l'ajout d'un agent interfacial sur le mécanisme de rupture d'un système binaire PB/PDMS en écoulement d'élongation pur. Ils ont démontré que le fait de diminuer la tension interfaciale de 3% avec une concentration de copolymère adéquate engendre une réduction du nombre capillaire critique Ca_c par un facteur 6.

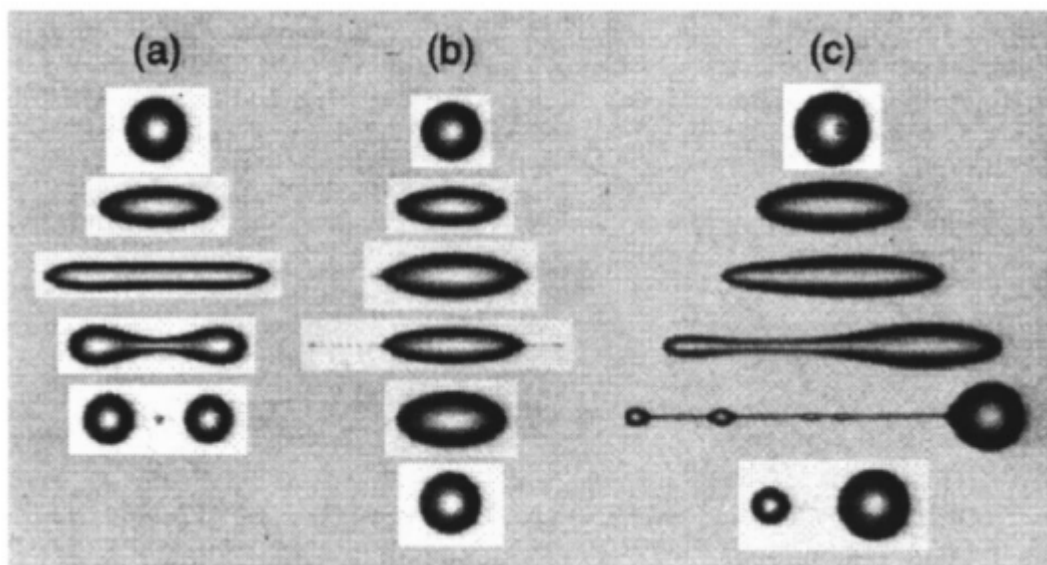


Figure 2.15: Effet de la concentration du copolymère sur le mécanisme de rupture en écoulement d'élongation pour un système PB/PDMS (Hu et al., 2000).

- a) Rupture capillaire classique,
- b) Rupture par Tip streaming
- c) Rupture par pincement ou *End Pinching*.

De plus l'ajout de copolymère qui inhibe parallèlement la coalescence comme nous le verrons dans la section suivante permet de passer d'un mode de rupture classique à un mode de rupture par pincement en passant par un mécanisme de rupture par Tip streaming.

Finalement l'érosion interfaciale entre en jeu pour des ratios de viscosité très élevés. Favis et al. (Favis 1990) ont introduit ce type de rupture pour un système PC/PP avec un ratio de viscosité proche de 9. Cette érosion se produit à l'interface du fait d'une contrainte bien plus élevée à l'interface que dans la matrice.

2.1.4.6 Coalescence

Il existe deux types de coalescence : 1) la coalescence ortho-cinétique i.e. induite par l'écoulement et 2) la coalescence péri-cinétique soit dans des conditions statiques. Ces

mécanismes entre en jeu pour l'établissement de la microstructure et sont en compétition avec la désintégration abordée précédemment.

2.1.4.6.1 *Coalescence induite par l'écoulement*

Ce type de coalescence, rencontré majoritairement lors de la mise en forme des mélanges de polymères, est composé de quatre étapes:

1. Approche des gouttelettes par la force de l'écoulement et collision par vitesses différentielles.
2. Déformation des gouttes par forces axiales et drainage du film matriciel
3. Sous une distance inter-gouttes critique (lorsque les gouttes se touchent), il y a rupture du reste de matrice et formation d'un trou dans la zone interfaciale la plus fine.
4. Fusion des deux gouttes par étranglement puis relaxation de la nouvelle goutte générée.

Habituellement, les étapes critiques qui dominent la coalescence sont l'approche et le drainage du fluide matriciel entre les gouttes. La rupture de la phase continue et la génération du trou interfacial sont considérés comme étant des phénomènes très rapides (Elemendorp et Rauwendaal, 1991)

Les théories développées à ce jour font les hypothèses suivantes : le système est newtonien, les gouttelettes demeurent sphériques jusqu'à la collision et seulement les collisions binaires sont considérées. On se rend compte que ces dernières deviennent limitatives dans le cas pratique d'un mélange de polymères en fondu. En pratique un aplatissement de la goutte se produit lorsque les gouttes sont proches du fait des interactions hydrostatiques. Cet aplatissement est caractérisé par r_F , le rayon de la goutte aplatie (Fortelny, 2001):

$$r_F = \left(\frac{RF_C}{2\pi\sigma} \right)^{1/2}$$

Où R est le rayon non déformé de la goutte en approche, σ la tension interfaciale et F_C est la force motrice de coalescence qui peut être estimé pour un écoulement de cisaillement par :

$$F_C = 6\pi\eta_m\dot{\gamma}R^2$$

Ce phénomène complexifie de manière significative l'approche mathématique de la coalescence mais demeure important lorsque la force de coalescence i.e. l'intensité de mélange est présente. De plus les études fondatrices se basent sur une population de gouttes monodisperse.

L'approche physique des gouttelettes a d'abord été estimée en se basant sur les théories des colloïdes sans tenir compte des interactions hydrodynamiques. Smoluchowski et al. (Smoluchowski, 1916) ont élaboré les approximations suivantes :

$$J_0 = \frac{4}{3}(R_i + R_j)^3 n_i n_j \dot{\gamma}$$

En cisaillement pur et :

$$J_0 = \frac{8\pi}{3\sqrt{3}}(R_i + R_j)^3 n_i n_j \varepsilon$$

En élongation pure.

J_0 étant le flux de gouttes par unité de section au point de référence ($r=0$) ou encore le taux de coalescence, R_i et R_j les rayons des gouttes i et j approchantes et n_i et n_j le nombre de gouttes. $\dot{\gamma}$ et ε sont le taux de cisaillement et le paramètre d'élongation respectivement. Dans une sphère de rayon r , on définit le taux de coalescence $J(r)$ à la frontière de la sphère. Pratiquement la distance r peut être estimée comme étant la distance entre les gouttelettes. Ainsi la probabilité de collision P_c est :

$$P_c = \frac{J(r)}{J_0}$$

Toutefois, cette approximation trop simplifiée ne peut correspondre aux mélanges de polymères viscoélastiques.

Wang et al., 1994 (Wang, Zinchenko, & Davis, 1994) ont dérivé une théorie sur l'approche en tenant compte des interactions hydrodynamiques et de Van der Waals entre les gouttes sans considérer de déformation de ces dernières. Ils ont montré que la probabilité de collision diminue avec le ratio de viscosité p entre les gouttes et la matrice. Ils ont démontré un comportement similaire de P_c pour le ratio de R_V/R_N ou R_V et R_N sont les rayons moyens des gouttes les plus larges et les plus petites respectivement.

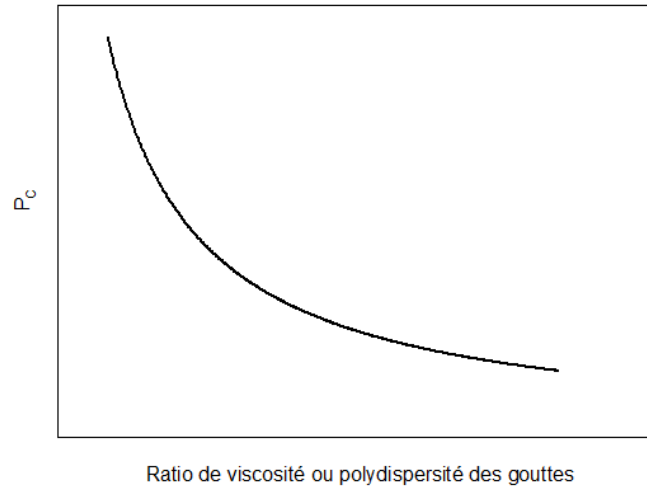


Figure 2.16: Schématique de l'effet du ratio de viscosité et polydispersité (R_V/R_N) des gouttes sur la probabilité de coalescence (Wang, et al., 1994).

Toutefois, leur théorie prédit une indépendance de P_C par rapport à la viscosité de la matrice, du rayon moyen des gouttes et de l'écoulement, ce qui représente une limite significative.

Le drainage du film continu entre les gouttes représente également une étape critique de la coalescence. Une fois les gouttes proches l'une de l'autre, elles continuent de progresser l'une vers l'autre sous l'action de la force de coalescence F_c induite par le cisaillement. Le drainage se produit donc sur une plage de distance entre particules qui débute à h_0 (environ égal à $R/2$ (Fortelny, 2001)) et s'achève à une distance critique h_c . Pour une distance inférieure à h_c ($\approx 5-10$ nm), la rupture du film se produit et le trou est généré. Sinon h_c peut être estimé selon les interactions moléculaires de Van der Waals (Chesters, 1991) :

$$h_c = \left(\frac{AR}{8\pi\sigma} \right)^{1/3}$$

Où A est la constante de Hamaker. Jeelani et al. (Jeelani & Hartland, 1994) ont développé la relation suivante pour un rayon d'aplatissement largement supérieur à la distance intergouttelette h , ce qui constitue une hypothèse raisonnable pendant le drainage.

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{8\pi\sigma^2 h^3}{3\eta_m R^2 F_c} \left(1 + 3C \frac{\eta_m}{\eta_d} \right)$$

Où t est le temps de drainage et C le ratio de la longueur de circulation sur le rayon des gouttes. Généralement $C \approx 1$ à ce stade de la coalescence. Cette équation permet de tenir compte du ratio de viscosité entre la goutte et la matrice et de considérer la compatibilisation au niveau de la tension interface. Néanmoins, le rayon des gouttes est considéré constant et l'effet de l'aplatissement qui se produit normalement pendant le drainage est négligé. De plus une divergence se manifeste lorsque la force de coalescence tend vers zéro.

D'autres modèles existent en tenant compte d'interfaces mobiles, immobiles ou partiellement mobiles (J. M. H. Janssen & Meijer, 1995; J. M. H. Janssen & Meijer, 1997) et rejoignent qualitativement l'expression de Jeelani et al. où nous avons :

$$-\frac{dh}{dt} \propto \frac{\sigma h}{\eta_m R F_c}$$

Ceci implique que plus la goutte est large ou plus la tension interfaciale est faible, plus lent sera le rapprochement final des gouttes durant le drainage. De la même manière, plus la force de coalescence est prononcée, plus la coalescence se fait rapidement.

En intégration l'équation précédente et en remplaçant F_c , il est possible d'estimer le temps de coalescence limité par drainage :

$$t_c = \frac{9\eta_m^2 \dot{\gamma} R^4}{8\sigma^2 \left(1 + 3C \frac{\eta_m}{\eta_d}\right)} \left(\frac{1}{h_c^2} + \frac{1}{h_0^2} \right)$$

Janssen et al. ont également démontré une relation entre le temps de coalescence et la probabilité de coalescence de la forme :

$$P_c = \exp \left\{ \frac{-t_c}{\dot{\gamma}^{-1}} \right\}$$

De ce fait, en appliquant cette relation à la fonction $h(t)$ précédente on obtient;

$$P_c = \exp \left\{ - \frac{9Ca^2 R^2}{8h_c^2 \left(1 + 3C \frac{\eta_m}{\eta_d}\right)} \right\}$$

Il existe une diversité de modèles sur le taux de coalescence dynamique. Certaines combinent le drainage avec l'aplatissement des gouttes. D'autres études ajoutent l'effet de rotation des gouttes (Elemendorp et Rauwendaal, 1991). Ceci dit toutes les conclusions apportées sont que la probabilité de coalescence diminue avec un diamètre croissant des gouttes. Ceci est compréhensible de par la forme même de la fonction $h(t)$.

Sundararaj, Macosko et al. (Sundararaj & Macosko, 1995) ont introduit la notion que le copolymère permet de supprimer la coalescence par effet stérique.

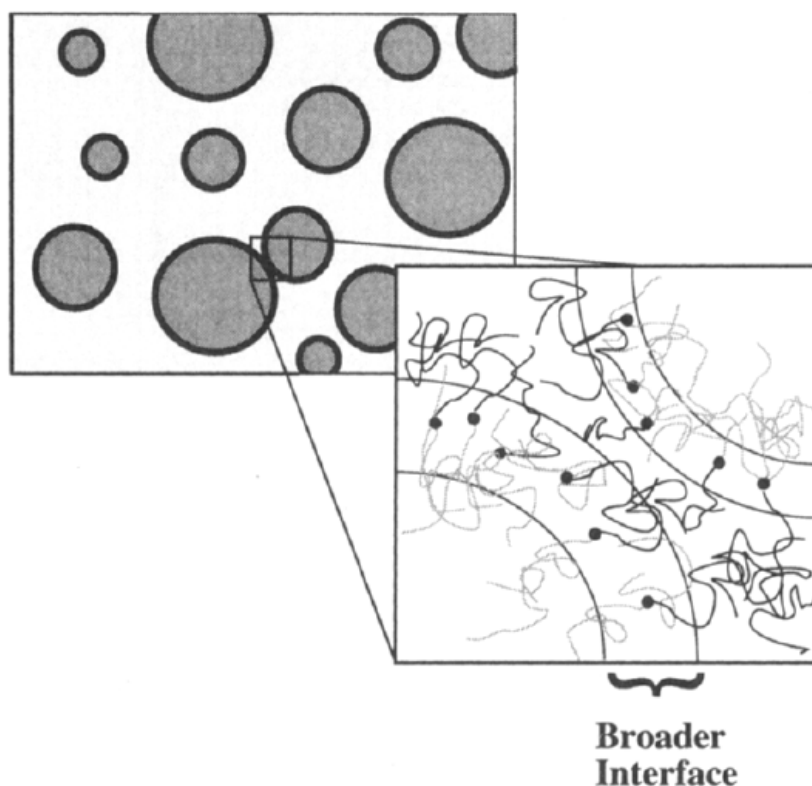


Figure 2.17: Concept de suppression de la coalescence par effet stérique lors de l'ajout d'un copolymère dibloc (Sundararaj et macosko, 1995).

Ils démontrent que le copolymère diblock supprime la coalescence sans forcément diminuer la tension interfaciale dans les mélanges concentrés. Toutefois, il est clair que les copolymères diblock ont un impact sur la tension interfaciale puisqu'ils provoquent des changements radicaux de hiérarchie dans les systèmes ternaires comme nous le verrons dans les sections suivantes.

Une autre théorie explique la suppression de la coalescence par effet Marangoni (Milner & Xi, 1996) qui se produit pendant le drainage du film continu de la matrice entre les deux gouttelettes. L'approche repousse les molécules compatibilisantes du point de contact entre les gouttes et génère une non-uniformité sur la surface de la goutte. La diffusion qui cherche à uniformiser la concentration de copolymère à l'interface entre en compétition avec la force de répulsion du copolymère au niveau du point de convergence des deux gouttes et empêche tout contact, prévenant ainsi toute coalescence.

2.1.4.6.2 Coalescence statique

Fortelny et al. (Fortelny, 1988) ont démontré pour un système PP/EPDM la limite d'applicabilité de la théorie de Smoluchowski péri-cinétique ou la coalescence générée théoriquement par diffusion libre brownienne est bien inférieure aux valeurs expérimentales. Toutefois, les forces intermoléculaires disperses et spécifiques jouent un rôle dans ce type de coalescence. L'effet de la gravité est généralement faible du fait des faibles différences de densité entre les polymères fondus. Il est important que les forces intermoléculaires deviennent significatives pour de faibles distances entre les gouttes, ce qui équivaut à l'étape de drainage.

En effet, Fortelny et al., (Fortelny, 1998) démontrent que le drainage pour une distance inter-gouttelette h entre $h_0=R/2$ et h_c est l'étape limitative de coalescence pour des systèmes binaires au repos. On définit ainsi deux forces majeures : 1) la force issue du mouvement brownien F_B et 2) celle générée par les interactions Van der Waals F_{vdw} :

$$F_B = \frac{k_B T}{2h} \text{ et } F_{vdw} = \frac{AR}{12h^2}$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, A la constante de Hamaker, R le rayon de la goutte, T la température et h la distance entre les gouttes. Pour des systèmes concentré ($\phi > 20\%$) et des distances inter-particules faibles, la relation suivante a été établie :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{R}{3t_c}$$

Ils en déduisent la croissance du diamètre pour chaque interaction (VDW et Brownienne) :

$$R^3 = R_0^3 + \frac{A}{18\pi\eta_m H_V} t \quad (VDW)$$

$$R^3 = R_0^3 + \frac{k_B T}{3\pi\eta_m H_B} t \quad (Brownien)$$

où H_V et H_B sont des fonctions complexes dépendant du rayon R , de la distance h et de la composition ϕ . Il est à noter que l'approximation est relativement grossière pour le mouvement brownien.

Dans la même étude, l'effet de l'élasticité a été développé en employant les temps de relaxation du modèle de Maxwell pour la matrice τ_m . Il en a été déduit qu'une matrice élastique favorise la coalescence. Cette conclusion est en accord avec les mécanismes de rupture des gouttes ou il a été montré qu'une matrice élastique rend la désintégration plus difficile et promeut ainsi la coalescence.

Il faut quand même discuter de l'effet des interactions intermoléculaires spécifiques qui se reflètent dans la valeur de la tension interfaciale et le taux de coalescence. La constante de Hamaker et la tension interfaciale sont intimement reliés par la définition de l'enthalpie libre. La constante de Hamaker traduit l'interaction de Van der Waals soit les forces disperses. Dans le cas de substances polaires, un terme spécifique s'ajoute dans l'analyse.

Pour des systèmes co-continus ont Veenstra et al. démontré la relation suivante (Veenstra , Van Dam , & Posthuma de Boer, 2000) :

$$\frac{dR}{dt} = c \frac{\sigma}{\eta_e}$$

Où c et η_e sont une constante et la viscosité spécifique du système co-continu binaire. On remarque directement l'analogie avec les systèmes disperses discutés précédemment ou le paramètre d'interaction A ou σ ont un impact important sur le taux de croissance de la microstructure. Zhenhua et al. (Zhenhua & Favis, 2005) ont appliqué la mécanique de rupture par instabilité capillaire dans le cas de structure co-continue HDPE/PS et ont observé une excellente corrélation entre le taux de croissance de la structure et le taux d'amplification des distorsions capillaire.

$$\frac{dR}{dt} = \left(\frac{\alpha_0}{R_0}\right) \frac{\sigma\Omega(p, \lambda)}{2\eta_m}$$

Une bonne corrélation a également été observée dans nos travaux pour un système co-continu HDPE/PP de faible tension interfaciale.

Les interactions moléculaires ainsi que les paramètres rhéologiques cinétiques représentent ainsi les facteurs clés de la coalescence.

2.1.4.7 Équilibre entre désintégration et coalescence

En réalité, un équilibre dynamique se crée entre la désintégration et la rupture. Comme discuté dans les sections précédentes, ces mécanismes peuvent être complexes, se combiner sous différentes formes et engendrer une multitude de taille et de formes dispersées.

En faisant l'hypothèse d'une population monodisperse et en assumant une simplification à l'extrême des mécanismes de rupture et de coalescence, Tokita et al. (Tokita, 1977) déduisirent l'expression des probabilités suivantes :

$$K(R) = \frac{16}{3} \dot{\gamma} R^3 P_c \quad \text{et} \quad F(R) = \frac{\eta \dot{\gamma}^2}{E_{DK} + 3\sigma/R}$$

Où K et F représentent le nombre de gouttes coalesçant et se désintégrant par unité de temps respectivement dans une population de gouttes monodisperses. P_c est la probabilité qu'une collision aboutisse à la coalescence étudiée précédemment et E_{DK} est un terme d'énergie volumique. L'égalité des deux noyaux $K=F$ donnent la dimension de goutte à l'équilibre dynamique.

$$R = \frac{12\sigma P_c \varphi}{\pi \eta \dot{\gamma} - 4P_c \varphi E_{DK}}$$

On observe une limite d'application lorsque $\varphi \rightarrow 0$ avec $R \rightarrow 0$ également.

Fortelny a réalisé une étude sur l'effet de la fréquence de désintégration sur les dimensions d'équilibre dynamique des gouttes (Fortelny 2001). Il démontre que la dépendance de la fréquence de rupture avec le rayon a un impact significatif sur la taille moyenne à l'équilibre dans un mélange de polymère.

Tableau 2.1: Recensement de la dépendance de $F(R)$ pour $Ca > Ca_c$ (Fortelný 2001)

| F for $Ca > Ca_c$ | Dependence on R | Reference |
|--|----------------------------------|-----------------------------|
| $f\eta_m\dot{\gamma}(R - R_c)/\sigma$ | Increasing, linear | Fortelný and Kovář (1989) |
| $\eta_m\dot{\gamma}/(E_{DK} + 3\sigma/R)$ | Increasing, slower than linearly | Tokita (1977) |
| $\dot{\gamma}/(Ca_c t_B^*)$ | Independent of R | Huneault et al. (1995) |
| $\sigma/(2\eta_m t_B^* R)$ | Proportional to R^{-1} | Delamare and Vergnes (1996) |
| $f_p R^3 \exp\{-K(CR^3 - 1)^2\}$ | With a maximum | Patlazhan and Lindt (1996) |
| $f_{PB}\{\sigma_0 + (R/6)(N_{1d} - N_{1m})\}/R\}^{0.37}$ | Slowly decreasing | Potente and Bastian (2000) |

Le fait de ne pas connaître exactement la relation $F(R)$ peut induire des divergences considérables de solutions pour la fonction du rayon moyen à l'équilibre en fonction de la composition. À ce jour, un flou subsiste toujours sur cette fonction.

2.2 Revue sur la compatibilisation des systèmes binaires HDPE/PP

Le polypropylène (PP) et le polyéthylène haute-densité (HDPE) sont les polymères les plus employés dans le monde dans tous les secteurs de mise en forme. Chacune de ses résines sont versatiles en offrant une bonne robustesse mécanique pour un coût relativement faible. Le fait de mélanger le HDPE au PP permet d'augmenter les propriétés d'impact de ce dernier. Toutefois, l'élongation à la rupture, la contrainte au seuil et la force d'impact s'effondrent du fait d'une mauvaise adhésion interfaciale (Teh & Rudin, 1994). C'est pourquoi la compatibilisation de ces systèmes représente un défi.

De nombreuses études ont abordé le sujet. De nombreux copolymères comme le dibloc EP (*éthylène-propylène*) (Utracki 1998), le tribloc SEBS (*styrène-éthylène/butylène-styrène*) (Flaris, Wasiak, & Wenig, 1992), le EVA (*éthylène-vinylacetate*) (Souza & Demarquette, 2002) et des copolymères aléatoires EPR et EPDM ont eu une contribution positive en réduisant la phase dispersée dans un mélange fondu (D'Orazio, Greco, Mancarella, Martuscelli, & Sylvestre, 1982; D'Orazio, Greco, Ragosta, & Martuscelli, 1983). Ceci fut attribué à une réduction de tension interfaciale entre le PP et le HDPE. Toutefois, le coût relatif des dibloc et tribloc ne permet pas leur application à l'échelle industrielle dans une perspective de recyclage.

Les copolymères statistiques éthylène-propylène (EPR) et éthylène-propylène-diène (EPDM) permettent une amélioration de l'élongation à la rupture (Robertson & Paul, 1973; Stehling,

Huff, Speed, & Wissler, 1981; Teh & Rudin, 1994) et des propriétés d'impact (Tchomakov, Favis, Huneault, Champagne, & Tofan, 2005). Néanmoins, ils provoquent une réduction du module de Young et de la contrainte au seuil.

Macosko et al. (Lee, Lodge, & Macosko, 1998) ont montré qu'un copolymère aléatoire PS-PMMA (70-30%mol) permet une réduction significative de la phase disperse dans un système PS/PMMA.

Récemment, des copolymères d'éthylène-octène ont été développés par la compagnie Dow avec un nouveau procédé continu CST (*Chain Shuttling Catalyst*). Les segments d'éthylène sont compatibles avec le HDPE et ceux d'octène avec le polypropylène. Cette nouvelle technologie a permis de synthétiser des copolymères oléfine multi-blocs OBC (*Olefin Block Copolymer*) et des copolymères statistiques EOR (*éthylène-octène rubber*). Lin, Baer et al. ont effectué une étude approfondie et ont montré que ces derniers permettent une réduction de la phase disperse et assure une bonne adhésion interfaciale avec une amélioration de l'élongation à la rupture combiné à un durcissement (*Stress hardening*) en test de traction (Lin, Yakovleva, Chen, Hiltner, & Baer, 2009). Toutefois, une autre étude sur l'OBC ne distingue pas de diminution significative (Chen et al., 2008).

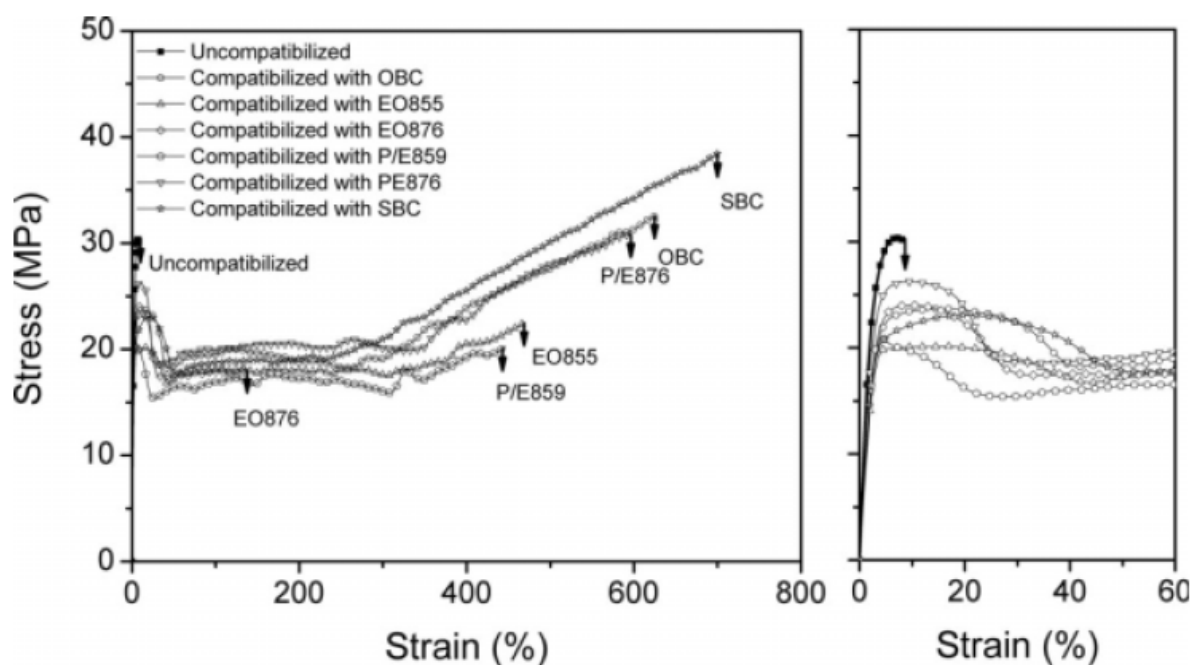


Figure 2.18: Comparaison des copolymères sur les propriétés mécaniques en traction pour un mélange HDPE/PP/copolymère (27/63/10) (Lin et Baer, 2009).

À gauche sur la figure précédente, le SBC est le styrène-(éthylène-butylène)-styrène block, l'OBC le multi-block éthylène-octène, le P/E876 un copolymère aléatoire éthylène-propylène, l'EO855 : un copolymère aléatoire éthylène-octène. À droite, un zoom pour de faibles déformations pour le mélange HDPE/PP non compatibilisé est réalisé.

2.3 Propriétés mécaniques et compatibilisation de systèmes recyclés

Xanthos et al. (Xanthos & Dagli, 1991) résument dans leur étude les différentes méthodes de compatibilisation réactive pour les systèmes binaires. Ces dernières sont populaires et majoritairement employées afin de compatibiliser les systèmes binaires recyclés. On note : 1) l'ajout d'espèce chimique de faible poids moléculaires (toluène, peroxyde, oligomères, phosphates,...), 2) L'ajout de copolymères réactifs (PP-g-MA-EAA, EPR-g-MA, SEBS-g-MA,...) et finalement 3) la réaction interfaciale entre deux polymères fonctionnalisés. Dans la littérature, un nombre élevé d'étude porte sur la compatibilisation par le biais de copolymères réactifs. Akkapeddi et al. (Akkapeddi, Buskirk, Mason, & Chung, 1995) ont démontré pour des systèmes recyclés PET/PC et PP/PA6 une elongation à la rupture et une résistance à l'impact améliorées et comparable à celles d'un mélange compatibilisé issu de résines vierges lorsque un copolymère anhydride greffé PP-g-MA est ajouté.

Ha et al. ont abordé le système recyclé HDPE/PP, LDPE/PP et HDPE/PS et ont montré qu'un copolymère EPDM-g-MA permet une amélioration significative de l'elongation à la rupture et du module de Young pour le LDPE/PP en traction (Ha, Park, & Kim, 1996). Toutefois ce copolymère est moins efficace pour le HDPE/PP. Le système HDPE/PS recyclé a vu ses propriétés de traction nettement améliorées avec un SEBS plus efficace qu'un SEBS-MA.

Kalfoglou et al., ont observé que l'efficacité décroissante pour le copolymère E-GMA > E-EA-GMA > SEBS-g-MA pour le système recyclé PET/HDPE en termes de propriétés de traction et d'impact (Kalfoglou & Skafidas, 1995).

Fortelny et al. (Fortelny, 2004) ont abordé les systèmes recyclés HDPE/LDPE/PP/PS compatibilisés avec un mélange d'EPDM et de SBS pour les interfaces PE/PP, PP/PS et PE/PS. En impact, les propriétés ont été nettement améliorées.

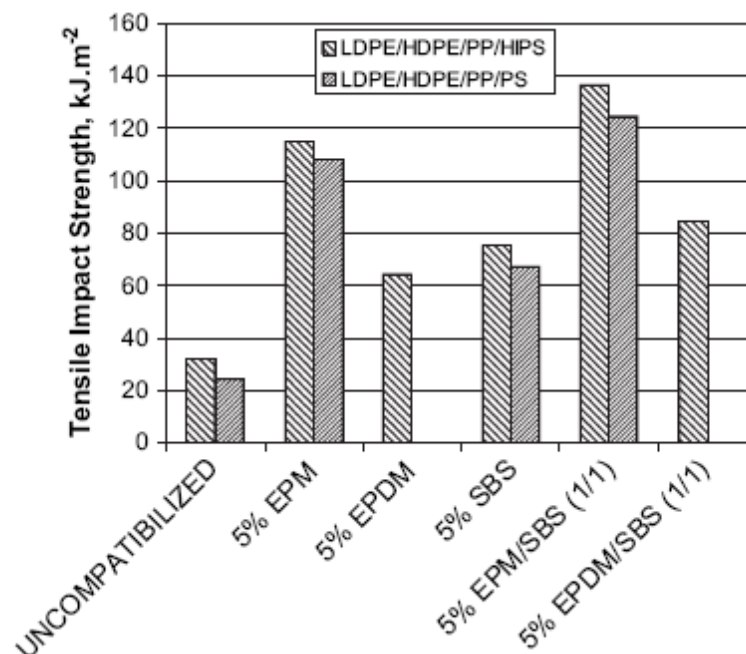


Figure 2.19: Effet de l'ajout d'EPDM/SBS sur les propriétés d'impact d'un système quaternaire recyclé LDPE/HDPE/PP/PS et LDPE/HDPE/PP/HIPS (Fortelny et al., 2004).

Pour les systèmes quaternaires compatibilisés, les propriétés d'impact serait comparable à des polyoléfines vierges.

Cette brève revue sur les mélanges recyclés démontre l'importance de la compatibilisation. Néanmoins, la compatibilisation vise une interface particulière et se limite principalement aux systèmes binaires. Les travaux de Fortelny et al., sont intéressants puisqu'ils compatibilisent plusieurs interfaces à la fois.

Une partie significative des études négligent l'aspect morphologiques où la hiérarchie des phases et l'établissement du lien entre la microstructure et les propriétés mécaniques. C'est de cela dont nous discuterons dans la section suivante.

2.4 Mélanges multi-composants

Il est temps d'aborder les systèmes multi-composants. Ces mélanges ont suscité une forte attention depuis une décennie. La majorité couvre des systèmes ternaires et nous avons à ce jour une bonne compréhension de la hiérarchie morphologique à l'équilibre. En premier lieu, les modèles de prédiction thermodynamiques sont abordés. Par la suite, les propriétés mécaniques, qui sont encore rares pour ce type de système, sont étudiées. Finalement l'effet des paramètres intrinsèques comme la composition et les facteurs dynamiques tels la viscosité, l'élasticité et compatibilisation sont analysés. La morphologie finale relève de la balance entre les forces thermodynamiques et cinétique. Il est donc important d'aborder ces deux volets pour une meilleure compréhension pour ce type de système.

2.4.1 Outils de prédiction thermodynamique de la hiérarchie ternaire

Il existe deux modèles principaux de prédiction de la hiérarchie morphologique pour les systèmes ternaires : 1) la théorie des coefficients d'étalement et 2) le principe de minimisation de l'énergie libre. Bien entendu, ces deux modèles partent des mêmes fonctions thermodynamiques et impliquent une minimisation énergétique. Toutefois les noms sont retranscrits tel que observé dans la littérature.

2.4.1.1 Théorie des coefficients d'étalement

Le premier à avoir développé ce modèle fut Harkins dans les années 20 (Harkins & Feldman, 1922). Il développa cette théorie pour prédire l'étalement de fluides formant un film mince sur une interface air/solide. En se basant sur la fonction thermodynamique de Gibbs à pression et température constantes, il fit le raisonnement suivant en introduisant le premier et deuxième principe thermodynamique :

$$G = H - ST = U - ST + PV$$

$$dG = dU - d(ST) + d(PV)$$

Pour une transformation réversible et isotherme ($\Delta S=0$ et $\Delta T=0$)

$$dG = -dW + PdV + VdP$$

À pression, volume constants et pour un travail exclusivement réalisé par la déformation interfaciale $-dW = \sigma dA$, σ étant la tension interfaciale et A l'aire interfaciale :

$$dG = \sigma dA$$

Pour un système ternaire ou il y a trois acteurs en jeu A, B et C, la variation totale d'énergie du système est :

$$dG = \sigma_{AB}dA_{AB} + \sigma_{AC}dA_{AC} + \sigma_{BC}dA_{BC}$$

Pour qu'un film d'épaisseur faible B puisse s'étaler entre A et C (l'effet de la gravité peu être négligé si le film est mince) et en faisant l'hypothèse de la réciprocité des variations d'aires :

$$dA_{BC} = dA_{AB} = -dA_{AC}$$

$$\frac{dG}{dA} = \sigma_{BC} + \sigma_{AB} - \sigma_{AC}$$

L'étalement se produit si et seulement si $dG < 0$, ce qui implique que l'énergie totale du système diminue par cette transformation et est favorisé par le principe d'économie thermodynamique.

Harkins défini ainsi un coefficient d'étalement λ tel que :

$$\lambda_{A/B/C} = -\frac{dG}{dA} = \sigma_{AC} - \sigma_{AB} - \sigma_{BC}$$

Cette théorie fut par la suite reprise par Torza et Mason qui l'appliquèrent pour des systèmes ternaires de faible poids moléculaires (Torza & Mason, 1970). Il définit alors un coefficient d'étalement pour chaque triplet :

$$\lambda_{A/B/C} = \sigma_{AC} - \sigma_{AB} - \sigma_{BC}$$

$$\lambda_{B/A/C} = \sigma_{BC} - \sigma_{AB} - \sigma_{AC}$$

$$\lambda_{A/C/B} = \sigma_{AB} - \sigma_{AC} - \sigma_{BC}$$

Ainsi, lorsqu'un coefficient d'étalement est positif, la variation d'énergie libre est négative et correspond donc à une transformation thermodynamique où l'état final prédit par ce dernier est

atteint à l'équilibre. Quand les trois coefficients d'étalement sont négatifs, la variation d'énergie libre est positive ce qui implique qu'aucun étalement n'est possible. À ce moment les trois phases sont en contact et définissent ce que l'on appelle une ligne de contact.

Les différents cas d'encapsulation ou d'étalement sont résumés dans la figure ci-dessous.

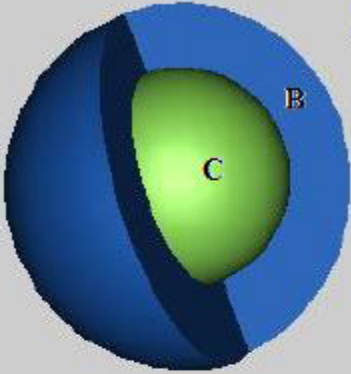
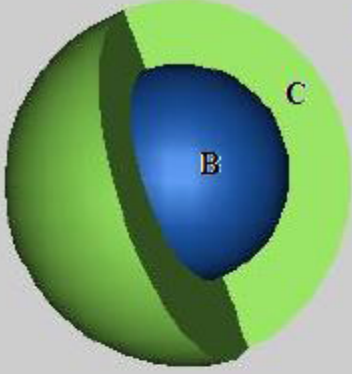
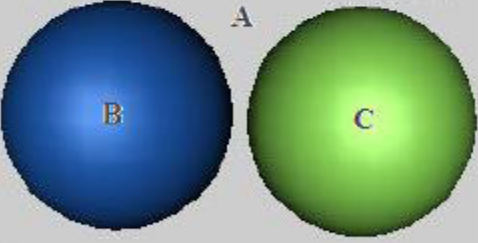
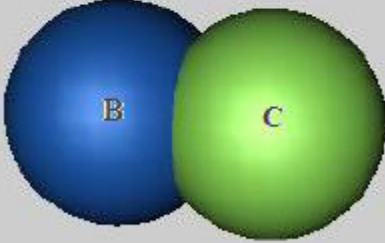
| | |
|---|---|
| <p>a)</p>  | <p>b)</p>  |
| $\lambda_{B/A/C} = \sigma_{BC} - \sigma_{AB} - \sigma_{AC} < 0$ $\lambda_{A/B/C} = \sigma_{AC} - \sigma_{AB} - \sigma_{BC} > 0$ $\lambda_{A/C/B} = \sigma_{AB} - \sigma_{AC} - \sigma_{BC} < 0$ | $\lambda_{B/A/C} = \sigma_{BC} - \sigma_{AB} - \sigma_{AC} < 0$ $\lambda_{A/B/C} = \sigma_{AC} - \sigma_{AB} - \sigma_{BC} < 0$ $\lambda_{A/C/B} = \sigma_{AB} - \sigma_{AC} - \sigma_{BC} > 0$ |
| <p>c)</p>  | <p>d)</p>  |
| $\lambda_{B/A/C} = \sigma_{BC} - \sigma_{AB} - \sigma_{AC} > 0$ $\lambda_{A/B/C} = \sigma_{AC} - \sigma_{AB} - \sigma_{BC} < 0$ $\lambda_{A/C/B} = \sigma_{AB} - \sigma_{AC} - \sigma_{BC} < 0$ | $\lambda_{B/A/C} = \sigma_{BC} - \sigma_{AB} - \sigma_{AC} < 0$ $\lambda_{A/B/C} = \sigma_{AC} - \sigma_{AB} - \sigma_{BC} < 0$ $\lambda_{A/C/B} = \sigma_{AB} - \sigma_{AC} - \sigma_{BC} < 0$ |

Figure 2.20: Schématique de morphologies d'équilibre pour un système ternaire A/B/C où A est la matrice.

- a) à c) Encapsulation totale ou une phase A, B ou C se positionne complètement entre les phases complémentaires.
- d) Encapsulation partielle ou les trois phases sont en contact et forment une ligne de contact.

Il est à noter que l'effet négligeable de la gravité est réaliste pour un mélange de plastiques où la différence de densité est généralement faible. Par contre l'hypothèse de réciprocité des variations d'aires énoncée par Harkins n'est pas forcément aussi simple que pour un film très mince. La taille et le volume des gouttes varie lors du mélange ce qui sollicite en permanence l'équilibre entre les forces thermodynamiques et viscoélastiques.

Ceci dit, une vaste majorité des études réalisées sur les systèmes polymériques ternaires a supporté l'applicabilité de ce modèle, ce qui explique aujourd'hui sa grande popularité. De nombreux cas d'encapsulation totale sont recensés. Hobbs et al. (Hobbs, Dekkers, & Watkins, 1988) ont montré l'applicabilité de cette théorie ou des systèmes visqueux ternaires PMMA/PC/PBT, PMMA/PBT/PS, PC/PS/PBT ont démontré un comportement d'encapsulation totale.

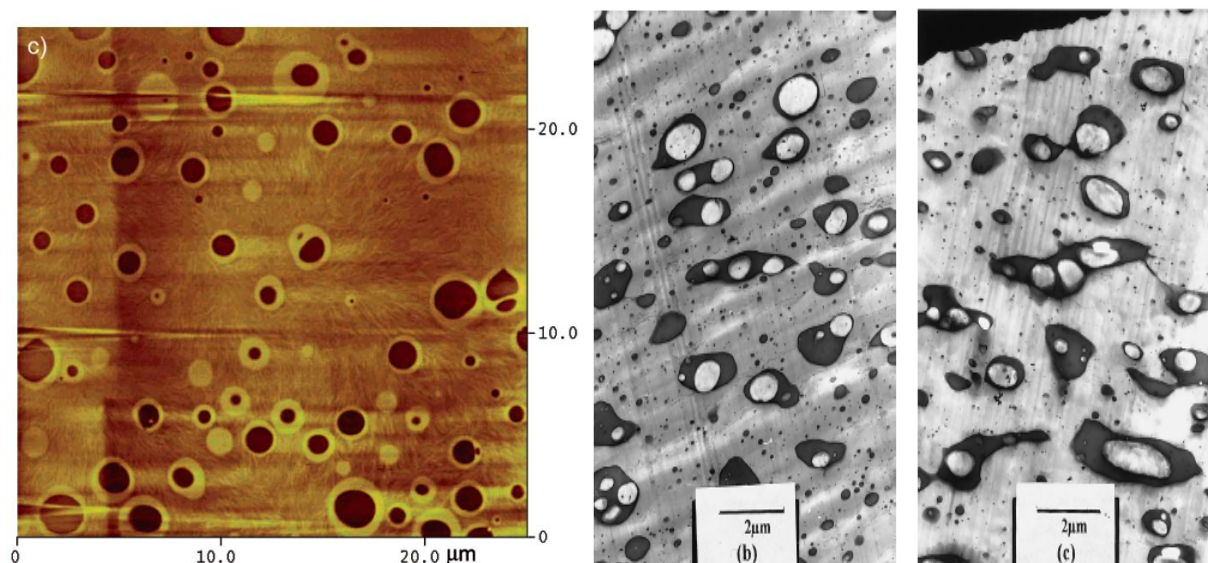
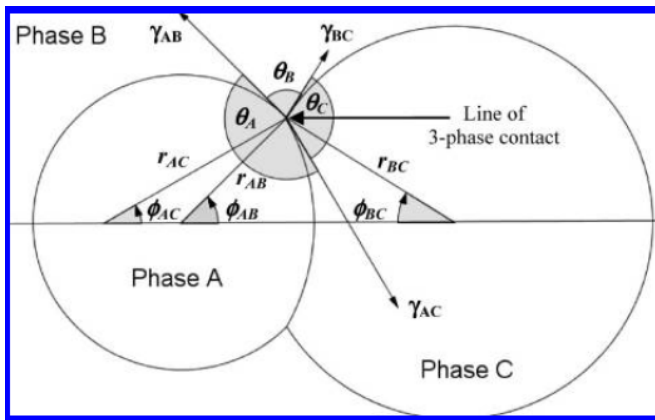


Figure 2.21: À gauche : Encapsulation totale du PMMA par le PS dans un système ternaire HDPE/PMMA/PS (80/10/10%vol) (Virgilio, Desjardins, L'Esperance, & Favis, 2005). À droite,

le SBR encapsule le b) LDPE et c) HDPE dans une matrice de PS (8/17/75%vol) (Luzinov, Pagnoulle, & Jérôme, 2000).

