

UNIVERSITE DE MONTREAL

ETUDE DE LA PERMEABILITE ET DES PROPRIETES MECANIQUES DE
MELANGE DE POLYPROPYLENE-POLYESTER

PAR

SYLVIE BOISSE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE
ECOLE POLYTECHNIQUE DE MONTREAL

MEMOIRE DE MAITRISE ES SCIENCES APPLIQUEES

AVRIL 1989

c Sylvie Boissé 1987

Permission has been granted to the National Library of Canada to microfilm this thesis and to lend or sell copies of the film.

The author (copyright owner) has reserved other publication rights, and neither the thesis nor extensive extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her written permission.

L'autorisation a été accordée à la Bibliothèque nationale du Canada de microfilmer cette thèse et de prêter ou de vendre des exemplaires du film.

L'auteur (titulaire du droit d'auteur) se réserve les autres droits de publication; ni la thèse ni de longs extraits de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation écrite.

ISBN 0-315-50194-4

UNIVERSITE DE MONTREAL

ECOLE POLYTECHNIQUE

Ce mémoire intitulé:

ETUDE DE LA PERMEABILITE ET DES PROPRIETES MECANQUES DE
MELANGE DE POLYPROPYLENE - POLYESTER

présenté par: Sylvie Boissé

en vue de l'obtention du grade de:

Maître ès sciences appliquées (M.Sc.A.)

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

M. Pierre F. Bataille, Ph.D.

P. Bataille
.....

M. Pierre G. Lafleur, Ph.D.

P. G. Lafleur
.....

M. Tarik Malik, Ph.D.

Tarik Malik
.....

À MON PÈRE

SOMMAIRE

Lors de ce travail, des mélanges mécaniques contenant des proportions variables de PP et de PET furent fabriqués afin d'étudier l'évolution des propriétés mécaniques (module de Young, élongation, contrainte à la limite d'élasticité) et de la perméabilité en fonction de la composition des alliages.

Le module d'élasticité des mélanges PP-PET présente un minimum dans la région des mélanges à 50-50 (pourcentage poids). Pour les autres compositions étudiées, les valeurs du module donnent des déviations positives par rapport à l'équation d'additivité, ceci est probablement due au fait que le PET pur a un comportement fragile à la température des tests mécaniques donc une valeur du module assez basse ($T_{\text{test}} < T_{\text{vitreuse}}$). Deux points sont à signaler en particulier: les mélanges 20-80 PP-PET et 80-20 PP-PET donnent des modules d'élasticité de beaucoup supérieurs à ceux obtenus avec la règle d'additivité. Dans le premier cas (20-80 PP-PET), il semble que l'ajout d'un faible pourcentage de polyoléfin dans le PET favorise l'apparition d'un réseau cristallin.

Pour le second mélange (80-20 PP-PET), on peut conclure que le PET agit comme renfort du PP. Le point 50-50 correspond au domaine des compositions où l'inversion de phases se produit et où on est en présence de deux phases co-continues: l'une riche en PET et l'autre en PP. Ce minimum se retrouve aussi sur la courbe de la contrainte à la limite d'élasticité, ce qui confirme l'incompatibilité donc la non adhésion entre les deux polymères. De plus l'élongation chute très rapidement pour les alliages contenant de 30 à 80% de PET, les échantillons n'ont aucune ductilité, ce qui est encore une fois relié à la non adhésion entre les deux phases.

Les tests de perméabilité à la vapeur d'eau nous donnent une courbe exponentielle ce qui indique que le polypropylène exerce une forte influence sur la perméabilité.

Dans le but de compatibiliser les deux homopolymères, un copolymère de polypropylène-acide polyacrylique (94-6 %) fut ajouté à une base de 60-40 PET-PP dans des proportions variables.