Reignier et al. (Reignier & Favis, 2000) ont observé une encapsulation totale du PS entre le HDPE et le PMMA dans un système ternaire HDPE/PS/PMMA. Nemirovski et al. (Nemirovski, Siegmann, & Narkis, 1995) ont obtenu la même chose pour un système PP/LCP/PS. Pour un système HDPE/PP/EPDM et PP/PS/EPDM, Hemmati et al. (Hemmati & Nazokdast, 2001) ont remarqué une encapsulation du HDPE ou du PS par l'EPDM dans une matrice de PP, ce qui est en accord avec la théorie de l'étalement. Luzinov et al. (Luzinov, et al., 2000) ont noté un étalement complet du SBR entre le LDPE et le PS. Ha et al. (Ha., Kim, & Kim, 2004) ont enquêté sur le système HDPE/PP/EOR et ont également confirmé le modèle où le EOR se place entre le HDPE et le PP de manière complète. Wilkinson et al. (Wilkinson, Clemens, & Harding, 2004) ont montré pour un système PP/PA6/SEBS sans réaction interfaciale la présence de deux phases disperses de PA6 et SEBS séparés dans la matrice de PP. Fortelny et al., 2009 (Fortelny., 2009) sont également en accord avec le PS encapsulant le HDPE dans une matrice de nylon 6. Sundberg et al. (Sundberg, 1993) sont également en accord pour un système PMMA/PC/PDMS. Dans le cas d'un mélange PP/PMMA/PS, De Freitas et al. (de Freitas, Valera, Souza, & Demarquette, 2007) ont remarqué une encapsulation totale du PMMA par une enveloppe de PS. Omonov et al. (Omonov, Harrats, & Groeninckx, 2005) ont étudié le système PA6/PP/PS et observé une encapsulation du PP par le PS dans une matrice de PA6. Finalement Tchomakov et al. ont montré l'encapsulation du HDPE par l'EPDM dans une matrice de PP (Tchomakov, et al., 2005).

Pour ce qui est de l'encapsulation partielle, Virgilio et al. (Virgilio., 2009) ont observé que le système HDPE/PP/PS démontre une encapsulation partielle ou une multitude de gouttelettes de PS tapisse l'interface HDPE/PP co-continue. L'analyse des coefficients d'étalement indique une encapsulation partielle. Toutefois la faible valeur négative de (HDPE/PP/PS) est temporisée par l'effet cinétique qui induit une combinaison de mouillage partiel et complet. Il en résulte une fraction importante de gouttes de PS dans la phase de PP. Cette localisation préférentielle dans le PP a été expliquée par une tension interfaciale plus faible ($\sigma_{PP/PS} < \sigma_{HDPE/PS}$). Ils ont également relié les angles de contact après recuit aux ratios de tensions interfaciales de la manière suivante :



$$\Gamma_A = \frac{\sigma_{AC}}{\sigma_{AB}} = \frac{\sin\theta_B}{\sin\theta_C}$$

$$\Gamma_B = \frac{\sigma_{BC}}{\sigma_{AB}} = \frac{\sin\theta_A}{\sin\theta_C}$$

$$\Gamma_C = \frac{\sigma_{BC}}{\sigma_{AC}} = \frac{\sin\theta_A}{\sin\theta_B}$$

Figure 2.22: Schématisation des angles de contact ou méthode de Neumann lors d'un mouillage partiel (Virgilio et al., 2009).

Ils ont également montré le caractère partiel du mouillage pour les systèmes PS/PCL/PP, PLLA/PCL/PS, PMMA/PS/PP (Virgilio, Desjardins, L'Esperance, & Favis, 2009). De bonnes corrélations entre les tensions mesurées par la méthode du triangle de Neumann et la méthode du fil cassant ont été observées.

2.4.1.2 Effet de l'élasticité

L'effet de l'élasticité est également à considérer. Comme discuté auparavant, Van Oene et al. ont démontré l'impact des différences de contraintes normales de premier ordre sur la tension interfaciale dynamique. Ceci permet de dire de manière raisonnée que les conditions dynamiques peuvent être différentes de l'état statique tout dépendant de la viscoélasticité des matériaux employés. Reignier et al. ont observé une inversion de hiérarchie entre le PS et le PMMA dans le cas de poids moléculaire et d'élasticité plus élevés (Reignier & Favis, 2003a).

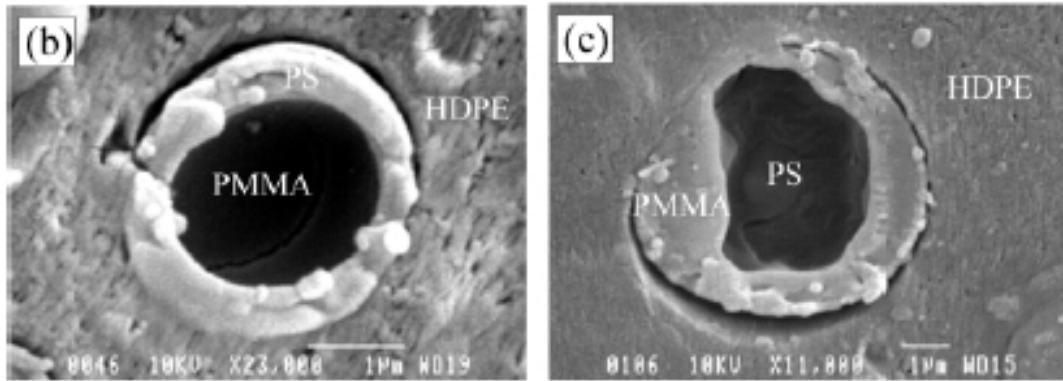


Figure 2.23: Effet de l'élasticité sur l'encapsulation dans un mélange HDPE/PS/PMMA (70/15/15%vol) (Reignier et al. 2003).

a) Le PS encapsule le PMMA, en accord avec la théorie des coefficients d'étalement statiques.

b) Le PMMA encapsule le PS à cause des tensions interfaciales dynamiques.

Un recuit en condition statique (effet d'élasticité négligeable) est suffisant pour renverser la hiérarchie et observer le PS encapsuler le PMMA de nouveau.

Koseki et al. (Koseki, Sung Lee, & Macosko, 1998) ont observé une déviation par rapport à la théorie statique dans le cas d'un mélange d'élastomère NBR/CM/EPR (10/20/70%vol) dans le cas où les élasticités sont prononcées.

L'idée d'introduire l'élasticité dans les coefficients d'étalement n'est pas nouvelle. Dans le cas d'un système solide/liquide/élastomère ou une goutte de liquide est intercalée entre le solide et l'élastomère, Martin et al. (Martin, Silberzan, & Brochard-Wyart, 1997) incorpore le terme d'élasticité dans l'équation du coefficient d'étalement.

$$G(H, R) \approx -\lambda\pi R + \frac{\pi^2}{9}ERH^2$$

Où λ est le coefficient d'étalement statique défini antérieurement, E le module de Young et R et H sont le rayon et la hauteur de la goutte à l'interface.

2.4.1.3 Effet de la composition

La composition n'affecte pas la hiérarchie des phases mais influence fortement le type et la taille de microstructure. La majorité des études couvrent les gouttes composites avec une phase majeure et les deux autres minoritaires. Le fait de modifier la concentration des phases induit des morphologies intéressantes. Zhang, Ravati et al. (Zhang, Ravati, Virgilio, & Favis, 2007) ont développé des structures co-continues HDPE/PS/PMMA (50/10/40%vol) ou la présence d'une faible fraction de PS (3%) permet de générer une structure co-continue habituellement rencontrée pour une fraction de 40-60% dans les mélanges binaires.

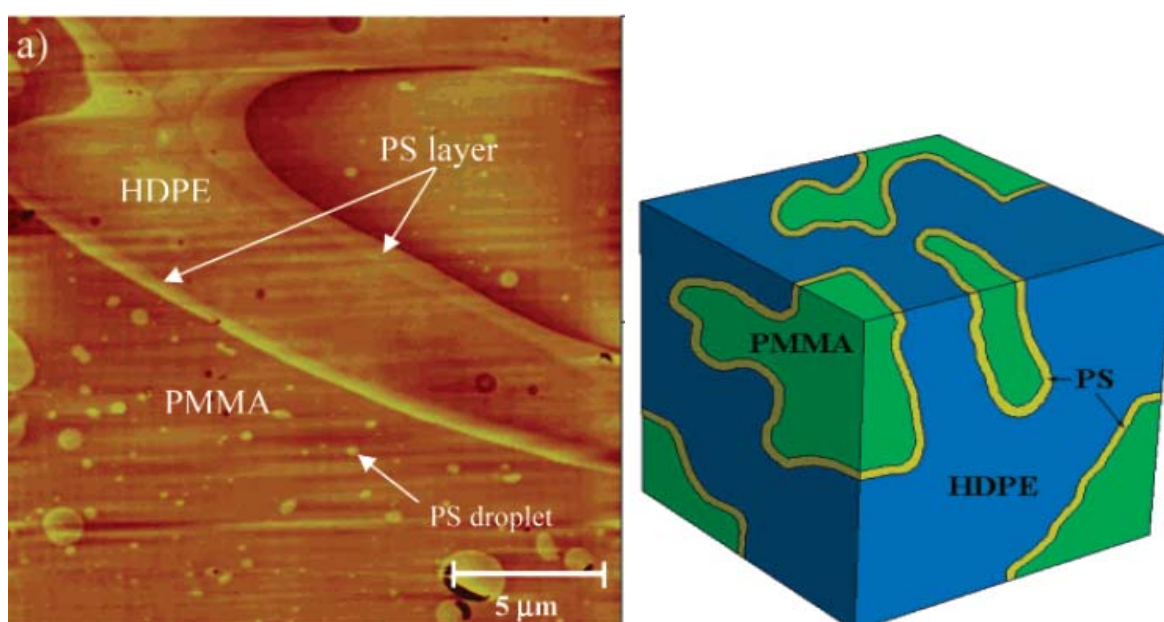


Figure 2.24: Structure co-continue de très faible seuil de percolation dans un mélange ternaire HDPE/PS/PMMA (50/10/40%vol) (Zhang et al., 2007).

a) Micrographe généré par FIB-AFM

b) Schématique du système

Il reste encore des combinaisons de concentrations à étudier pour ce type de système démontrant une forte encapsulation totale. Le système ternaire PC/MBS/ (PS ou SAN ou PMMA), étudié par Cheng et al. (Cheng, Keskkula, & Paul, 1992) révèlent des morphologies particulières dans le cas où deux des composantes du mélange ternaire se situent dans l'intervalle d'inversion de

phase. L'agent d'impact MBS consiste en un butadiène-styrène méthacrylate. En variant le troisième composant (PS, SAN ou PMMA), ils obtinrent des mouillages bien différents allant de l'encapsulation totale du MBS dans le PMMA et le SAN14.7 (14.7%mol styrène), son mouillage partiel si le PS ou le SAN25 et SAN 34 sont employés.

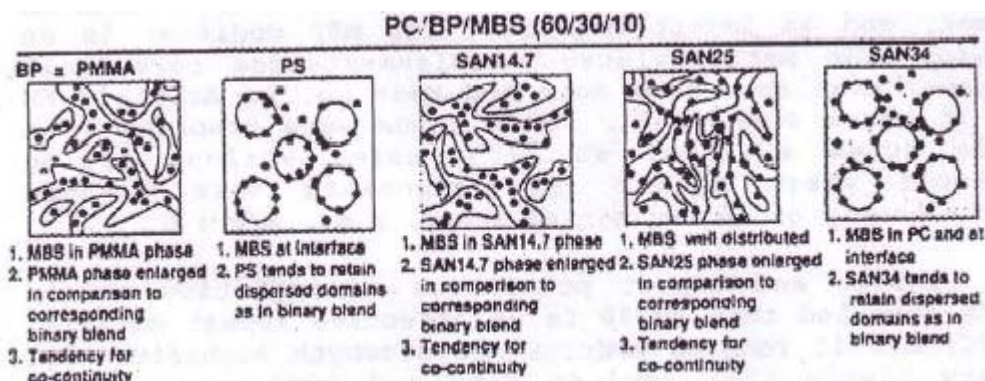


Figure 2.25: Évolution du mouillage du MBS en fonction de la troisième phase présente dans le système (PS, PMMA ou SAN) (Cheng et al., 1992).

Dans le cas des gouttes composites, Reignier et al. (Reignier & Favis, 2003b) ont observé une concentration critique de la phase encapsulante par rapport à la phase disperse (60 :40) au delà de laquelle, la goutte composite se comporte d'un point de vue rhéologique comme la phase encapsulante pure.

En augmentant la concentration globale de gouttes composite (PS/PMMA), le système suit la règle de mélange binaire avec une augmentation de la taille de goutte à l'équilibre dynamique avec la composition.

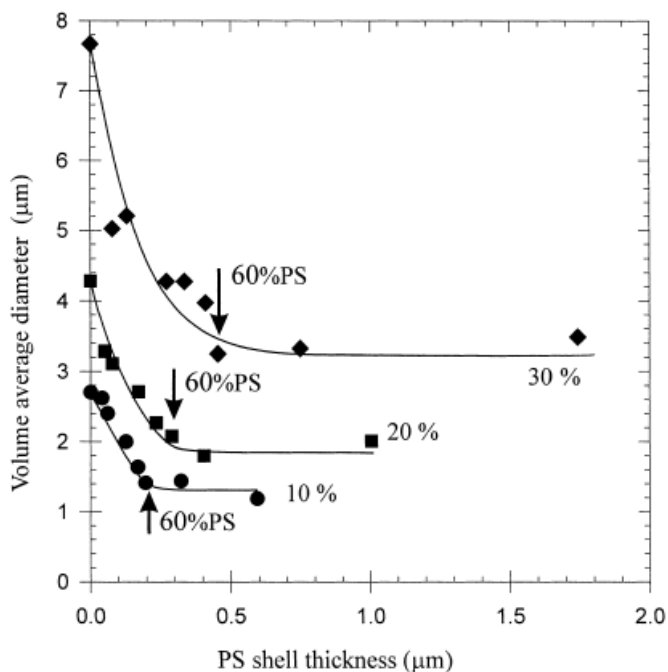


Figure 2.26: Concentration critique du PS relative à la goutte dispersée (PS/PMMA) dans un système HDPE/PS/PMMA (70/15/15%vol) (Reignier et al., 2003b)

Ils ont également montré que la composition relative de la goutte (enveloppe/noyau) affecte la structure interne du noyau ou phase encapsulée (PMMA).

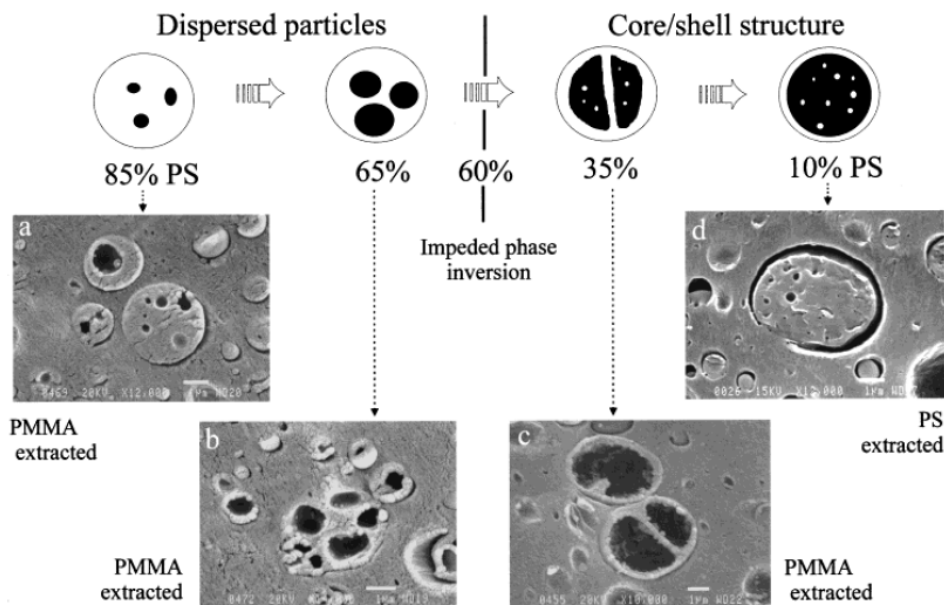


Figure 2.27: Effet de la concentration de PS sur la structure interne du noyau dans un système HDPE/PS/PMMA (70/15/15%vol) (Reignier et al., 2000).

Il est ainsi possible de contrôler la densité de subinclusions et la forme du noyau interne. Plusieurs sous inclusions de PMMA sont observées pour une fraction élevée de PS alors que pour un ratio proche de 50 :50, un cœur de PMMA uniforme est formé. L'inversion de phase PS/PMMA se produit autours de 30-40% PS ou un noyau interne en forme de quartier d'orange est génère. Ces structures ne sont évidemment pas stables d'un point de vue thermodynamique. Un recuit permet une dominance des forces interfaciales et conduit à un noyau sphérique de PMMA ou toutes subinclusions de PS se retrouvent à l'interface, tel que prédit par la théorie des coefficients d'étalement.

En accord avec des résultats, Luzinov et al. (Luzinov, et al., 2000) ont observé pour un système PS/SBR/PE que le fait d'augmenter la composition du noyau permet une transition morphologique de plusieurs noyaux de PE à un seul noyau uniforme.

Selon cette même étude, le fait d'augmenter la composition du noyau induit une augmentation du diamètre global de la goutte composite.

Hemmati et al. (Hemmati., 2001) ont étudié le système HDPE/EPDM/PP et ont montré que pour une concentration constante du noyau HDPE, le fait d'augmenter celle de l'enveloppe EPDM induit une augmentation de la taille des gouttes composites, ce qui est en accord avec le comportement des mélanges binaires.

2.4.1.4 Effet de la viscosité

Nemirovski et al. (Nemirovski, et al., 1995) ont montré pour un système PP/LCP/PC où la force motrice d'encapsulation totale est faible qu'une inversion de mouillage se produit lorsque le noyau devient moins visqueux que l'enveloppe.

Pour Luzinov et al., toujours sur le même système, ont observé que la taille du noyau dans la goutte composite est fonction du ratio de viscosité noyau/enveloppe alors que le diamètre apparent de la goutte composite est principalement déterminé par le ratio de viscosité enveloppe/matrice. Hemmati et al. (Hemmati & Nazokdast, 2001) ont montré que le fait d'augmenter la viscosité du noyau et ou de l'enveloppe entraine une augmentation de la taille des gouttes composites.

Reignier et al. (Reignier & Favis, 2003a) ont démontré que la structure interne de la goutte composite PS/PMMA change avec la viscosité du noyau. Plus le noyau est visqueux, plus des

subinclusions de PS sont piégées dans le noyau. Lorsque la viscosité du noyau est relativement faible et comparable à celle de l'enveloppe, une structure uniforme est observée avec un seul noyau de PMMA recouvert d'une enveloppe uniforme de PS.

2.4.1.5 Effet de la compatibilisation

Le fait de compatibiliser une interface diminue sa tension interfaciale ce qui peut engendrer un changement radical de hiérarchie morphologique et de la taille de la microstructure résultante.

Si la compatibilisation renforce le coefficient d'étalement en diminuant la tension interfaciale qui contribue négativement sur ce dernier, la taille des gouttes composites est réduite comme pour le cas d'un système binaire. De Freitas et al. (de Freitas, et al., 2007) l'ont démontré pour un système PP/PS/PMMA ou le fait d'ajouter un copolymère PP-g-PS ne change pas la hiérarchie mais provoque une réduction des gouttes composite. Pour le système ternaire non compatibilisé, le coefficient d'étalement du PS entre le PP et le PMMA est positif :

$$\lambda_{PP/PS/PMMA} = \sigma_{PP/PMMA} - \sigma_{PP/PS} - \sigma_{PS/PMMA} > 0$$

On comprend ainsi pourquoi le copolymère PP-g-PS ne change pas la hiérarchie mais au contraire la renforce.

Wilkinson et al. (Wilkinson, et al., 2004) ont observé une transition pour un système PP/PA6/SEBS d'une encapsulation complète où le SEBS sépare totalement le PP du PA6 à une encapsulation partielle où les trois phases sont en contact lorsqu'un SEBS-g-MA est ajouté. Ce dernier améliore l'affinité entre le SEBS et le PA6 et ils emploient les mêmes arguments qu'énoncé précédemment où une réduction de tension interfaciale provoque un changement de hiérarchie. Le coefficient d'étalement devient négatif.

Horiuchi et al. (Horiuchi, Matchariyakul, Yase, & Kitano, 1997) ont remplacé le SEBS par un SEBS-g-MA dans un système PA6/PC et ils ont observé la transition opposée d'un mouillage partiel à un mouillage total. De plus, la taille des gouttes composites a été fortement réduite de par la réduction de tension interfaciale PA6/SEBS-g-MA.

Omonov et al., 2005 (Omonov, et al., 2005) ont observé une transition de hiérarchie d'une encapsulation complète où le PP est complètement encapsulé par le PS dans une matrice de PA6.

Le fait de rajouter un compatibilisant pour l'interface PP/PA6 et PS/PA6 avec un copolymère greffé PP-g-MA et PS-MA provoque un mouillage partiel ou les trois phases sont en contact.

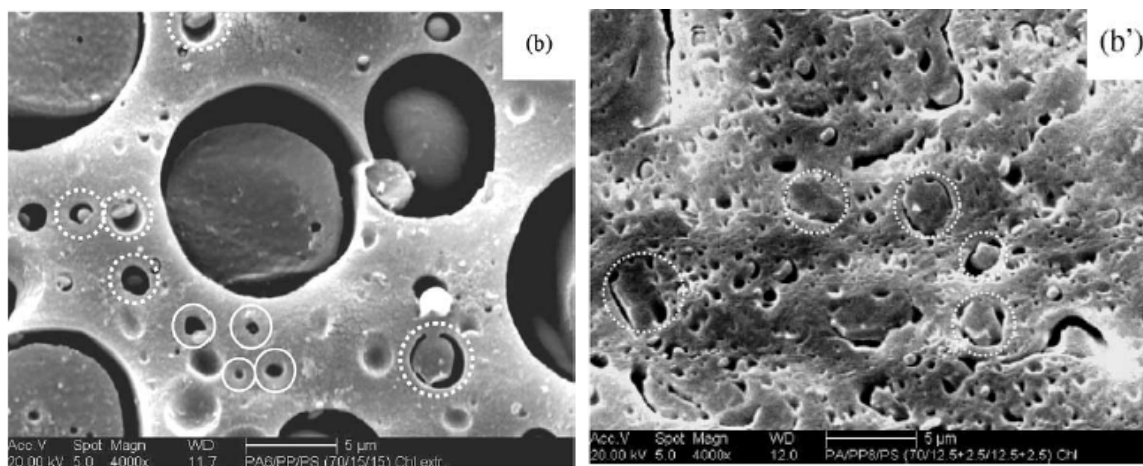


Figure 2.28: Effet de la compatibilisation de l'interface PP/PA6 avec un copolymère PP-g-MA dans un système ternaire PA6/PS/PP (70/15/15%vol) (Omonov et al., 2005).

a) système non compatibilisé : encapsulation totale.

b) Système compatibilisé PA6/(PS/PS-MA)/(PP/PP-MA)70/15/15%vol

Dans ce cas, deux tensions interfaciales sont réduites simultanément. Ceci dit la transition de hiérarchie devient claire et l'on peut dire raisonnablement que la tension interfaciale PP/PA6 a été réduite d'une manière plus prononcée que le PS/PA6. Les travaux qui montrent de manière indiscutable l'effet de la compatibilisation sont ceux de Virgilio et al. (Virgilio., 2009). Dans un système ternaire HDPE/PP/PS présentant initialement une combinaison de mouillage partiel et complet, le fait de rajouter un dibloc SEB provoque un changement radical de la morphologie.

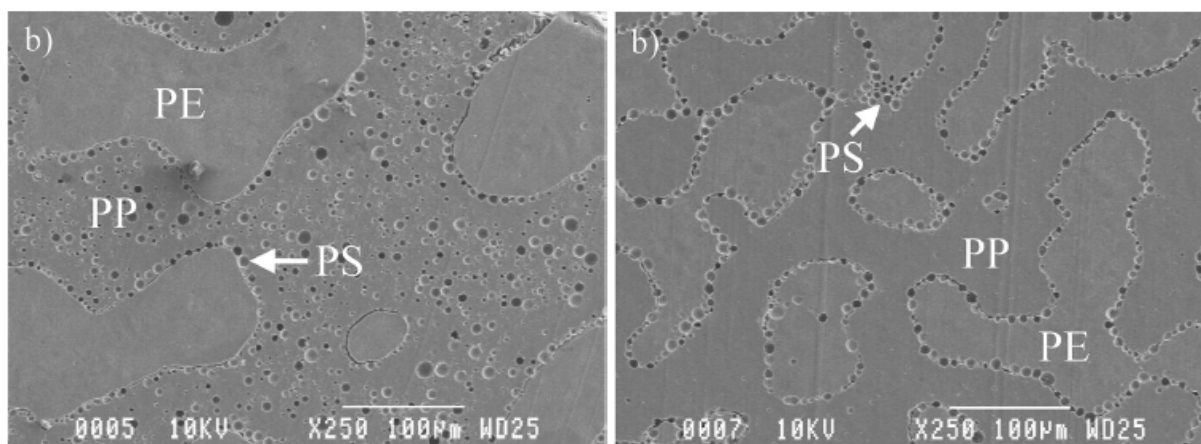
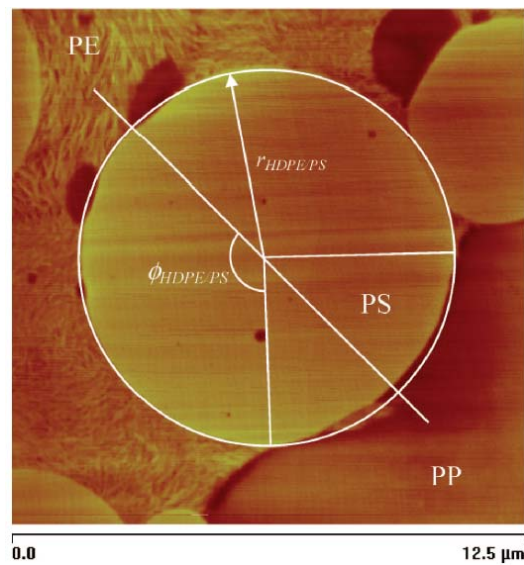


Figure 2.29: Effet de la compatibilisation de l'interface HDPE/PS dans un système ternaire HDPE/PP/PS après 30 minutes de recuit (Virgilio et al., 2009)

a) Système non compatibilisé

b) 1% SEB par rapport au PS est ajouté.

De ces micrographes on peut admirer la force thermodynamique dans l'établissement de la morphologie. Le fait de réduire la tension interfaciale HDPE/PS a réduit d'avantage les coefficients d'étalement et ont fait migrer les gouttelettes de PS vers la phase de polyéthylène. L'équilibre interfacial favorisant ainsi un mouillage partiel domine sur les forces de cisaillement/élongation durant le mélange qui sont responsable, dans le cas du système non compatibilisé, de la désorption des gouttes dans la phase de PP. Il a également été possible, en fonction de la configuration des angles de contact en mouillage partiel de déterminer la variation de tension interfaciale directement in-situ et de calculer la densité de copolymère à l'interface.



$$\Sigma = \frac{2r_{HDPE/PS}\phi_{copo}N_{AV}}{3M_{copo}(1 - \cos \varphi_{HDPE/PS})}$$

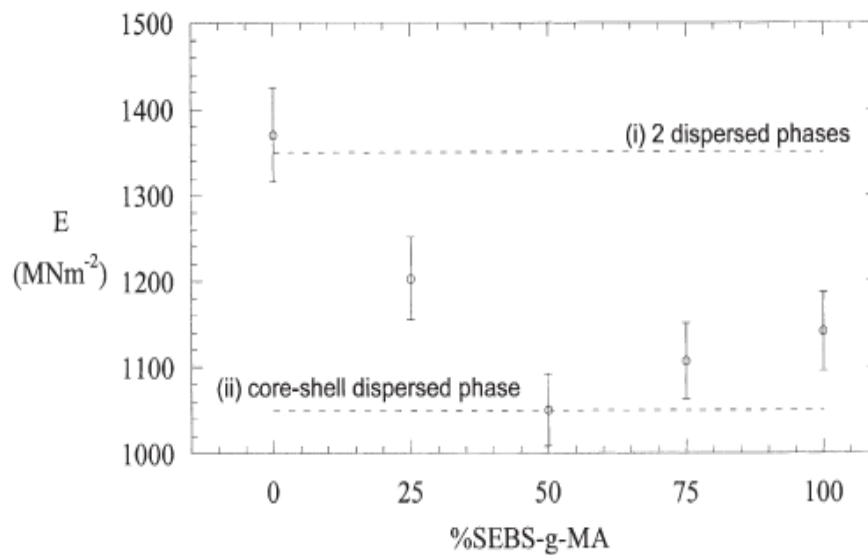
Figure 2.30: Estimation de la densité de copolymère a l'interface en fonction de la position de la gouttelette de PS à l'interface HDPE/PP (Virgilio et al., 2009).

Où Σ est la densité de copolymère à l'interface, $r_{\text{HDPE/PS}}$ le rayon de courbure de l'interface HDPE/PS, ϕ_{copo} la concentration volumique de copolymère, N_{AV} la constante d'Avogadro, M_{copo} le poids moléculaire du copolymère et $\varphi_{\text{HDPE/PS}} = \pi - \theta_{\text{HDPE}}$ et θ_{HDPE} l'angle de contact du polyéthylène.

Ces travaux sont d'une importance majeure pour la compréhension de systèmes multi-composants et le phénomène de compatibilisation.

2.4.2 Propriétés mécaniques des systèmes multi-composants

On peut aborder les propriétés mécaniques des morphologies ternaires. Il existe peu de données mécaniques sur ce type de systèmes. Toutefois, quelque résultats sont disponibles depuis récemment.



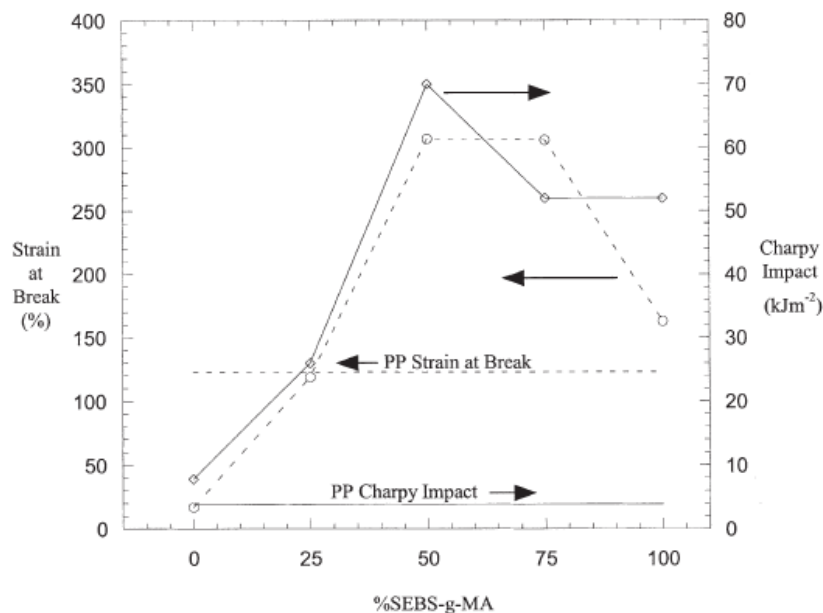


Figure 2.31: Module de Young et contrainte à la rupture des systèmes ternaires PP/PA6/SEBS (70/15/15%vol) compatibilisé avec un SEBS-MA (Wilkinson et al., 2004).

Wilkinson et al. montre également l'effet de la transition de morphologie sous l'effet d'un compatibilisant. L'explication est apportée dans la section précédente. On observe que la morphologie de type goutte composite offre un meilleur module de Young que la structure dispersée où le PA6 et le SEBS sont séparés dans une matrice de PP. Par contre les deux phases dispersées démontrent une meilleure elongation à la rupture et de meilleures propriétés d'impact que la goutte composite. Il est à noter que le compatibilisant joue également un rôle physique d'ancrage à l'interface et il est difficile de séparer l'effet d'adhésion du copolymère de la microstructure.

Cheng et al. ont étudiés les propriétés d'impact des systèmes ternaires PC/MBS/ (PS ou PMMA ou SAN) 60/30/10%vol.

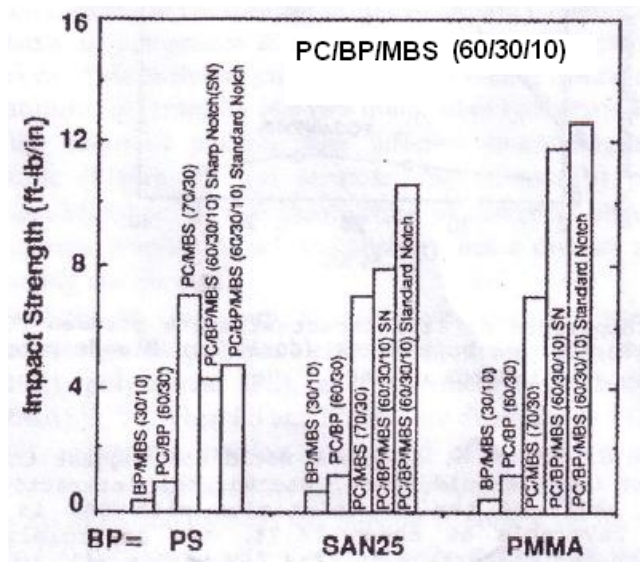


Figure 2.32: Propriétés d'impact de systèmes ternaires PC/MBS/ (PS ou PMMA ou SAN) (60/30/10%vol) (Cheng et al., 1992).

Généralement, les propriétés sont largement améliorées dans le cas d'un mélange ternaire par rapport au PC pur et aux combinaisons binaires possibles entre les composantes employées. Ces résultats sont encourageants puisqu'il est possible dans certains cas d'obtenir des propriétés supérieures avec des systèmes multi-composants.

2.5 Effet de l'injection sur la morphologie

L'injection de systèmes binaires influence de manière significative la morphologie dans la pièce produite. La morphologie est principalement fonction de la position dans la section de remplissage et ce phénomène porte le nom de *Skin-Core structure* (Karger-Kocsis & Csikai, 1987). Dans un système PET/PE et PC/PE, Li et al. (Li & Yang, 2004) ont démontré le profil de morphologie suivant :

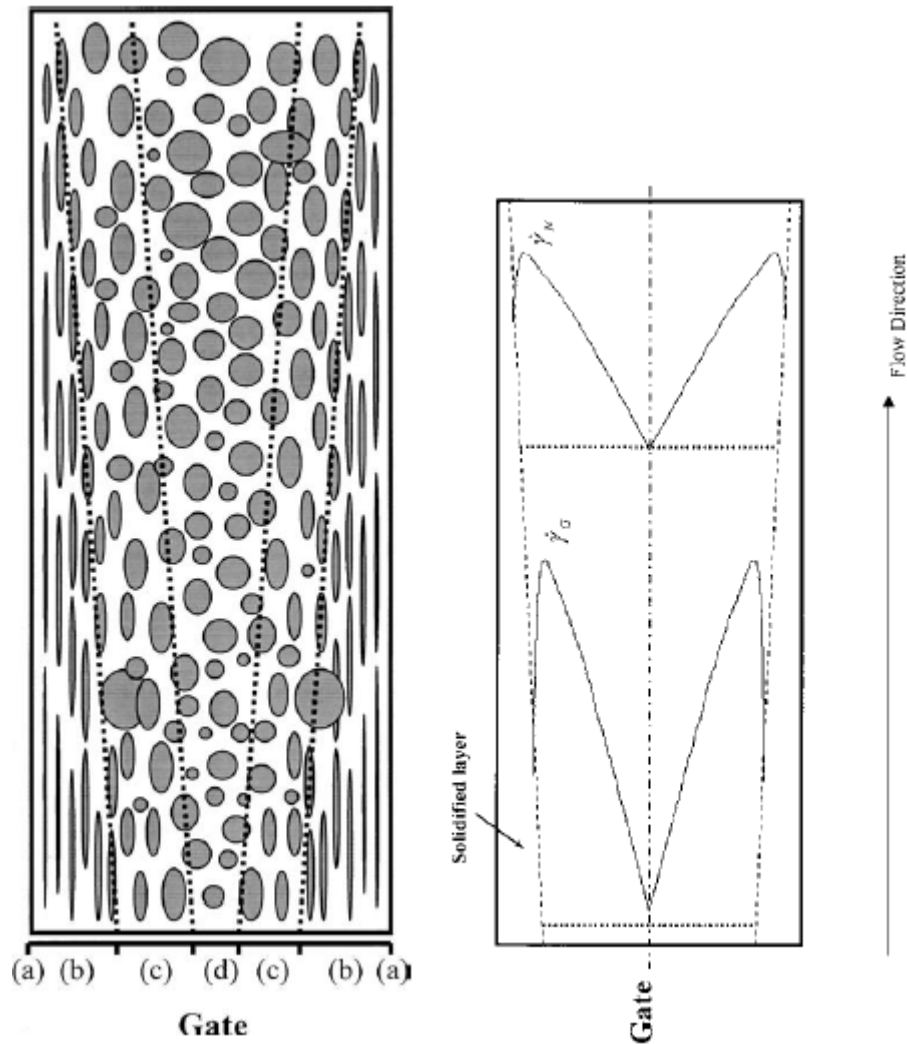


Figure 2.33: Effet de l'injection sur la forme et les dimensions de la phase dispersée.

L'alimentation se fait par le bas et le front d'injection progresse vers le haut de l'éprouvette.
 Skin : (a)(b), couche intermédiaire (b)(c) et noyau (d) (Zhong Ming et al., 2004)

Le cisaillement est maximal sur les bords de l'éprouvette alors qu'il est minimal au centre, ce qui permet une relaxation de la phase disperse en gouttelettes sphériques.

De par la théorie de Taylor, les forces cinétiques dues au cisaillement sur les bords sont supérieures aux forces interfaciales et engendrent la déformation des gouttes qui peut aller jusqu'à la rupture. Ils ont montré que le paramètre majeur influençant la morphologie est la

vitesse d'injection. Plus cette vitesse est élevée, plus étroite est la zone intermédiaire et centrale avec une phase dispersée déformée et orientée sur une section plus large de l'éprouvette.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Dans le cadre de ce projet de maîtrise, trois études ont été élaborées. À des fins de simplification pour le lecteur, la section matériaux a été subdivisée en trois sous sections de sorte à bien distinguer les nuances expérimentales. Pour ce qui est des autres méthodes de mélange, mise en forme et caractérisation rhéologique et morphologique, une description unique est suffisante pour qu'il n'y ait pas d'ambiguïtés. Pour des informations détaillées du protocole expérimental, nous vous invitons à consulter les articles scientifiques placés en annexes.

3.1 Matériaux

3.1.1 Étude 1 : Application de la morphologie goutte composite à des fins de recyclage

Cinq homopolymères commerciaux et deux copolymères ont été utilisés. Le polyéthylène haute densité HDPE est le grade Sclair 2710 de Nova Chemicals, le polypropylène PP PD702 de Basell, le polystyrène PS de type 615 APR Styron de America Styrenics, le PMMA M30 de Evonik et finalement le polycarbonate PC 1080 HD de Dow Chemicals. Les propriétés physiques des homopolymères sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 3.1: Propriétés physiques des homopolymères de l'étude sur le recyclage

| Polymère | Grade | Densité à 25°C ASTM D792 ^a | MFI (g/10 min) ASTM D1238 ^a | $M_w \times 10^{-3}$ (g/mol) | $\eta^* \times 10^{-3}$ (Pa.s), 225°C 25 s ⁻¹ , 4 Hz | $\eta_o \times 10^{-3}$ (Pa.s), 225°C |
|----------|-------------|--|---|---------------------------------|--|---|
| HDPE | Sclair 2710 | 0.95 | 17 | 48 ^a | 0.26 | 0.37 |
| PP | PD702 | 0.90 | 35 | 288 ^c | 0.32 | 0.5 |
| PS | Styron 615 | 1.04 | 14 | 290 ^b | 0.51 | 1.5 |
| PMMA | M30 | 1.19 | 24 (230°C/3.8kg) | --- | 1.31 | 1.9 |
| PC | 1080HD | 1.20 | 73 (300°C/1.2kg) | --- | 0.94 | 1.0 |

^a Obtenu par les fournisseurs, ^b Estimé (Reignier et al., 2000), ^c Estimé (Bhadane, Champagne, Huneault, Tofan, & Favis, 2006)

Les agents interfaciaux étudiés sont le copolymère aléatoire éthylène-propylène-diène symétrique non vulcanisé EPDM T2450 de Buna Lanxess et un multi-bloc oléfinique d'éthylène-octène de Dow Chemicals. Les propriétés physiques sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 3.2: Propriétés physiques des copolymères de l'étude sur le recyclage

| Polymère | Densité à 25°C ASTM D792 ^a | MFI (g/10 min) ASTM D1238 ^a | %massique éthylène | $M_w \cdot 10^{-3}$ (g/mol) | Viscosité de Mooney ASTM D1646 (L 1+4 125°C) | $\eta_o \cdot 10^{-3}$ (Pa.s) à 225°C |
|----------|--|--|-----------------------|--------------------------------|--|---|
| EPDM | 0.86 | --- | 55-61% | 140 ^b | 29-41 M | 6.8 |
| OBC | 0.89 | 5 | 70% ^c | 110 ^c | --- | 2.0 |

^a Obtenu des fournisseurs, ^b Estimé (Bhadane et al., 2006), ^c Estimé (Baer, Lin et al., 2009)

L'EPDM T2450 contient de l'éthylidène norborène (ENB) en proportion de l'ordre de 3.4 à 4.5% massique. L'OBC est un multi-bloc composé de blocs durs cristallisables avec une très faible concentration d'octène (0.5%mol) alternant avec des blocs amorphes à haute teneur en octène (19% mol). Ces derniers sont configurés sous forme de courtes ramifications sur le squelette de polyéthylène (Baer, 2009).

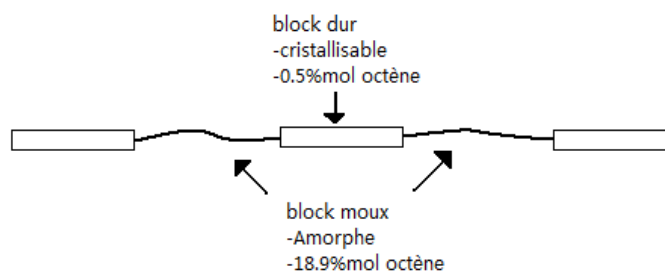


Figure 3.1: Schéma de la structure chimique de l'OBC multi-blocs.

L'OBC contient 40% molaire de blocs durs qui a un poids moléculaire moyen en masse de 21 kg/mol tandis que les blocs amorphe ont un poids moléculaire moyen en masse de l'ordre de 16 kg/mol (Kamdar, Wang, & Baer, 2009). On considérant un poids moléculaire d'enchevêtrement M_e de 1.2 et 7 kg/mol pour le HDPE et le PP (Creton & Kramer, 1992), un bon ancrage de l'OBC à l'interface HDPE/PP est attendu. Les blocs durs sont compatibles avec le HDPE tandis que les blocs amorphes le sont avec le PP de par similitude chimique.

3.1.2 Étude 2 : Effet de la viscoélasticité sur les mélanges ternaire HDPE/PP/PS et analyse du système HDPE/PP/PC

Dans cette étude, deux polyéthylènes haute-densité d'indice de fluidité différents et de grade appliqués à des applications générales ont été employés. Le HDPE 3000 est fourni par Pétromont.

Tableau 3.3: Propriétés physiques des homopolymères de l'étude sur la viscoélasticité du HDPE sur le mouillage partiel du système HDPE/PP/PS et HDPE/PP/PC

| polymère | $M_w \cdot 10^3$ (g/mol) | $\eta_o \cdot 10^{-3}$ (Pa.s), 200°C | $\eta_o \cdot 10^{-3}$ (Pa.s), 225°C | $\eta^* \cdot 10^{-3}$ (Pa.s), 200°C, 25s ⁻¹ | $\eta^* \cdot 10^{-3}$ (Pa.s), 225°C, 25s ⁻¹ | $N_1 \cdot 10^{-3}$ (Pa), 200°C, 25s ⁻¹ | $N_1 \cdot 10^{-3}$ (Pa), 225°C, 25s ⁻¹ |
|----------------------------|-----------------------------|--|--|--|--|---|---|
| HDPE1 Sclair2710 | 48 ^a | 0.42 | 0.37 | 0.32 | 0.26 | 3.81 | 2.81 |
| HDPE2 Pétromont 3000 | 79 ^a | 1.15 | 0.87 | 0.65 | 0.61 | 11.90 | 7.77 |
| PP | 288 | 0.82 | 0.49 | 0.49 | 0.33 | 12.90 | 4.85 |
| PS | 290 | 3.90 | --- | 1.09 | --- | 37.01 | --- |
| PC | --- | --- | 1.02 | --- | 0.94 | --- | 10.12 |

Les deux matériaux HDPE présentent une polydispersité faible de par l'emploi de la technologie de catalyseurs "Single-Site" pour le SCLAIR et le procédé UNIPOL pour le grade Pétromont. Généralement une polydispersité de l'ordre de 2 obtenue et est inférieure à celle issue d'une méthode conventionnelle de catalyseur de Ziegler-Natta. Nous avons eu la chance d'obtenir la valeur exacte pour le Nova Sclair 2710. Ce dernier a une polydispersité de 2,5 ($M_n=18.9$ kg/mol, $M_w=47.6$ kg/mol).

Les propriétés rhéologiques sont également résumées dans le tableau pour deux températures 200°C et 225°C tel qu'abordé dans l'article scientifique.

3.1.3 Étude 3 : Compatibilisation du système HDPE/PP avec des copolymères aléatoires EPR, EPDM et EOR.

Dans cette étude un système HDPE/PP est compatibilisé par divers copolymères. Le HDPE employé est le Sclair 2710 de Nova Chemicals et le PP, le PD702 de Basell. Leurs propriétés sont résumées plus haut.

En ce qui concerne les élastomères thermoplastiques, des copolymères aléatoires d'éthylène-propylène ont été employés. Deux grades d'EPDM (éthylène-propylène-diène), les EPDM Buna T2450 et T6470, produits par Lanxess, un EPR (éthylène-propylène) conventionnel V785 fourni par ExxonMobil, un copolymère EOR (éthylène-octène) fournis par Dow Chemicals. Les propriétés sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau 3.4: Caractéristiques des élastomères thermoplastiques de l'étude de compatibilisation du système HDPE/PP

| Polymère | Grade industriel | Densité à 25°C ASTM D792 ^a | MFI (g/10 min) ASTM D1238 ^a | %m éthylène | M _w 10 ⁻³ (kg/mol) | Viscosité de Mooney ASTM D1646 (L 1+4 125°C) | η _o 10 ⁻³ (Pa.s) à 200°C |
|----------|------------------|---------------------------------------|--|-------------|--|--|--|
| EPDM1 | Buna T2450 | 0.86 | --- | 55-61% | 140 ^b | 29-41 M | 12 |
| EPDM2 | Buna T6470 | 0.86 | --- | 64-72 % | 200 ^b | 52-62 M | 90 |
| EOR | Engage 8200 | 0.87 | 5 | 62 % | 288 ^c | --- | 1.4 |
| EPR | Vistalon 785 | 0.85 | --- | 49 % | --- | 30 M | 10 |

^a Obtenu par les fournisseurs, ^b Estimé Bhadane et al., 2006, ^c Estimé Baer et al., 2009

L'élastomère EOR (éthylène-octène ou encore éthylène-α oléfines) est synthétisé par le procédé INSITE CGCT de Dow impliquant une catalyse métallocène. Il s'agit une chaîne linéaire de polyéthylène sur laquelle sont ramifiées de courtes chaînes latérales de 1-octène. De par le procédé, la polydispersité est relativement faible ($\frac{M_w}{M_n} = 2$) et la distribution du comonomère est uniforme dans la macromolécule. Tous les copolymères sauf l'EOR ne présentent pas de plateau newtonien à faibles taux de cisaillement. On peut penser que le comportement élastique de L'EOR est moins prononcé que les autres copolymères étudiés.

3.2 Procédure de mélange et de mise en forme

3.2.1 Mélangeur interne

La grande majorité des mélanges polymériques ont été effectués avec un mélangeur interne de type Plasti-Corder Digi-System de C.W. Brabender Instrument Inc. Une température de mélange de 200°C a été choisie pour les systèmes multiphasés impliquant les résines à bas point de fusion telles le HDPE, PP, PS, les élastomères thermoplastiques. Pour les mélanges plus complexes ou

le PC est présent, une température de 225°C a été utilisée de sorte à obtenir un mélange en fondu homogène. La vitesse a été fixée à 50 RPM. De plus, une petite quantité d'antioxydant (0.2% massique) Irganox B225 de Ciba geigy a été ajoutée au mélange afin de minimiser la dégradation thermique du polyéthylène et du polypropylène. À la fin des mélanges, moyennant 7 minutes, les échantillons ont été trempés dans de l'eau glacée afin de figer la morphologie. Le cisaillement moyen a été estimé à $25s^{-1}$ (Bousmina, Ait-Kadi, & Faisant, 1999). En appliquant la relation de Cox-Merz, qui est valide pour les polymères linéaires, la viscosité en régime est reliée à la viscosité complexe à la fréquence correspondante. Un recuit statique est par la suite réalisé à 200°C ou 225°C, dépendant de PC dans le système, pour une durée de 4, 8, 15, 30 et 60 minutes pour les systèmes ternaires HDPE/PP/PS et HDPE/PP/PC (étude 2).

3.2.2 Extrusion bi-vis co-rotative

Dans le cas de l'étude sur le recyclage (étude 1), des mélanges HDPE/PP/PS/PMMA/PC compatibilisés ont également été réalisés par le biais d'une extrudeuse bi-vis co-rotative Leistritz Modèle ZSE 18HP de GmbH avec un ratio L/D de 40. Les mélanges sélectionnés sont les suivants :

Tableau 3.5: Mélanges réalisés par extrusion bi-vis

| Mélanges | | Composition (%vol) | compatibilisant |
|----------|----------------------------------|--------------------|---|
| 1 | HDPE Sclair 2710 Nova pur | --- | --- |
| 2 | PP PD702 pur | --- | --- |
| 3 | HDPE/PP | 50/50 | --- |
| 4 et 5 | HDPE/PP compatibilisé | 50/50 | +20% massique EPDM T2450 ou OBC par rapport au PP |
| 6 | HDPE/PP/PS/PMMA/PC | 40/40/6.7/6.7/6.7 | --- |
| 7 et 8 | HDPE/PP/PS/PMMA/PC compatibilisé | 40/40/6.7/6.7/6.7 | +20% massique EPDM T2450 ou OBC par rapport au PP |

L'extrusion a été effectuée pour tous les mélanges à 80rpm avec un profil de température 180/190/200/210/220/225/210°C. Le temps de résidence moyen fut de l'ordre de la minute et demie et un antioxydant Irganox B225 de Ciba-Geigy a également été employé afin de minimiser l'oxydation thermique. Le fil extrudé a été par la suite soumis à une étape de refroidissement à l'eau froide pour geler la morphologie et de mise en granule pour l'étape suivante d'injection. Des échantillons ont été prélevés au niveau du bain de refroidissement afin de vérifier l'uniformité de la morphologie après l'extrusion.

Par la suite un recuit statique est appliqué à 225°C pour une durée de 0, 1 et 30 minutes sur les systèmes HDPE/PP/PS/PMMA/PC compatibilisés ou non afin de mieux distinguer la tendance d'équilibre de la morphologie.

3.2.3 Mise en forme par injection

Afin d'obtenir les propriétés mécaniques, la préparation d'échantillons de traction normalisés fut nécessaire. Des éprouvettes de traction de type I 57 x 9.7 x 3.07 mm (ASTM D638) ont été moulées par une unité d'injection Sumimoto SE50S avec un diamètre de vis de 32 mm. Le profil de température employé est 190/200/215/220°C de l'alimentation à la buse avec une vitesse de rotation de 100 RPM. Deux vitesses d'injection sont utilisées à pression d'injection constante de 80 MPa. Les vitesses maximales et minimales sont 70 mm/s et de 40 mm/s respectivement pour un remplissage supérieur estimé à 85% du volume de l'éprouvette. La température du moule a été fixée à 38°C pour un temps de refroidissement de 10 secondes. Une pression de plastification faible de 1 MPa a été suffisante pour mettre en forme les mélanges. Le temps de cycle total est de 37 secondes environ.

3.3 Mesure des tensions interfaciales par la méthode du fil cassant

Quatre tensions interfaciales ont été mesurées par la méthode du fil cassant pour les paires PS/HDPE, PC/HDPE et PS/PC. Des fils de diamètre entre 30 et 60 microns ont été générés à partir de granulés fondus et recuits à une température légèrement inférieure à la transition vitreuse pendant cinq jours. Des sandwichs de HDPE et PS formé par compression à chaud et d'épaisseur proche de 200 microns ont également été soumis à la même procédure. Au moins

cinq mesures par paire ont été effectuées. Auparavant de l'Irganox B-225 (0.2%_m) a été mélange à sec avec les granulés pour réduire la dégradation thermique pendant la prise de mesure. L'équipement employé est un microscope optique Optiphot-2 de Nikon avec une table chauffante F-82HT de Mettler.

3.4 Caractérisation des matériaux bruts et des mélanges

3.4.1 Rhéologie

La caractérisation rhéologique des matériaux a été réalisée en utilisant un rhéomètre à contrainte constante SR 5000 de Thermal Analysis sous atmosphère d'azote à 200 ou 225°C. Les granulés de polymères purs ont été mélange à sec avec le stabilisant thermique Irganox B225 (0.2%_m) puis comprimés à chaud pour générer des disques de 25 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. La procédure de mise en forme dure 4 minutes afin de minimiser la dégradation thermique. Une géométrie à plateaux parallèles a été employée de sorte à estimer la région linéaire viscoélastique (LVE) par balayage en contrainte. Une valeur de 70% de la contrainte maximale de la LVE est par la suite utilisée de sorte à réaliser un balayage en fréquence à contrainte constante. Les fonctions rhéologiques telles que la viscosité complexe η^* , les modules de conservation G' et de perte G'' ont été obtenues pour une plage de fréquence allant de 0.01 Hz à 40 Hz. La relation de Cox-Merz reliant la fréquence au taux de cisaillement a été appliquée (Cox., 1958). La fonction de la différence de contrainte normale de premier ordre N_1 a été obtenue par la corrélation de Laun qui s'avère être applicable pour les homopolymères étudiés (Laun, 1986) :

$$N_1(\dot{\gamma}) = 2G'(\dot{\gamma}) \left[1 + \left(\frac{G'(\dot{\gamma})}{G''(\dot{\gamma})} \right)^2 \right]^{0.7}$$

3.4.2 Analyse de la morphologie

3.4.2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons ont été microtomés en employant une unité Leica RM2165 dans un bain d'azote liquide. Pour les éprouvettes de traction, un volume été prélevé dans la région centrale et une section parallèle à la direction d'injection a été microtomé. Les surfaces ont été par la suite soumises à une extraction sélective pour extraire le PS avec du cyclohexane ou le PMMA avec

de l'acide acétique à température ambiante. Le cyclohexane extrait également l'EPDM et l'EPR mais n'affecte pas l'OBC. Les surfaces ont été ensuite séchées à 60°C pendant une nuit avant d'effectuer le recouvrement d'or-palladium ou platine. Les observations morphologiques au MEB. Les micrographes ont été pris avec un MEB-FEG à émission de champs de la compagnie FEOL à 2 kV et 10^{-6} A. Les modes SEI (*Scanning Electron Image*) et LEI (*Low Electron Image*) ont été employés.

3.4.2.2 Analyse d'image et mesures dimensionnelles

Les micrographes ont été par la suite soumis à une quantification. Le diamètre moyen en nombre et volume des gouttelettes de PS, PC ou des gouttes composites ont été relevés en employant une table digitale Wacom et le logiciel SigmaScan v.5. La correction de Saltikov a été introduite de sorte à considérer les effets de polydispersité et que la coupe n'est pas réalisée exactement à l'équateur de la goutte (Saltikov, 1967). Le nombre de gouttes mesurées variait entre 300 et 500 dépendant de la taille globale de la microstructure. La taille de la structure co-continue HDPE/PP a été quantifiée en introduisant une nouvelle procédure. Du fait de la variabilité du diamètre des galeries interpénétrées après microtomie, des clichés à faible grossissement ont été utilisés de sorte à relever de manière générale la taille maximale. En considérant une succession de cylindres, le diamètre D a été mesuré à intervalle régulier sans tenir compte des bords plus fins. La structure co-continue est isotropique après équilibre dynamique de l'établissement de la microstructure ce qui explique pourquoi de fortes variations de diamètre sont observées lorsqu'une surface plan est microtomée. Les étranglements sont la conséquence de bifurcations des galeries dans un plan différent de celui observé.

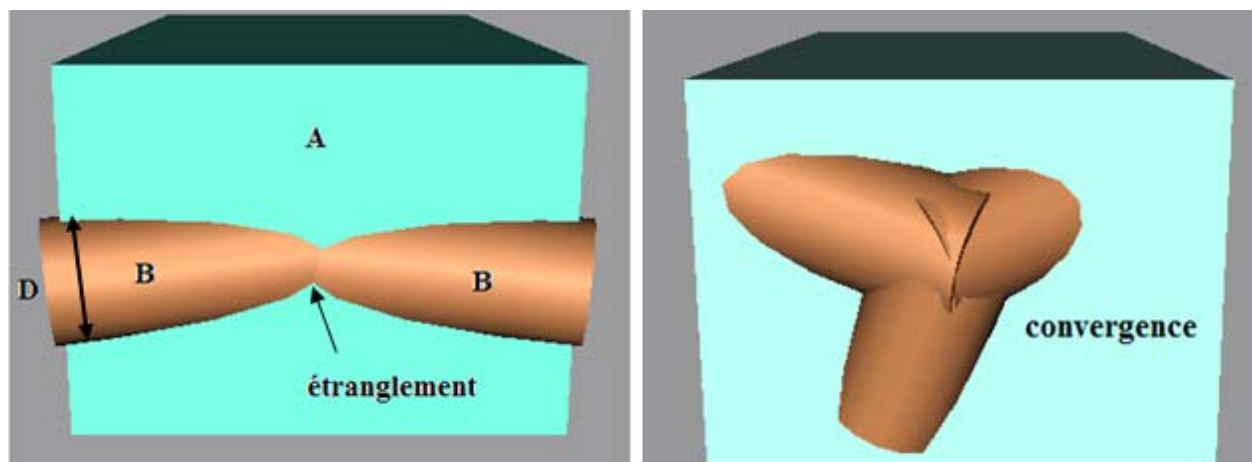


Figure 3.2: Schématisation de l'étranglement et de la convergence observés à partir du plan microtomé A où des cylindres B divergent ou convergent. La mesure du diamètre co-continu réel D est le diamètre à l'équateur de la galerie.

C'est le même cas pour les convergences de galeries qui induisent une région arrondie et de dimensions plus grandes que le diamètre réel des galeries le constituant.

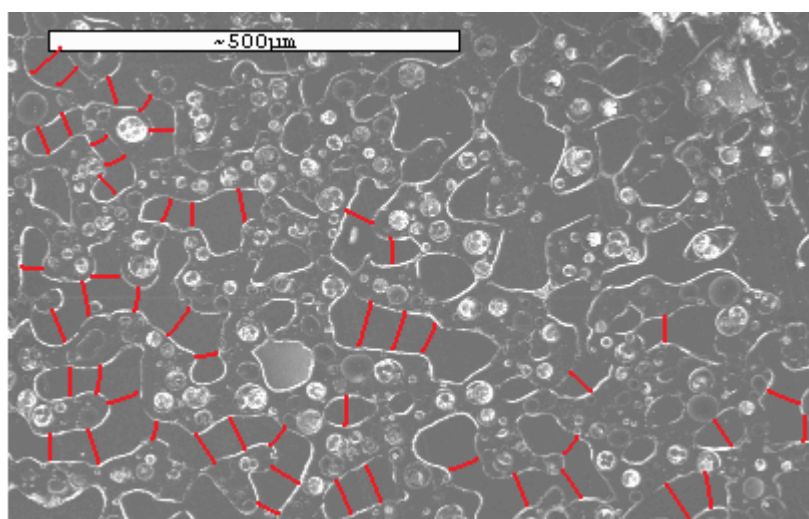


Figure 3.3: Exemple de mesure du diamètre de la structure co-continue D dans un mélange ternaire HDPE/PP/PS (45/45/10%vol) après 30 minutes de recuit. Micrographie à faible grossissement.

Bien entendu, il y a des variations de diamètre du cylindre en pratique dans les mélanges de polymère. Ceci dit, ces variations sont moins drastiques lorsque les étranglements et les points de convergence ne sont pas considérés. Le diamètre D est mesuré sans tenir compte des

étranglements ni des larges zones de convergence des galeries. Entre 50 et 200 mesures ont été réalisées puis comparées à la théorie de la coalescence statique pour ce type de structure. En général, une bonne similitude existe entre le diamètre moyen D mesuré et la théorie comme le démontre l'étude 2.

3.4.3 Essai mécanique en traction uniaxiale

Dans la première étude sur le recyclage des mélanges de polymères, conformément à la norme ASTM D638, des échantillons de type I ont été testés avec une machine INSTRON 4400R à une vitesse de traction 50 mm/min. Les paramètres principaux ont été relevés tel le module de Young, le pourcentage et la contrainte au seuil de contrainte ainsi que le pourcentage et la contrainte à la rupture. L'énergie de rupture a également été relevée. Au moins 8 spécimens ont été testés afin de s'assurer de la reproductibilité et d'établir l'erreur des valeurs obtenues.

CHAPITRE 4 SYNTHÈSE

Ce projet de maîtrise a permis d'étudier deux axes de recherche et d'établir deux articles scientifiques. Le recyclage des plastiques par l'emploi des mélanges de polymères en utilisant une microstructure de type goutte composite constitue le pilier central du projet. Dans ce premier travail, un système HDPE/PP/PS/PMMA/PC compatibilisé par EPDM ou OBC est enquêté d'un point de vue morphologique et mécanique. La deuxième étude, plus fondamentale, aborde l'effet de la viscoélasticité sur le mouillage partiel dans les systèmes ternaires HDPE/PP/PS. De plus, le système HDPE/PP/PC est également abordé et la théorie de l'encapsulation vérifiée. Pour de plus amples informations sur ces deux études, nous vous invitons à consulter les articles scientifiques placés en annexes.

4.1 Application de la microstructure goutte composite à des fins de recyclage

Le recyclage des plastiques mélangés de composition différentes est fortement limité par le fait que les résines forment des phases immiscibles démontrant une forte incompatibilité responsable d'une faible adhésion interfaciale. Ces interfaces sont sensibles à la transmission des contraintes mécaniques et peuvent provoquer de faibles propriétés de rupture pour le matériau. Il est bien connu que la compatibilisation par l'emploi d'un agent interfacial approprié permet de fortifier l'interface et améliore nettement les propriétés mécaniques (Teh & Rudin, 1994). De plus les résines thermoplastiques traditionnelles les plus employées sur le marché sont le polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polystyrène (PS), polyvinyle de chlorure (PVC) ainsi que le polyéthylène téréphtalate (PET). Il n'est donc pas étonnant de constater que ces résines représentent plus de 90% des déchets plastiques post-consommation. Les résines pures sont recyclés de manière encore insatisfaisante à ce jour. Dans le meilleur des cas, seulement 30% des résines mentionnées précédemment sont recyclées selon l'application en Amérique du Nord (EPA. U.S Environment Protection Agency, 2009). La séparation et le tri des déchets plastiques est complexe et coûteux. Dans le cas des produits constitués de plusieurs phases, le recyclage est même impossible selon la perspective actuelle du système de gestion des matières résiduelles.

Dans cette étude un nouveau concept est abordé. En partant d'un système binaire HDPE/PP recyclable, des phases non recyclables telles le PS, PMMA et PC sont intégrées au mélange. Aujourd'hui il n'existe pas de compatibilisant universel où un agent interfacial peut compatibiliser n'importe quelle type d'interface. L'approche fondamentale est de réduire le nombre d'interactions entre les phases à une seule interface HDPE/PP compatibilisée afin de régir les propriétés mécaniques. Les phases non recyclables sont ainsi confinées dans le polypropylène et ne constituent pas de pôles de génération de contraintes critiques qui peuvent mener à la rupture du matériau.

Les facteurs influençant l'encapsulation et la taille et la forme de la microstructure ont été analysés dans le chapitre précédent. Les forces interfaciales régissent l'ordre hiérarchique des phases dans un système complexe (Hobbs, et al., 1988; Torza & Mason, 1970) tandis que la composition et les paramètres cinétiques affectent l'établissement de la taille de la morphologie résultante (Favis & Chalifoux, 1987; Luzinov, et al., 2000).

Ainsi l'agent compatibilisant pour l'interface HDPE/PP joue un double rôle. En premier lieu, il permet de réduire la tension interfaciale entre le HDPE et le PP de sorte à favoriser l'exclusion des gouttes de phases non recyclables dans le polypropylène. De plus, ce dernier est capable d'engendrer une adhésion interfaciale entre le polyéthylène et le polypropylène afin d'améliorer les propriétés mécaniques globales du matériau. Finalement, pour une application ultime au recyclage, le compatibilisant doit être efficace et peu coûteux. De ce fait, un copolymère d'éthylène-propylène-diène a été employé. La littérature a montré leur effet positif sur les propriétés mécaniques pour le système HDPE/PP (D'Orazio, et al., 1982; Teh & Rudin, 1994). Un autre candidat a recueilli notre attention. Il s'agit d'un copolymère multi bloc d'éthylène-octène (OBC) récemment commercialisé par Dow (Chen, et al., 2008).

Le but de cette étude consiste à enquêter la morphologie d'un système multi composant HDPE/PP/PS/PMMA/PC compatibilisé avec un agent interfacial pratique (EPDM et OBC). Le meilleur copolymère est déterminé par analyse de recuit et doit permettre une encapsulation totale des gouttes des phases non recyclables dans le polypropylène et assurer une bonne adhésion interfaciale. L'effet du système de mélange (mélangeur interne versus extrusion bi-vis) et de la mise en forme par injection sur la microstructure est également étudié. Finalement les

propriétés mécaniques sont recensées puis analysées pour être corrélées aux morphologies correspondantes.

Morphologie obtenue directement après mélange en utilisant un mélangeur interne

La figure 4.1 représente la morphologie d'un système HDPE/PP/PS/PMMA/PC (40/40/6.7/6.7/6.7%vol) immédiatement après le mélange en fondu. Avec une extraction sélective, il est possible d'identifier le PS et le PMMA. La distinction entre le HDPE et le PP a été réalisée par la texture de la surface. Des études antérieures sur un système HDPE/PP/PS par FIB-AFM ont démontré que le polyéthylène haute densité plus cristallin démontre une surface "rugueuse" de par la présence des cristallines. Le PP est relié aux zones plus sombres du fait de sa plus faible cristallinité (Virgilio., 2009).

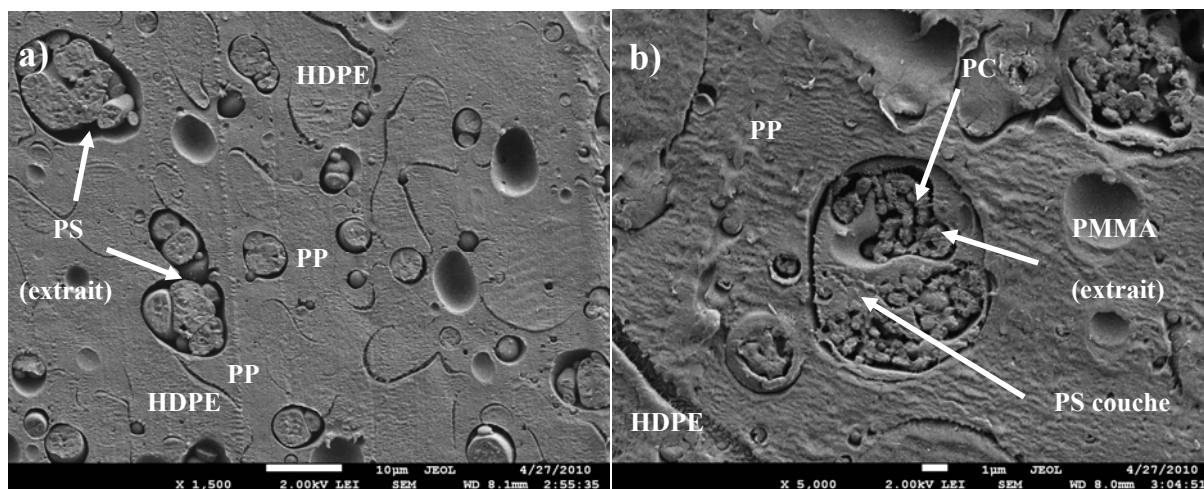
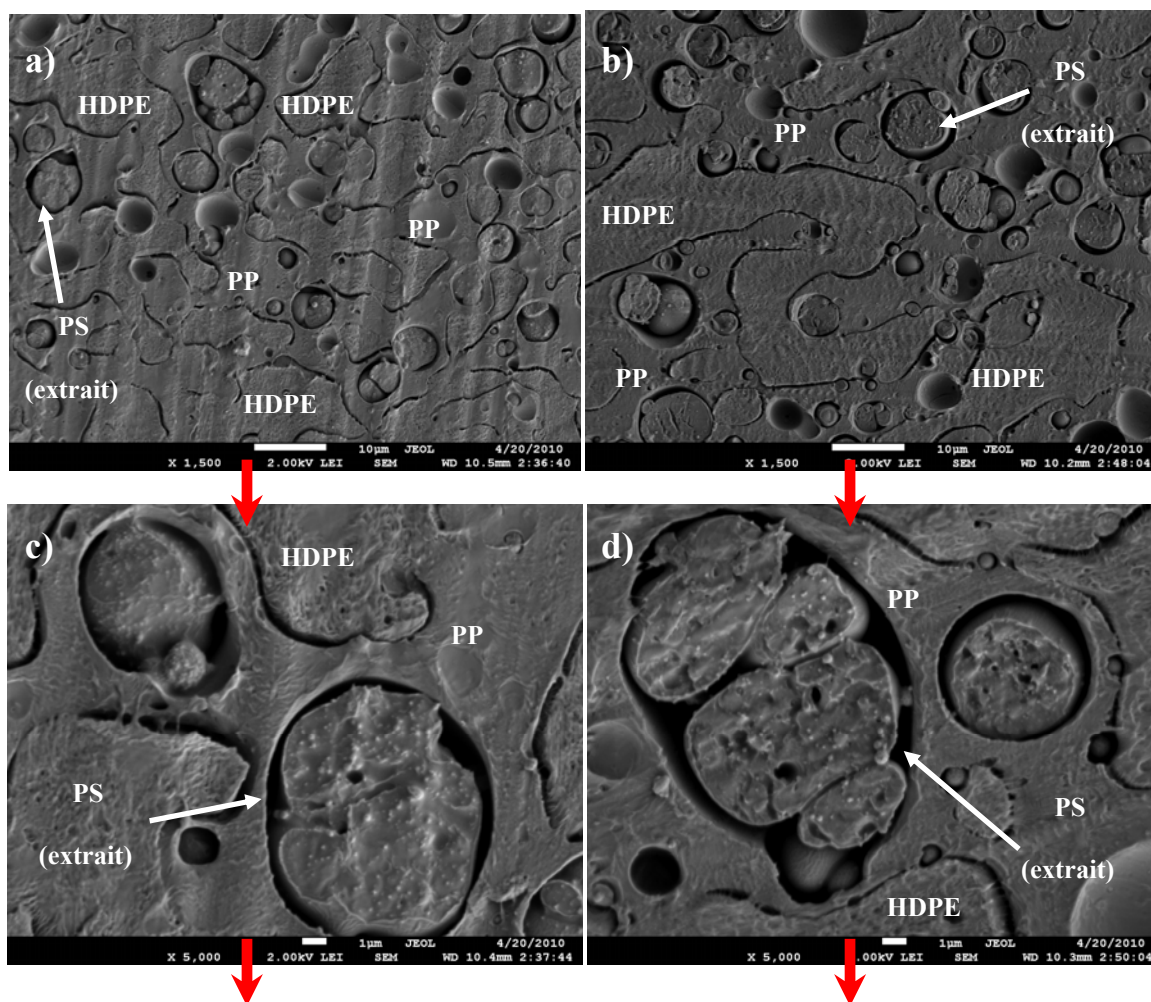


Figure 4.1: Micrographe MEB du mélange HDPE/PP/PS/PMMA/PC 40/40/6.7/6.7/6.7 (%vol) sans copolymère et directement après le mélange en fondu à 225°C.

- a) Le PS a été extrait par cyclohexane. La barre blanche indique 10 microns.
- b) Cliché à fort grossissement où le PMMA est extrait par acide acétique. La barre blanche indique 1 micron.

Une hiérarchie des phases apparaît clairement où des gouttes composites constituées d'une enveloppe de PS encapsulant le PMMA qui à son tour se positionne entre le PS et le PC. Le diamètre moyen en nombre d_n et en volume d_v sont respectivement de 2,6 et 9,7 microns. Le système HDPE/PP forme un réseau co-continu où une ségrégation totale des gouttes composites hors du HDPE se produit. Les dimensions des gouttes composites et de la structure co-continue HDPE/PP sont résumées dans le Tableau 4.1. La figure 4.2 montre l'effet de l'addition du copolymère sur la microstructure du système HDPE/PP/PS/PMMA/PC.



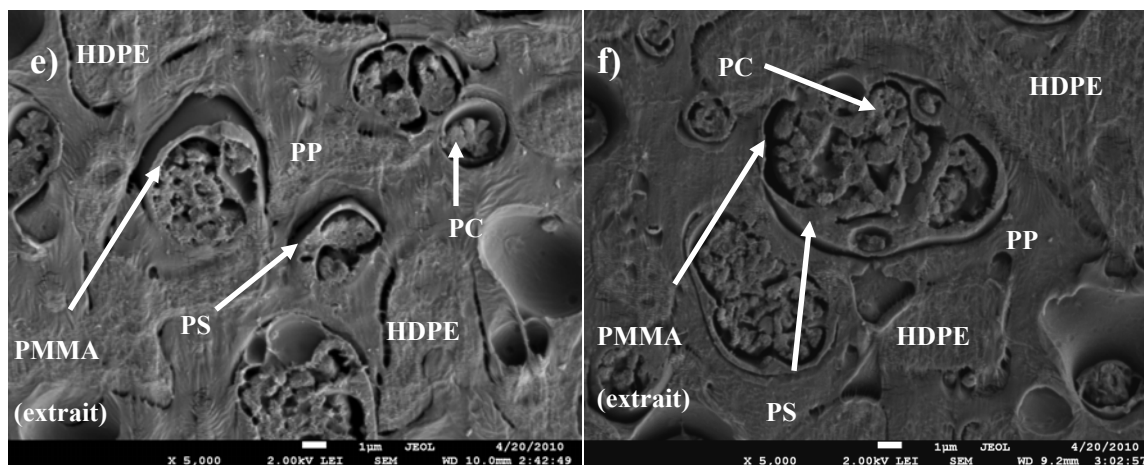


Figure 4.2: Micrographe MEB du mélange HDPE/PP/PS/PMMA/PC 40/40/6.7/6.7/6.7 (%vol) avec 20% massique de copolymère (basé sur la fraction de PP) directement après mélange. Le PS ou le PMMA sont extraits.

- a) et c) EPDM : Extraction du PS à faible et fort grossissement respectivement.
- e) Extraction du PMMA.
- b) et d) OBC : Extraction du PS à faible et fort grossissement respectivement.
- f) Extraction du PMMA.

Le fait d'ajouter l'EPDM provoque une structure co-continue HDPE/PP plus fine par rapport à l'OBC et au système non compatibilisé (4,8 versus 8,4 μm). De plus, comme on peut le voir sur la figure 4.2 a), l'EPDM induit une ségrégation complète des gouttes composites PS/PMMA/PC dans le polypropylène avec une quantité très faible de gouttes à l'interface HDPE/PP. Un effet opposé est observé lorsque l'OBC est utilisé. Une plus grande quantité de gouttes sont présentes à l'interface HDPE/PP et le diamètre moyen en volume est plus élevé. Finalement l'EPDM induit une réduction des gouttes composites plus importante que l'OBC comme le démontre le tableau 4.1.

Tableau 4.1: Dimensions du diamètre moyen des réseaux co-continus HDPE/PP et des gouttes composites.

| | Taille des gouttes composites | | HDPE/PP |
|-----------------|-------------------------------|-------|--------------------|
| | d_N | d_V | co-continuité D |
| EPDM | 2,5 | 7,8 | $4,8 \pm 1,2$ |
| OBC | 2,8 | 9,1 | $8,4 \pm 2,0$ |
| Sans copolymère | 2,6 | 9,7 | $8,6 \pm 2,3$ |

Évolution morphologique durant un recuit statique

Le recuit statique permet de mieux visualiser la hiérarchie des phases et l'encapsulation du système et l'effet du copolymère sur ces derniers phénomènes. De plus, cette méthode permet de démontrer la stabilité thermodynamique de ces microstructures complexes et ainsi leur robustesse. Pour ce faire, les mélanges ont été recuits pendant 30 minutes à 225°C. Les résultats morphologiques sont présentés dans la figure 4.3.

Comme on peut le constater, les tailles des phases sont considérablement plus larges, ce qui est attendu de l'étape de recuit. Les configurations des phases sont maintenues : 1) la conformation des gouttes composites est conservée avec une enveloppe de PS entourant le PMMA qui à son tour encapsule le PC et 2) une ségrégation claire des gouttes composites dans le PP est observée.

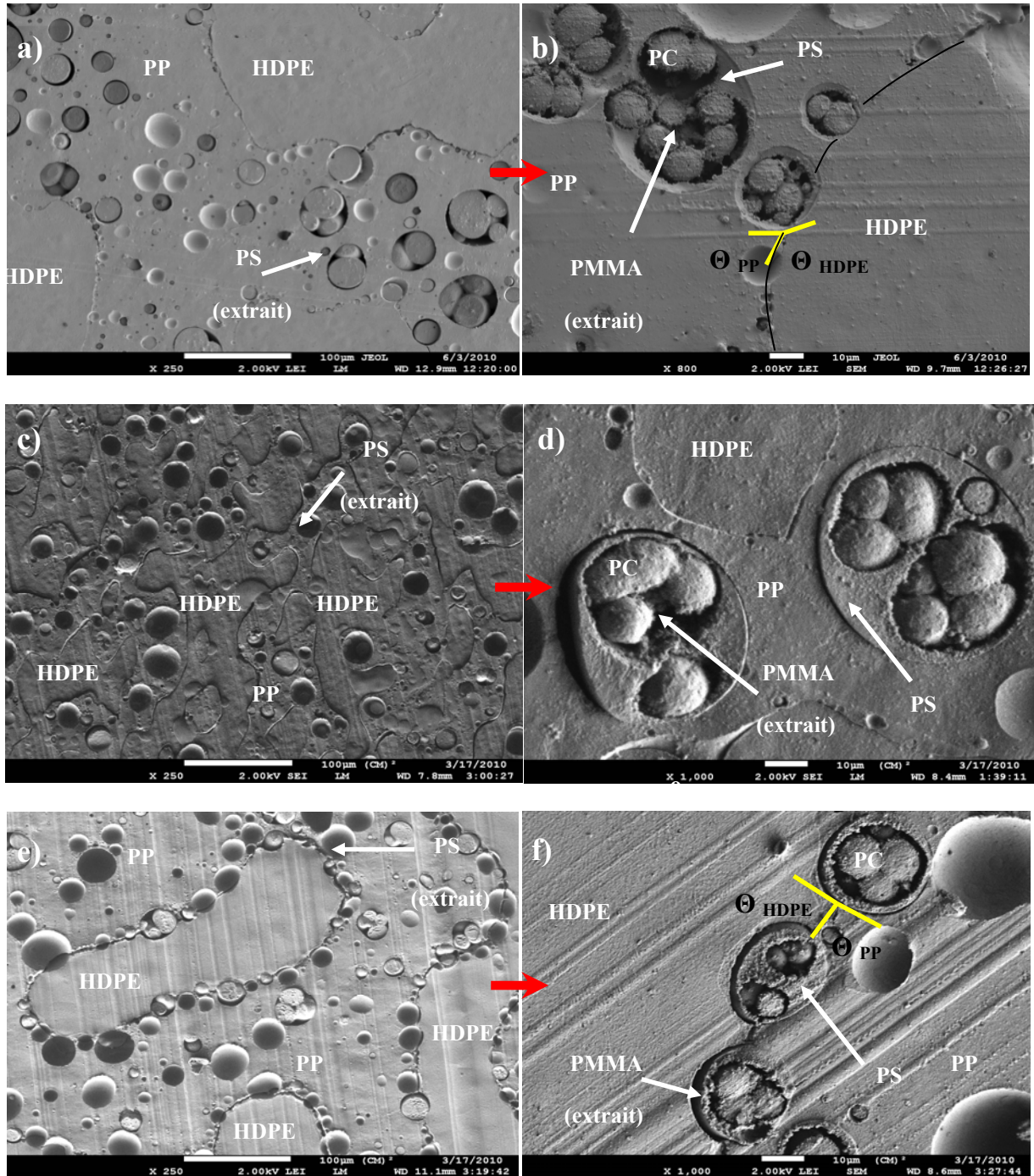


Figure 4.3: Micrographie MEB du mélange HDPE/PP/PS/PMMA/PC 40/40/6.7/6.7/6.7 (%vol) après 30 minutes de recuit statiques à 225°C.

- a) 0 % de copolymère avec extraction du PS.
- b) 0% de copolymère avec extraction du PMMA à fort grossissement.

- c) 20% massique d'EPDM (basé sur le PP) avec extraction du PS.
- d) 20% massique d'EPDM (basé sur le PP) avec extraction du PMMA à fort grossissement.
- e) 20% massique d'OBC (basé sur le PP) avec extraction du PS.
- f) 20% massique d'OBC (basé sur le PP) avec extraction du PMMA à fort grossissement.

Les angles de contact qualitatifs θ_{HDPE} et θ_{PP} sont également indiqués dans le cas de mouillage partiel pour le système non compatibilisé et en présence d'OBC. De plus dans cliché à fort grossissement pour le système non compatibilisé l'interface HDPE/PP a été accentuée par un tracé noir fin.

La figure 4.3 démontre également une transition d'une structure interne co-continue entre le PC et le PMMA à un groupuscule de noyaux de PC encapsulées dans une enveloppe de PMMA à son tour entouré d'une couche de PS. De plus l'effet du copolymère sur le mouillage des gouttes composites devient clair. Comme discuté précédemment, L'EPDM permet une encapsulation totale des gouttes composites dans le PP alors que l'OBC favorise l'encapsulation partielle de ces dernières à l'interface HDPE/PP. Dans ce dernier cas, la couverture des gouttes à l'interface est très élevée et une multitude de gouttes tapissent l'interface. La densité de couverture des gouttes composites a l'interface HDPE/PP peut être résumés par $OBC > \text{sans copolymère} > EPDM$. Ainsi le système HDPE/PP/PS/PMMA/PC non compatibilisé et compatibilisé par OBC démontre une combinaison de mouillage partiel et complet des gouttes composites dans le polypropylène d'une manière similaire à un système ternaire HDPE/PP/PS (Virgilio, et al., 2009).

Il est également intéressant d'observer l'angle de contact des gouttes composites à l'interface HDPE/PP pour le système non compatibilisé et compatibilisé par OBC avec les observations morphologiques de la figure 4.3 d) et f). Dans le premier cas, une faible proportion de gouttes est positionnée à l'interface HDPE/PP avec un angle de contact du polypropylène relativement faible, comme démontré sur la figure. Lorsque l'OBC est ajouté, les angles de contact du HDPE et du PP convergent vers une valeur proche de 90° et leurs gouttes sont "à cheval" sur l'interface HDPE/PP ou encore positionnées de manière symétriques. Il est possible que l'OBC

se positionne à l'interface HDPE/PP et que sa tension interfaciale avec le PS soit plus faible déclenchant ainsi un fort mouillage partiel des gouttes. On peut observer des traces de copolymères à l'interface sur la figure 4.3 f) mais des études plus poussées par FIB-AFM devraient être réalisées de sorte à confirmer cette hypothèse qui n'est pas considérée dans cette étude. Un comportement similaire a été observé dans le cas d'un système ternaire HDPE/PP/PS compatibilisé par un dibloc SEB ou une transition spectaculaire d'un mouillage partiel/complet à un mouillage partiel pur a été observé. Les gouttes de PS initialement dans le PP et à l'interface HDPE/PP dans le cas d'un système non compatibilisé se retrouvent totalement à l'interface lorsque le dibloc est ajouté.

L'étude sur la croissance de la structure co-continue HDPE/PP permet de déterminer le meilleur agent interfacial. Il est bien connu qu'un agent interfacial efficace permet une résistance à la croissance des phases lors d'un recuit statique (Lee, et al., 1998; Zhenhua & Favis, 2005) et l'EPDM est le copolymère qui permet la plus grande réduction du taux de croissance lors du recuit (39,7 μm). De plus, ce dernier permet une réduction significative de la taille des gouttes composites. Ceci peut être expliqué par le fait que l'interface HDPE/PP "immobilisée" par l'EPDM induit moins de coalescence dans la phase de PP lors du recuit statique. Les dimensions sont recensées dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2: Dimensions du diamètre moyen des réseaux co-continus HDPE/PP et des gouttes composites après 30 minutes de recuit statique à 225°C.

| | Taille des gouttes composites | | HDPE/PP |
|-----------------|-------------------------------|-------|--------------------|
| | d_N | d_V | co-continuité D |
| EPDM | 10,6 | 23,7 | 39,7 \pm 9,5 |
| OBC | 10,1 | 33,0 | 102 \pm 32,1 |
| Sans copolymère | 10,5 | 39,6 | 111 \pm 33,8 |

Le fait que les gouttes composites soient exclues complètement de l'interface HDPE/PP et totalement encapsulées dans le PP peut être expliqué par la théorie de l'encapsulation de Harkins.

Afin de positionner les gouttes composites dans le PP, il est nécessaire de réduire la tension interfaciale HDPE/PP de sorte à rendre le coefficient d'étalement $\lambda_{HDPE/PP/PS}$ positif de par l'équation thermodynamique :

$$\lambda_{HDPE/PP/PS} = \sigma_{HDPE/PS} - \sigma_{PP/HDPE} - \sigma_{PS/PP} > 0$$

Ainsi l'EPDM permet une réduction efficace de la tension interfaciale entre le HDPE/PP et permet un retard de la croissance des gouttes lors du recuit statique. Ces aspects en font le meilleur copolymère pour la morphologie visée. La section suivante explique plus en détails les morphologies obtenues.