Le module d'élasticité n'a pas varié de façon significative, ce qui est normal; la contrainte à la limite

d'élasticité a augmenté légèrement, signe d'un certain effet émulsifiant du copolymère. Par contre, l'élongation n'a pas été améliorée ce qui signifie que l'effet compatibilisant du copolymère est minime et qu'une propriété comme l'élongation qui exige une bonne adhésion entre les phases pour augmenter n'est pas affectée par la présence du copolymère.

Finalement des photographies au microscope électronique à balayage (MEB), prises dans l'épaisseur des échantillons, viennent confirmer le fait que la taille des hétérogénéités augmente au fur et à mesure qu'on se rapproche du point d'inversion de phases. Les photographies prouvent aussi que l'effet compatibilisant du copolymère est faible puisque la taille des hétérogénéités ne varie pratiquement pas après l'ajout du copolymère.

Par contre l'interface entre les phases en présence est moins bien définie, signe d'une migration du copolymère vers l'interface. Une plus forte proportion d'APA dans le copolymère aurait donc été souhaitable afin d'augmenter l'adhésion entre les phases.

viii.

Les futures recherches devraient être orientées vers le choix de différents copolymères qui pourraient être utilisés comme agents compatibilisants.

ABSTRACT

This work focused on the study of the mixtures of Polypropylene and Polyethylene Terephthalate blends. The evolution of the following properties was examined: elastic modulus, yield stress, elongation at break and water vapour permeability.

The elastic modulus goes through a minimum at the composition 50-50 PP-PET (weight). Positive deviations from the additivity principles were obtained for the other mixtures probably because at room temperature the PET is in the glassy state which makes it brittle. Two points in particular: the 20-80 PP-PET and the 80-20 PP-PET mixtures gave elastic modulus which were much higher than the theoretical values obtained with the additivity rule. In the first case (20-80 PP-PET), it seems that the addition of a small proportion of polyolefin to a matrix of PET promotes the apparition of a crystalline network. For the 80-20 PP-PET mix, it can be assumed that the PET acts as a strengthening agent of the PP.

The 50-50 mix corresponds to the phase inversion point,

X.

where we are in the presence of two co-continuous phases; one rich in PET and the other in PP.

This minimum is also present on the yield stress curve. This tends to confirm the incompatibility hence the non adhesion between the two polymers. This is further proven by the drastic drop in the elongation at break of the mixes particularly between 30 and 80% PET where the samples exhibit no ductility at all.

For the water vapour permeability tests, we get an exponential curve which leads us to believe that the PP has a strong influence on that property.

In an attempt to compatibilize the two polymers, a copolymer of polypropylene (94%) and polyacrylic acid (6%) was added in varying amount to a base of 60-40 (PP-PET).

The elastic modulus did not change which is normal, the yield stress showed a small increase, sign of a slight emulsifying action of the copolymer. However, the elongation at break did not increase which proves that the compatibilizer effect of the copolymer is minimal, the elongation being a property which needs a significant

variation in the quality of adhesion between the phases to be affected.

Finally, these conclusions were verified by taking some pictures on the thickness of the samples with an electron microscope. These pictures showed the increase in the size of the heterogeneities as we get closer to the phase inversion composition. They also permit us to confirm the fact that the copolymer doesn't significantly affect the quality of the dispersion.

However, the domain boundaries in the three components blends are softened when compared with PP-PET combinations alone. Localization of the PP-PAA copolymer at domain interfaces may be responsible, suggesting that some compatibilizing tendency is displayed by this material. A higher concentration of acrylic acid in the copolymer would probably be more suitable.

Any research made in the future should focus on the selection of different copolymers who could be used as compatibilizers.

REMERCIEMENTS

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à mes directeurs de recherche le Dr P. Bataille et le Dr H.P. Schreiber pour leur aide technique et financière tout au long du projet.

Je veux également remercier Messieurs Claudinon, Lachapelle et Madame Pastuch technicien(ne)s à l'Ecole Polytechnique ainsi que le Dr Utracki de l'I.G.M. pour m'avoir permis d'utiliser l'appareil de mesure de la perméabilité et Monsieur Simard pour son aide lors des tests.