Analyse de la morphologie observée

L'analyse du système HDPE/PP/PS/PMMA/PC est relativement complexe étant donné le nombre de phases impliquées. À ce jour, les modèles établis traitent en majorité des mélanges ternaires. Toutefois le système global peut être fragmenté en une série d'interactions ternaires qui facilitent l'analyse. Pour un système à 5 phases, il y a 10 combinaisons d'interactions ternaires comme définis par la relation combinatoire statistique suivante :

$$C_{n,p} = \frac{n!}{p!(n-p)!}$$

Où n est le nombre de phase et p le paramètre d'interaction ($p=3$ pour des interactions ternaires). Les coefficients d'étalement sont reportés dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3: Coefficients d'étalements dominants pour le système HDPE/PP/PS/PMMA/PC

| | | Coefficient d'étalement dominant (mN/m) | | Encapsulation théorique |
|----|--------------|--|------|------------------------------------|
| 1 | HDPE/PP/PMMA | λ (HDPE/PP/PMMA) | 1.4 | Complet |
| 2 | PP/PS/PC | λ (PP/PS/PC) | 3.3 | Complet |
| 3 | PS/PMMA/PC | λ (PS/PMMA/PC) | 1.0 | Complet |
| 4 | HDPE/PS/PMMA | λ (HDPE/PS/PMMA) | 1.5 | Complet |
| 5 | HDPE/PMMA/PC | λ (HDPE/PMMA/PC) | 1.1 | Complet |
| 6 | PP/PMMA/PC | λ (PP/PMMA/PC) | 4.4 | Complet |
| 7 | HDPE/PS/PC | λ (HDPE/PS/PC) | 1.6 | Complet |
| 8 | HDPE/PP/PS | λ (HDPE/PP/PS) | -0.2 | Partiel |
| 9 | HDPE/PP/PC | λ (PP/HDPE/PC) | -1.3 | Partiel |
| 10 | PP/PS/PMMA | λ (PP/PS/PMMA) | -0.1 | Partiel |

La configuration hiérarchique d'un système ternaire est prédite par un ensemble de trois coefficients d'étalement. Toutefois, le coefficient dominant, c'est-à-dire celui qui possède une valeur maximale régit la prédiction d'un point de vue mathématique (Rowlinson 1982). À des fins de simplifications, ce dernier a été employé dans l'analyse morphologique.

À la lumière des valeurs de coefficients d'étalement, il est important d'expliquer plusieurs faits. En premier lieu, pourquoi le PS, le PMMA et le PC sont complètement ségrégés en dehors du HDPE? Ceci peut être expliqué par les valeurs des tensions interfaciales résumées ci-dessous :

Tableau 4.4: Tensions interfaciales pour le système HDPE/PP/PS/PMMA/PC à 225°C

| Paire polymérique | Tension interfaciale 225°C (mN/m) |
|------------------------------|--|
| PS/PMMA | 2.1±0.3 |
| PC/PMMA | 1 |
| PC/PS | 4.1±0.4 |
| HDPE/PP | 1.6±0.5 |
| HDPE/PS | 4,6±0,2 |
| HDPE/PMMA | 8.2±0.9 |
| HDPE/PC | 10.3±0.8 |
| PP/PS | 3.2±0.2 |
| PMMA/PP | 5.2±1.0 |
| PP/PC | 10.6±0.4 |

Pour plus de détails quant à ces valeurs de tensions interfaciales, il est suggéré de se référer aux annexes présentant les articles scientifiques.

À partir du tableau précédent, le PS et le PMMA démontre une meilleure affinité avec le polypropylène qu'avec le polyéthylène haute densité, ce qui se traduit par $\sigma_{PS/HDPE} > \sigma_{PS/PP}$ et $\sigma_{PMMA/HDPE} > \sigma_{PMMA/PP}$. Ainsi le système atteint un minimum d'énergie interfaciale lorsque le PS et le PMMA se positionnent dans le PP. Toutefois, le PC a une meilleure affinité avec le HDPE puisque $\sigma_{PC/HDPE} < \sigma_{PC/PP}$ ce qui provoquerait plutôt une localisation du PC dans le HDPE. Néanmoins cet état morphologique est annulé puisque les coefficients d'étalement $\lambda_{PP/PMMA/PC}$ et $\lambda_{PP/PS/PC}$ sont fortement positives, induisant ainsi une encapsulation préférentielle du PC par ces phases elles mêmes piégées dans le PP par l'équilibre interfacial.

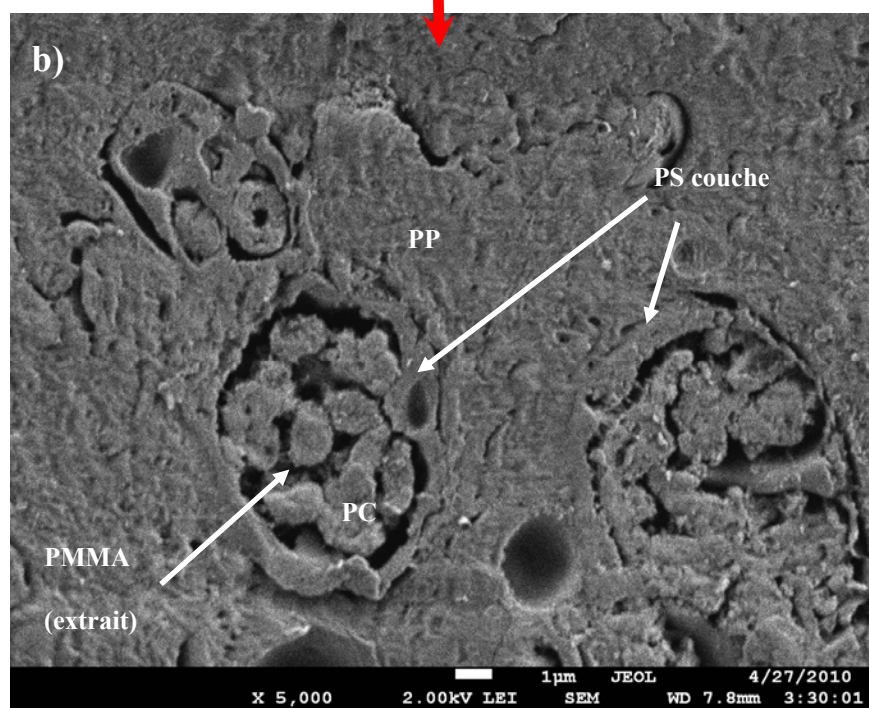
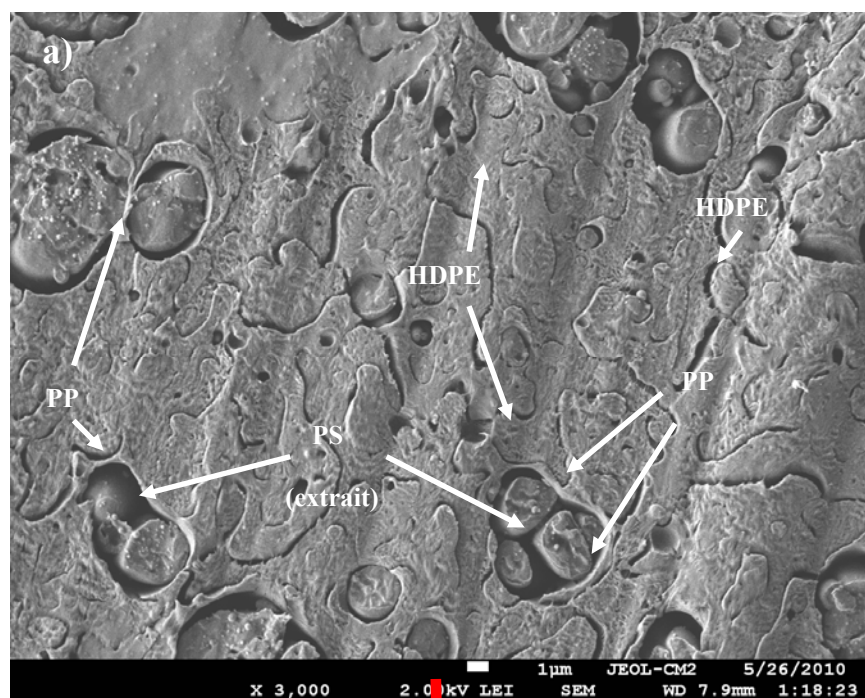
En second lieu, il est important de comprendre pourquoi les gouttes composites sont conformées tel que discuté précédemment. À partir de l'analyse du Tableau 4.4, les coefficients d'étalement des lignes 2 et 6 indiquent que le PMMA et le PS ont tout deux tendance à se placer entre le PP

et le PC (λ (PP/PMMA/PC) = 4,4 mN/m et λ (PP/PS/PC) = 3,3 mN/m). Toutefois, le coefficient λ (PP/PMMA/PC) étant supérieur à λ (PP/PS/PC), le système atteint un minimum énergétique si le PMMA encapsule complètement le PC. Des lignes 3, 4 et 7, les coefficients d'étalements positifs démontrent que le PS a tendance à se positionner entre le PS et le PMMA. Finalement les lignes 1 et 2 vont en la faveur d'une encapsulation du PS dans le PP.

Il est temps d'aborder les coefficients d'étalement négatifs du tableau 4.4. Ces derniers indiquent que les systèmes HDPE/PP/PS, HDPE/PP/PC et PP/PS/PMMA ont tendance à démontrer un mouillage partiel. Pour le premier cas, l'EPDM vient réduire la tension interfaciale entre le HDPE et le PP et rend le coefficient d'étalement $\lambda_{HDPE/PP/PS}$ positif tel que discuté auparavant. Le coefficient $\lambda_{HDPE/PP/PC}$ est négatif (λ (PP/HDPE/PC) = -1,3 mN/m) et aurait tendance à positionner les gouttes de PC à l'interface HDPE/PP. Toutefois, cette configuration est interdite puisque les coefficients λ (PP/PMMA/PC) = 4,4 mN/m et λ (PP/PS/PC) = 3,3 mN/m fortement positifs résistent à l'établissement de cette hiérarchie. Les diverses combinaisons de mouillages du système global doivent mener à un état énergétique minimum. Finalement le cas limite du coefficient d'étalement λ (PP/PS/PMMA) = -0,1 mN/m presque nul indique un éventuel mouillage partiel entre ces trois phases ce qui se traduirait par des gouttes de PC en contact avec le PS et le PMMA simultanément. Cette possibilité, bien que très faible, peut être observée localement mais des études plus approfondies par FIB-AFM seraient nécessaires afin de le valider.

Étude de la morphologie après mélange par extrusion bi-vis et mise en forme par injection

Cette partie de l'étude couvre l'applicabilité de tels systèmes à l'échelle industrielle. La figure 4.4 représente la morphologie du système HDPE/PP/PS/PMMA/PC compatibilisé avec 20% massique d'EPDM par rapport à la phase de polypropylène. La surface étudiée correspond à une section de l'éprouvette de traction dans le sens parallèle à la direction de remplissage par injection.



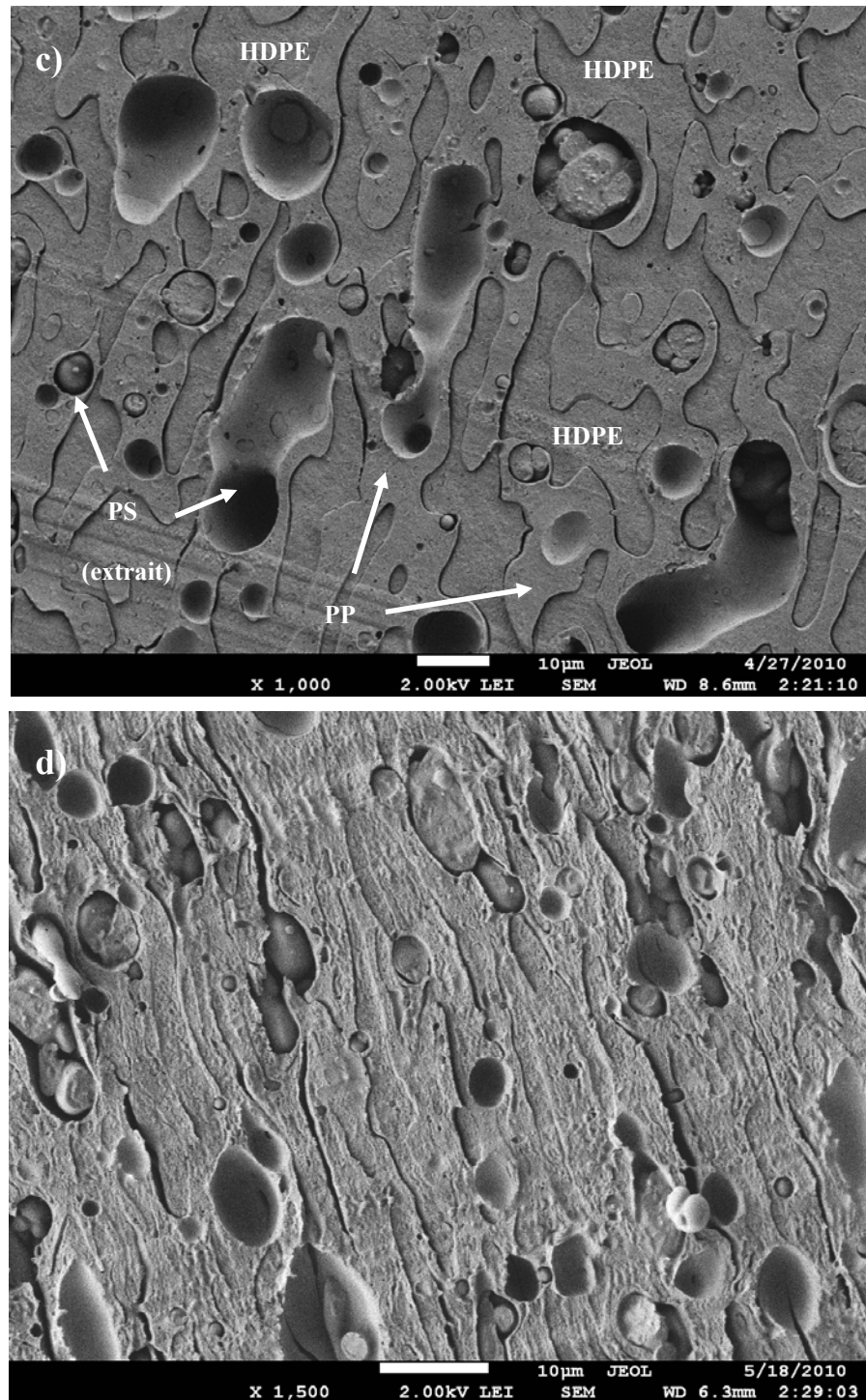


Figure 4.4: Micrographe MEB du mélange HDPE/PP/PS/PMMA/PC 40/40/6.7/6.7/6.7 (%vol) avec 20% massique d'EPDM après extrusion/injection.

Faibles vitesses d'injection :

- a) Extraction du PS.

- b) Extraction du PMMA a fort grossissement.
- c) Après 1 minute de recuit statique. Le PS est extrait.

Fortes vitesses d'injection :

- d) Le PS est extrait et révèle des gouttes déformées de manière ellipsoïde dans la direction du remplissage

Il est intéressant d'observer que dans tous les cas, la hiérarchie des phases est toujours conservée. La différence principale par rapport au mélangeur interne est une microstructure plus fine : la structure co-continue HDPE/PP possède un diamètre moyen de $1,6 \mu\text{m}$ et les gouttes composites ont un d_n et d_v égaux à $1,5$ et $6,4 \mu\text{m}$ respectivement. Ces résultats sont en accord avec le fait qu'une extrusion bi-vis amène a une taille de microstructure légèrement inférieure mais toujours comparable à celle obtenue par mélangeur interne et confirment la dominance des énergies interfaciales sur l'établissement de la microstructure (Tchomakov, et al., 2004).

Ceci dit, il est difficile d'évaluer la couverture interfaciale des gouttes composites à l'interface HDPE/PP. Les résultats obtenus par la voie de mélangeur interne ont pourtant démontré clairement une encapsulation totale des gouttes dans le PP. C'est pourquoi un recuit d'une minute a été réalisé afin de valider l'encapsulation en visualisant mieux la morphologie et a prouvé sa validité. Par ailleurs, une étude récente sur un système HDPE/PS/PMMA a montré l'effet négligeable de la mise en forme sur l'encapsulation ou un film de PS est toujours présent entre le HDPE et le PMMA quel que soit la composition (Ravati & Favis, 2010) . Le fait d'injecter à plus haute vitesse a également été investigué. Les résultats présentés à la figure 4.4 d) indiquent une fibrillation orientée de la structure co-continue HDPE/PP et des gouttes composite qui épousent une forme ellipsoïde. Ce phénomène est bien compris et porte le nom de *Skin-Core* et des études ont démontrées que la morphologie est fonction de la position dans l'éprouvette (Karger-Kocsis & Csikai, 1987). Comme expliqué dans la revue de littérature, lorsque la vitesse d'injection est accrue, les zones externes proches des surfaces latérales de l'éprouvette sont plus larges à cause d'un profil de cisaillement conséquent.

Les propriétés mécaniques des éprouvettes étudiées morphologiquement sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 4.5: Propriétés mécaniques en traction du système HDPE/PP/PS/PMMA/PC compatibilisé avec de l'EPDM.

| | Young Modulus (MPa) | Elong. At break (%) | Break stress (MPa) | break Energy (J) | Yield stress (Mpa) | Yield def. (%) |
|---------------------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|----------------------|
| HDPE* | 416 | 531 | 8,5 | 126 | 8,7 | 2,9 |
| PP* | 565 | 630 | 16 | 211 | 14,5 | 3,2 |
| HDPE/PP* | 571 | 148 | 14,6 | 79,1 | 12,3 | 3 |
| HDPE/PP/EPDM* | 443 | 285 | 12,4 | 113 | 10 | 3 |
| HDPE/PP/PS/PMMA/PC* | 679 | 11,1 | 26,8 | 7,6 | 15,4 | 3,1 |
| HDPE/PP/PS/PMMA/PC/EPDM* | 550 | 14,5 | 23,1 | 4,8 | 10,8 | 2,8 |
| HDPE/PP/PS/PMMA/PC/EPDM** | 592,0 | 41,6 | 19,1 | 16,6 | 13,1 | 3,0 |

* Faibles vitesses d'injection, ** Hautes vitesses d'injection.

Le système HDPE/PP/PS/PMMA/PC compatibilisé est comparé au système non compatibilisé. En accord avec la littérature, le système HDPE/PP compatibilisé démontre une élongation à la rupture améliorée combinée à un module de Young, une contrainte au seuil et à la rupture inférieure (Lin, et al., 2009). Le système à 5 phases non compatibilisé a des propriétés maximales hormis l'élongation à la rupture qui est la plus faible. Le fait d'ajouter un élastomère EPDM permet une amélioration de l'élongation à la rupture au profit des autres propriétés de traction. Il est intéressant de remarquer une nette amélioration des propriétés lorsque des hautes vitesses d'injection sont employées. Ceci est du essentiellement à l'alignement du matériau dans la direction de traction.

D'un point de vue général, les propriétés du système HDPE/PP/PS/PMMA/PC compatibilisé ou non sont très acceptables et démontrent un potentiel de design d'ingénierie attrayant sous l'effet des paramètres d'injection et de l'emploi de l'EPDM.

4.2 Effet de la viscoélasticité sur le mouillage partiel des mélanges ternaires

Cette deuxième étude aborde l'effet de la viscoélasticité du polyéthylène haute densité sur le mouillage partiel des gouttes de PS dans un mélange ternaire HDPE/PP/PS. Des travaux antérieurs sur ce système ont observé une combinaison d'encapsulation totale et partielle des gouttes de PS à l'interface HDPE/PP et dans la phase de PP (Virgilio., 2009). Ce mélange démontre trois coefficients d'étalement négatifs qui prédisent un mouillage partiel. Cependant le coefficient d'étalement dominant $\lambda_{HDPE/PP/PS}$, i.e. celui qui a une valeur maximale, possède une valeur quasiment nulle. Ceci a permis d'interpréter l'observation de la combinaison de mouillages complets et partiels avec une force cinétique de cisaillement non négligeable même si les gouttes sont plus stables d'un point de vue thermodynamique à l'interface HDPE/PP. Durant le mélange, la faible force d'adhésion interfaciale des gouttes à l'interface est propice à l'établissement d'une fraction de gouttes de PS dans le PP. La localisation des gouttes peut également être contrôlée par l'ajout d'un compatibilisant SEB ciblant l'interface HDPE/PS. Le fait de réduire la tension interfaciale HDPE/PS engendre des coefficients d'étalement plus négatifs qui provoquent la migration des gouttes de PS de la phase de PP au HDPE.

Dans certains cas, des déviations furent observées dans la littérature où la morphologie observée ne correspond pas à la prédiction de la théorie d'encapsulation. Reignier et al. (Reignier 2003) ont observé une inversion d'encapsulation lorsque le PS et le PMMA sont plus élastiques dans un système HDPE/PS/PMMA. Cette contradiction fut expliquée par la tension interfaciale dynamique durant le mélange qui est définie par la théorie de Van Oene (Van Oene, 1972).

L'objectif de cette étude est d'investiguer l'effet de la viscoélasticité de deux polyéthylènes de haute densité sur le mouillage partiel dans un système ternaire HDPE/PP/PS. De plus, le mélange HDPE/PP/PC est étudié afin de vérifier l'applicabilité de la théorie d'encapsulation.

Étude du système HDPE/PP/PS

La figure 4.5 reporte la morphologie immédiatement après mélange. Le PS est extrait par l'emploi du cyclohexane.

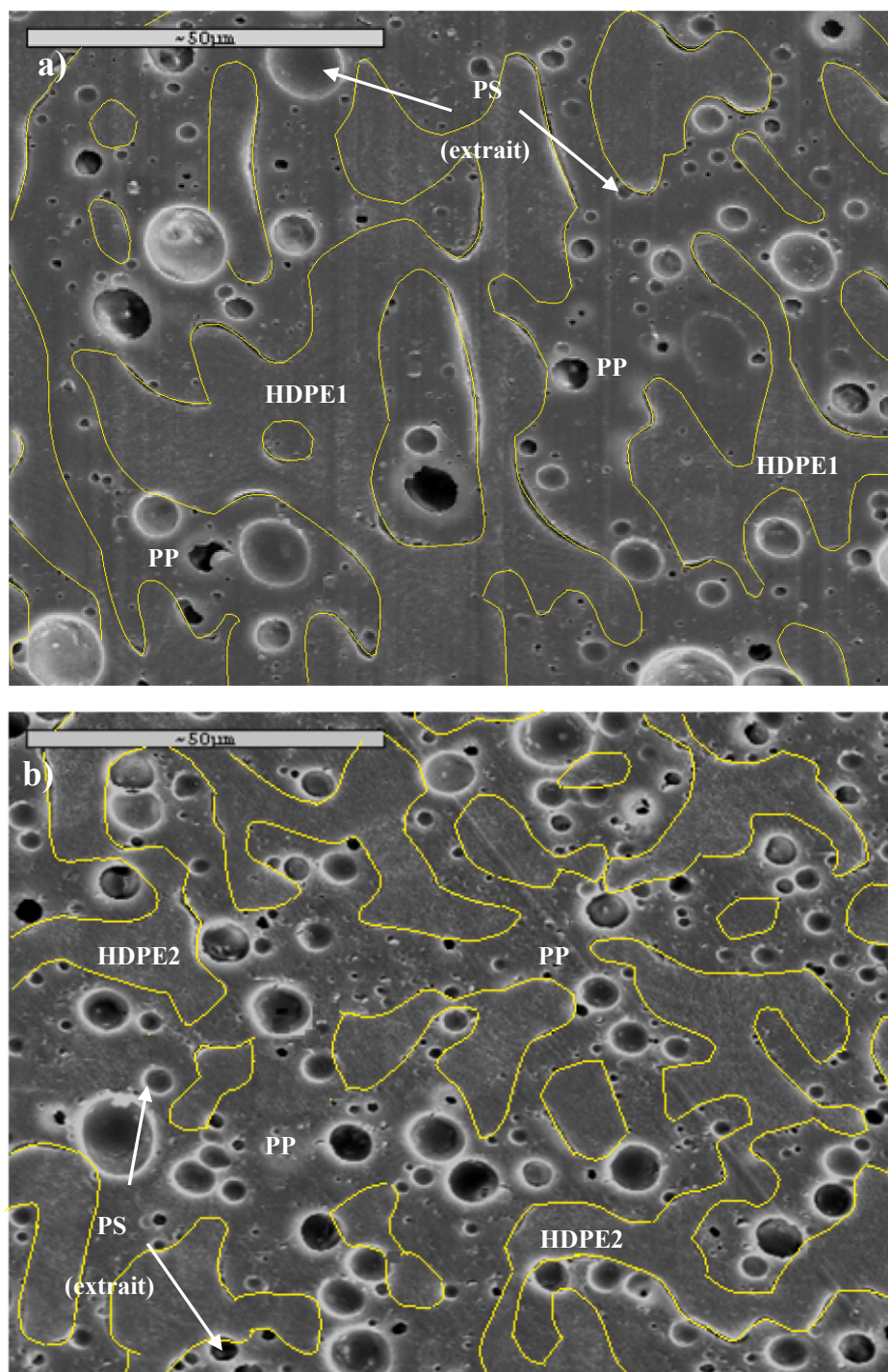


Figure 4.5: Micrographe MEB du mélange HDPE/PP/PS (45/45/10 %vol) pour deux polyéthylènes haute densité. L'interface HDPE/PP est surlignée en jaune.

- a. HDPE 1
- b. HDPE 2

L'interface HDPE/PP a été accentuée pour mettre en évidence la quantité de gouttes de PS à l'interface.

À la lumière de la figure 4.5, on remarque un comportement d'encapsulation similaire entre les deux polyéthylènes avec une combinaison de mouillage partiel avec des gouttes de PS à l'interface HDPE/PP; on observe aussi un mouillage complet avec des gouttes présentes dans le polypropylène. En termes de dimensions, les gouttes ont des tailles identiques avec un diamètre moyen en nombre et en volume de 1,5 et 3,1 microns respectivement à l'interface et de 2,3 et 15,6 microns dans le PP. La structure co-continue HDPE/PP est relativement similaire avec un diamètre de galeries moyen de 7 à 13 microns. Ceci peut être expliqué par le fait de ratios de viscosité similaires entre le HDPE 1 et HDPE 2 lors du mélange.

Toutefois, une différence notable est présente au niveau de la couverture interfaciale des gouttes de PS à l'interface HDPE/PP où le HDPE 1 et HDPE 2 présentent des valeurs de 7 et 21 % respectivement après quantification.

Cette différence de quantités de gouttes à l'interface peut être expliquée par la théorie de l'encapsulation. Le tableau 4.6 résume les propriétés interfaciales statiques et dynamiques.

Tableau 4.6: Coefficients d'étalement statiques et dynamiques pour le système HDPE/PP/PS.

| | Coefficient d'étalement statique (mN/m) | | Coefficient d'étalement dynamique (mN/m)* | |
|------------------------------|--|----------------|--|-------|
| | HDPE1 | HDPE2 | HDPE1 | HDPE2 |
| $\lambda(\text{PS/PP/HDPE})$ | $-0,2 \pm 1,0$ | $-0,5 \pm 1,3$ | 1,3 | -0,3 |
| $\lambda(\text{PP/PS/HDPE})$ | $-6,8 \pm 1,0$ | $-6,5 \pm 1,3$ | -16,4 | -14,8 |
| $\lambda(\text{PP/HDPE/PS})$ | $-3,6 \pm 1,0$ | $-3,3 \pm 1,3$ | -5,1 | -3,5 |

* Tensions dynamiques évaluées pour un diamètre de goutte de PS de 1,5 microns.

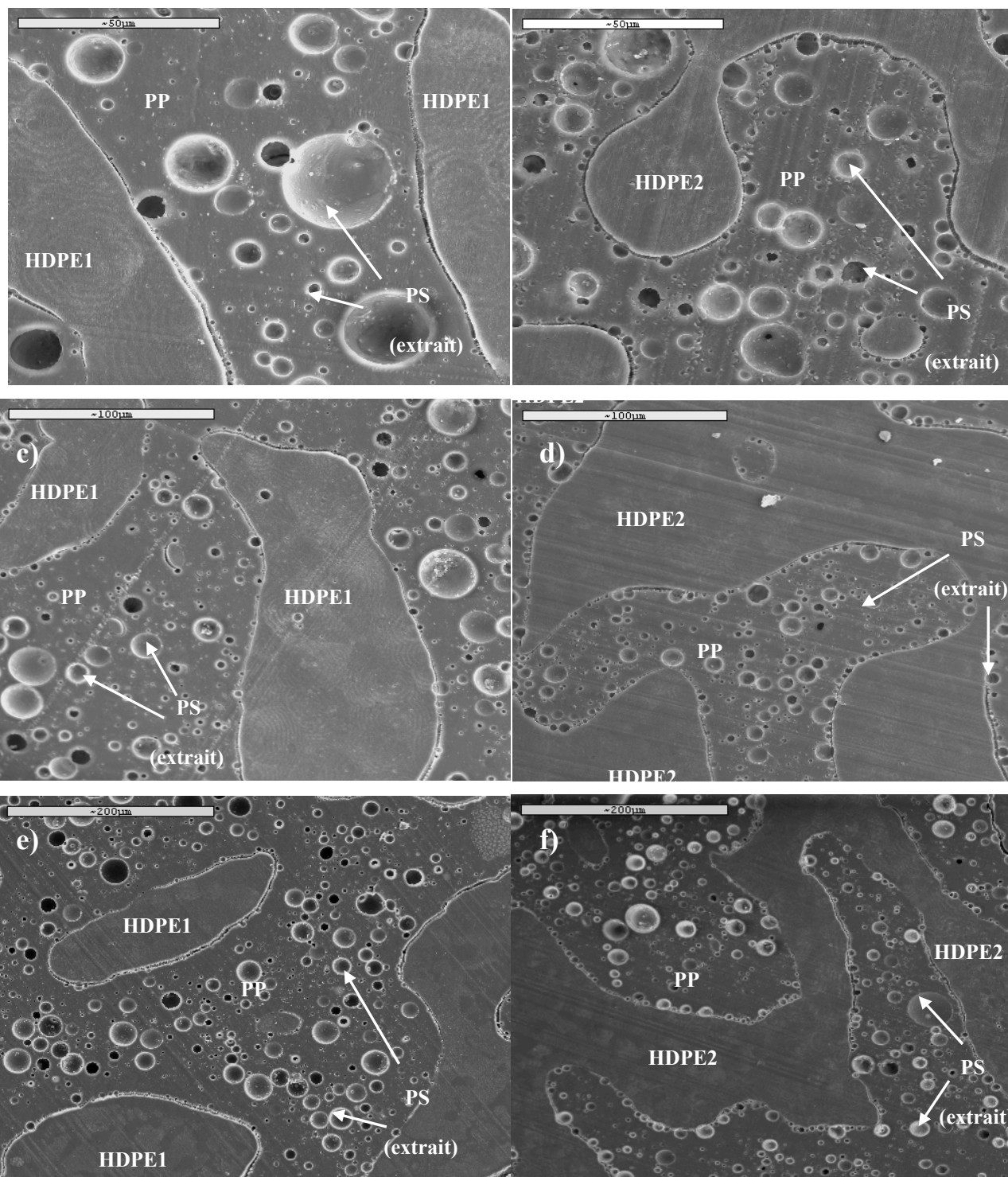
Le coefficient d'étalement statique correspond au calcul basé sur les tensions interfaciales statiques évaluées par la méthode du fil cassant tandis que le coefficient dynamique prend compte de la différence d'élasticité entre les deux polyéthylènes. Pour plus de précisions, nous vous invitons à consulter l'article scientifique en annexe 2. Il est à noter que les valeurs de coefficient dynamiques sont surestimées du fait qu'il n'existe aujourd'hui pas de modèles théoriques pour quantifier exactement l'impact de la différence de viscoélasticité pour une structure co-continue. La théorie de Van Oene (Van Oene, 1972) est valide strictement pour des gouttes dispersées dans une matrice. Ainsi, ces données servent majoritairement de référence qualitative. Un diamètre de 1,5 microns a été employé afin d'estimer la contribution minimale de la viscoélasticité sur les coefficients d'étalement. Néanmoins, cette contribution devient plus importante pour les gouttes plus larges.

L'analyse des données statiques révèle un mouillage partiel plus critique pour le HDPE 1 où la valeur négative du coefficient d'étalement est quasi nulle. Ceci se traduit par une transition d'un mouillage partiel à une encapsulation totale avec une stabilité des gouttes de PS plus faible pour le HDPE 1 que pour le HDPE 2.

En considérant les coefficients d'étalement dynamiques, un mouillage complet du PS dans le PP est prédit pour le HDPE 1 avec une valeur positive, ce qui va dans le même sens que l'argument statique. Toutefois, l'effet de la viscoélasticité ne semble pas affecter le système constitué du HDPE 2 où les coefficients d'étalement statique et dynamique sont tous deux négatifs et proches en valeurs absolues.

Ainsi la faible stabilité des gouttes de PS pour le HDPE 1 combiné à la dynamique de mélange durant le mélange peut être responsable de la différence de couverture interfaciale des gouttes de PS à l'interface HDPE/PP.

Afin de mieux visualiser l'équilibre thermodynamique dans la microstructure, un recuit statique fut appliqué sur des périodes de temps allant de 8 à 60 minutes. La figure 4.6 recense les résultats obtenus.



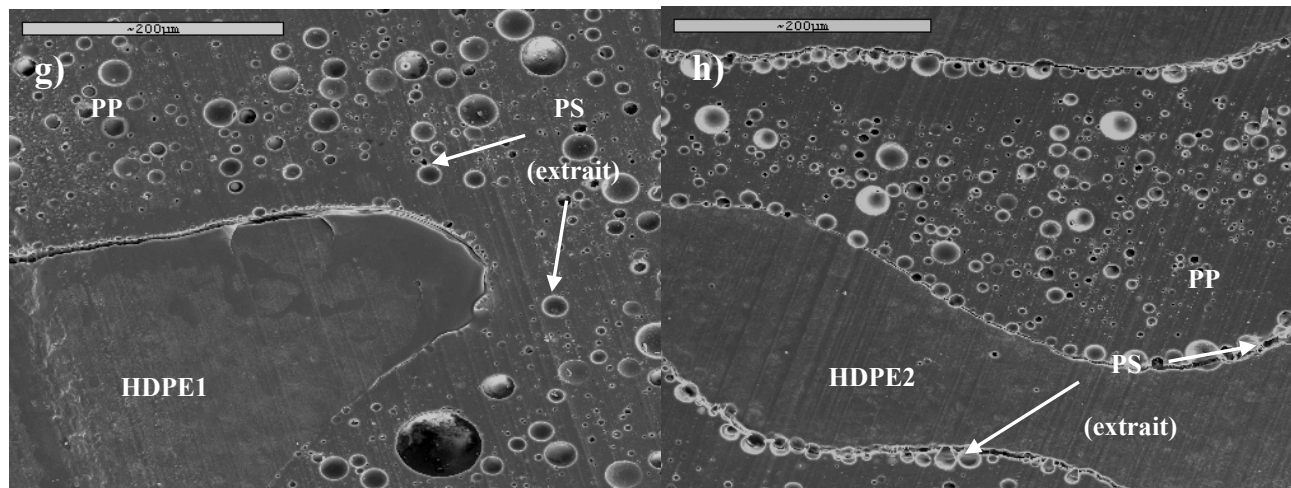


Figure 4.6: Micrographie MEB du mélange HDPE/PP/PS (45/45/10 %vol) pour deux polyéthylènes haute densité après 8, 15, 30 et 60 minutes de recuit à 200°C.

- a) et b) 8 minutes de recuit pour le HDPE 1 et HDPE 2 respectivement.
- c) et d) 15 minutes de recuit pour le HDPE 1 et HDPE 2 respectivement.
- e) et f) 30 minutes de recuit pour le HDPE 1 et HDPE 2 respectivement.
- g) et h) 60 minutes de recuit pour le HDPE 1 et HDPE 2 respectivement.

Pendant le recuit statique, la combinaison de mouillage est conservée pour les deux systèmes. Toutefois, la divergence au niveau de la couverture interfaciale des gouttes de PS émerge clairement entre les deux polyéthylènes après 8 minutes de recuit. Les dimensions des gouttes à l'interface HDPE/PP et dans le PP sont résumées dans la figure 4.7.

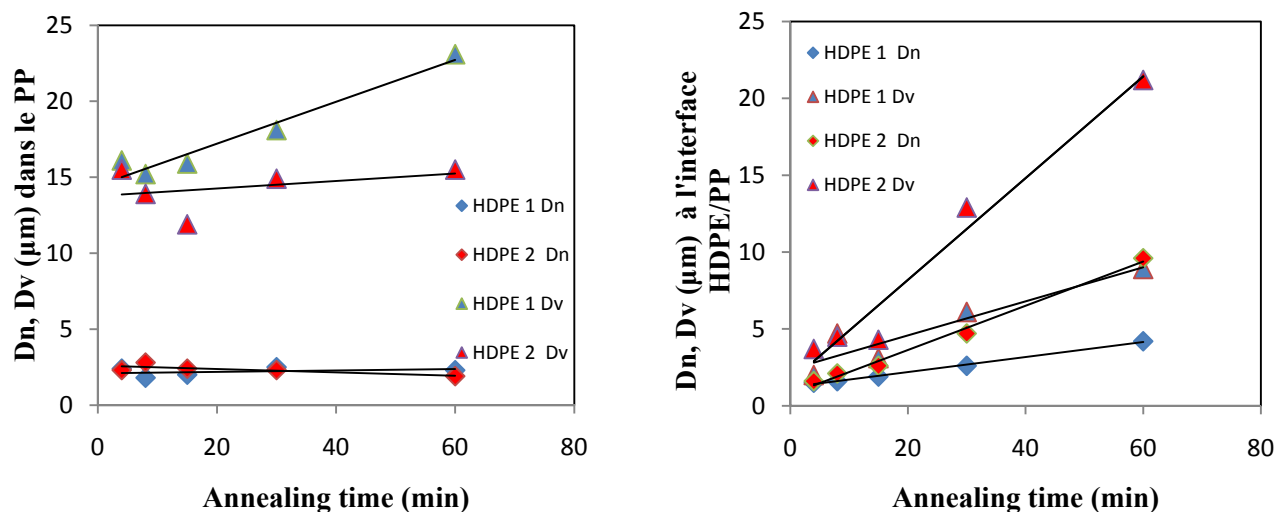


Figure 4.7: Quantification de la taille des gouttes de PS dans le PP et à l'interface HDPE/PP pour le HDPE 1 et HDPE 2 pendant le recuit statique.

Les gouttes croissent de manière similaire à l'interface HDPE/PP pour les deux polyéthylènes. Toutefois, le taux de croissance est plus élevé pour le HDPE 2. De plus, les gouttes coalescent peu dans le PP pour le HDPE 2 alors qu'une croissance des plus grandes gouttes est observée pour le HDPE 1. La couverture interfaciale fut également quantifiée et est reportée dans le graphique de la figure 4.8 à gauche. Cette dernière croît lors du recuit avec une valeur supérieure pour le HDPE 2 et semble atteindre un plateau entre 30 et 60 minutes. L'interface HDPE/PP est saturée à plus de 95% pour le HDPE 2 alors qu'une valeur maximale de 70% est obtenue pour le HDPE 1 après 60 minutes de recuit.

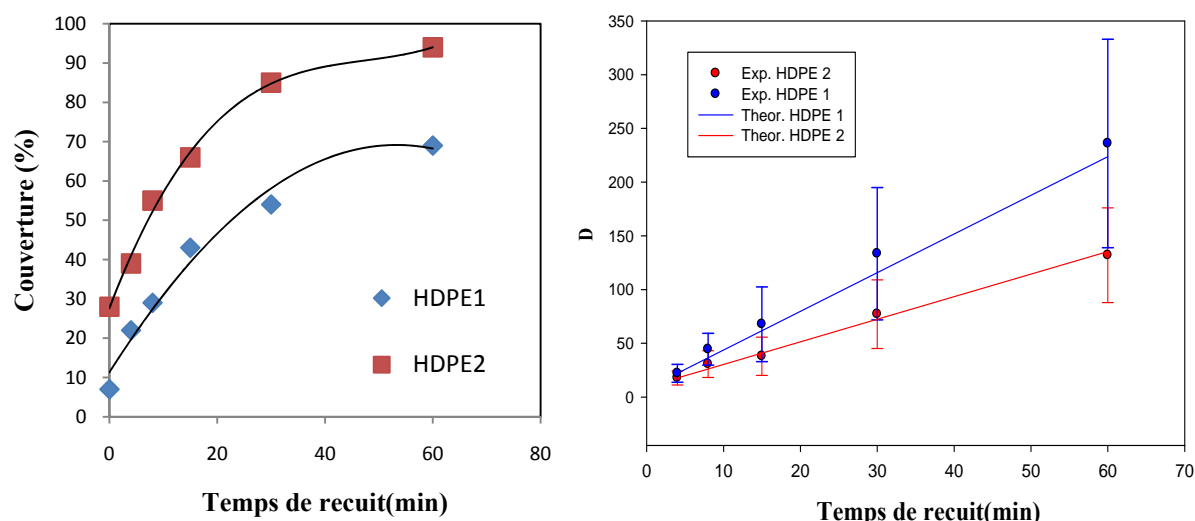


Figure 4.8: Quantification de la couverture interfaciale des gouttes de PS à l'interface HDPE/PP à gauche. Taux de croissance des galeries co-continues HDPE/PP (D) pendant le recuit à droite.

Comment peut-on expliquer cette différence de couverture interfaciale? Pour ce faire, il est important de considérer l'aspect de la stabilité des gouttes de PS à l'interface HDPE/PP et les forces cinétiques reliées à la viscosité pendant le recuit. En termes de forces cinétiques, l'interface HDPE/PP décroît lors du recuit par grossissement (*coarsening*). Une étude antérieure a permis l'établissement d'un modèle pour ce phénomène pour des structures co-continues (Zhenhua & Favis, 2005). Les taux de croissance de la co-continuité HDPE/PP expérimental et théorique ont ainsi été reportés sur la figure 4.8 à droite. Il est intéressant d'observer une bonne

corrélation et que les gouttes de PS influence peu le taux de croissance. Il est évident d'observer un taux supérieur pour le HDPE 1 puisque ce dernier est moins visqueux que le HDPE 2 au repos ($\eta_0 = 420$ and 1150 Pa.s respectivement à 200°C). De cette manière l'interface HDPE 1/PP est plus mobile que celle de HDPE 2/PP. Toutefois, cette mobilité accrue devrait faciliter l'emprisonnement des gouttes de PS à l'interface, en raison de leur stabilité dictée par l'équilibre des forces interfaciales. Néanmoins, le contraire est observé expérimentalement comme il peut être observé sur la Figure 4.6.

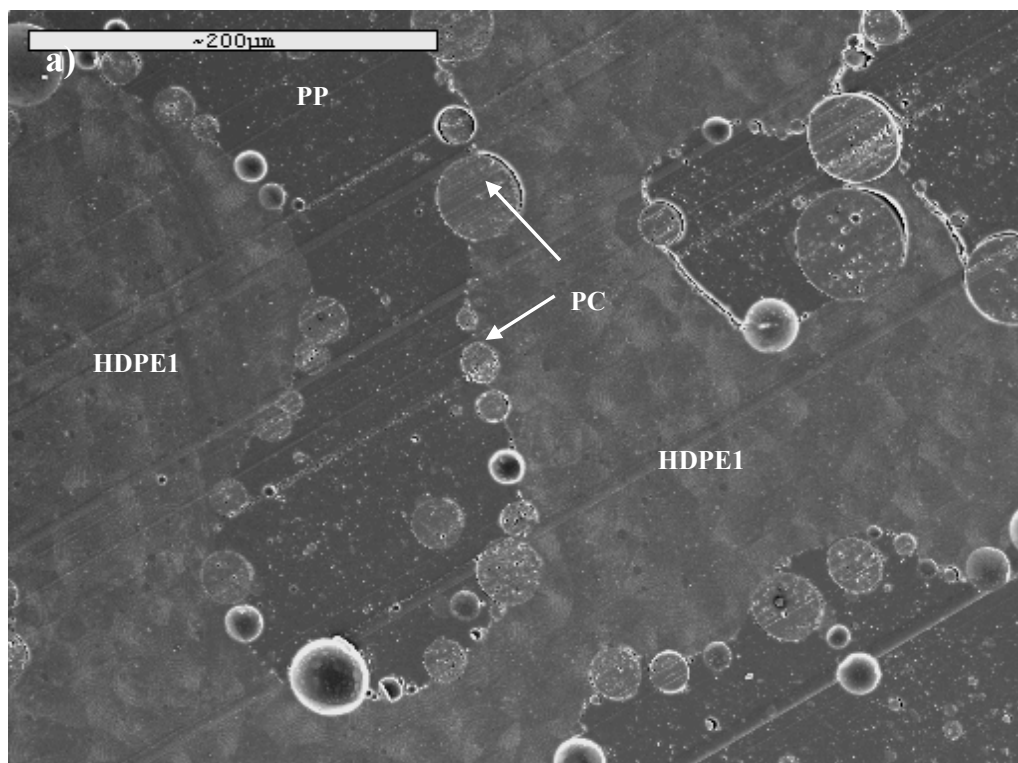
C'est cet équilibre interfacial qui permet d'expliquer cette contradiction. En effet, de par les valeurs des coefficients d'étalement statiques, la stabilité des gouttes de PS à l'interface HDPE1/PP est plus faible que pour celle de HDPE2/PP puisque λ (PS/PP/HDPE1) $>$ λ (PS/PP/HDPE2).

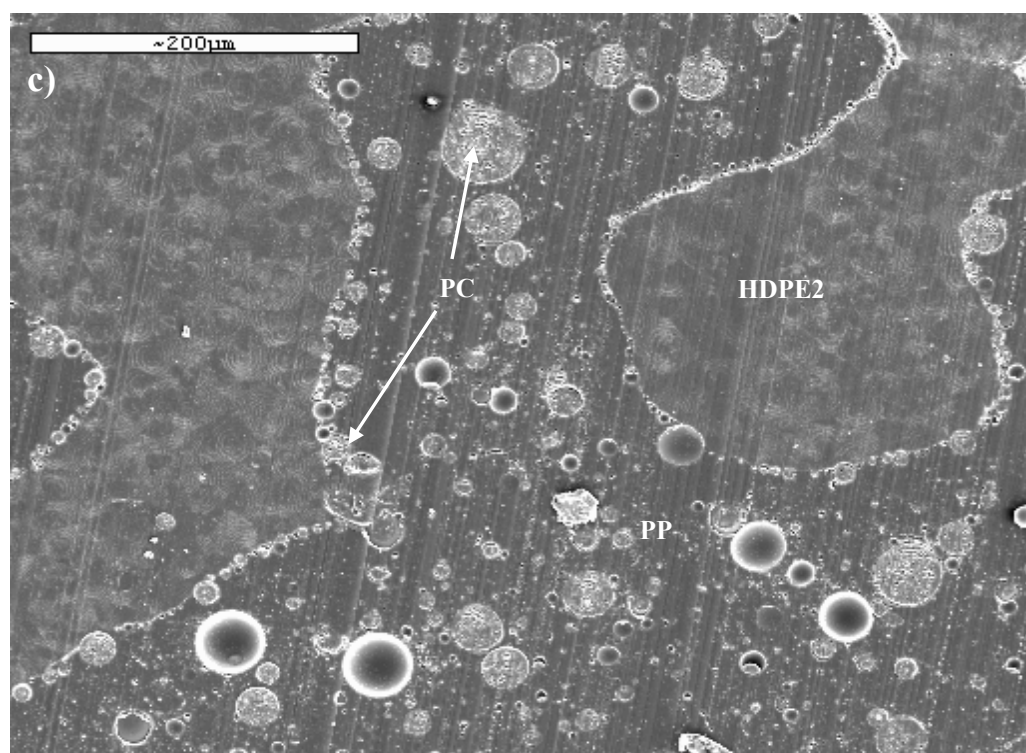
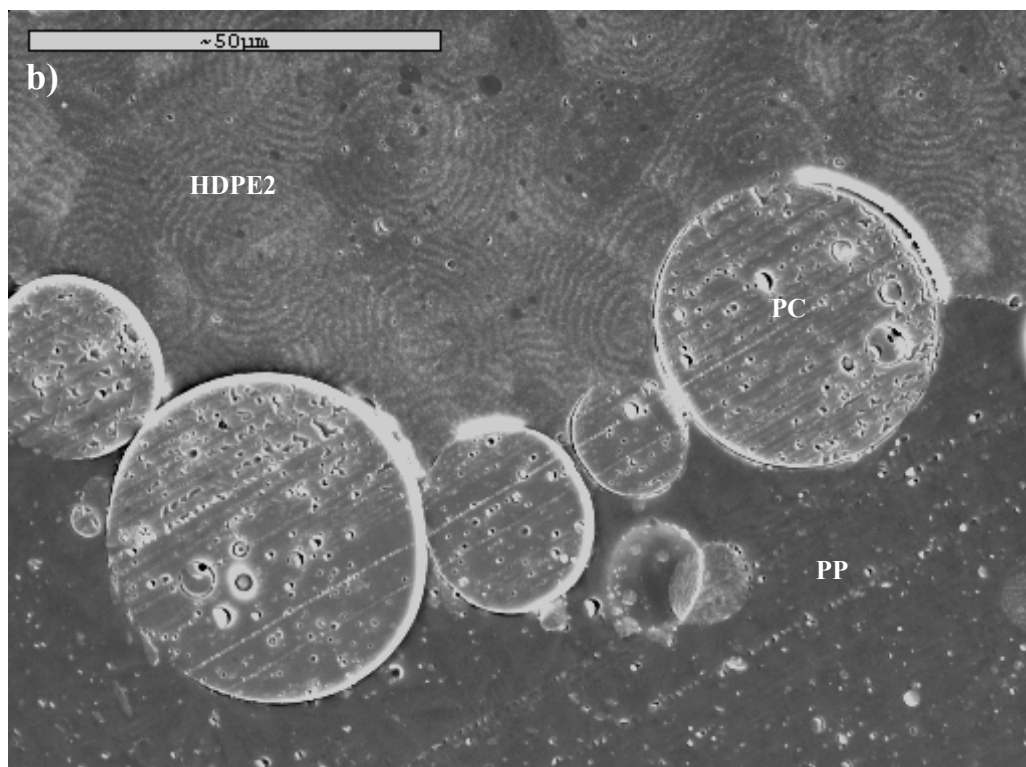
Le cisaillement induit par la mobilité supérieure du HDPE1/PP facilite la diffusion des gouttes de PS dans le PP et peut ainsi expliquer la croissance des gouttes les plus larges dans le PP pendant le recuit, phénomène non observé pour le HDPE 2. De plus, ce mouvement peut engendrer la désorption des larges gouttes de l'interface HDPE/PP puisque ces dernières sont soumises à un cisaillement plus élevé comparativement aux petites gouttes.

La combinaison d'une meilleure stabilité des gouttes de PS à l'interface avec une réduction progressive de l'aire interfaciale HDPE2/PP pendant le recuit peut expliquer la génération d'une structure densifiée de gouttes de PS à l'interface comme énoncé dans des travaux antérieurs (Virgilio., 2009). Les gouttes étant plus stables à l'interface, la couverture interfaciale des gouttes plus élevées induit une augmentation plus importante de ces dernières pendant le recuit par coalescence latérale. Du fait d'une faible adhésion des gouttes à l'interface HDPE1/PP, les gouttes désorbent sous l'action de la réduction importante de l'aire HDPE1/PP pendant le recuit. Il s'en suit un taux de croissance inférieure à l'interface HDPE/PP pendant le recuit en raison d'une fréquence de contact diminuée.

Étude du système HDPE/PP/PC

La figure 4.9 montre la microstructure après 30 minutes de recuit d'un système ternaire HDPE/PP/PC (45/45/10 %vol). Une différence significative de la morphologie est observée entre les deux polyéthylènes HDPE1 et HDPE2.





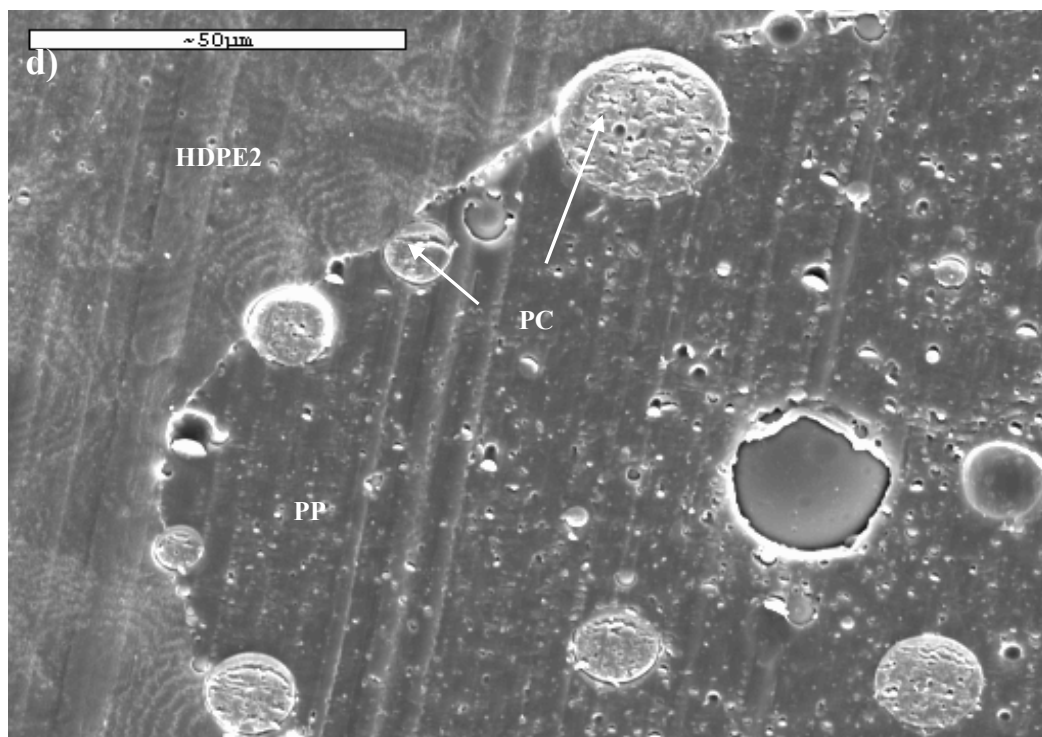


Figure 4.9: Micrographe du système HDPE/PP/PC (45/45/10%vol) après 30 minutes de recuit à 225°C.

- a) et b) HDPE 1 à faible et fort grossissement respectivement.
- c) et d) HDPE 2 à faible et fort grossissement respectivement.

Le HDPE 1 démontre une encapsulation partielle pure ou toutes les gouttes de PC sont localisées à l'interface HDPE1/PP. Pour sa part, le HDPE 2 montre une combinaison de mouillage partiel et complet d'une manière similaire au système HDPE/PP/PS. Les gouttes sont majoritairement présentes dans le PP dans ce dernier cas puisque $\sigma_{PC/HDPE2}$ est supérieure à $\sigma_{PC/PP}$. Encore une fois, la théorie de l'encapsulation permet d'expliquer cette différence de microstructure.

Tableau 4.7: Coefficients d'étalement statiques pour le système HDPE/PP/PC.

| | Static spreading coefficient (mN/m) | |
|------------------------------|-------------------------------------|-----------------|
| | HDPE1 | HDPE2 |
| $\lambda(\text{PC/PP/HDPE})$ | $-1,9 \pm 1,7$ | $-1 \pm 1,8$ |
| $\lambda(\text{PP/PC/HDPE})$ | $-19,3 \pm 1,7$ | $-20,2 \pm 1,8$ |
| $\lambda(\text{PP/HDPE/PC})$ | $-1,3 \pm 1,7$ | $-2,2 \pm 1,8$ |

Il existe une différence de tension interfaciale entre le HDPE1 et le HDPE2 avec le PC ($\sigma_{\text{PC/HDPE2}}=11,2$ mN/m, $\sigma_{\text{PC/HDPE1}}=10,3$ mN/m). Le HDPE 1 contient entre 0 et 1% massique d'agent énucléant. Cette présence d'additif est probablement responsable de la différence expérimentale observée.

Les coefficients d'étalements prédisent dans les deux cas un mouillage partiel avec de fortes valeurs négatives. Les gouttes de PC ont plus d'affinité avec le HDPE 1 puisque $\lambda(\text{PP/HDPE1/PC})$ est supérieur $\lambda(\text{PC/PP/HDPE1})$. Le contraire est observé pour le HDPE 2 où $\lambda(\text{PC/PP/HDPE2}) > \lambda(\text{PP/HDPE2/PC})$ démontrant une localisation préférentielle du PC dans le PP.

Il est toutefois surprenant d'observer une combinaison de mouillage partiel et total pour le HDPE 2 même si les coefficients d'étalements sont négatifs. Il semble que les forces cinétiques de mélange, qui sont en compétition avec la stabilité des gouttes à l'interface HDPE/PP, sont suffisamment importantes pour provoquer l'emprisonnement des gouttes de PC dans le PP. Dans le cas du HDPE 1, les forces interfaciales sont dominantes en retenant d'avantage les gouttes à l'interface pendant le mélange et le recuit. Une observation similaire fut observée dans un système HDPE/PP/PS compatibilisé avec un dibloc SEB. Les gouttes de PS furent stables à

l'interface et même en présence des forces de mélange, le mouillage partiel prononcé a permis de retenir les gouttes à l'interface (Virgilio., 2009)

Puisque les gouttes de PC sont stables à l'interface du HDPE1/PP, la croissance des gouttes à l'interface est plus élevée que pour le système constitué du HDPE2 pour les mêmes arguments qu'énoncés précédemment. La différence de taille des gouttes de PC ne peut être attribuée à un effet visqueux puisque les viscosités du HDPE1 et du PP sont similaires à 225°C.

De plus l'effet de la viscoélasticité est négligeable pendant le mélange pour ce système étant donné des valeurs proches des contraintes normales $N_1(\text{HDPE1}) \approx N_1(\text{HDPE2}) \approx N_1(\text{PP})$.

Il est également intéressant d'observer des subinclusions de polypropylène dans les gouttes de polycarbonate. Ce phénomène a été observé dans un système binaire PP/PC dans une plage de composition proche de l'inversion de phase et est défini en tant que gouttes composites (Favis & Chalifoux, 1988).

CHAPITRE 5 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

5.1 Conclusion

Ce projet de maîtrise a permis d'étudier l'applicabilité d'un nouveau concept d'encapsulation et de compatibilisation au niveau du recyclage des mélanges de polymères en employant la morphologie de type "goutte composite". La première étude qui constitue véritablement le pilier de ce mémoire a démontré qu'un système multiphasé HDPE/PP/PS/PMMA/PC compatibilisé avec un agent interfacial pratique et peu coûteux (EPDM) respecte de manière assidue la théorie de l'encapsulation. Une hiérarchie des phases se met en place où le PC est encapsulé par le PMMA qui à son tour est enveloppé par une couche de PS. Les gouttes composites composées de PS/PMMA/PC se localisent exclusivement dans le polypropylène et une ségrégation totale hors du polyéthylène haute densité est observée. Cette microstructure est robuste en termes de procédé de mise en forme et la hiérarchie est conservée après mixage par mélangeur interne ou extrusion baxis couplée à l'injection. De plus, les propriétés mécaniques de tels systèmes sont très acceptables et modulables selon les paramètres d'injection et l'ajout de compatibilisant. Il s'agit de la première étude impliquant un nombre conséquent de phases traditionnelles avec une stratégie de compatibilisation novatrice où l'interface majeure HDPE/PP compatibilisée permet d'engendrer une résistance mécanique dans le système multiphasé.

Cette nouvelle approche pourrait avoir un impact significatif sur le recyclage des mélanges de plastiques en induisant une simplification importante voire la suppression du procédé de triage des résines. La mentalité aujourd'hui est de chercher à tout prix de séparer les phases avant leur réutilisation sur le marché. Néanmoins, dans le cas des mélanges de plastiques, il semblerait que l'expression "l'union fait la force" soit appropriée dans le cas de systèmes compatibilisés. De nos jours, la production industrielle est régie par la balance coût-performance et est responsable de l'introduction de nouveau produits multiphasés dans le système de consommation. Le recyclage de ces derniers constitue un challenge de taille. Bien sûr, il s'agit de la première étape de recherche d'un rêve représentant un défi majeur pour la société moderne : la gestion des matières résiduelles. La problématique est d'autant plus complexe dans le milieu industriel où d'autres résines telles le nylon, le PVC et les copolymères sont employés.

Ce projet a également abordé une étude plus fondamentale sur l'effet de deux grades de polyéthylènes haute densité sur le mouillage partiel des gouttes de PS dans un système ternaire HDPE/PP/PS et HDPE/PP/PC. Une différence en termes de couverture interfaciale et de taille des gouttes pendant le recuit a été observé pendant le recuit. Ceci a été attribué à une compétition entre 1) l'équilibre interfacial ou encore la stabilité/adhésion des gouttes à l'interface HDPE/PP par mouillage partiel et 2) la force cinétique correspondant au cisaillement généré pendant la mobilité de l'interface HDPE/PP. La viscoélasticité du polyéthylène haute densité entre également en jeu dans le cas du système HDPE/PP/PS en générant un coefficient d'étalement dynamique positif durant le mélange. Ce phénomène contribue ainsi à la localisation préférentielle des gouttes de PS dans le PP en réduisant la stabilité des gouttes à l'interface HDPE/PP et donc la couverture interfaciale pendant le mélange. Pour le système HDPE/PP/PC, la viscoélasticité est négligeable mais une différence d'affinité entre le HDPE et le PC entre les deux grades a été observée par mesures expérimentales de tensions interfaciales. Ce fait explique la différence de morphologie en accord avec la théorie de l'encapsulation.

5.2 Recommandations futures

Dans le cadre de la première étude sur le recyclage, il serait intéressant d'investiguer plusieurs voies de recherche, soit réaliser les expériences suivantes :

- Ajouter d'autres phases au système HDPE/PP/PS/PMMA/PC comme le nylon6, le PVC et d'autres résines d'ingénierie. D'un point de vue théorique, de par la faible interaction entre le HDPE et ces résines, ces dernières auraient tendance à se positionner dans les gouttes composites entre le PC et le PMMA.
- Aborder les résines recyclées et mesurer les propriétés mécaniques résultantes. Il est bien connu que les résines recyclées possèdent des propriétés mécaniques inférieures en raison de la dégradation thermique, mécanique ou due à l'environnement. Toutefois une éventuelle synergie des différents matériaux pourrait amener à une amélioration des propriétés. Ceci est à vérifier.

- Étudier l'effet de la mise en forme sur plusieurs cycles d'utilisation (*reprocessing*) et quantifier la variation des propriétés rhéologiques et mécaniques du système multiphasé compatibilisé sur plusieurs cycles.
- Finalement, il serait judicieux d'enquêter sur l'effet de la composition sur les propriétés mécaniques. Cette étude est basée sur une structure co-continue HDPE/PP par soucis de contraintes géométriques pour l'établissement des gouttes. Il serait toutefois intéressant de varier la composition des gouttes et de la co-continuité et vérifier les propriétés mécaniques résultantes.

Pour le deuxième travail fondamental sur les systèmes ternaires HDPE/PP/PS et HDPE/PP/PC, la plupart des études antérieures sont basées sur des résines pures (*barefoot resin*). Pourtant il est aujourd'hui commun d'avoir un faible pourcentage d'additif (agent énucléant, antioxydant,...) qui peut influencer les tensions interfaciales et donc le mouillage à l'équilibre interfacial. Dans cette perspective, il serait intéressant d'investiguer les angles de contact des gouttes de PS et PC par FIB-AFM afin de les comparer aux valeurs obtenues expérimentalement par la méthode du fil cassant.

RÉFÉRENCES

- Akkapeddi, M. K., Buskirk, B. V., Mason, C. D., & Chung, S. S. (1995). Performance blends based on recycled polymers. *Polymer engineering and science*, 35(1), 72-78.
- American Chemistry Council. (2007). *The resin review: The annual Statistical Report of the U.S. Plastics Industry*.
- Anastasiadis, S. H., Gancarz, I., & Koberstein, J. T. (1988). Interfacial tension of immiscible polymer blends: temperature and molecular weight dependence. *Macromolecules*, 21(10), 2980-2987.
- Bhadane, P. A., Champagne, M. F., Huneault, M. A., Tofan, F., & Favis, B. D. (2006). Continuity development in polymer blends of very low interfacial tension. *Polymer*, 47, 2760-2771.
- Bousmina, M., Ait-Kadi, A., & Faisant, J. B. (1999). Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. *Journal of rheology*, 43(2), 415-433.
- Broseta, D., Fredrickson, G. H., Helfand, E., & Leibler, L. (1990). Molecular weight and polydispersity effects at polymer-polymer interfaces. *Macromolecules*, 23(1), 132-139.
- Chen, H. Y., Poon, B., Chum, S. P., Dias, P., Hiltner, A., & Baer, E. (2008). Olefin Block Copolymers as Polyolefin Blend Compatibilizer. *Antec*.
- Cheng, T. W., Keskkula, H., & Paul, D. R. (1992). Property and morphology relationships for ternary blends of polycarbonate, brittle polymers and an impact modifier. *Polymer*, 33(8), 1606-1619.
- Chesters, A. K. (1991). The modelling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions: A review of current understanding. *Chemical engineering research and design*, 69, 259-270.
- Cigana, P., Favis, B. D., & Jerome, R. (1996). Diblock copolymers as emulsifying agents in polymer blends: Influence of molecular weight, architecture, and chemical composition. *Journal of polymer science part B: Polymer physics*, 34(9), 1691-1700.

- Cox, R. G. (1969). The deformation of a drop in a general time-dependent fluid flow. *Journal of fluid mechanics*, 37(3), 601-623.
- Cox., W. P., Merz, E.H. (1958). *Journal of Polymer Science*, 28, 619-622.
- Creton, C., & Kramer, E. J. (1992). Failure mechanisms of polymer interfaces reinforced with block copolymers. *Macromolecules*, 25(12), 3075-3088.
- D'Orazio, L., Greco, R., Mancarella, C., Martuscelli, G., & Sylvestre, C. (1982). Effect of Addition of Ethylene-Propylene Random Copolymers on the Properties of High Density Polyethylene/Isotactic Polypropylene Blends:Part1. Morphology and Impact Behaviour of Moulded Samples. *Polymer engineering science*, 22, 536-544.
- D'Orazio , L., Greco, R., Ragosta, G., & Martuscelli, G. (1983). Effect of Addition of Ethylene-Propylene Random Copolymers on the Properties of High Density Polyethylene/Isotactic Polypropylene Blends:Part2. Morphology and Mechanical Properties of Extruded Samples. *Polymer engineering science*, 23, 489-497.
- de Freitas, C. A., Valera, T. S., Souza, A. M C., & Demarquette, N. R. (2007). Morphology of Compatibilized Ternary Blends. *Macromolecular Symposia*, 247, 260-270.
- Doi, M., & Edwards, S. F. (1986). *The theory of polymer dynamics*. Oxford.
- Elemans, P. H. M., Janssen, J. M. H., & Meijer, H. E. H. (1990). The measurement of interfacial tension in polymer/polymer systems:The breaking thread method. *Journal of rheology*, 34(8), 1311-1325.
- Elemendorp et Rauwendaal, C. (1991). *Mixing In Polymer Processing*. New York: Dekker M.
- EPA. U.S Environment Protection Agency. (2009). *Municipal solid waste generation, recycling, and disposal in the U.S. Facts and Figures for 2008*. Washington DC.
- Favis , B. D. (1990). The effect of processing parameters on the morphology of an immiscible binary blend. *Journal of Applied Polymer Science*, 39(2), 285-300.

- Favis, B. D., & Chalifoux, J. P. (1987). Influence of viscosity ratio on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends during processing. *Polymer engineering science*, 27(21), 1591-1600.
- Favis, B. D., & Chalifoux, J. P. (1988). Influence of composition on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends. *Polymer*, 29(10), 1761-1767.
- Flaris, V., Wasiak, A., & Wenig, W. (1992). The effect of compatibilizers on the morphology of isotactic polypropylene/linear low-density polyethylene blends. *Journal of materials science*, 28(6), 1685-1688.
- Fortelny, I. (1988). Theory of coalescence in immiscible polymer blends. *Polymer composites*, 9(2), 119-124.
- Fortelny, I. (1998). Film drainage between droplets during their coalescence in quiescent polymer blends *Polymer*, 39(12), 2669-2675.
- Fortelny, I. (2001). Analysis of the effect of breakup frequency on the steady droplet size in flowing polymer blends *Rheologica Acta*, 40(5), 485-489.
- Fortelny, I. (2001). Coalescence in polymer blends: solved and open problems. *Macromolecular Symposia*, 158(1), 137-148.
- Fortelny, I. (2004). An efficient method of material recycling of municipal plastic waste. *Polymer degradation and stability*, 85, 975-979.
- Fortelny, I., Lapelkova, M., Mikesova, J. . (2009). The Effect of Polyethylene Addition on the Morphology of Polystyrene/Polyamide Blends. *Journal of polymer science. Part B. Polymer physics*, 47(21), 2158-2170.
- Gaymans, R. J., Paul, D. R., & Bucknall, C. B. (2000). *Polymer blends* (Vol. 2). New York.
- Grace, H. P. (1982). Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chemical engineering communications*, 14(3-6), 225-277.

- Ha, C. S., Park, H. D., & Kim, Y. (1996). Compatibilizer in Polymer Blends for the Recycling of Plastics Waste I: Preliminary Studies on 50/50 wt% Virgin Polyblends. *Polymers for advanced technologies*, 7, 483-492.
- Ha., M. H., Kim, B. K., & Kim, E. Y. (2004). Effects of dispersed phase composition on thermoplastic polyolefins. *Journal of applied polymer science*, 93(1), 179-188.
- Harkins, W. D., & Feldman, A. J. (1922). The Physical Chemsitry of Surface Films. *American chemical society*, 44, 2665-2685.
- Harrats, C., Thomas, S., Groeninckx, G. (2006). *Micro- and nanostructured Multiphase Polymer Blends Systems*. Boca Raton: Taylor & Francis.
- Helfand, E., & Tagami, Y. (1971). *Journal of chemical physics*, 56, 3592.
- Hemmati, M., & Nazokdast, H. (2001). Study on Morphology of Ternary Polymer Blends. I. Effects of Melt Viscosity and Interfacial Interaction. *Journal of applied polymer science*, 82(5), 1129-1137.
- Hemmati., M., Nazokdast, H., Shariatpanahi, H. (2001). Study on Morphology of Ternary Polymer Blends. II. Effect of Composition. *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 1138-1146.
- Hobbs, S. Y., Dekkers, M. E. J., & Watkins, W. H. (1988). Effect of Interfacial forces on Polymer blend Morphologies. *Polymer*, 29, 1598-1602.
- Horiuchi, S., Matchariyakul, N., Yase, K., & Kitano, T. (1997). Morphology Development through an Interfacial reaction in Ternary Immiscible Polymer Blends. *Macromolecules*, 30, 3664-3670.
- Hu, Y. T., Pine, D. J., & Leal, L. G. (2000). Drop deformation, breakup, and coalescence with compatibilizer *Physics of fluids*, 12(3), 484-489.
- Huneault, M. A., Shi, Z. H., & Utracki, L. A. (1995). Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part IV: A new computational model with coalescence. *Polymer engineering and science*, 35(1), 115-127.

- Jansen, K. M. B., Agterof, W. G. M., & Mellema, J. (2001). Droplet breakup in concentrated emulsions. *Journal of rheology*, 45(1), 227-236.
- Janssen, J. M. H., & Meijer, E. H. (1995). Dynamics of liquid-liquid mixing: A 2-zone model. *Polymer engineering and science*, 35(22), 1766-1780.
- Janssen, J. M. H., & Meijer, E. H. (1997). Emulsions: the dynamic of liquid-liquid mixing. *Materials science and technology*, 18, 115-188.
- Jeelani, S. A. K., & Hartland, S. (1994). Effect of Interfacial Mobility on Thin Film Drainage. *Journal of colloid and interface science*, 164(2), 296-308.
- Kalfoglou, N. K., & Skafidas, D. S. (1995). Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/HDPE blends. *Polymer*, 36(23), 4453-4462.
- Kamdar, A. R., Wang, H. P., & Baer, E. (2009). Effect of chain blockiness on the phase behavior of ethylene-octene copolymer blends. *Journal of physical science.part B: Polymer physics*, 47(16), 1554-1572.
- Karger-Kocsis, J., & Csikai, I. (1987). Skin-Core Morphology and Failure of Injection-Molded Specimens of Impact-Modified Polypropylene Blends. *Polymer engineering science*, 27(4), 241-253.
- Kolarik, J. (1997). Three-dimensional models for predicting the modulus and yield strength of polymer blends, foams, and particulate composites. *Polymer composites*, 18, 433.
- Kolarik, J. (2000). Positive Deviations of the Modulus and Yield Strength of Blends consisting of Partially Miscible Polymers. *Journal of macromolecular science.Part B: Polymer physics*, 39(1), 53-66.
- Koseki, Y., Sung Lee, M., & Macosko, C. W. (1998). Encapsulation in Ternary Elastomer Blends. *Rubber chemistry and technology*, 72, 109-118.
- Laun, H. M. (1986). Prediction of Elastic Strains of Polymer Melts in Shear and Elongation. *Journal of rheology*, 30(3), 459-501.

- Lee, M. S., Lodge, T. P., & Macosko, C. W. (1998). Can random copolymers serve as effective polymeric compatibilizers? *Journal of polymer science, part B: Polymer physics*, 35(17), 2835-2842.
- Leibler, L., Orland, H., & Wheeler, J. C. (1983). Theory of critical micelle concentration for solutions of block copolymers. *Journal of chemical physics*, 79, 3550-3557.
- Li, Z. M., & Yang, W. (2004). Morphology-tensile behavior relationship in injection molded poly(ethylene terephthalate)/polyethylene and polycarbonate/polyethylene blends. Part 1. *Journal of materials science*, 39, 413-431.
- Lin, Y., Yakovleva, V., Chen, H., Hiltner, A., & Baer, E. (2009). Comparison of Olefin Copolymers as Compatibilizers for Polypropylene and High-Density Polyethylene. *Journal of applied polymer science*, 113, 1945-1952.
- Luzinov, I., Pagnoulle, C., & Jérôme, R. (2000). Ternary polymer blends with core-shell dispersed phases: effect of the core-forming polymer on phase morphology and mechanical properties. *Polymer* 41, 7099-7109.
- Martin, P., Silberzan, P., & Brochard-Wyart, F. (1997). Sessile Droplets at a Solid/Elastomer Interface. *Langmuir*, 13, 4910-4914.
- Mighri, F., Ajji, A., & Carreau, P. J. (1997). Influence of elastic properties on drop deformation in elongational flow. *Journal of rheology*, 41(5), 1183-1201.
- Mighri, F., Ajji, A., & Carreau, P. J. (1998). Influence of elastic properties on drop deformation and breakup in shear flow. *Journal of rheology*, 42(6), 1477-1490.
- Milner, S. T., & Xi, H. (1996). How copolymers promote mixing of immiscible homopolymers. *Journal of rheology*, 40(4), 663-687.
- Nemirovski, N., Siegmann, A., & Narkis, M. (1995). Morphology of ternary immiscible polymer blends. *Journal of macromolecular science, Part B: Polymer physics*, 34(4), 459-475.
- Noolandi, J., & Hong, K. M. (1984). Effect of block copolymers at a demixed homopolymer interface. *Macromolecules*, 17(8), 1531-1537.

- Omonov, T. S., Harrats, C., & Groeninckx, G. (2005). Co-continuous and encapsulated three phase morphologies in uncompatibilized and reactively compatibilized polyamide6/polypropylene/polystyrene ternary blends using two reactive precursors. *Polymer*, 46, 12322-12336.
- Paul, D. R., & Newman, S. (1978). *Polymer Blends* (Vol. 1). New York.
- Potente, H., & Melisch, U. (1996). Theoretical and experimental investigations of the melting of pellets in co-rotating twin-screw extruders. *International polymer processing* 11(2), 101-108.
- Ravati, S., & Favis, B. D. (2010). Morphological states for a ternary polymer blend demonstrating complete wetting. *Polymer*, *In press*.
- Rayleigh, L. (1879). On the capillary phenomena of jets. *Proceedings of the Royal Society of London*, 29, 71-97.
- Reignier, J., & Favis, B. D. (2000). Control of the Subinclusion Microstructure in HDPE/PS/PMMA Ternary Blends. *Macromolecules*, 33(19), 6998-7008.
- Reignier, J., & Favis, B. D. (2003a). Core-Shell Structure and Segregation Effects in Composite Droplet Polymer blends. *AIChE Journal*, 49(4), 1014-1023.
- Reignier, J., & Favis, B. D. (2003b). On the Presence of a Critical Shell Volume Fraction Leading to Pseudo-Pure Droplet Behavior in Composite Droplet Polymer Blends. *Polymer*, 44, 5061-5066.
- Reignier, J., Favis, B.D., (2003). Factors Influencing encapsulation Behaviour in Composite Droplet-Type Polymer Blends. *Polymer*, 44(1), 49-59.
- Robertson, R. E., & Paul, D. R. (1973). Stress-strain behavior of polyolefin blends. *Journal of applied polymer science*, 17(8), 2579-2595.
- Rowlinson, J. S., Widom, B. (Ed.). (1982). *Molecular Theory of Capillarity*. New York: Dover.

- Rumscheidt, F. D., & Mason, S. G. (1961). Particle motions in sheared suspensions XII. Deformation and burst of fluid drops in shear and hyperbolic flow. *Journal of colloid science*, 16(3), 238-261.
- Russell, T. P., Rex, P., Hjelm, J., & Seeger, P. A. (1990). Temperature dependence of the interaction parameter of polystyrene and poly (methyl methacrylate). *Macromolecules*, 23(3), 890-893.
- Saltikov, S. A. (1967). The determination of the size distribution of particles in an opaque material from a measurement of the size distribution of their sections. In E. H. (Ed.), *Proceedings of the second international congress for stereology* (pp. 163-173). Berlin: Springer-Verlag.
- Scott, C. E., & Macosko, C. W. (1991). Model experiments concerning morphology development during the initial stages of polymer blending. *Polymer Bulletin*, 26(3), 341-348.
- Shashoua, Y. (2008). Saving plastics for posterity. *Nature*, 455, 288-289.
- Shibayama, M., & Yang, H. (1985). Study of miscibility and critical phenomena of deuterated polystyrene and hydrogenated poly (vinyl methyl ether) by small-angle neutron scattering. *Macromolecules*, 18, 2179.
- Shull, K. R., & Kramer, E. J. (1990). Mean-field theory of polymer interfaces in the presence of block copolymers. *Macromolecules*, 23(22), 4769-4779.
- Shull, K. R., Mayes, A. M., & Russell, T. P. (1993). Segment distributions in lamellar diblock copolymers. *Macromolecules*, 26(15), 3929.
- Smoluchowski, M. (1916). Mathematical theory of the kinetics of the coagulation of colloidal solutions. *Physical Chemistry*, 17, 557-585.
- Souza, A. M. C., & Demarquette, N. R. (2002). Influence of coalescence and Interfacial Tension on the Morphology of PP/HDPE compatibilized blends. *Polymer*, 43(14), 3959-3967.
- Stehling, F. C., Huff, T., Speed, S., & Wissler, G. (1981). Structure and properties of rubber-modified polypropylene impact blends. *Journal of applied polymer science*, 26(8), 2693-2711.

- Stone, H. A. (1994). Dynamics of drop deformation and breakup in viscous fluids. *Annual review of fluid mechanics*, 26, 65-102.
- Sundararaj , U., & Macosko, C. W. (1995). Drop breakup and coalescence in polymer blends: the effects of concentration and compatibilization. *Macromolecules*, 28(8), 2647-2657.
- Sundararaj, U., Macosko, C. W., & Rolando, R. J. (1992). Morphology development in polymer blends. *Polymer*, 32(24), 1814-1823.
- Sundberg, D. C. (1993). Morphology Development for Three-Component Emulsion polymers: Theory and Experiments. *Journal of applied polymer science*, 47, 1277-1294.
- Tang, H., & Freed, K. F. (1991). Interfacial studies of incompressible binary blends. *Journal of chemical physics* 94, 6307.
- Taylor, G. I. (1934). The formation of emulsions in definable fields of flow. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences*, 146, 501-523.
- Tchomakov, K. P., Favis, B. D., Huneault, M. A., Champagne, M. F., & Tofan, F. (2004). Composite droplets with core/shell morphologies prepared from HDPE/PS/PMMA ternary blends by twin-screw extrusion. *Polymer engineering science*, 44(4), 749-759.
- Tchomakov, K. P., Favis, B. D., Huneault, M. A., Champagne, M. F., & Tofan, F. (2005). Mechanical Properties and Morphology of Ternary PP/EPDM/PE Blends. *The canadian journal of chemical engineering*, 83, 300-309.
- Teh, J. W., & Rudin, A. (1994). A Review of Polyethylene-Polypropylene Blends and Their Compatibilization. *Advances in polymer technology*, 13(1), 1-23.
- Thomas, S., & Groeninckx, G. (1999). Nylon 6/ethylene propylene rubber (EPM) blends: Phase morphology development during processing and comparison with literature data. *Journal of applied polymer science*, 71(9), 1405-1429.
- Tirrell, M. (1984). Polymer self-diffusion in entangled systems. *Rubber chemistry and technology*, 57(3), 523-556.

- Tokita, N. (1977). Analysis of Morphology Formation in Elastomer Blends. *Rubber chemistry and technology*, 50(2), 292-300.
- Tomotika, S. (1934). On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another fluid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences*, 150, 322-337.
- Torza, S., & Mason, S. G. (1970). Three-Phase Interactions In Shear and Electrical Fields. *Journal of colloid and interface science*, 33(1), 67-83.
- Utracki, L. A. (1998). *Commercial polymer blends*. London: Kluwer Academic
- Utracki, L. A., & Shi, Z. H. (1992). Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part I: Droplet Dispersion and Coalescence- A review. *Polymer engineering science*, 32(24), 1824-1833.
- Van Oene, H. (1972). Mode of Dispersions of Viscoelastic Fluids in Flow. *Journal of colloid and interface science*, 40, 448.
- Veenstra, H., Van Dam, J., & Posthuma de Boer, A. (2000). On the coarsening of co-continuous morphologies in polymer blends: effect of interfacial tension, viscosity and physical cross-links *Polymer*, 41(8), 3037-3045.
- Veenstra, H., Verkooijen, P. C. J., Van Lent, B. J. J., & Van Dam, J. (2000). On the mechanical properties of co-continuous polymer blends: experimental and modelling. *Polymer*, 41(5), 1817-1826.
- Virgilio, N., Desjardins, P., L'Esperance, G., & Favis, B. D. (2005). High contrast imaging of interphases in ternary polymer blends using focus ion beamed preparation and atomic force microscopy. *Macromolecules*, 38(6), 2368-2375.
- Virgilio, N., Desjardins, P., L'Esperance, G., & Favis, B. D. (2009). In Situ Measure of Interfacial Tensions in Ternary and Quaternary Immiscible Polymer Blends Demonstrating Partial Wetting. *Macromolecules*, 42, 7518-7529.
- Virgilio, N., Marc-Aurele, C., Favis, B.D. (2009). Novel Self-Assembling Close-Packed Droplet Array at the Interface in ternary Polymer Blends. *Macromolecules*, 42, 3405-3416.

- Wang, H., Zinchenko, Z., & Davis, R. H. (1994). The collision rate of small drops in linear flow fields. *Journal of fluid mechanics*, 346, 117.
- Wilkinson, A. N., Clemens, M. L., & Harding, V. M. (2004). The effects of SEBS-g-maleic anhydride reaction on the morphology and properties of polypropylene/PA6/SEBS ternary blends. *Polymer*, 45, 5239-5249.
- Wu, S. (1982). *Polymer Interface and Adhesion*. New York.
- Wu, S. (1985). Phase Structure and Adhesion in Polymer Blends: a criterion for rubber toughening. *Polymer*, 26, 1855-1863.
- Xanthos, M., & Dagli, S. S. (1991). Compatibilization of polymer blends by reactive processing. *Polymer engineering and science*, 31(13), 929-935.
- Zhang, J., Ravati, S., Virgilio, N., & Favis, B. D. (2007). Ultralow Percolation Thresholds in Ternary Cocontinuous Polymer Blends. *Macromolecules*, 40(25), 8817-8820.
- Zhenhua, Y., & Favis, B. D. (2005). Coarsening of Immiscible Co-Continuous Blends During Quiescent Annealing. *AIChE Journal*, 51(1), 271-280.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Article scientifique : Application de la morphologie goutte composite à des fins de recyclage.

Droplet-in Droplet Polymer Blend Microstructures as a Robust Route Towards the Recycling of Co-Mingled Plastics

This article has been written in a format for submission to *Advanced Functional Materials*.

Abstract

The recycling of multiple plastics of different composition has been limited by the fact that plastics form immiscible phases with poor compatibility and interfacial adhesion. Due to the complexity of new plastic products which involve speciality resins and polymer blends, the separation process can be costly and recycling sometimes impossible. The problem of recycling co-mingled plastics is principally related to the problem of multiple interfaces in multicomponent immiscible polymer blends. Those interfaces present a locus for failure and hence very poor mechanical properties. Multiple interfaces require multiple interfacial modifiers and the cost becomes prohibitive. Here we study a new concept where controlled polymer segregation is used to locate multiple non-recyclable phases within one of two major phases: high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP). Starting from a co-continuous blend of HDPE and PP, a multiple 5 component system comprised of HDPE, PP, PS, PMMA and PC is prepared in which PS/PMMA/PC composite droplets are all exclusively located within PP when the HDPE/PP interface is compatibilized. This approach reduces the problem of multiple interfaces to one principal interface (HDPE/PP) which can be compatibilized. The other interfaces are relegated minor roles as parts of the composite droplet system. From SEM characterization and

annealing procedures, it can be clearly seen from this work that the PS/PMMA/PC forms a hierarchical structure where PS encapsulates PMMA which in turn engulfs the PC. This is a thermodynamically driven process which is controlled by spreading theory and appears to be independent of the blending process (internal mixing-extrusion/injection). Since a compatibilized HDPE/PP system presents one of the lowest interfacial tensions in the immiscible polymer literature, this approach is highly robust and would be applicable to a wide range of plastics. The approach is highly robust since the system segregates and assembles spontaneously: the compatibilizer for the HDPE/PP interface drives specifically to that interface while the composite droplet comprised of all other polymeric moieties assembles in an ordered fashion exclusively within the PP phase. Moreover, the tensile mechanical properties of the structures prepared above demonstrate very good and even improved tensile strength and modulus. Using the appropriate processing conditions, ductile materials with good elongation at break can also be achieved. This approach could lead to promising industrial applications for mixed plastic waste.

1. Introduction

The research field in polymer blends has pushed the boundaries of polymer chemistry over the past decades and significant progress has been made, especially in the understanding of fundamentals of binary mixtures. Polymer blending technology is attractive because of its potential to combine both performance and economical aspects in industrial applications. As new products have become more sophisticated due to higher demand, they are now involving multiple phases and complex microstructures ^[1, 2]. As a result, the composition of emerging plastics such as engineering resins, copolymers and polymer blends has increased in the post-consumer plastic waste stream and generates issues regarding the recycling process ^[3].

Nowadays, the worldwide plastic market represents a global production of 230 million tonnes and global sales that exceed 300 billion dollars annually ^[4]. In the US alone, PS, PVC and engineering resins represent over 40% of the global sales and they are non recyclable. Furthermore, polymer blends' share of the plastic market is over 30% and they are also not recycled ^[5]. This range of materials are currently discarded by a variety of process which goes

from landfill disposal to energy recovery through thermal and chemical treatments ^[3]. Polyolefins, styrenic resins, PET and PVC represent 90% of the consumer waste plastic stream ^[6]. Sadly, in the best scenario, only 30% of traditional thermoplastic polymers, i.e. HDPE, PP and PET are commonly recycled in North America ^[7]. In terms of physical recycling, it is well known that immiscible polymer blends display poor mechanical properties because of a bad compatibility and most of the time the appropriate compatibilizer has to be employed. Separation and sorting of the plastic wastes into single components is costly and sometimes impossible. These are the principal reasons why the recycling of commingled polymeric materials without identification and separation steps is a real challenge.