Finalement, je tiens à remercier mes confrères de travail pour leur support moral durant ma maîtrise.

TABLE DES MATIERES

	<u>PAGE</u>
SOMMAIRE	v
ABSTRACT	ix
REMERCIEMENTS	xi
TABLE DES MATIERES	xiii
LISTE DES TABLEAUX	xvi
LISTE DES FIGURES	xvii
LISTE DES SYMBOLES ET ABBREVIATIONS	xxi
 CHAPITRE I - INTRODUCTION	 1
 CHAPITRE II - PARTIE THEORIQUE	 5
II-1. Revue de la documentation	5
II-1.1 Mélanges polymériques	8
II-1.2 Thermodynamique des mélanges polymériques	 10
II-1.3 Evaluation de la compatibilité	13
II-1.4 Morphologie des alliages polymériques	15
II-1.5 Agents compatibilisants: rôle et comportement	 16
II-1.6 Paramètres influençant la compatibilité	 21

II-1.7 Propriétés des alliages polymériques.	25
II-2. Formulation des mélanges et objectifs	
scientifiques	31
II-2.1 Choix des polymères	31
II-2.2 Choix du copolymère	34
II-2.3 Objectifs scientifiques	36
CHAPITRE III - METHODOLOGIE DE TRAVAIL	39
III-1. Préparation des mélanges	39
III-2. Tests mécaniques	42
III-3. Perméabilité	43
III-4. Mouillabilité	44
III-5. Microscope électronique à balayage	45
CHAPITRE IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX	46
IV-1. Étude du comportement mécanique des	
différents mélanges polymériques	46
IV-1.1 Rappel théorique	46
IV-1.2 Mélanges PP-FET.....	49
IV-1.2.a) Module d'élasticité	49

IV-1.2.b) Contrainte à la limite d'élasticité	53
IV-1.2.c) Elongation	56
IV-1.3 Mélanges PP-PET-copolymère	56
IV-1.3.a) Module d'élasticité	56
IV-1.3.b) Contrainte à la limite d'élasticité	59
IV-1.3.c) Elongation	59
IV-2. Etude de la perméabilité des différents mélanges polymériques	62
IV-2.1 Calcul de la perméabilité	62
IV-2.2 Mélanges PP-PET	62
IV-2.3 Mélanges PP-PET-copolymère	64
IV-3. Etude de la mouillabilité des mélanges PP-PET	65
CHAPITRE V - DISCUSSION	68
CHAPITRE VI - CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	76
BIBLIOGRAPHIE	80
ANNEXE 1 - Propriétés des produits utilisés:	
Spécifications fournies par le fabricant.	87

LISTE DES TABLEAUX

PAGE

Tableau 1 : Liste des polymères utilisés 38

Tableau 2 : Liste des antioxydants utilisés 38

LISTE DES FIGURES

Figure 1	: Classification des mélanges polymériques..	6
Figure 2	: Représentation schématique d'un réseau polymérique	9
Figure 3	: Evolution de la distribution de phases en fonction de la composition des mélanges...	17
Figure 4	: Positionnement d'un copolymère A-B à l'interface d'un mélange de polymères A et B	18
Figure 5	: Collision de deux gouttes de polymères enrobées de copolymère	19
Figure 6	: Diagrammes de la compatibilité de divers mélanges polymère-polymère-copolymère en fonction de la composition	24
Figure 7	: Courbe de la contrainte maximale en fonction du pourcentage de copolymère greffé dans le mélange	26

Figure 8	: Influence du pourcentage de copolymère greffé dans le mélange sur l'élongation ..	27
Figure 9	: Mécanisme de diffusion des gaz au travers d'une membrane polymérique	28
Figure 10	: Courbe de la perméabilité à la vapeur d'eau en fonction de la composition des mélanges	30
Figure 11	: Comportement d'une goutte sur une surface polymérique en fonction de la mouillabilité	31
Figure 12	: Courbe du couple en fonction du temps lors de la fusion d'un mélange polymérique	40
Figure 13	: Eprouvette de type S (ASTM D1822)	43
Figure 14	: Courbe typique obtenue avec l'Instron lors des tests de propriétés mécaniques	46
Figure 15	: Valeurs tirées de la courbe obtenue avec l'Instron	47