In this article, a new concept of polymer recycling using a model system is investigated where non-recyclable polymers such as PS, PMMA and PC are bulk mixed within a high density polyethylene/polypropylene co-continuous system. Today, no universal compatibilizer exists for any type of interface and it is the main reason why a co-mingled plastic recycling remains an issue. The main approach in this work is to reduce the polymer-polymer interactions to a principal HDPE/PP interface which can be in turn compatibilized in order to control the mechanical properties. No work to date has investigated the mechanical feasibility of such systems.

Several factors influence the development of the multiphase morphology during blending. Interfacial forces determine the phase order hierarchy ^[8-24] whereas composition, viscoelastic behaviour and processing conditions come into play to control the microstructure phase size ^[16, 25-32]. These studies have shown that the morphology of a ternary polymeric system can be predicted using spreading theory first developed by Harkins in the 1920s ^[33]:

$$\lambda_{B/A/C} = \sigma_{BC} - \sigma_{AB} - \sigma_{AC}$$

$$\lambda_{A/B/C} = \sigma_{AC} - \sigma_{AB} - \sigma_{BC}$$

$$\lambda_{A/C/B} = \sigma_{AB} - \sigma_{AC} - \sigma_{BC}$$

Where σ_{AB} is the interfacial tension between the phase A and B and $\lambda_{A/B/C}$ is defined as the spreading coefficient. This last parameter shows the thermodynamic tendency of a phase B to

spread between the other phases A and C. In order to predict the equilibrium morphology, a set of three spreading coefficients is required. If $\lambda_{A/B/C}$ is positive and the other two negative, phase B forms a continuous phase between A and C and complete encapsulation is observed. In the case where all the spreading coefficients are negative, a partial wetting is observed in which none of the phases locates fully between the two others. A 3-phase line of contact exists between the three phases. The different possibilities are displayed in Figure 1. An alternative prediction tool has been developed and is based on interfacial free energy minimization ^[20, 34]. However this last approach requires anticipating the final geometry of the morphology to be applied.

Complete engulfing is a commonly encountered phenomena observed in the literature. Depending on the composition, the morphological structure varies from core-shell or composite droplets ^[9, 17, 21, 24, 26] to multiple percolated systems ^[16, 19]. Recent works have studied partial wetting behaviour in depth and have related the droplet contact angles to interfacial forces equilibrium at the 3-line interface ^[35]. In a ternary HDPE/PP/PS system, a striking transition was observed from a combination of complete and partial wetting of PS droplets to a pure partial wetting when a styrene-b-ethylene diblock copolymer was added to the system ^[23].

The control of engulfing phenomena by using an appropriate interfacial agent is the main concept of this work and could have potential applications in recycling. The question that arises is the following: is it possible to control the engulfing process in a multiple component system by compatibilizing the HDPE/PP interface in order to induce the complete engulfing of multiple other phases within the PP phase. Since both PE and PP comprise the majority of plastic waste, it is entirely reasonable to consider them as the principal phases in co-mingled plastic model system. In this fashion, it could be possible to reduce the problem of multiple interfaces in co-mingled plastics to one major compatibilized interface.

Ethylene-propylene-diene copolymers have been shown to be highly effective and economical interfacial agents for PE and PP in term of interfacial tension reduction and adhesion ^[36-38]. For recycling concerns, binary blends of polyethylene and polypropylene are already reused by incorporating random ethylene-propylene copolymers. Indeed, it appears that random copolymers can serve as effective compatibilizers ^[39]. Recently, high density ethylene-octene multi block copolymers have also been shown to significantly improve interfacial adhesion between HDPE

and isotactic polypropylene without allowing a phase size reduction attributed to interfacial tension reduction^[40].

The purpose of this study is to investigate the morphology of a complex five phases HDPE/PP/PS/PMMA/PC system compatibilized with interfacial agent (EPDM and multi-block ethylene-octene). The thermodynamic driving force and the compatibilization efficacy will be studied and supported with the use of annealing procedures. The impact on the microstructure of the blending process in various melt mixing environments such as in an *internal mixer and in twin screw extrusion/injection* will also be examined. Finally, the mechanical uniaxial tensile properties will be analyzed and related to the corresponding morphology.

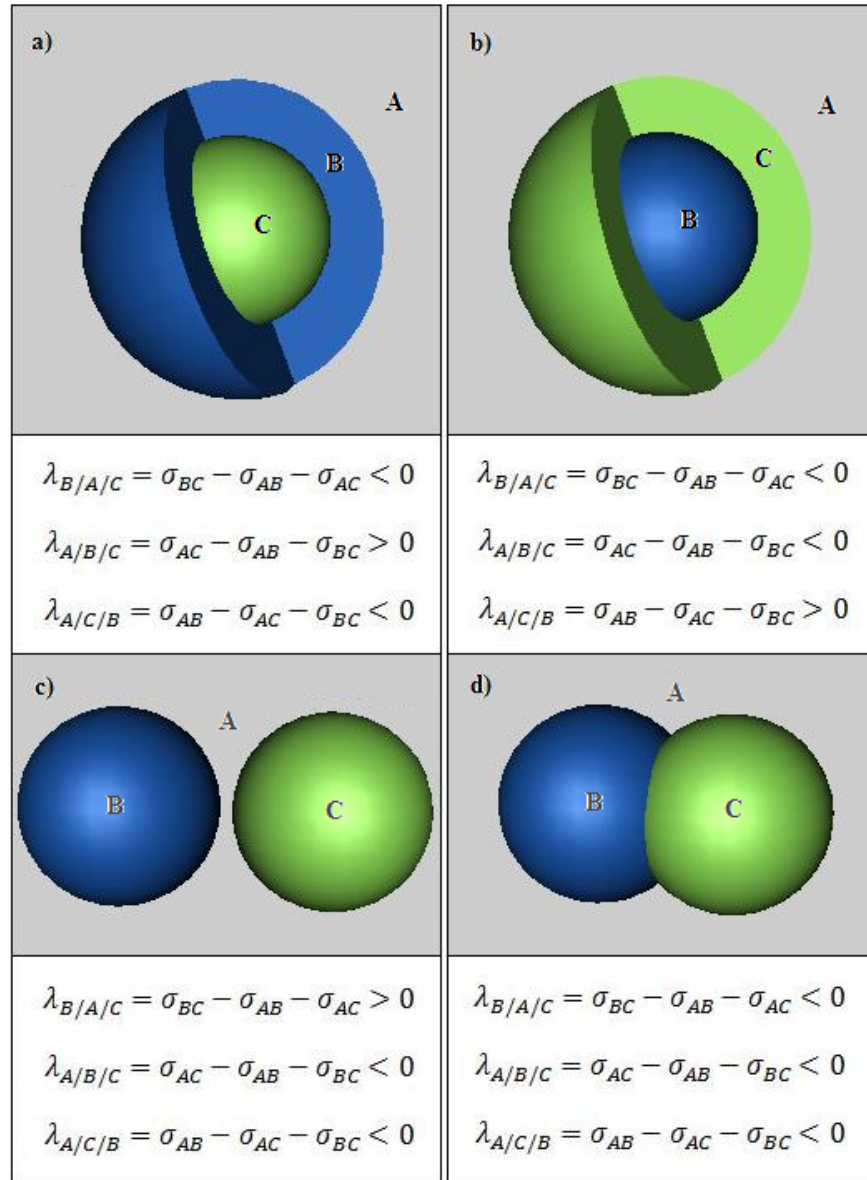


Fig. 1. Equilibrium morphologies for ternary polymer systems with two minor phases A and B and a continuous matrix C. The case a) through c) describes complete encapsulation where one phase A, B or C locates itself between the respective interfaces BC, AC and AB. In d), partial encapsulation is observed where a 3-phase line of contact between A, B and C exists.

2. Results and Discussion

2.1. Morphology obtained by Internal mixing.

2.1.1. Quenched Morphology

Figure 2a) and b) shows the morphology of the uncompatibilized HDPE/PP/PS/PMMA/PC 40/40/6.7/6.7/6.7%vol blend immediately after blending and quenching. With selective phase extraction, it is possible to determine the location for PS and PMMA. The identification of the HDPE regions is demonstrated by the surface texture. Prior studies have shown that HDPE displays a rough surface due to crystalline lamellae (white regions) whereas PP can be associated with a smooth surface due to its lower crystallinity (darker regions) ^[23]. A phase hierarchy appears to have been clearly established where PS/PMMA/PC composite droplets ($d_n=2,6\text{ }\mu\text{m}$, $d_v=9,7\mu\text{m}$) are located within the PP or at the HDPE/PP interface. The droplets are composed of a PS shell encapsulating a PMMA/PC co-continuous structure with PMMA preferably situated between PS and PC. The HDPE/PP forms a co-continuous network where no composite droplets are present within the HDPE, hence displaying a fully segregated behaviour. The phase size data for both the composite droplets and the HDPE/PP co-continuous phase for the uncompatibilized and compatibilized systems are summarized in Table 1.

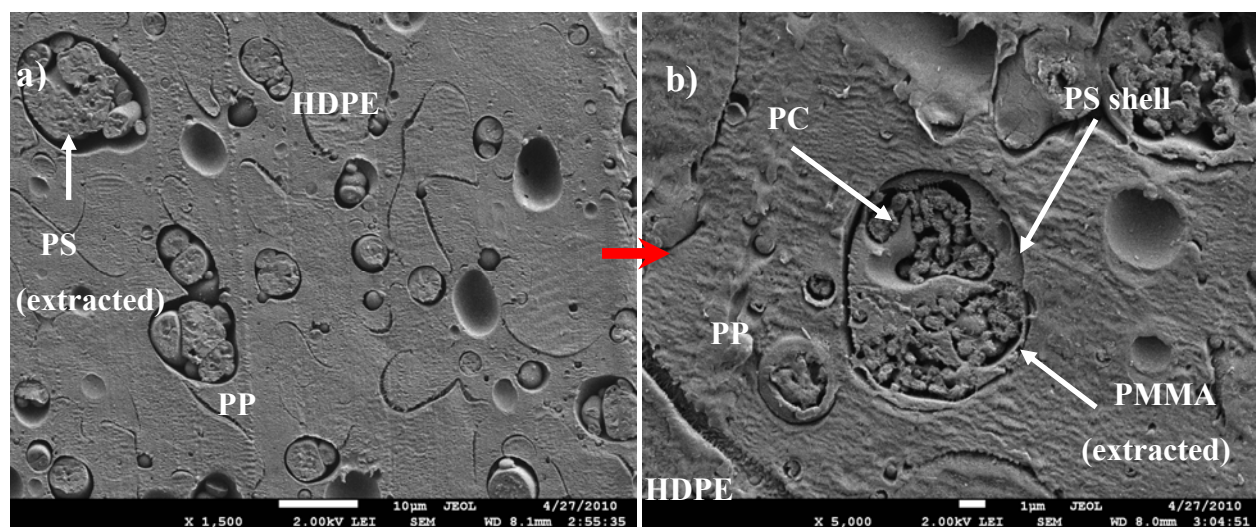


Fig. 2. SEM micrographs of HDPE/PP/PS/PMMA/PC 40/40/6.7/6.7/6.7 (%vol) without copolymer after melt blending by the internal mixer. a) PS phase has been selectively extracted with cyclohexane. White bar indicates 10

microns. b) High magnification where the PMMA phase has been removed with acetic acid. White bar indicates 1 micron.

A previous study carried out on a ternary HDPE/PS/PMMA system showed that if a critical PS shell volume fraction of 60% (based on the composite droplet volume) is exceeded, PS/PMMA composite droplets exhibit a pure PS droplet behaviour^[11]. Since the actual volume composition of each component in PS/PMMA/PC is 6.7%, PS shell volume fraction is lower than the critical value. In this case, the inner more viscous PMMA/PC structure increases the apparent viscosity ratio and leads to large droplets. By comparison, a ternary HDPE/PP/PS 45/45/10%vol blend displayed smaller droplets ($d_n=1,4\mu\text{m}$, $d_v=7,1\mu\text{m}$).

Figure 3 shows the effect of addition of a copolymer interfacial modifier to the HDPE/PP/PS/PMMA/PC system. Two types of modifiers (EPDM and olefin block copolymer OBC) were used with the intention of specifically compatibilizing the HDPE/PP interface. The addition of EPDM demonstrates a finer HDPE/PP co-continuous structure compared to the OBC copolymer ($4,8\mu\text{m}$ versus $8,6\mu\text{m}$). Moreover, as can be seen in Figure 3a), the EPDM leads to the complete segregation of PS/PMMA/PC composite droplets within the PP with almost no remaining amount at the HDPE/PP interface. On the other hand, a greater number of composite droplets are observed at the HDPE/PP interface when the OBC is used. Finally, a difference was noticed for the largest composite droplets in the system. When the EPDM is used, the composite droplet average volume diameter decreases from 9.7 to $7.8\mu\text{m}$ whereas the OBC does not show a significant reduction. In terms of the smallest droplets (d_n), no noticeable differences were observed between the compatibilized and uncompatibilized systems.

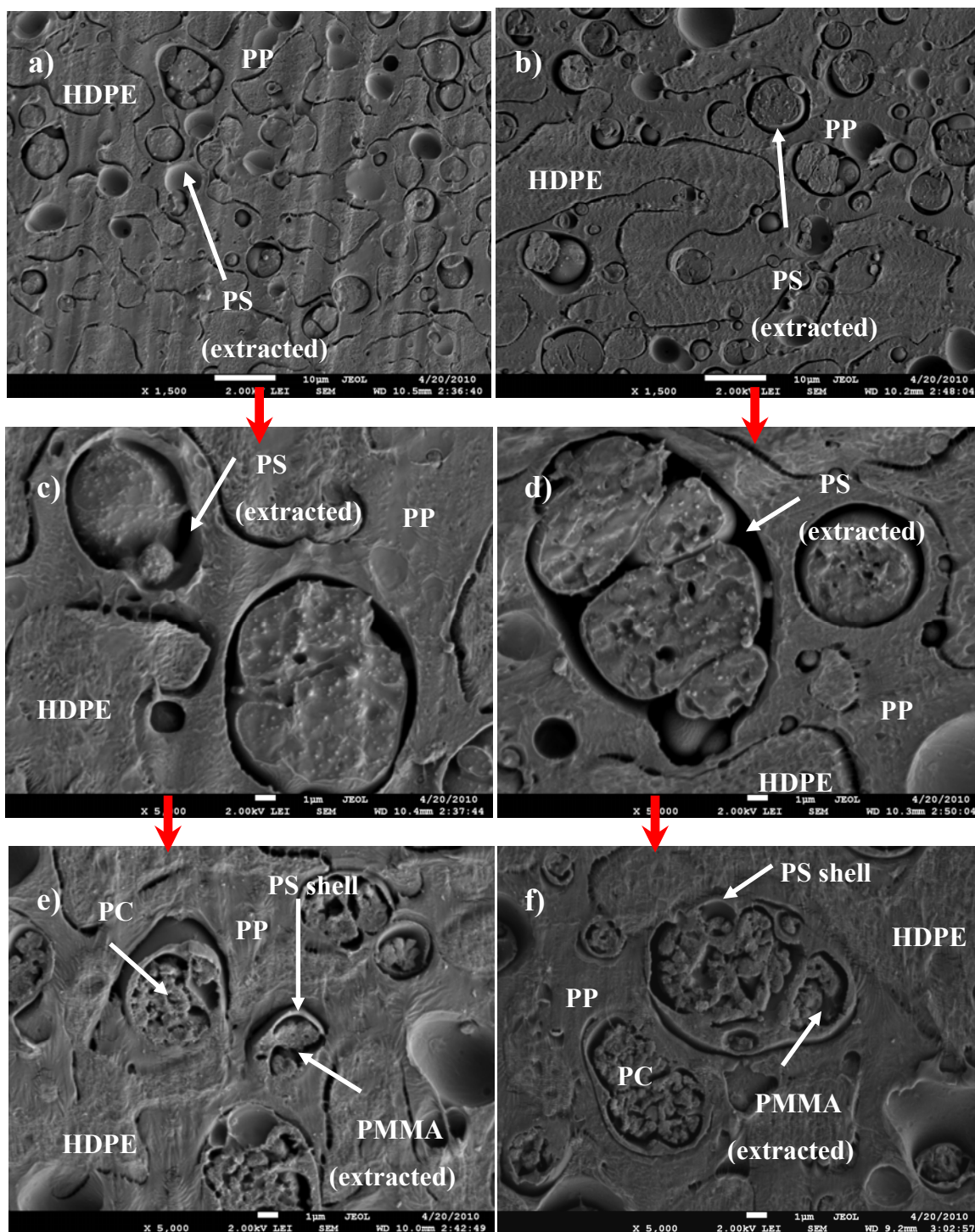


Fig. 3. SEM micrograph of compatibilized HDPE/PP/PS/PMMA/PC blends with 20%wt copolymer (based on PP) after melt blending by the internal mixer. EPDM: PS extraction at a) low and c) high magnification. e) PMMA extraction. OBC: PS extraction at b) low and d) high magnification. f) PMMA extraction.

Table 1. HDPE/PP co-continuous and PS/PMMA/PC composite droplets phase sizes

| | Composite droplets phase size | | HDPE/PP co-continuity |
|-------------------|-------------------------------|-------|-----------------------|
| | d_N | d_V | D |
| EPDM | 2.5 | 7.8 | 4.8±1.2 |
| OBC | 2.8 | 9.1 | 8.4±2.0 |
| Without copolymer | 2.6 | 9.7 | 8.6±2.3 |

2.1.2. Morphology evolution after quiescent annealing.

Quiescent annealing allows one to better visualize the morphology and the effect of the copolymers on the microstructure development. Furthermore annealing allows one to demonstrate the thermodynamic stability of the complex structures formed and hence the robustness of the approach.

Annealing of the blends was carried out for 30 minutes at 225°C. As can be observed from Figure 4, the phase sizes are considerably larger as would be expected with a quiescent annealing step. Apart from that, the essential features observed in the previous section are maintained: 1) composite droplet formation with a hierarchy of PS encapsulating PMMA and PC; and 2) a clear segregation of composite droplets to the PP phase.

Figure 4 also shows that the phase hierarchy tendency for the composite droplets is accentuated with a transition from co-continuity between PMMA and PC to PC multicores encapsulated by a PMMA shell which in turn is enveloped by a PS layer. The effect of the interfacial modifier copolymer is clear and, as was observed in the previous section, the composite droplets are now fully segregated within the PP when the EPDM is employed whereas they are closely packed at the HDPE/PP interface with a lower amount remaining in the PP phase when the OBC is used. The HDPE/PP interface has been highlighted in high magnification micrographs to better view

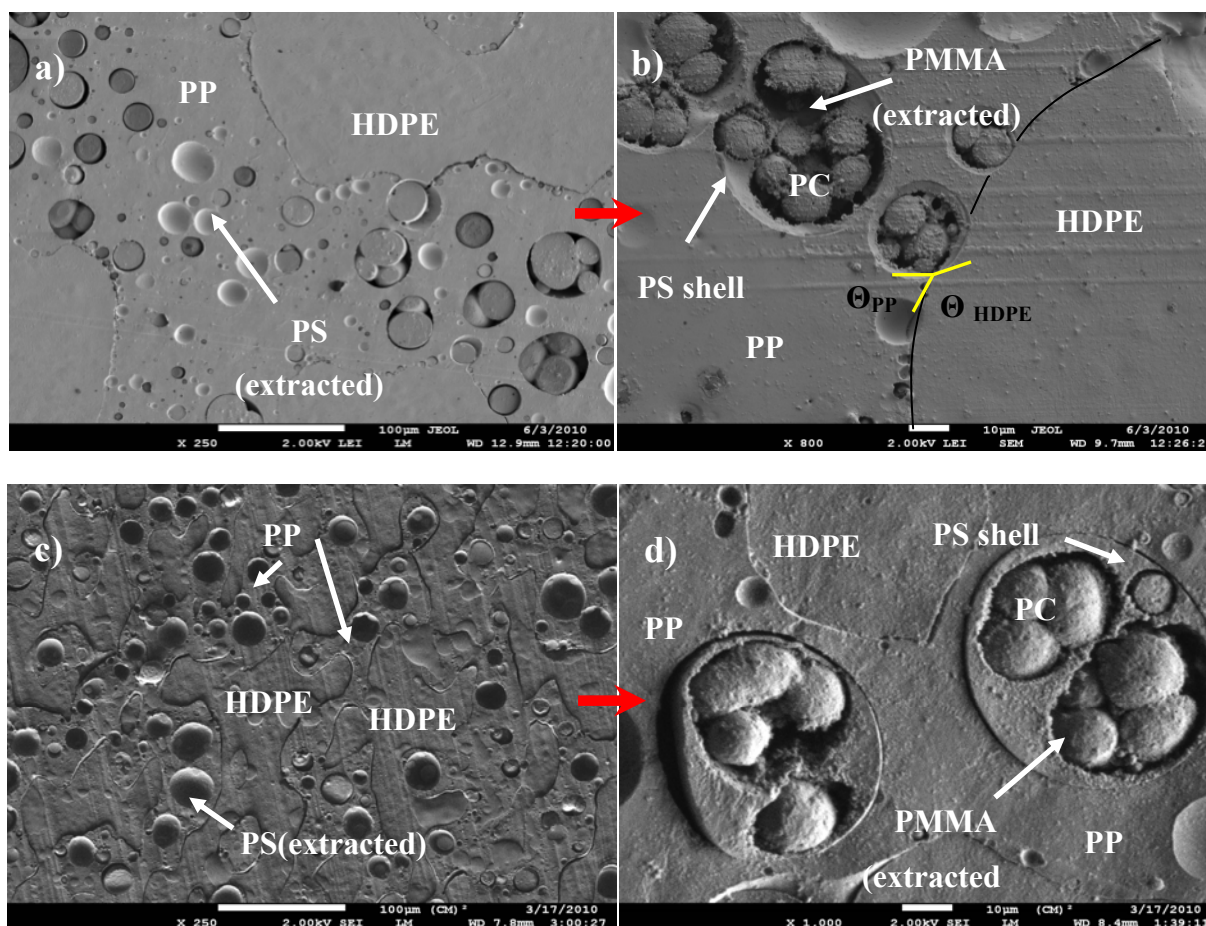
phase boundaries. The composite droplet coverage density at the HDPE/PP interface can be summarized as OBC > uncompatibilized > EPDM. Both the uncompatibilized and the OBC compatibilized systems display a combination of both partial and complete engulfing of the composite droplets in a similar fashion to a ternary annealed HDPE/PP/PS system reported previously ^[23]. It is also interesting to notice the difference of the composite droplets contact angles at the HDPE/PP interface between the uncompatibilized multiphase and the OBC compatibilized one as seen in Figure 4 d) and f). For the first case, composite droplets are located in a side by side array at the HDPE/PP interface with a low PP contact angle whereas for the latter case, the droplets have crossed over the HDPE/PP interface with an HDPE or PP contact angle around 90°. It is possible that the OBC situates as an interphase at the HDPE/PP interface and that its interfacial tension with PS is lower, hence triggering partial wetting. A similar morphology was observed for a ternary HDPE/PP/PS system compatibilized with a SEB diblock copolymer ^[23].

Due to the coarsening phenomena, both the HDPE/PP co-continuity and PS/PMMA/PC composite droplets phase sizes increased. It is well known that an efficient compatibilizer retards coarsening effects ^[39, 41, 42] and the EPDM appears to demonstrate the best resistance to coarsening with the minimal co-continuous network average diameter (39,7µm). Moreover, it allows for a significant phase size reduction of the largest composite droplets. This can be explained by the more effectively “immobilized” HDPE/PP interface during coarsening implying less coalescence for the droplets present in the PP region. The phase sizes are summarized in Table 2.

Table 2. HDPE/PP co-continuous and PS/PMMA/PC composite droplets phase sizes after 30 minutes annealing.

| | Composite droplets phase size | | HDPE/PP co-continuity |
|-------------------|-------------------------------|----------------|-----------------------|
| | d _N | d _V | D |
| EPDM | 10.6 | 23.7 | 39.7±9.5 |
| OBC | 10.1 | 33.0 | 102±32.1 |
| Without copolymer | 10.5 | 39.6 | 111±33.8 |

The fact that the composite droplets are effectively removed from the HDPE/PP interface and are completely encapsulated by PP when EPDM is used can be explained by spreading coefficient theory. In order to pull the droplets toward the PP phase, one has to reduce the interfacial tension between HDPE and PP resulting in a positive spreading coefficient $\lambda_{HDPE/PP/PS}$. All of the above features clearly indicate that EPDM is the best copolymer for the targeted morphology.



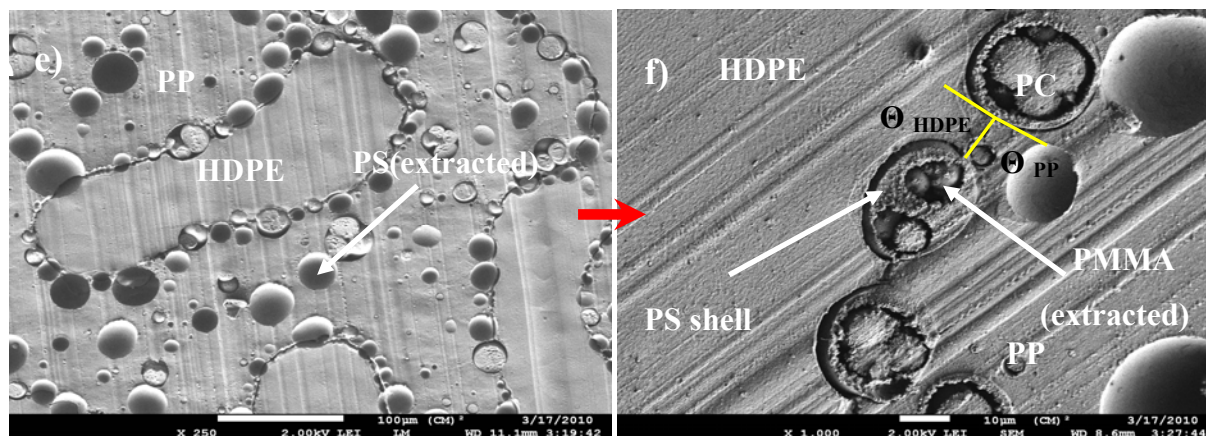


Fig. 4. SEM micrograph of the HDPE/PP/PS/PMMA/PC blends after 30 minutes annealing with a) 0% copolymer, b) 20% EPDM, c) 20% OBC after PS extraction at low magnification. PMMA was selectively etched for d) 0% copolymer, e) 20% EPDM, f) 20% OBC at high magnification. Copolymer quantities are based on the PP phase.

2.1.3. Morphology analysis

The analysis of the HDPE/PP/PS/PMMA/PC structure is complex due to the number of phases involved in the system. In this part a correlation between spreading theory and the obtained morphology is carried out. There are 10 possible ternary interactions for a 5 component system following the statistical combination rule:

$$C_{n,p} = \frac{n!}{p!(n-p)!}$$

Where n is the amount of phases and p is the interaction parameter ($p=3$). The spreading coefficients are summarized in Table 6. As outlined in the Introduction, a given ternary blend is described by three spreading coefficients. However, the largest spreading coefficient will tend to dominate the encapsulation hierarchy^[43]. This spreading coefficient will be referred to here as the dominant spreading coefficient.

Table 3. Ternary interactions in the HDPE/PP/PS/PMMA/PC multiphase system.

| | | Dominant spreading coefficients (mN/m) | | Theoretical engulfing |
|----|--------------|--|------|-----------------------|
| 1 | HDPE/PP/PMMA | λ (HDPE/PP/PMMA) | 1.4 | Complete wetting |
| 2 | PP/PS/PC | λ (PP/PS/PC) | 3.3 | Complete wetting |
| 3 | PS/PMMA/PC | λ (PS/PMMA/PC) | 1.0 | Complete wetting |
| 4 | HDPE/PS/PMMA | λ (HDPE/PS/PMMA) | 1.5 | Complete wetting |
| 5 | HDPE/PMMA/PC | λ (HDPE/PMMA/PC) | 1.1 | Complete wetting |
| 6 | PP/PMMA/PC | λ (PP/PMMA/PC) | 4.4 | Complete wetting |
| 7 | HDPE/PS/PC | λ (HDPE/PS/PC) | 1.6 | Complete wetting |
| 8 | HDPE/PP/PS | λ (HDPE/PP/PS) | -0.2 | Partial wetting |
| 9 | HDPE/PP/PC | λ (PP/HDPE/PC) | -1.3 | Partial wetting |
| 10 | PP/PS/PMMA | λ (PP/PS/PMMA) | -0.1 | Partial wetting |

Firstly, why are PS, PMMA and PC fully segregated out of the HDPE phase? From the above interfacial tension values, PS and PMMA display better affinity with PP than with HDPE as demonstrated by $\sigma_{PS/HDPE} > \sigma_{PS/PP}$ and $\sigma_{PMMA/HDPE} > \sigma_{PMMA/PP}$. Hence, the system reaches a minimal interfacial energy when PS and PMMA are located within PP. However, PC would normally position itself within HDPE since $\sigma_{PC/HDPE} < \sigma_{PC/PP}$. This morphological state is avoided since the spreading coefficients (PP/PMMA/PC) and (PP/PS/PC) are strongly positive and favour the tendency of PS and PMMA to locate between PP and PC.

The formation of composite droplets of PS/PMMA/PC can be understood by examining the spreading coefficients and are in agreement with the observed morphology where a PC core is encapsulated by PMMA which in turn is enveloped within a PS shell. From the analysis of the spreading coefficients from rows 2 and 6 in Table 3, PMMA and PS tend to locate between PC and PP. The higher value of λ (PP/PMMA/PC) = 4.4 mN/m over λ (PP/PS/PC) = 3.3 mN/m dictates that the PMMA will fully encapsulate PC in order to minimize the overall interfacial energy. From rows 3, 4 and 7, the positive spreading coefficients demonstrate that PS has the tendency to locate between PMMA and PP. Finally, the analysis of rows 1 and 2 shows that PP envelops the PS phase. Hence, the formation of a PS/PMMA/PC composite droplet exclusively

within a PP phase would be directly predicted from all of the spreading coefficients presented in Table 3.

The negative spreading coefficients in Table 3 for the ternary HDPE/PP/PS, HDPE/PP/PC and PP/PS/PMMA blends correspond to a prediction of partial wetting with a 3-phase line of contact. For the first case, when EPDM is added, it generates a reduction of the HDPE/PP interfacial tension which, in turn, generates a positive HDPE/PP/PS spreading coefficient and hence complete wetting. This complete wetting implies that no composite droplets should be present at the HDPE/PP interface and this observation is in fact observed in Figure 4. It is interesting to note that the potential partial wetting for the HDPE/PP/PC system (λ (PP/HDPE/PC) = -1,3 mN/m) is cancelled by the fact that other phases such as PS and PMMA are present in the blend. If one compares the absolute values of the spreading coefficients, the PC cannot be in contact with the HDPE/PP interface since the PS (λ (PP/PS/PC)= 3,3 mN/m) and PMMA (λ (PP/PMMA/PC)= 4,4 mN/m) strongly resist against it. Once again all of the various combinations must ultimately yield to the lowest possible overall interfacial energy. It should also be noted that borderline partial wetting is suggested from the analysis of the PP/PS/PMMA ternary interaction (λ PP/PS/PMMA) = -0.1 mN/m). This configuration could possibly be present locally within the composite droplet microstructure, but would require more refined techniques to detail the morphology clearly.

2.2. Study on twin screw extrusion followed by injection with EPDM as compatibilizer.

2.2.1. Morphology observation

In this part of the work the objective is to examine the morphology development in this 5-component blend system using the classical melt processing techniques of twin-screw extrusion and injection molding.

Figure 6 presents the micrograph of the compatibilized HDPE/PP/PS/PMMA/PC blend (40/40/6.7/6.7/6.7/20%wt EPDM with respect to the PP phase) after twin-screw extrusion and injection molding in the dogbone gauge region parallel to the flow direction. It is interesting to notice that phase hierarchy is conserved as compared to the internal mixer despite the difference

of the processing history. The main difference with respect to the internal mixing process is the presence of a finer microstructure in the present case: the HDPE/PP co-continuous network average diameter measures $1,6\mu\text{m}$ and PS/PMMA/PC composite droplets number average and volume average diameter are $1,5\mu\text{m}$ and $6,4\mu\text{m}$ respectively ($2,5$ and $7,8\mu\text{m}$ for the uncompatibilized system). These results are in agreement with previous studies which have shown that higher shear twin screw extrusion results in a finer morphology as compared to internal mixing ^[44]. Although processing conditions can have an effect on the phase size it has been reported that they have no effect on encapsulation behaviour ^[25]. These results confirm the dominance of the interfacial free energies on the establishment of the microstructure.

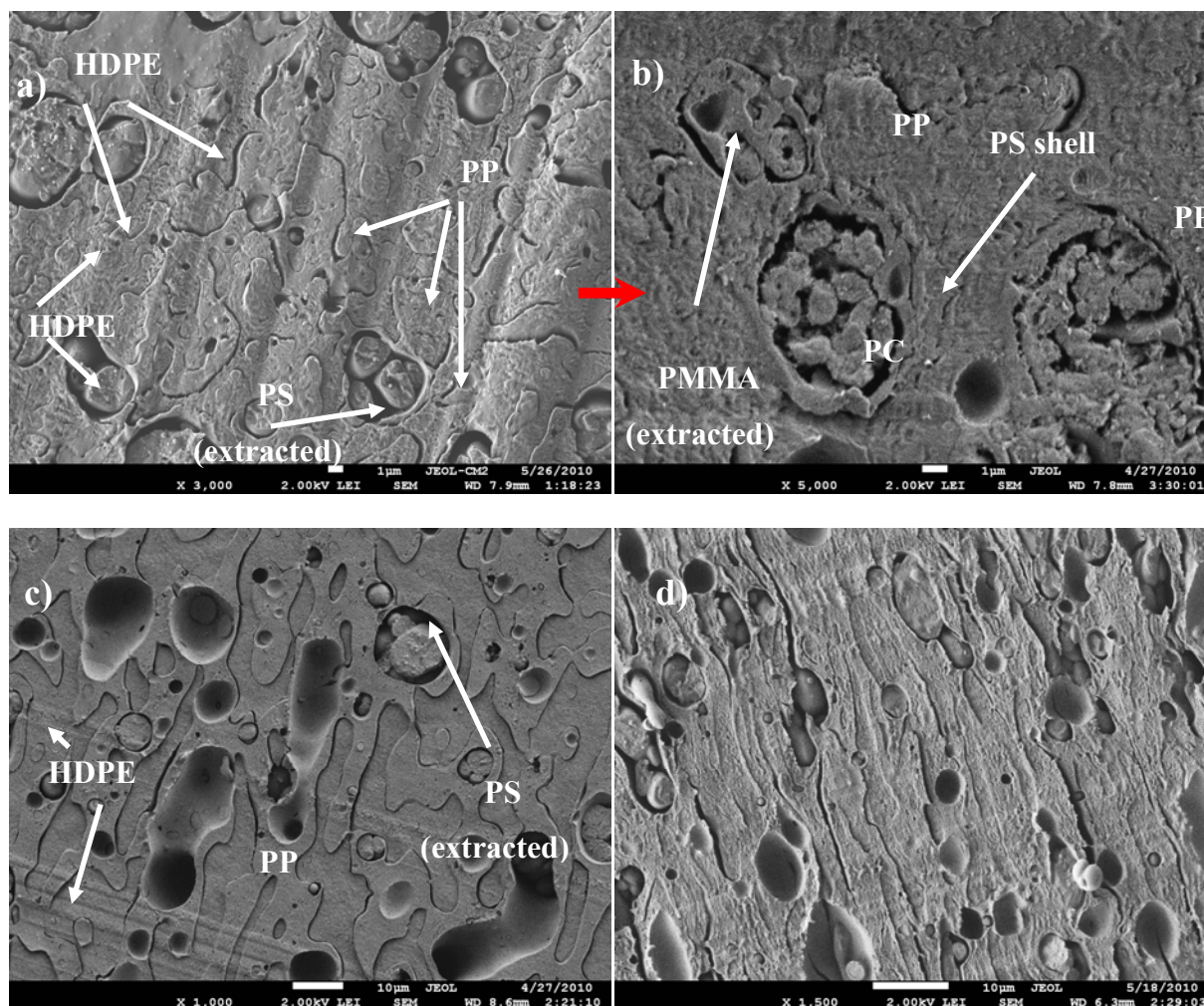


Fig. 5. SEM micrograph of the compatibilized HDPE/PP/PS/PMMA/PC blend with 20% EPDM after extrusion/injection at low speed: a) PS extraction at low magnification and b) PMMA etching at high magnification; c) after 1 minute annealing, PS has been extracted; d) at higher injection speed, PS has been extracted and reveals ellipsoidal microstructure. In a) and b) the white scale bar equals 1 micron; in c) and d) the scale bar is 10 microns.

The composite droplet particles after twin-screw extrusion and injection molding are larger than the thickness of the co-continuous network. Due to the fine scale of the structures, it is difficult in Figure 6 a) and b) to determine the position of the composite droplet with respect to polypropylene. However, after 1 minute annealing (Figure 6c)), the hierarchy and the droplet segregation within the PP phase become much clearer. Thus, as seen in previous work, the segregation and encapsulation hierarchy are unaffected by processing conditions and even by significant changes in the phase size [45]. Injecting at higher speed induces an oriented fibrillation of both the HDPE/PP co-continuity and the composite dispersed phase in the injection flow direction (see Figure 6d)).

2.2.2. Mechanical properties: uniaxial tensile test

The effect of blend microstructure on mechanical properties is examined in this section and the tensile properties are presented in Table 7.

Table 4. Tensile parameters of multiphase HDPE/PP/PS/PMMA/PC/EPDM blends.

| | Young Modulus (MPa) | Elong. At break (%) | Break stress (MPa) | break Energy (J) | Yield stress (Mpa) | Yield def.(%) |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|------------------|
| HDPE* | 416 | 531 | 8,5 | 126 | 8,7 | 2,9 |
| PP* | 565 | 630 | 16 | 211 | 14,5 | 3,2 |
| HDPE/PP* | 571 | 148 (288) | 14,6 | 79,1 | 12,3 | 3 |
| HDPE/PP/T2450* | 443 | 285 (481) | 12,4 | 113 | 10 | 3 |
| HDPE/PP/PS/PMMA/PC* | 679 | 11,1 | 26,8 | 7,6 | 15,4 | 3,1 |
| HDPE/PP/PS/PMMA/PC/EPDM* | 550 | 14,5 | 23,1 | 4,8 | 10,8 | 2,8 |
| HDPE/PP/PS/PMMA/PC/EPDM* | 592,0 | 41,6 | 19,1 | 16,6 | 13,1 | 3,0 |

*

* Low injection speed, ** High injection speed.

The compatibilized HDPE/PP/PS/PMMA/PC system was compared to the uncompatibilized one and also to the neat materials. In agreement with the literature, compatibilizing the HDPE/PP system results in a higher elongation at break with a reduced tensile modulus, stress at yield and stress at break ^[46]. The uncompatibilized HDPE/PP/PS/PMMA/PC shows a much higher modulus, stress at yield and stress at break than any of the other ternary, binary or neat systems. However, this blend demonstrated the lowest elongation at break. Adding EPDM to the multiphase blend results in a slight increase of the elongation at break at the expense of the other properties. However, for the sample prepared at high injection speed, the elongation at break could be increased significantly. Overall the tensile properties for both the compatibilized and non-compatibilized 5-component system are quite good and demonstrate flexibility in tailoring the properties to a given application.

3. Conclusion

In this paper we have demonstrated that a model 5 component multiphase system, comprised of HDPE/PP/PS/PMMA/PC, can be melt processed to a co-continuous HDPE/PP microstructure with composite droplets of PS/PMMA/PC located exclusively within the PP phase. In terms of morphology, the blends display PS/PMMA/PC composite droplets where a PC core is engulfed within PMMA which in turn is encapsulated by a PS shell. By using an effective and economical compatibilizer such as EPDM, it is possible to trigger the full segregation of the composite droplets within the PP phase, hence reducing the amount of interactions to a major HDPE/PP interface. The phase hierarchy and segregation effects are thermodynamically driven and can be predicted by spreading theory. Moreover, those blends proved to have interesting mechanical potential for industrial applications. This is the first step toward unsorting polymeric materials and simplification of the plastic material recovery process. The phase hierarchy can be predicted by the thermodynamic spreading theory and the blends display PS/PMMA/PC composite droplets where a PC core is engulfed within PMMA which in turn is encapsulated by a PS shell. By using

an effective and economical compatibilizer such as EPDM, it is possible to trigger full segregation of the composite droplets within the PP, hence reducing the amount of interactions to a major HDPE/PP interface. Control over mechanical properties can be achieved by varying the injection speed which strongly affects the orientation of the materials in the flow direction. The next step would be to add more phases such as PVC, nylon, LDPE and study recycled resins in order to verify the applicability of the spreading theory. In the field of plastics recycling, commingled mixtures are always present and the complexity of the problem due to the amount of resins, composition variations, contaminations is still a real challenge.

4. Experimental

Materials. Five commercial homopolymers and two copolymers were used in this study. The high density polyethylene was Sclair 2710 from Nova Chemicals, the polypropylene PP PD702 from Basell, the polystyrene 615 APR Styron from Dow, the PMMA M30 from Evonik and finally the Polycarbonate was 1080HD Caliber from Dow. The physical properties of these homopolymers are given in Table 5.

Table 5. Homopolymer physical properties

| Polymer | Density at 25°C ASTM D792 ^a | Melt Index (g/10 min) ASTM D1238 ^a | $M_w \cdot 10^{-3}$ (g/mol) | $\eta^* \cdot 10^{-3}$ (Pa.s), 225°C 25 s ⁻¹ | $\eta_o \cdot 10^{-3}$ (Pa.s), 225°C |
|---------|---|--|--------------------------------|---|---|
| HDPE | 0.95 | 17 | 48 ^a | 0.19 | 0.37 |
| PP | 0.90 | 35 | 288 ^c | 0.16 | 0.5 |
| PS | 1.04 | 14 | 290 ^b | 0.23 | 1.5 |
| PMMA | 1.19 | 24 (230°C/3.8kg) | --- | 0.5 | 1.9 |
| PC | 1.20 | 73 (300°C/1.2kg) | --- | 0.73 | 1.0 |

^a Obtained from suppliers, ^b Estimated from ^[10], ^c Estimated from ^[47].

Copolymers used were commercial grades as well. They are comprised of an unvulcanized random ethylene-propylene-diene elastomer with nearly symmetrical E/P molar composition and an olefin multi-block copolymer of high density ethylene and octene (OBC) supplied respectively from Lanxess Bayer and Dow. The physical properties are summarized in Table 6.

Table 6. Copolymer physical properties

| Polymer | Density at 25°C ASTM D792 ^a | Melt Index (g/10 min) ASTM D1238 ^a | %wt ethylene | $M_w \cdot 10^{-3}$ (g/mol) | Mooney viscosity ASTM D1646 (L 1+4 125°C) | $\eta_0 \cdot 10^{-3}$ (Pa.s) at 225°C |
|---------|---|--|------------------|-----------------------------|---|--|
| EPDM | 0.86 | --- | 55-61% | 140 ^b | 29-41 M | 6.8 |
| OBC | 0.89 | 5 | 70% ^c | 110 ^c | --- | 2.0 |

^a Obtained from suppliers, ^b Estimated from ^[47], ^c Estimated from ^[48].

EPDM T2450 contains ethylidene norbornene (ENB) as the diene with a composition between 3.4 and 4.5%wt. The OBC consists of crystallizable hard blocks with very low octene content alternating with amorphous blocks with high octene content configured through short side chains branches to a high density ethylene backbone. The hard block composition has been estimated at 40% mol with a weight average molecular weight of 21 kg/mol whereas the soft blocks have a weight average molecular weight of 16 kg/mol ^[48]. Considering an entanglement molecular weight of 1.2 and 7 kg/mol for the high density polyethylene and polypropylene respectively, a good interpenetration of the OBC at the HDPE/PP interface is expected ^[49].

Rheology. Rheological characterization of the homopolymers and copolymers was carried out using a TA SR 5000 constant stress rheometer under nitrogen atmosphere at 225°C. The neat polymers containing 0.2 wt% Irganox B225 were compression molded at 225°C in the form of disks. The compression time sequence lasted 3 minutes. A parallel plate geometry of 25 mm diameter with a gap of 1 mm was first used to determine the linear viscoelastic region with a stress sweep, then the frequency sweep tests were carried out at constant stress. The material functions such as the complex viscosity, η^* , as well as storage modulus, G' , were obtained as function of the frequency. The Cox-Merz relationship was applied to relate the frequency to the shear rates ^[50]. Rheological results are summarized in Figure 6 and 7.

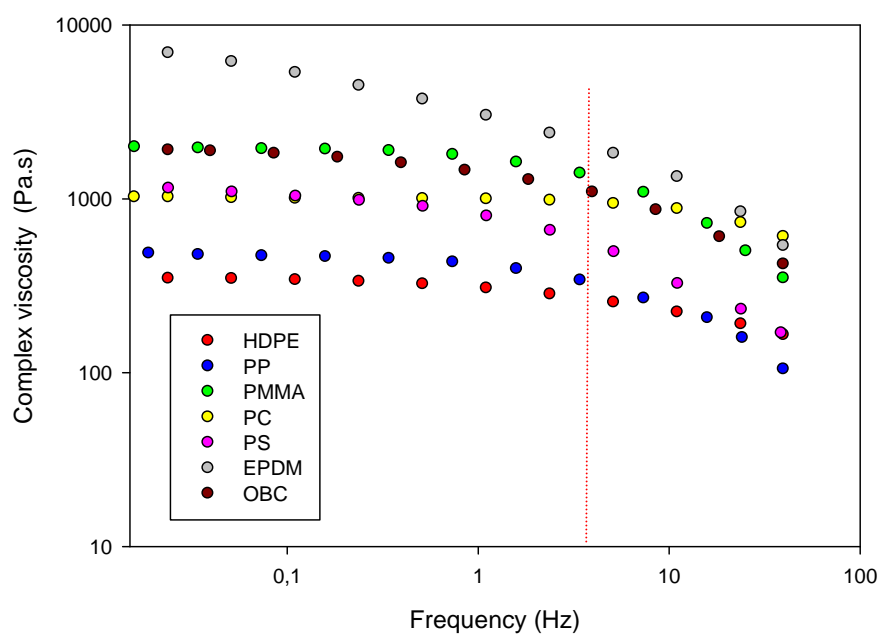


Fig. 6. Complex viscosity η^* as a function of frequency at 225°C for polymers.

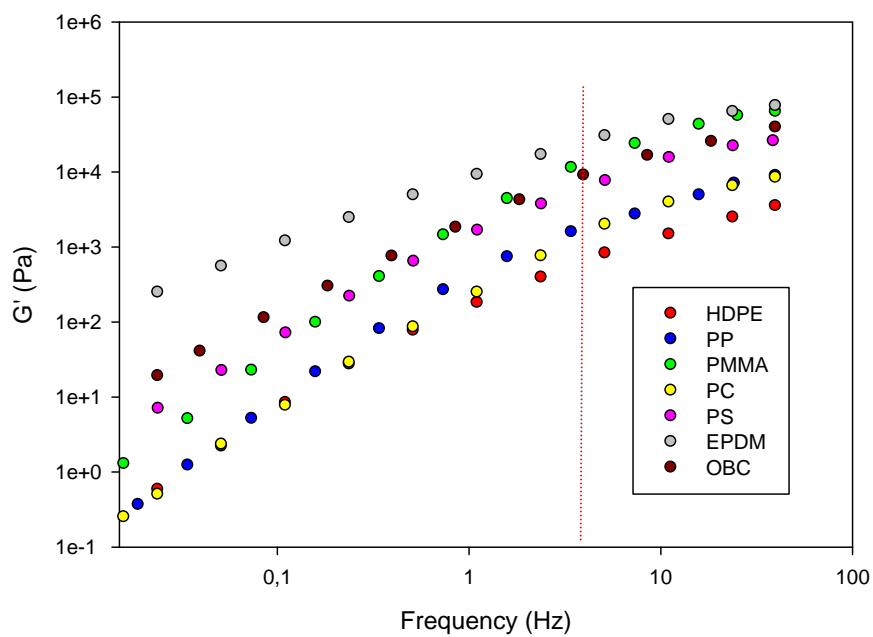


Fig. 7. Storage modulus G' as a function of frequency at 225°C for polymers.

Interfacial tension measurement. The static interfacial tensions were measured by the breaking thread method at 225°C for the binary pairs PS/PC and HDPE/PS^[51]. The slope q of the linear regression of the function $\ln(\alpha/\alpha_0)$ over time allows for the determination of the static interfacial tension under quiescent conditions.

$$\sigma = \frac{q\eta_m D_o}{\Omega}$$

Where α is the amplitude of the distortion, η_m is the sandwich matrix zero-shear complex viscosity, D_o is the initial diameter thread before distortion and Ω is a tabulated function which can be found in the literature^[52].

For the PS/PC system, a thread of PC with a diameter ranging from 30 to 60 μm was embedded between two PS films of 150 to 200 μm . The PC threads were first annealed at 130°C for five days to remove internal stresses. The PS films were relaxed at 100°C for the same duration. For the HDPE/PS pair, a thread of PS was placed in a HDPE sandwich with the same annealing procedure for the PS. The measurements were obtained using a Optiphot-2 microscope from Nikon and a Mettler FP-82HT hot stage at 225°C. The values for the other pairs involved in this study were taken from the literature. All breaking thread measurements display an error less than 10%. The results are summarized in Table 7.

Table 7. Static Interfacial tensions at 225°C.

| Polymer pair | Interfacial tension at 200°C (mN/m) | $d\sigma_{12}/dT$ | Interfacial tension at 225°C (mN/m) |
|--------------|--|------------------------|--|
| PS/PMMA | 2.4±0,3 | -0.012 ^[53] | 2.1±0.3 |
| PC/PMMA | | | 1 |
| PC/PS | | | 4.1±0.4 |
| HDPE/PP | 1.9±0.5 | -0.02 ^[54] | 1.6±0.5 |
| HDPE/PS | | | 4,6±0,2 |
| HDPE/PMMA | 8.6±0,9 | -0.018 ^[53] | 8.2±0.9 |
| HDPE/PC | | | 10.3±0.8 |
| PP/PS | 3.5±0.2 | -0.013 ^[55] | 3.2±0.2 |
| PMMA/PP | 5.7±1.0 | -0.018* | 5.2±1.0 |
| PP/PC | | | 10.6±0.4 |

*Estimated

The majority of the values from the literature were measured at 200°C [35]. In that case, the temperature coefficients were used in order to estimate the interfacial tensions at 225°C. For the PC/PMMA and PP/PC polymer pairs, the values were directly taken from the literature at 225°C [56, 57]. Previous work demonstrated the partial miscibility between the highly interacting PC/PMMA blend [58]. All the other polymer pairs are fully immiscible. The theoretical interfacial tension value for the PC/PS pair obtained from the harmonic mean equation [59] is 3.2 mN/m which is lower than the value measured experimentally. However, the experimental variability associated with the measurements and the difference in molecular weight distribution can explain this discrepancy [60, 61].

Blend preparation and Annealing. Multiphase HDPE/PP/PS/PMMA/PC blends with a volume composition of 40/40/6.7/6.7/6.7 with either 0% or 20% copolymer (based on the weight of PP) were obtained via two mixing procedures: 1) a Brabender internal mixer from C.W. Brabender Instruments Inc. and 2) a co-rotating twin screw extruder, Leistritz ZSE 18HP, with an L/D ratio of 40. A small amount (0.2%wt) of Irganox B225 antioxidant from Ciba-Geigy was added to the mixture to reduce thermal oxidation. The internal mixer blend preparation was executed at 225°C and 50rpm for 7 minutes under a nitrogen atmosphere after the materials were dried overnight. The average shear rate in the mixing chamber was estimated to be 30s^{-1} [62] which correspond to a frequency of 4 Hz. After mixing, the blend melt was gently pulled out of the chamber and rapidly quenched in a bath of cold water. For the twin screw extrusion, the temperature profile was 180/190/200/210/220/225/210°C (from hopper to die) and the screw speed was 80rpm. The average residence time was around 1.5 minutes. The speed was selected in order to have a uniform extrudate at the exit of the die. Irganox B225 antioxidant was also employed in order to minimize the effect of thermal degradation. The melted threads were then quenched in a cold water bath and pelletized and dried prior to the injection molding step.

Quiescent annealing was conducted for both blending processes in order to better visualize the morphology. Annealing was carried out at 225°C for 30 minutes for samples prepared by internal mixing which allowed for the observation of the equilibrium morphology. Annealing was carried out for only 1 minute for the extrusion/injection molded samples in order to observe the morphology directly produced by the melt processing step.

Injection Molding. The Dogbone specimens of type I (ASTM D638) were molded using a Sumimoto SE50S injection unit with a screw diameter of 32 mm. The temperature profile used was 190/200/215/220°C from hopper to nozzle and the screw speed was 100 rpm. Two injection velocities were studied at a constant injection pressure of 80 MPa. The high and low injection speeds were set to 70 mm/s and 40 mm/s respectively for a mold filling over 85 %. The mold temperature was set to 38°C for a cooling time of 10 seconds. A low backpressure of 1MPa was sufficient to process the materials and the total cycle time was measured to be around 37 seconds.

Scanning Electron Microscope Observations. The samples were microtomed using a Leica RM2165 microtome equipped with a liquid nitrogen cooling system. The dogbones were microtomed around the middle within the gauge region and parallel to the flow field. Microtomed surfaces were then submitted to a selective solvent etching where one phase is extracted. Cyclohexane and acetic acid etch only PS/EPDM and PMMA respectively at room

temperature without affecting the other phases. Prior to SEM observation, the samples were dried at 60°C under vacuum in an oven then coated with a gold-palladium alloy. The micrographs were obtained using a SEM-FEG JEOL JSM6500 at 2 kV and 10^{-6} A in Scanning Electron Image (SEI) and Low Electron Image (LEI) mode.

Image Analysis and Measurements. SEM micrographs were analyzed in order to measure both the volume average, d_v , and number average, d_n , composite droplet diameters as well as the HDPE/PP co-continuous network. The values of d_n and d_v were calculated using a digitalizing table from Wacom and SigmaScan v.5 software. The Saltikov correction procedure was employed in order to take into account the effect of polydispersity and the fact that droplets are not cut exactly at their equator ^[63]. The number of measured droplets used for each average diameter measurement varied between 300 and 500 depending on the phase structure size. The HDPE/PP co-continuous network was quantified using a new procedure. Since it is not possible to extract one of the two phases, low magnification micrographs were used with the following assumption: the co-continuity galleries were considered as successions of cylinders. The diameter D was measured at constant intervals without taking into account the edges. The number of measurements ranged between 50 and 200 depending on the microstructure size.

Mechanical properties: Tensile tests. Tensile tests were carried out using an INSTRON 4400R with a 5kN load cell and type I dogbone in agreement with ASTM D638 procedure. The tensile velocity was set to 50 mm/min with a gauge length of 50 mm. The plot of stress versus strain was recorded and the engineering parameters listed accordingly.

-
- [1] L. A. Utracki, *Polymer alloys and blends*. Tokyo: CMC Press, 1990.
 - [2] C. Harrats, and al., *Micro and nanostructured multiphase polymer blend systems: phase morphology and interfaces*. Boca Raton: Taylor & Francis, CRC Press, 2006.
 - [3] G. Wegner and K. Wagemann, "Polymers and the Environment-Current Problems and Future Research," *Advanced materials*, vol. 6, pp. 629-634, 1994.
 - [4] Y. Shashoua, "Saving plastics for posterity," *Nature*, vol. 455, pp. 288-289, 2008.
 - [5] L. A. Utracki and M. M. Dumoulin, "Preamble," *Polymer engineering science*, vol. 35, p. 1, 1995.
 - [6] J. Aguado and P. David, *Feedstock recycling of plastic wastes*. Serrano: Royal Society of Chemistry, 1999.
 - [7] EPA. U.S Environment Protection Agency, "Municipal solid waste generation, recycling, and disposal in the U.S. Facts and Figures for 2008," Washington DC2009.
 - [8] S. Torza and S. G. Mason, "Three-Phase Interactions In Shear and Electrical Fields," *Journal of colloid and interface science*, vol. 33, pp. 67-83, 1970.
 - [9] J. Reignier and B. D. Favis, "Core-Shell Structure and Segregation Effects in Composite Droplet Polymer blends," *AiChE Journal*, vol. 49, pp. 1014-1023, 2003.
 - [10] J. Reignier and B. D. Favis, "Control of the Subinclusion Microstructure in HDPE/PS/PMMA Ternary Blends," *Macromolecules*, vol. 33, pp. 6998-7008, 2000.

- [11] J. Reignier and B. D. Favis, "On the Presence of a Critical Shell Volume Fraction Leading to Pseudo-Pure Droplet Behavior in Composite Droplet Polymer Blends," *Polymer*, vol. 44, pp. 5061-5066, 2003.
- [12] S. Y. Hobbs, *and al.*, "Effect of Interfacial forces on Polymer blend Morphologies," *Polymer*, vol. 29, pp. 1598-1602, 1988.
- [13] S. Horiuchi, *and al.*, "Morphology Development through an Interfacial reaction in Ternary Immiscible Polymer Blends," *Macromolecules*, vol. 30, pp. 3664-3670, 1997.
- [14] N. Nemirovski, *and al.*, "Morphology of ternary immiscible polymer blends," *Journal of macromolecular science. Part B: Polymer physics*, vol. 34, pp. 459-475, 1995.
- [15] C. A. de Freitas, *and al.*, "Morphology of Compatibilized Ternary Blends," *Macromolecular Symposia*, vol. 247, pp. 260-270, 2007.
- [16] I. Luzinov, *and al.*, "Ternary polymer blends with core-shell dispersed phases: effect of the core-forming polymer on phase morphology and mechanical properties," *Polymer* vol. 41, pp. 7099-7109, 2000.
- [17] M. Hemmati and H. Nazokdast, "Study on Morphology of Ternary Polymer Blends. I. Effects of Melt Viscosity and Interfacial Interaction.," *Journal of applied polymer science*, vol. 82, pp. 1129-1137, 2001.
- [18] K. P. Tchomakov, *and al.*, "Mechanical Properties and Morphology of Ternary PP/EPDM/PE Blends," *The canadian journal of chemical engineering*, vol. 83, pp. 300-309, 2005.
- [19] J. Zhang, *and al.*, "Ultralow Percolation Thresholds in Ternary Cocontinuous Polymer Blends," *Macromolecules*, vol. 40, pp. 8817-8820, 2007.
- [20] H. F. Guo, *and al.*, "Prediction and Manipulation of the phase morphologies of multiphase polymer blends: 1. Ternary systems," *Polymer*, vol. 30, pp. 785-794, 1997.
- [21] T. S. Valera, *and al.*, "Study of Morphologies of PMMA/PP/PS Ternary Blends," *Macromolecules*, vol. 39, pp. 2663-2675, 2006.
- [22] A. N. Wilkinson, *and al.*, "The effects of SEBS-g-maleic anhydride reaction on the morphology and properties of polypropylene/PA6/SEBS ternary blends," *Polymer*, vol. 45, pp. 5239-5249, 2004.
- [23] N. Virgilio, *and al.*, "Novel Self-Assembling Close-Packed Droplet Array at the Interface in ternary Polymer Blends," *Macromolecules*, vol. 42, pp. 3405-3416, 2009.
- [24] T. S. Omonov, *and al.*, "Co-continuous and encapsulated three phase morphologies in uncompatibilized and reactively compatibilized polyamide6/polypropylene/polystyrene ternary blends using two reactive precursors," *Polymer*, vol. 46, pp. 12322-12336, 2005.
- [25] K. P. Tchomakov, *and al.*, "Composite droplets with core/shell morphologies prepared from HDPE/PS/PMMA ternary blends by twin-screw extrusion," *Polymer engineering science*, vol. 44, pp. 749-759, 2004.
- [26] M. Hemmati, *and al.*, "Study on Morphology of Ternary Polymer Blends. II. Effect of Composition," *Journal of applied polymer science*, vol. 82, pp. 1138-1146, 2001.
- [27] H. Van Oene, "Mode of Dispersions of Viscoelastic Fluids in Flow," *Journal of colloid and interface science*, vol. 40, p. 448, 1972.
- [28] O. Hiroshi, "Phase morphology and compatibilization mechanism in ternary Polymer Blend Systems of Polyethylene Terephthalate, Polyolefin rubber, and Ionomer," *Journal of applied polymer science*, vol. 93, pp. 1567-1576, 2004.
- [29] B. D. Favis and J. P. Chalifoux, "Influence of composition on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends," *Polymer*, vol. 29, pp. 1761-1767, 1988.
- [30] Y. Koseki, *and al.*, "Encapsulation in Ternary Elastomer Blends," *Rubber chemistry and technology*, vol. 72, pp. 109-118, 1998.

- [31] B. D. Favis and J. P. Chalifoux, "Influence of viscosity ratio on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends during processing," *Polymer engineering science*, vol. 27, pp. 1591-1600, 1987.
- [32] J. Reignier and B. D. Favis, "Factors Influencing encapsulation Behaviour in Composite Droplet-Type Polymer Blends," *Polymer*, vol. 44, pp. 49-59, 2003.
- [33] W. D. Harkins and A. J. Feldman, "The Physical Chemistry of Surface Films," *American chemical society*, vol. 44, pp. 2665-2685, 1922.
- [34] H. F. Guo, *and al.*, "Prediction and Manipulation of the phase morphologies of multiphase polymer blends: 2. Quaternary systems," *Polymer*, vol. 38, pp. 4915-4923, 1997.
- [35] N. Virgilio, *and al.*, "In Situ Measure of Interfacial Tensions in Ternary and Quaternary Immiscible Polymer Blends Demonstrating Partial Wetting," *Macromolecules*, vol. 42, pp. 7518-7529, 2009.
- [36] J. W. Teh and A. Rudin, "A Review of Polyethylene-Polypropylene Blends and Their Compatibilization," *Advances in polymer technology*, vol. 13, pp. 1-23, 1994.
- [37] A. M. C. Souza and N. R. Demarquette, "Influence of coalescence and Interfacial Tension on the Morphology of PP/HDPE compatibilized blends," *Polymer*, vol. 43, pp. 3959-3967, 2002.
- [38] L. D'Orazio, *and al.*, "Effect of Addition of Ethylene-Propylene Random Copolymers on the Properties of High Density Polyethylene/Isotactic Polypropylene Blends:Part1. Morphology and Impact Behaviour of Moulded Samples," *Polymer engineering science*, vol. 22, pp. 536-544, 1982.
- [39] M. S. Lee, *and al.*, "Can random copolymers serve as effective polymeric compatibilizers?," *Journal of polymer science.part B: Polymer physics*, vol. 35, pp. 2835-2842, 1998.
- [40] H. Y. Chen, *and al.*, "Olefin Block Copolymers as Polyolefin Blend Compatibilizer," *Antec*, 2008.
- [41] Y. Zhenhua and B. D. Favis, "Coarsening of Immiscible Co-Continuous Blends During Quiescent Annealing," *AIChE Journal*, vol. 51, pp. 271-280, 2005.
- [42] P. Sarazin and F. B.D., "Morphology Control in a Co-continuous Poly(L-lactide)/Polystyrene blend: A route Toward Highly Structured and Interconnected porosity in Poly(L-lactide) Materials," *Biomacromolecules*, vol. 4, pp. 1669-1679, 2003.
- [43] J. S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular theory of capillarity*. New York: Dover, 1982.
- [44] D. Therrien and B. D. Favis, "Factors influencing structure formation and phase size in an immiscible polymer blend of polycarbonate and polypropylene by twin-screw extrusion," *Polymer*, vol. 32, pp. 1474-1481, 1991.
- [45] S. Ravati and B. D. Favis, "Morphological states for a ternary polymer blend demonstrating complete wetting," *Polymer*, vol. In press, 2010.
- [46] Y. Lin, *and al.*, "Comparison of Olefin Copolymers as Compatibilizers for Polypropylene and High-Density Polyethylene," *Journal of applied polymer science*, vol. 113, pp. 1945-1952, 2009.
- [47] P. A. Bhadane, *and al.*, "Continuity development in polymer blends of very low interfacial tension," *Polymer*, vol. 47, pp. 2760-2771, 2006.
- [48] A. R. Kamdar, *and al.*, "Effect of chain blockiness on the phase behavior of ethylene-octene copolymer blends," *Journal of physical science.part B: Polymer physics*, vol. 47, pp. 1554-1572, 2009.
- [49] C. Creton and E. J. Kramer, "Failure mechanisms of polymer interfaces reinforced with block copolymers," *Macromolecules*, vol. 25, pp. 3075-3088, 1992.
- [50] W. P. Cox and E. H. Merz, *Journal of polymer science*, vol. 28, pp. 619-622, 1958.

- [51] S. Tomotika, "On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another fluid," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences*, vol. 150, pp. 322-337, 1934.
- [52] L. A. Utracki and Z. H. Shi, "Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part I: Droplet Dispersion and Coalescence- A review," *Polymer engineering science*, vol. 32, pp. 1824-1833, 1992.
- [53] S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*. New York, 1982.
- [54] A. M. C. Souza and N. R. Demarquette, "Influence of composition on the linear viscoelastic behavior and morphology of PP/HDPE blends," *Polymer*, vol. 43, pp. 1313-1321, 2002.
- [55] G. Palmer and N. R. Demarquette, "Evaluation of imbedded fiber retraction phenomenological models for determining interfacial tension between molten polymers," *Polymer*, vol. 46, pp. 8169-8177, 2005.
- [56] D. C. Sundberg, "Morphology Development for Three-Component Emulsion polymers: Theory and Experiments," *Journal of applied polymer science*, vol. 47, pp. 1277-1294, 1993.
- [57] M. Tjahjadi, *and al.*, "Estimating interfacial tension via relaxation of drop shapes and filament breakup," *AIChE Journal*, vol. 40, 1994.
- [58] N. Marin and B. D. Favis, "Co-continuous morphology development in partially miscible PMMA/PC blends," *Polymer*, vol. 43, pp. 4723-4731, 2002.
- [59] L. A. Girifalco and R. J. Good, "A theory for the estimation of surface and interfacial energies.I. Derivation and Application to interfacial tensions," *Journal of physical chemistry*, vol. 61, p. 904, 1957.
- [60] N. Chappleau, *and al.*, "Measuring the interfacial tension of polyamide/polyethylene and polycarbonate/polypropylene blends: effect of temperature," *Polymer*, vol. 41, pp. 6695-6698, 2000.
- [61] N. R. Demarquette, *and al.*, "Comparison between five experimental methods to evaluate interfacial tension between molten polymers," *Polymer engineering science*, vol. 43, pp. 670-683, 2003.
- [62] M. Bousmina, *and al.*, "Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data," *Journal of rheology*, vol. 43, pp. 415-433, 1999.
- [63] S. A. Saltikov, "The determination of the size distribution of particles in an opaque material from a measurement of the size distribution of their sections," in *Proceedings of the second international congress for stereology*, E. H., Ed., ed Berlin: Springer-Verlag, 1967, pp. 163-173.

ANNEXE 2 : Article scientifique : Effet de la viscoélasticité et du grade du polyéthylène haute-densité sur le mouillage partiel des systèmes HDPE/PP/PS et HDPE/PP/PC.

Effect of Viscoelastic Properties on Partial Wetting in Ternary Polymer Blends

This article has been written in a format for submission to *Polymer*.

Abstract

This article studies the effect of the viscoelasticity of the polyethylene phase on the partial wetting in a ternary HDPE/PP/PS system. Quantitative analysis of PS droplet growth and coverage at the HDPE/PP interface during annealing were obtained by image analysis. A new approach was established to estimate the co-continuous HDPE/PP coarsening rate and was found to be in agreement with previous studies. In this work it is shown that viscoelasticity can be of a significant importance in a ternary partial wetting during melt mixing by affecting the quantity of PS droplets at the interface. During annealing, the balance between droplet stability at the interface, as predicted by spreading theory, and the viscous mobility generated by coarsening determines the PS droplet size and surface coverage at the HDPE/PP interface.

The impact of the HDPE grade was also investigated in a ternary HDPE/PP/PC system where elastic forces are negligible during mixing. Interfacial tensions measurements suggest a different value for the HDPE/PC pair between the two high-density polyethylene materials. Morphological results indicate a clear difference in partial wetting that has been attributed to interfacial tension reduction between high-density polyethylene and polycarbonate. This is in agreement with spreading theory.

1. Introduction

Ternary polymer blends have received special interest over the last decade. One of the major goals is to control the phase morphology and size in order to obtain specific mechanical properties. It is acknowledged that interfacial forces, kinetic viscoelastic properties and composition are predominant factors in the establishment of the microstructure. However it has been shown in the literature that phase hierarchy is mainly determined by interfacial forces equilibrium as described by the spreading theory ^[1, 2]. In a system composed of two major phases and one minor phase, there are four possible phase hierarchies. The minor phase is 1) fully encapsulated within one of the major phase or 2) partially engulfed at the interface. In the last case a 3-phase line of contact exists between all three polymers and the minor phase shares its surface area with both components. The morphology can be predicted from the spreading coefficients defined as follows:

$$\lambda_{B/A/C} = \sigma_{BC} - \sigma_{AB} - \sigma_{AC}$$

$$\lambda_{A/B/C} = \sigma_{AC} - \sigma_{AB} - \sigma_{BC}$$

$$\lambda_{A/C/B} = \sigma_{AB} - \sigma_{AC} - \sigma_{BC}$$

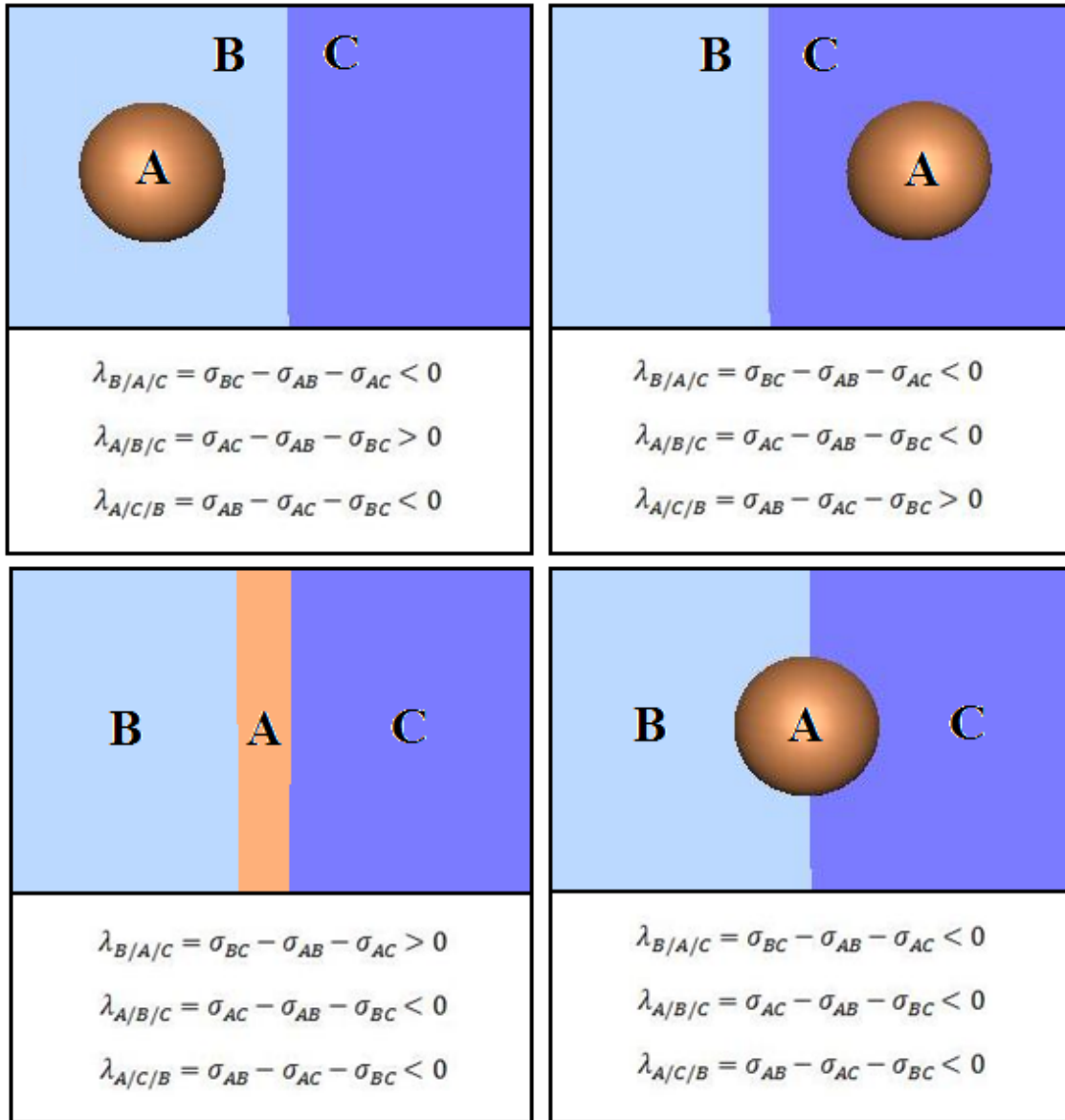
Where σ_{AB} is the interfacial tension between phase A and B and $\lambda_{A/B/C}$ is the spreading coefficient. This last parameter shows the thermodynamic tendency of a phase B to spread between the other phases A and C. In order to predict the equilibrium morphology, a set of three spreading coefficients is required. If $\lambda_{A/B/C}$ is positive and the other two negative, then phase B forms a continuous phase between A and C and complete encapsulation is observed. In the case that all three spreading coefficients are negative, a partial wetting is observed in which none of the phase locates fully between the two others. Figure 1 summarizes the possible morphological hierarchies.

Complete engulfing, corresponding to Figure 1a-c, has been mainly encountered in the literature and spreading theory has been confirmed as a good predictive tool ^[3-7]. Complete encapsulation

has even been used to design ultralow percolation threshold systems which are of particular interest in conductive applications ^[8].

In the case of partial wetting (Figure 1d), previous work on HDPE/PP/PS ternary blends demonstrated that when the dominant spreading coefficient is close to a null value, a combination of both partial and complete engulfing is observed. This is borderline partial wetting. In this case, the PS minor phase is located both at the HDPE/PP interface and within the phase with which droplets display a better affinity (PP). The effect of mixing dynamics becomes significant during mixing even though the PS droplets are more stable at the HDPE/PP interface ^[9]. It was also shown that adding a SEB diblock copolymer allows for control over the PS droplets location at the HDPE/PP interface with a migration from PP to the HDPE phase as the interfacial agent concentration increases.

Figure 1. Equilibrium morphologies for a ternary polymer system with a minor phase A and two major phases B and C. The case a) through c) describes complete wetting (encapsulation) where one phase A locates itself within the respective region B, C or between B and C. In d), partial wetting is observed with a 3-phase line of contact between A, B and C.



In some cases, discrepancies have been observed between spreading theory and observed morphologies^[10, 11]. Under flow conditions, the elasticity contribution to interfacial tension can become significant and affect phase spreading. In the case of high molecular weight PS and

PMMA in a ternary HDPE/PS/PMMA system, the PMMA encapsulated a PS core which was in contradiction with static spreading coefficients defined previously. The same observation was made for a ternary PP/PS/PMMA system which displayed partial wetting ^[12]. This deviation was explained by the high elasticity of PS and PMMA which induced a variation of dynamic interfacial tension during melt mixing ^[7]. In a binary dispersed phase within a matrix morphology, the dynamic interfacial tension can be evaluated using the following formula ^[13]:

$$\sigma_{i/j}^{\text{dyn}} = \sigma_{i/j}^{\text{stat}} + \frac{R}{6} (N_{2,d} - N_{2,m})$$

Where $\sigma_{i/j}^{\text{stat}}$ and $\sigma_{i/j}^{\text{dyn}}$ are the static and dynamic interfacial tensions respectively, R is the droplet radius and $N_{2,d}$ and $N_{2,m}$ are the second normal stress differences for the dispersed phase and the matrix respectively. However, according to the current standard material functions nomenclature, it was shown that the second normal stress difference, as described in the Van Oene paper, is in fact the first normal stress difference ^[4]. The concept of examining elasticity in spreading theory is not new. In a study on the stability of a flat liquid droplet intercalated at a solid/elastomer interface, the elastic contribution to the Gibbs free energy was reported as followed ^[14]:

$$G(H, R) \sim -\lambda\pi R^2 + \frac{\pi^2}{9} ERH^2$$

Where the term on the left refers to the interfacial tension driven spreading coefficient as defined previously and the second term on the right reflects the elastic energy associated with the deformation (H/R) of the rubber phase. H and R are the droplet height and radius respectively and E is the elastic modulus of the rubber phase.

The objective of this work is to examine the effect of two HDPE materials of different viscoelasticity on the partial wetting of ternary HDPE/PP/PS systems. Moreover, systems displaying strongly negative spreading coefficients suggesting a partial wetting morphology such as HDPE/PP/PC were also studied in order to confirm the validity of the spreading theory.

2. Experimental Methods

Materials

Two high density polyethylene resins with different melt index and a general purpose polypropylene grade were used. HDPE 3000 and HDPE Nova Sclair 2710 were supplied by Petromont and Nova Chemicals respectively. HDPE 3000 (HDPE2) is a barefoot resin without any additives whereas HDPE Nova Sclair 2710 (HDPE1) contains between 0 and 1%wt of nucleating agent (hydrated magnesium silicate). Note that the presence of this nucleating agent is likely the reason why some differences in the interfacial tension of the various components with the HDPE materials is observed. PP PD702 was obtained from Basell. Polystyrene Styron 615APR was obtained from Americas Styrenics and Polycarbonate Caliber 1080 from Dow. The materials properties are listed in Table 1.

Table 1. Homopolymers characteristics

| Polymers | Density at 25°C, ASTM D792 | $M_w \times 10^3$ (g/mol) | $\eta_o \times 10^{-3}$ (Pa.s), 200°C | $\eta_o \times 10^{-3}$ (Pa.s), 225°C | $\eta^* \times 10^{-3}$ (Pa.s), 200°C, 25s ⁻¹ | $\eta^* \times 10^{-3}$ (Pa.s), 225°C, 25s ⁻¹ | $N_1 \times 10^{-3}$ (Pa), 200°C, 25s ⁻¹ | $N_1 \times 10^{-3}$ (Pa), 225°C, 25s ⁻¹ |
|----------|--|------------------------------|---|---|---|---|--|--|
| HDPE1 | 0.95 | 48 ^a | 0.42 | 0.37 | 0.32 | 0.26 | 3.8 | 2.8 |
| HDPE2 | 0.97 | 79 ^a | 1.15 | 0.87 | 0.65 | 0.61 | 11.9 | 7.7 |
| PP | 0.90 | 288 ^c | 0.82 | 0.49 | 0.49 | 0.32 | 12.9 | 4.8 |
| PS | 1.04 | 290 ^b | 3.90 | --- | 1.09 | --- | 37.0 | --- |
| PC | 1.20 | --- | --- | 1.02 | --- | 0.94 | --- | 10.1 |

^a Obtained from supplier, ^b Estimated from ^[15], ^c Estimated from ^[10].

Rheology

All neat materials were compression molded at 200°C for 4 minutes in the form of disks of 2 mm thickness and characterized using a SR-5000 constant stress rheometer from TA Instruments in dynamic mode. Experiments were performed using a parallel plate geometry of 25 mm diameter at 200°C and 225°C under a nitrogen atmosphere. Stress sweeps were then realized to obtain the region of linear viscoelasticity for all materials and 70% of the maximal stress was taken for

further frequency sweep measurements. The complex viscosity as function of frequency was obtained and displayed a Newtonian behaviour at low shear rates with a plateau. The major rheological properties are reported in Table 1.

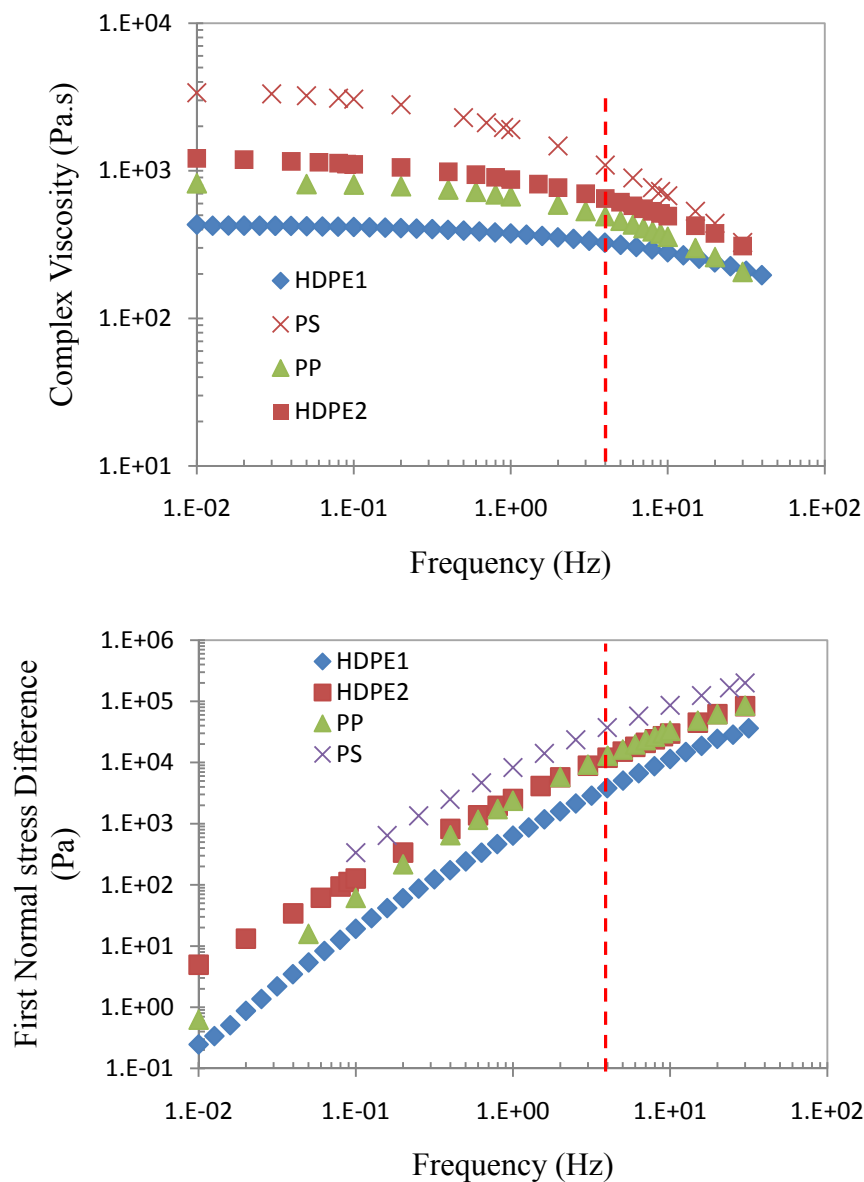


Figure 2. Complex viscosity and first normal stress difference as a function of frequency or shear rate at 200°C for HDPEs, PP and PS. The dashed lines represent the average shear rate during mixing.

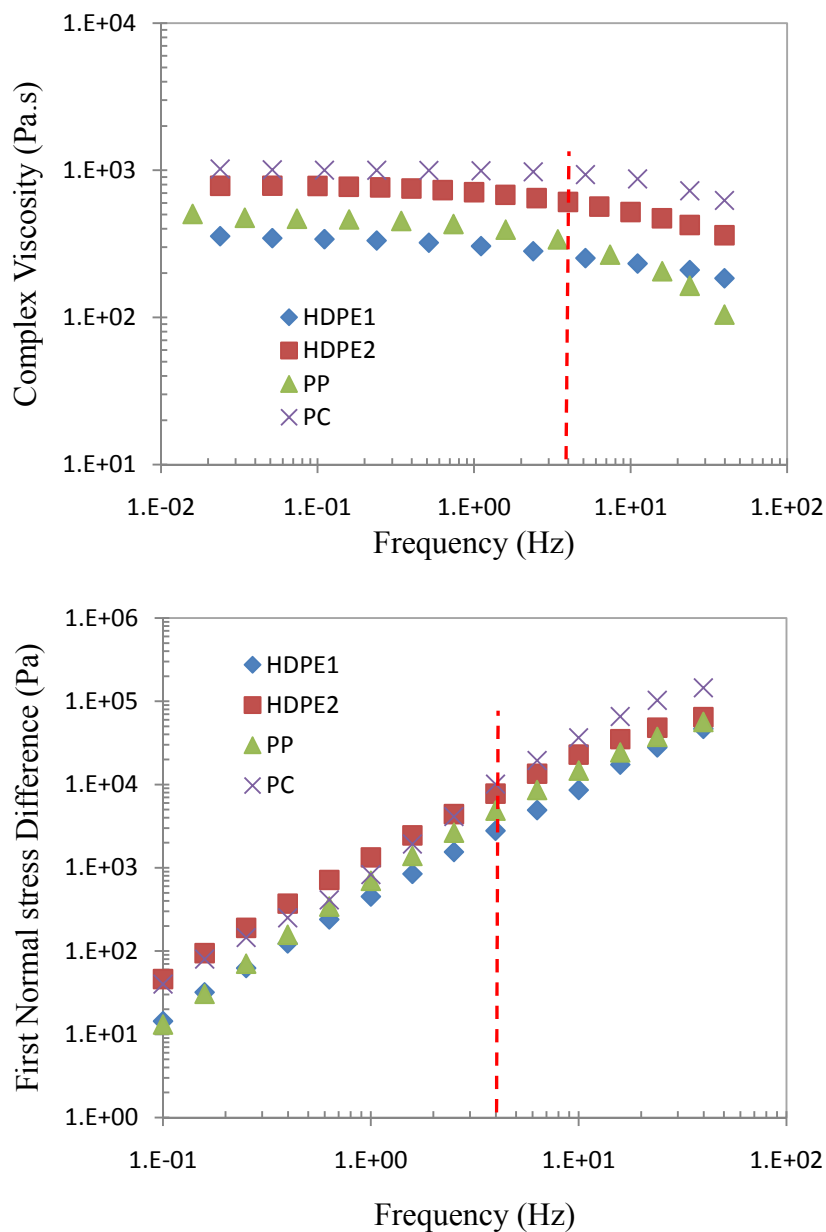


Figure 3. Complex viscosity and first normal stress difference as a function of frequency or shear rate at 225°C for HDPEs, PP and PC. The dashed lines represent the average shear rate during mixing.

Storage and loss material functions were measured as well in order to calculate the first normal stress differences in steady shear flow using the empirical relation of Laun^[16]:

$$N_1(\dot{\gamma}) = 2G'(\dot{\gamma}) \left[1 + \left(\frac{G'(\dot{\gamma})}{G''(\dot{\gamma})} \right)^2 \right]^{0.7}$$

Finally, the Cox and Merz relationship was applied to relate the frequency to the shear rate ^[17]. The material functions are reported in Figures 2 and 3. It appears that all materials have a close complex viscosity value during mixing at 200°C. However PS and HDPE2 remain the most viscous materials. In terms of the elasticity under mixing conditions, PS and HDPE1 possess the highest and lowest value respectively. HDPE2 and PP display a similar first normal stress difference.

Interfacial tension measurement

HDPE1/PS and HDPE/PC interfacial tensions were measured for both HDPEs at 200 and 225°C respectively using the breaking thread procedure ^[18]. PS and PC threads ranging from 30 to 60 microns were pulled out from melted pellets under nitrogen atmosphere and then annealed for 5 days in a vacuum oven at a temperature slightly lower than glass transition. HDPE sheets of thickness averaging 200 microns were made by compression molding and annealed at 80°C for the same duration. At least five measurements were performed for each polymeric pair which were initially dry blended with Irganox B-225 (0,2%wt) to avoid thermal degradation during experiments. The measurements were obtained using a Optiphot-2 microscope from Nikon and a Mettler FP-82HT hot stage. The data concerning the interfacial tensions are listed in Table 2.

Table 2. Interfacial tensions for polymer pairs at 200 and 225°C.

| Polymer pairs | Interfacial tensions (mN/m) | Temperature |
|---------------|-----------------------------|-------------|
| HDPE1/PS | 5,2±0,3 | 200°C |
| HDPE2/PS | 4,9±0,6 | |
| PP/PS | 3,5±0,2 | |
| HDPE2/PP | 1,9±0,5 | |
| HDPE1/PC | 10,3±0,8 | 225°C |
| HDPE2/PC | 11,2±0,9 | |
| PP/PC | 10,6±0,4 | |

Most of the interfacial tension values in Table 2 are taken from previous work on the same materials ^[19]. It was assumed that $\sigma_{HDPE1/PP} = \sigma_{HDPE2/PP}$ since both HDPEs have a molecular weight much higher than the entanglement point and similar polydispersities. For the PP/PC pair, the data was averaged from the literature at 225°C ^[20, 21]. The interfacial tension between HDPEs and PS are rather close (4,9 versus 5,2 mN/m) considering the impact of the measuring error. However, a strong difference is observed for the HDPE/PC interfacial tension between the two HDPE grades (10.3 and 11.2 mN/m for HDPE1 and HDPE2 respectively).

Blend preparation and annealing

Ternary blends of HDPE/PP/PS and HDPE/PP/PC, 45/45/10 based on volume fractions, were prepared using a Plasti-Corder Digi-System internal mixer at 200 and 225°C respectively at 50 rpm for a blending time of 7 minutes. In order to prevent thermal degradation, a constant nitrogen flow was established and all blends contained 0,2%wt Irganox B-225 from Ciba-Geigy. All materials were dried overnight before blending. After melt blending, the mixtures were quenched in cold water to freeze the morphology. The average shear rate was estimated to be $\dot{\gamma} = 25s^{-1}$ ^[22]. Quiescent annealing was then performed on HDPE/PP/PS systems for a time ranging from 0

to 60 minutes at 200°C and then quenched in cold water to avoid microstructure coarsening during natural air cooling. For the HDPE/PP/PC system, the annealing was realized at 225°C for 30 minutes.

Morphology characterization

Scanning Electron Microscope Characterization

Polymer blends were microtomed in a liquid nitrogen bath using a Leica RM2165 microtome. For SEM characterization, the PS phase was extracted using cyclohexane at ambient temperature for a couple of days and then dried overnight at 60°C under vacuum in an oven. In the case of HDPE/PP/PC blends, no extraction was required to generate surface contrast after annealing. SEM observations were made using a JEOL JSM840 scanning electron microscope operated at 10 kV and 3×10^{-10} A.

Image Analysis and microstructure measurements

SEM micrographs were analyzed in order to measure both volume average (d_v) and number average (d_n) droplet diameters as well as the scale of the HDPE/PP co-continuous network. The values of d_n and d_v were calculated using a digitizing table from Wacom and SigmaScan v.5 software. For the droplets, the Saltikov correction procedure was employed in order to take into account the effect of polydispersity and the fact that droplets are not cut exactly at their equator [23]. The number of measured droplets varied between 300 and 500 depending on the phase structure size. The HDPE/PP co-continuous network was quantified using a new procedure. Since it is not possible to extract one of the two phases, low magnification micrographs were examined with the following assumption: the co-continuity galleries were considered as successions of cylinders. The diameter D was measured at constant intervals without taking into account the edges and the minimal diameters. The number of measurements ranged between 50 and 200 depending on the microstructure size. The two dimensional coverage densities were also quantified for the HDPE/PP/PS system at high magnifications by examining the ratio of the sum of the PS droplets diameters at the HDPE/PP interface over the total length of the HDPE/PP interface in the same micrograph.

3. Results and Discussion

3.1. HDPE/PP/PS system

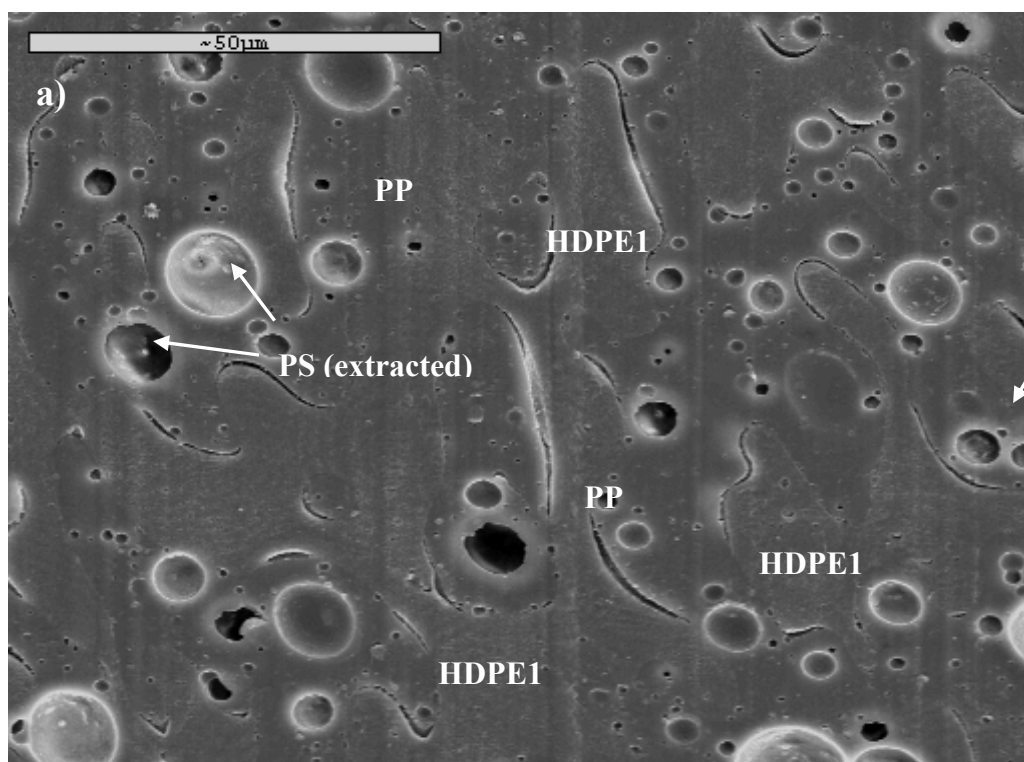
The morphology of the HDPE/PP/PS system was carried out right after blending and during quiescent annealing.

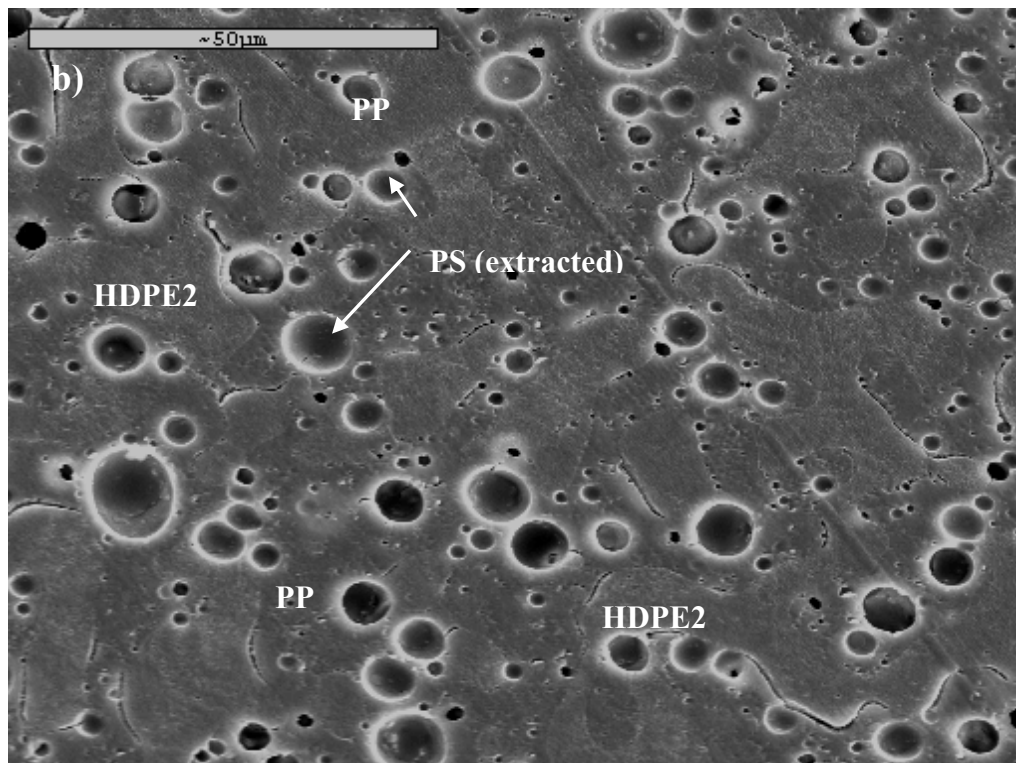
3.1.1. Morphology immediately after blending

Figure 4 shows the microstructure of HDPE/PP/PS for the two HDPEs right after blending. After selective extraction of the PS, it is possible to create sufficient surface contrast to identify the phases. Previous studies on such systems showed that HDPE corresponds to whiter areas due to its high crystallinity whereas PP can be observed as darker regions with a smoother surface ^[9]. In agreement with former results, PS droplets are located within the PP phase or at the HDPE/PP interface and PS droplets are completely excluded from the HDPE phase. This phenomenon is confirmed for both HDPE materials.

In terms of the PS droplet phase dimensions, both systems show similar sizes. At the interface, the number and volume average diameters are 1.5 and 3.1 μm respectively. Larger droplets are present within the PP phase with a value of d_n and d_v of 2.3 and 15.6 μm . This broad PS droplet phase size distribution in the PP bulk is in agreement with typical high interfacial tension polymer blends.

Figure 4. SEM micrographs of the ternary HDPE/PP/PS system 45/45/10%vol for both HDPE materials after melt blending. a) HDPE1, b) HDPE2. PS has been selectively extracted with cyclohexane.





The HDPE and PP form a co-continuous network of similar dimensions for both HDPE1 and HDPE2 ($D \approx 7\text{-}13\mu\text{m}$). The viscosities of HDPE1, HDPE2 and PP are rather close during mixing, as reported in Table 1 and support the notion of similar morphologies right after blending in terms of viscosity ratios.

However, a significant difference is noticed when one examines the quantity of droplets at the HDPE/PP interface. HDPE1 displays a more encapsulated behaviour compared to HDPE2 with more PS droplets within the PP bulk regions. The interfacial coverage of PS droplets at the HDPE/PP interface was estimated to be 7 and 21% for HDPE1 and HDPE2 respectively.

How can one explain this difference of PS droplet coverage right after blending? It is expected that the lower viscosity of HDPE1 facilitates the HDPE/PP interface mobility during mixing. However this should increase the amount of droplets caught at the interface with the sweeping effect when considering an equal partial wetting strength. Nonetheless, the opposite is observed in terms of morphologies.

From a spreading theory perspective, both the static and dynamic spreading coefficients are evaluated in Table 3. The elasticity was considered for both PS/PP and PS/HDPE interactions during mixing. The dynamic interfacial tension between HDPE and PP was neglected for HDPE2 since the difference of first normal stresses is null. However, it is non-negligible for HDPE1 as demonstrated in Figure 2. To date, no work has studied the effect of elasticity on interfacial tensions for co-continuous structures. Those microstructures involve a broad distribution of curvature radii and the resulting complexity makes the estimation of dynamic interfacial tensions difficult and hence is not analyzed in this paper. For this reason, the static value was taken into consideration for the HDPE/PP polymer pair in order to calculate the dynamic spreading coefficients. The data is reported in table 3.

Table 3. Static and dynamic spreading coefficients for the ternary HDPE/PP/PS systems at 200°C.

| | Static spreading coefficient (mN/m) | | Dynamic spreading coefficient (mN/m)* | |
|------------------------------|-------------------------------------|----------------|---------------------------------------|-------|
| | HDPE1 | HDPE2 | HDPE1 | HDPE2 |
| $\lambda(\text{PS/PP/HDPE})$ | $-0,2 \pm 1,0$ | $-0,5 \pm 1,3$ | 1,3 | -0,3 |
| $\lambda(\text{PP/PS/HDPE})$ | $-6,8 \pm 1,0$ | $-6,5 \pm 1,3$ | -16,4 | -14,8 |
| $\lambda(\text{PP/HDPE/PS})$ | $-3,6 \pm 1,0$ | $-3,3 \pm 1,3$ | -5,1 | -3,5 |

* Calculated for a PS droplet average diameter of 1,5 microns.

The smallest PS droplet diameter (1,5 μm) is used to estimate the minimal contribution of the elasticity on the interfacial tensions. However, it is expected that the elastic contribution becomes stronger for larger droplets.

It is surprising to observe the impact of elasticity on dynamic spreading coefficients. The results demonstrate a total encapsulation of PS for the HDPE1 system ($\lambda^{\text{dyn}}(\text{PS/PP/HDPE1}) = +6.0 \text{ mN/m}$) whereas elasticity does not affect the engulfing for HDPE2. These results correspond to the observed micrographs shown in Figure 4.

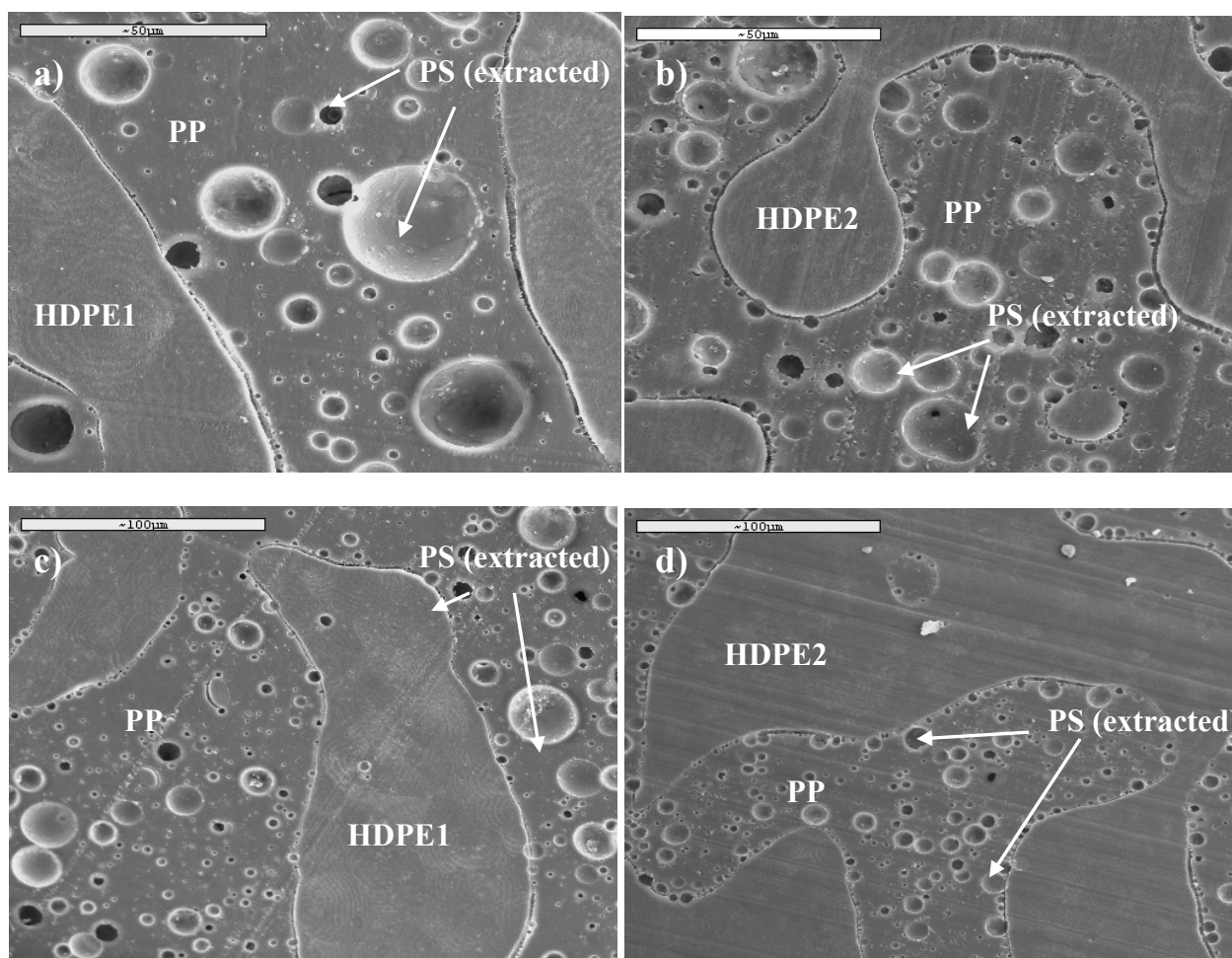
The weak partial wetting strength combined with dynamic flow during mixing may be responsible for the difference in coverage right after blending.

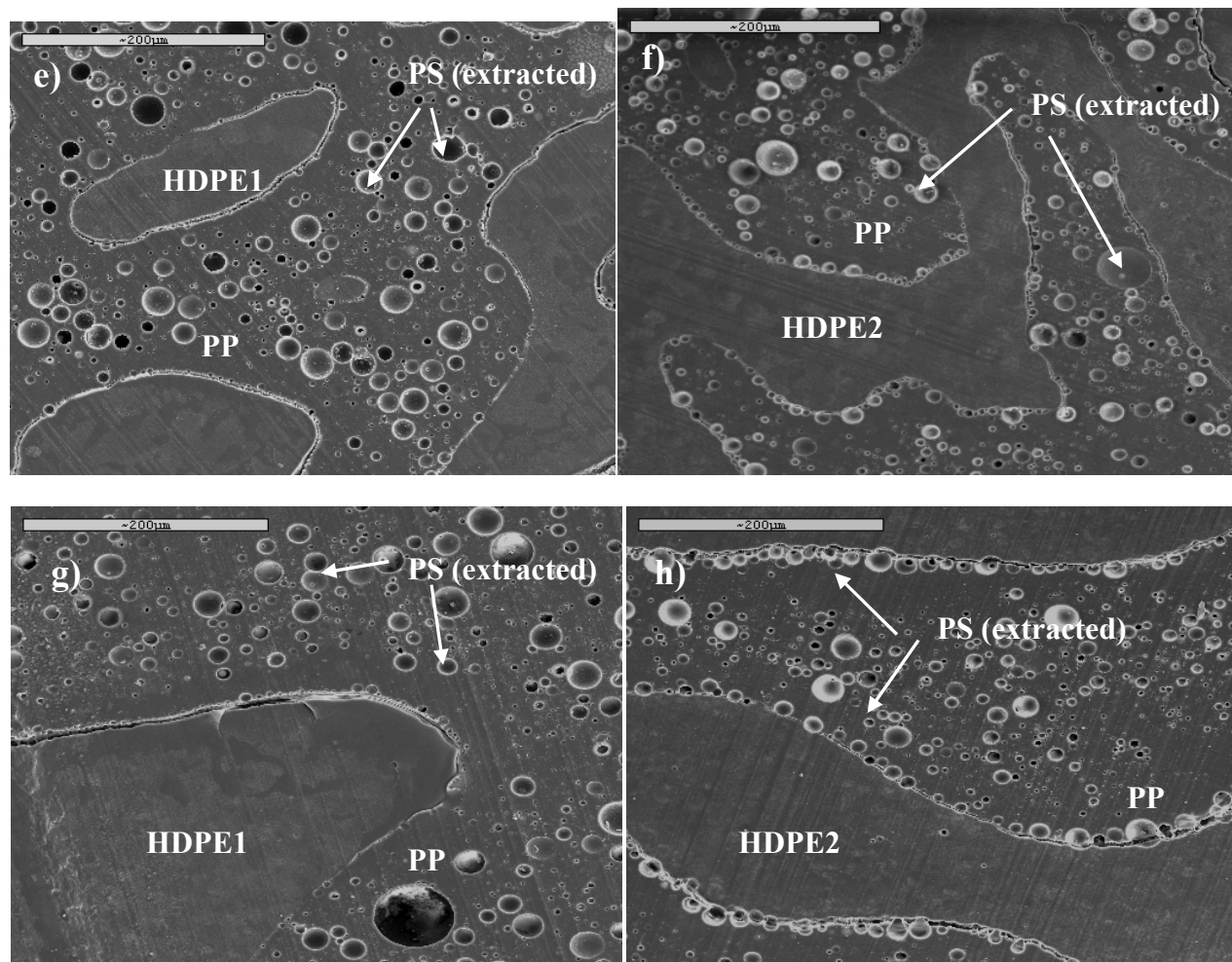
It is important to point out that these data serve as qualitative supports for the difference in the observed morphologies. As discussed before, the effect of elasticity on HDPE/PP interface was neglected due to the lack of models on co-continuous microstructures. It can be expected that the high and positive value of dynamic $\lambda(\text{PS/PP/HDPE1})$ is in fact lower because of a underestimated HDPE1/PP dynamic interfacial tension.

3.1.2. Morphology evolution during quiescent annealing

In order to better investigate the microstructure equilibrium behaviour and better visualize the blend structure, quiescent annealing was carried out. Quiescent annealing allows the interfacial forces dominate and also allows the structure to relax. Figure 5 shows the evolution of the microstructure during annealing.

Figure 5. SEM micrograph of ternary HDPE/PP/PS (45/45/10 %vol) system after a) and b) 8 min of annealing at 200°C for HDPE1 and HDPE2 respectively; c) and d) 15 min for HDPE1 and HDPE2 respectively; e) and f) 30 min for HDPE1 and HDPE2 respectively; g) and h) 60 min for HDPE1 and HDPE2 respectively.





Overall, it can be seen from Figure 5 that both the combination of partial and complete engulfing of PS droplets and the complete segregation of PS droplets from HDPE are conserved. PS droplets are located both at the HDPE/PP interface and within the PP phase. However, a divergence emerges for the PS droplet size as demonstrated in Figure 6. Within the PP phase the volume average diameter increases over annealing time for HDPE1 whereas, in the HDPE2 system, droplet dimensions do not vary. For the droplets at the HDPE/PP interface, a similar evolution is observed where both the smallest and largest droplets grow linearly with a higher size increase rate for HDPE2.

The difference in the interfacial coverage of PS droplets at the HDPE/PP interface becomes clear after 8 minutes of annealing. Figure 5d and f demonstrate a higher and more uniform PS droplets

coverage at the HDPE2/PP interface whereas the HDPE1 system displays a lower and non uniform interfacial coverage.

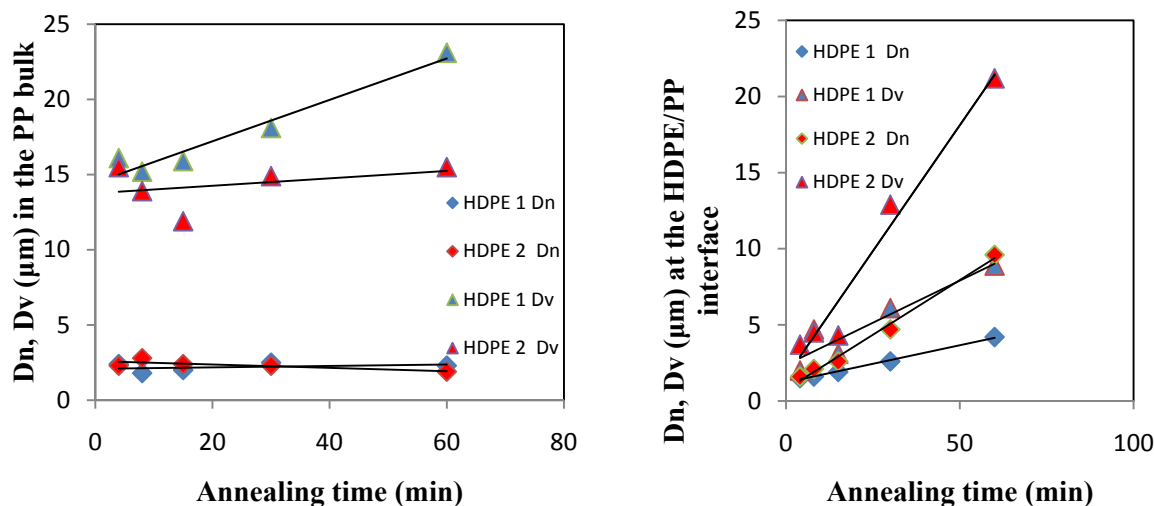


Figure 6. Number and volume average diameter of PS droplets a) in the PP bulk and b) at the HDPE/PP interface as a function of the annealing time from 4 to 60 minutes.

Figure 7 reports a quantification of the coverage during annealing for both HDPE materials. The deviation between the coverage from its initial value increases over annealing time and starts levelling off at a plateau value between 30 and 60 minutes annealing. The HDPE1 system reaches an interface saturation of 70% whereas HDPE2 tends to a value around 95% with an HDPE2/PP interface fully saturated with closely packed PS droplets.

How can one explain the difference of PS size and coverage? It is necessary to consider both the aspect of PS droplet stability at the interface dominated by interfacial forces and the kinetics related to viscosity.

In terms of kinetics, the HDPE/PP interface coarsening motion was quantified and compared to a model previously defined for co-continuous microstructures ^[24]. The data are summarized in Figure 7 (on the right). The theoretical linear growth rate is represented on the same figure. It is interesting to note that the experimental data closely follows a theoretical pure HDPE/PP binary system in the absence of any PS. This feature suggests that PS droplets, even with a volume fraction of 10%, do not affect the rate of coarsening during annealing. It is obvious that HDPE1,

which has a lower viscosity than HDPE2 ($\eta_0 = 420$ and 1150 Pa.s respectively at 200°C), induces more mobility of the HDPE1/PP interface during annealing. Previous work introduced the notion of a sweeping phenomenon where PS droplets are grabbed by the HDPE/PP interface and remain stable due to the ternary interfacial forces equilibrium ^[9]. Yet, this system displays a lower PS droplet size and coverage at the interface.

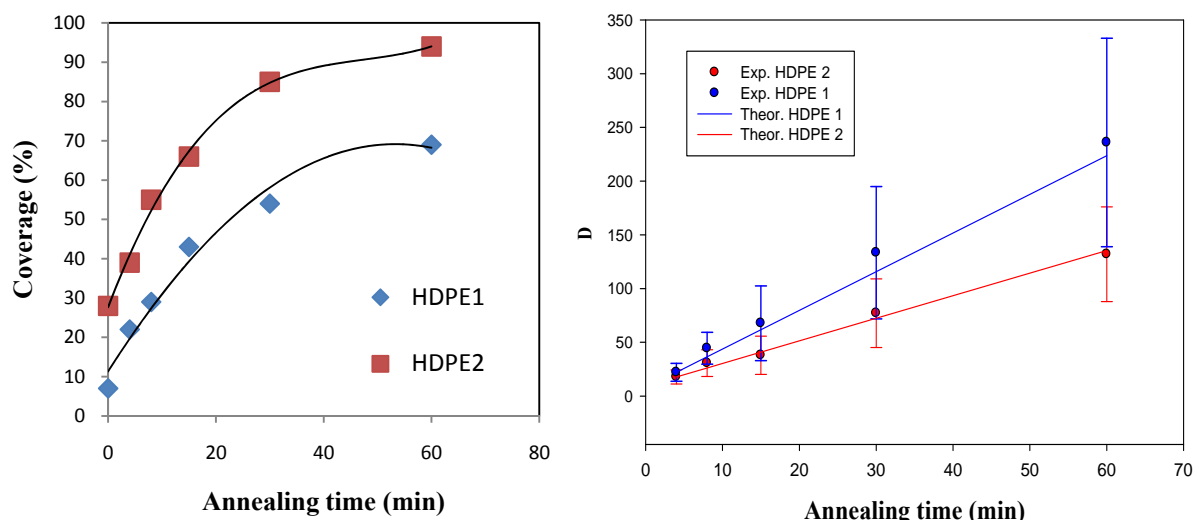


Figure 7. On the left: PS droplets coverage at HDPE/PP interface for HDPE1 and HDPE2. On the right: effect of annealing on the HDPE/PP co-continuous network dimensions.

Interfacial forces also have to be considered. During annealing, the elasticity becomes negligible since there is no mixing shear and the microstructure is mainly subjected to coarsening. However the static spreading coefficients still suggest that HDPE1 favours a more complete wetting of PS droplets within PP with $\lambda(\text{PS/PP/HDPE2}) < \lambda(\text{PS/PP/HDPE1}) \approx 0$. The lower droplet stability at the interface for the HDPE1 system combined with the initial lower coverage due to elasticity during mixing can explain why fewer PS droplets are observed at the HDPE1/PP interface during annealing.

The HDPE/PP interface viscous motion generates shear within the PP regions which contains the PS droplets and facilitates mobility. The largest PS droplets are formed by coalescence within the PP when HDPE1 is used and explain the increase of the volume average diameter during annealing, a phenomenon which does not occur for HDPE2. Also, due to shear forces induced by

the HDPE/PP co-continuity and the low PS droplets interfacial adhesion to the interface, large droplets are subjected to desorption from the interface and smaller ones remain.

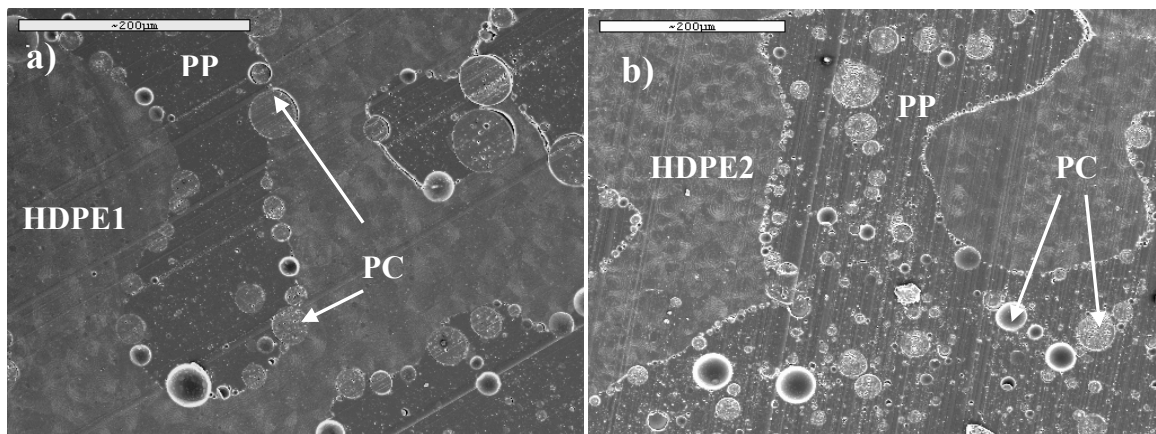
The fact that PS droplets grow at the HDPE/PP interface with a higher linear rate for HDPE2 as compared to HDPE1 can be explained with the same arguments. It appears clearly from Figure 5, that PS droplets are stable at the interface for HDPE2 and generate a close-packed structure. This higher coverage increases the frequency of droplets contact which coalesce by film drainage as demonstrated in previous work ^[9].

Ultimately, the difference in partial wetting behaviour for the two HDPE materials can be explained by: 1) a lower droplet stability at the interface for HDPE1 during mixing and annealing and 2) a higher HDPE1/PP interface mobility during annealing. Those two phenomena can explain why larger PS droplets within the bulk of PP and a lower interfacial coverage at the HDPE/PP interface are observed in terms of morphology during annealing. Furthermore, the elasticity lowers the droplet stability at the HDPE1/PP interface which in turn reduces the interfacial coverage immediately after mixing.

3.2. HDPE/PP/PC systems

3.2.1. Morphology after annealing

Figure 8 reports the microstructure of ternary HDPE/PP/PC (45/45/10%vol) after 30 minutes annealing at 225°C. A significant difference in the morphology is observed between the two HDPE materials.



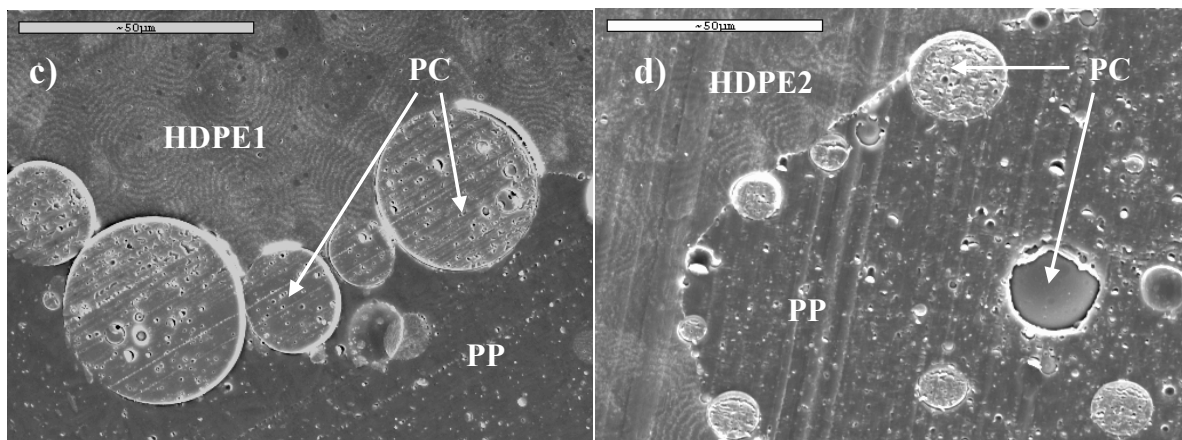


Figure 8. SEM micrograph of ternary HDPE/PP/PC 45/45/10 %vol system after 30 min of annealing at 225°C for a) HDPE1 and b) HDPE2; c) High magnification HDPE1 and d) High magnification HDPE2.

HDPE1 displays a pure partial wetting behavior where virtually all the PC droplets are located symmetrically at the HDPE1/PP interface. HDPE2 demonstrates a combination of partial and complete wetting in a similar fashion to the previously studied ternary HDPE/PP/PS system. In the case of HDPE2, a significant fraction of PS droplets lie within the PP since $\sigma_{PC/HDPE2}$ is higher than $\sigma_{PC/PP}$. Here again, the spreading theory can explain the differences in the morphology.

Table 4. Static spreading coefficients for the ternary HDPE/PP/PC systems at 225°C.

| | Static spreading coefficient (mN/m) | |
|-----------------------|-------------------------------------|-----------------|
| | HDPE1 | HDPE2 |
| $\lambda(PC/PP/HDPE)$ | $-1,9 \pm 1,7$ | $-1 \pm 1,8$ |
| $\lambda(PP/PC/HDPE)$ | $-19,3 \pm 1,7$ | $-20,2 \pm 1,8$ |
| $\lambda(PP/HDPE/PC)$ | $-1,3 \pm 1,7$ | $-2,2 \pm 1,8$ |

The static spreading coefficients analysis suggests partial wetting for both HDPE materials with strong negative values for all ternary interactions. However, for HDPE1, $\lambda(PP/HDPE1/PC)$ has a

higher value than $\lambda(\text{PC/PP/HDPE1})$ which suggest PC droplets would have a stronger driving force to locate in the HDPE1 phase. The opposite is observed for HDPE2 where $\lambda(\text{PC/PP/HDPE2}) > \lambda(\text{PP/HDPE2/PC})$ demonstrating a better affinity between PC and PP. This can be understood by the fact that for HDPE2, the interfacial tension between HDPE and PC is higher than that between PP and PC, hence inducing a higher interfacial free energy for the PC droplets within the HDPE1.

The difference in the static spreading coefficient values is due to a lower interfacial tension between HDPE1 and PC. Even though all spreading coefficients are strongly negative, it is still surprising to observe a combination of partial and complete wetting for PC droplets for HDPE2 system. It is important to note the high error associated with the spreading coefficients that could explain the morphology partly. It appears the dynamic forces that are in competition with interfacial partial wetting during melt mixing are strong enough to trap PC droplets within the PP phase. However, for the HDPE1/PP/PC system, interfacial forces seem to dominate with high droplet stability at the interface. A similar observation was made for the compatibilized HDPE/PP/PS system with an SEB diblock copolymer ^[9]. When $\lambda(\text{PC/PP/HDPE})$ and $\lambda(\text{PP/HDPE/PC})$ converge to an equal value, the droplet locates symmetrically at the interface. The closest scenario that can correspond to this transition is with the HDPE1 system where both spreading coefficients are closer in terms of value.

Since all PC droplets are located half in PP, half in HDPE1, the sweeping effect combined with the HDPE1/PP interfacial area decrease during annealing favours droplet growth at the interface. The partial wetting promotes lateral coalescence between PC droplets at the HDPE/PP interface governed mainly by film drainage and explains why larger droplets are observed for the HDPE1 system. The HDPE2 blend displays a high fraction of PC droplets within PP which limits the interfacial coalescence at the interface. The difference of PC droplets at the interface cannot be attributed to viscosity since PP and HDPE1 demonstrate close values ($\eta^*(25\text{Hz}) \approx 200 \text{ Pa.s}$ at 225°C).

The effect of elasticity is negligible during mixing for the ternary HDPE/PP/PC since the first normal stress differences converge to a similar value ($N_1(\text{HDPE1}) \approx N_1(\text{HDPE2}) \approx N_1(\text{PP})$). Thus, this system displays an insignificant contribution of elasticity to the spreading coefficients and

simplifies the analysis from dynamic to static spreading. The subtlety concerning the HDPE/PP dynamic interfacial tensions is put aside for the same reasons.

It is also interesting to notice PP micro-subinclusions within the PC droplets. This phenomenon is attributed to the viscous effect during melt mixing. Interfacial forces are insufficient to induce migration out of the PC as reported in a study in ternary HDPE/PS/PMMA polymer blends ^[10]. They were also reported in binary PP/PC blends in a composition region close to the phase inversion ^[25].

4. Conclusion

In this work, it has been shown that viscoelasticity can affect partial wetting behaviour in a ternary HDPE/PP/PS system during melt mixing. Even though the morphology conserves both partial and complete encapsulation features, the quantity of PS droplets within PP as compared to the quantity at the HDPE/PP interface appears to be affected by the dynamic interfacial tension during mixing. In terms of the PS droplet size during annealing, both the viscous coarsening dynamics and the static interfacial forces come into play. The interfacial mobility generated during static annealing by the HDPE/PP interface facilitates smaller droplets diffusion and the desorption of larger ones from the interface. Moreover, in the case of a strong partial wetting equilibrium resulting in a closely-packed PS droplet array at the interface, lateral coalescence also promotes the size growth.

The ternary HDPE/PP/PC system was also investigated. From the rheological analysis, this blend demonstrates a low dependence of elasticity on the wetting. However the partial wetting is considerably different after annealing. This has been explained by a lower interfacial tension between the two high-density polyethylene materials and polycarbonate as examined by experimental measurements and the spreading theory.

References

- [1] W. D. Harkins and A. J. Feldman, "The Physical Chemistry of Surface Films," *American chemical society*, vol. 44, pp. 2665-2685, 1922.
- [2] S. Torza and S. G. Mason, "Three-Phase Interactions In Shear and Electrical Fields," *Journal of colloid and interface science*, vol. 33, pp. 67-83, 1970.
- [3] S. Y. Hobbs, *and al.*, "Effect of Interfacial forces on Polymer blend Morphologies," *Polymer*, vol. 29, pp. 1598-1602, 1988.
- [4] J. Reignier and B. D. Favis, "Core-Shell Structure and Segregation Effects in Composite Droplet Polymer blends," *AIChE Journal*, vol. 49, pp. 1014-1023, 2003.
- [5] I. Luzinov, *and al.*, "Ternary polymer blends with core-shell dispersed phases: effect of the core-forming polymer on phase morphology and mechanical properties," *Polymer* vol. 41, pp. 7099-7109, 2000.
- [6] M. Hemmati and H. Nazokdast, "Study on Morphology of Ternary Polymer Blends. I. Effects of Melt Viscosity and Interfacial Interaction.," *Journal of applied polymer science*, vol. 82, pp. 1129-1137, 2001.
- [7] J. Reignier and B. D. Favis, "Factors Influencing encapsulation Behaviour in Composite Droplet-Type Polymer Blends," *Polymer*, vol. 44, pp. 49-59, 2003.
- [8] J. Zhang, *and al.*, "Ultralow Percolation Thresholds in Ternary Cocontinuous Polymer Blends," *Macromolecules*, vol. 40, pp. 8817-8820, 2007.
- [9] N. Virgilio, *and al.*, "Novel Self-Assembling Close-Packed Droplet Array at the Interface in ternary Polymer Blends," *Macromolecules*, vol. 42, pp. 3405-3416, 2009.
- [10] J. Reignier and B. D. Favis, "Control of the Subinclusion Microstructure in HDPE/PS/PMMA Ternary Blends," *Macromolecules*, vol. 33, pp. 6998-7008, 2000.
- [11] Y. Koseki, *and al.*, "Encapsulation in Ternary Elastomer Blends," *Rubber chemistry and technology*, vol. 72, pp. 109-118, 1998.
- [12] T. S. Valera, *and al.*, "Study of Morphologies of PMMA/PP/PS Ternary Blends," *Macromolecules*, vol. 39, pp. 2663-2675, 2006.
- [13] H. Van Oene, "Mode of Dispersions of Viscoelastic Fluids in Flow," *Journal of colloid and interface science*, vol. 40, p. 448, 1972.
- [14] P. Martin, *and al.*, "Sessile Droplets at a Solid/Elastomer Interface," *Langmuir*, vol. 13, pp. 4910-4914, 1997.
- [15] P. A. Bhadane, *and al.*, "Continuity development in polymer blends of very low interfacial tension," *Polymer*, vol. 47, pp. 2760-2771, 2006.

- [16] H. M. Laun, "Prediction of Elastic Strains of Polymer Melts in Shear and Elongation," *Journal of rheology*, vol. 30, pp. 459-501, 1986.
- [17] W. P. Cox and E. H. Merz, *Journal of polymer science*, vol. 28, pp. 619-622, 1958.
- [18] P. H. M. Elemans, *and al.*, "The measurement of interfacial tension in polymer/polymer systems: The breaking thread method," *Journal of rheology*, vol. 34, pp. 1311-1325, 1990.
- [19] N. Virgilio, *and al.*, "In Situ Measure of Interfacial Tensions in Ternary and Quaternary Immiscible Polymer BLENDS Demonstrating Partial Wetting," *Macromolecules*, vol. 42, pp. 7518-7529, 2009.
- [20] M. Tjahjadi, *and al.*, "Estimating interfacial tension via relaxation of drop shapes and filament breakup," *AiChE Journal*, vol. 40, 1994.
- [21] N. R. Demarquette, *and al.*, "Comparison between five experimental methods to evaluate interfacial tension between molten polymers," *Polymer engineering science*, vol. 43, pp. 670-683, 2003.
- [22] M. Bousmina, *and al.*, "Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data," *Journal of rheology*, vol. 43, pp. 415-433, 1999.
- [23] S. A. Saltikov, "The determination of the size distribution of particles in an opaque material from a measurement of the size distribution of their sections," in *Proceedings of the second international congress for stereology*, E. H., Ed., ed Berlin: Springer-Verlag, 1967, pp. 163-173.
- [24] Y. Zhenhua and B. D. Favis, "Coarsening of Immiscible Co-Continuous Blends During Quiescent Annealing," *AiChE Journal*, vol. 51, pp. 271-280, 2005.
- [25] B. D. Favis and J. P. Chalifoux, "Influence of composition on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends," *Polymer*, vol. 29, pp. 1761-1767, 1988.