Figure 16	: Courbe du module de Young en fonction de la composition des mélanges PP-PET	50
Figure 17	: Déviation des valeurs expérimentales du module de Young par rapport aux valeurs obtenues à l'aide de l'équation d'additivité	52
Figure 18	: Courbe de la contrainte à la limite d'élasticité en fonction de la composition des mélanges PP-PET	54
Figure 19	: Déviation des valeurs expérimentales de la contrainte à la limite d'élasticité par rapport aux valeurs obtenues à l'aide de l'équation d'additivité	55
Figure 20	: Courbe du pourcentage d'élongation à la rupture en fonction de la composition des mélanges PP-PET	57
Figure 21	: Courbe du module de Young en fonction de la composition des mélanges PP-PET-copolymère.	58

- Figure 22 : Courbe de la contrainte à la limite
d'élasticité en fonction de la composition
des mélanges PP-PET-copolymère 60
- Figure 23 : Courbe du pourcentage d'élongation à la
rupture en fonction de la composition des
mélange PP-PET-copolymère 61
- Figure 24 : Courbe de la perméabilité à la vapeur d'eau
en fonction de la composition des mélanges
PP-PET 63
- Figure 25 : Courbe de la perméabilité à la vapeur d'eau
en fonction de la composition des mélanges
PP-PET-copolymère 66
- Figure 26 : Angle de contact de l'eau à la surface des
plaques polymériques en fonction de la
composition des mélanges PP-PET 67

Figure 27 : Photographie au microscope électronique à balayage. Evolution de la distribution de phases en fonction de la composition de l'alliage. Sections foncées: polyéthylène téréphtalate Sections pâles: polypropylène et/ou copolymère.

a) Mélange 80-20 PP-PET	72
b) Mélange 60-40 PP-PET	73
c) Mélange 50-50 PP-PET	73
d) Mélange 40-60 PP-PET	74
e) Mélange 20-80 PP-PET	74
f) Mélange 30 PPC copolymère PP-APA dans une base 60-40 PP-PET	75
g) Mélange 75 PPC copolymère PP-APA dans une base 60-40 PP-PET	75

LISTE DES SYMBOLES ET ABBREVIATIONS

A	: aire
APA	: acide poly(acrylique)
cc	: centimètre cube
cm	: centimètre
c_1, c_2	: coût des homopolymères 1 et 2
°C	: degré Celsius
CPV	: chlorure de polyvinyle
D	: constante de diffusion
E	: module de Young ou d'Elasticité
El	: élongation à la rupture
g	: gramme
G	: énergie libre de Gibbs
H	: enthalpie
HR	: humidité relative
L	: longueur
L_0	: longueur initiale
m	: mètre
MEB	: microscope électronique à balayage
P	: perméabilité
P_1, P_2	: propriété mécanique quelconque des homopolymères 1 et 2
PAA	: acide poly(acrylique)

PE	: polyéthylène
PET	: polyéthylène téréphtalate
PMMA	: polyméthacrylate de méthyle
PP	: polypropylène
PFC	: partie par cent
PS	: polystyrène
S	: coefficient de solubilité
S	: entropie (toujours employé avec Δ dans le texte)
T	: température
T_v	: température de transition vitreuse
TPN	: température, pression normales
TTVE	: taux de transmission de vapeur d'eau
UV	: ultra violet
V	: vitesse
A	: angstrom
δ	: paramètre de solubilité
Δ	: variation de
σ_e	: contrainte à la limite d'élasticité
ϵ	: élongation
θ	: fraction massique ou volumique

CHAPITRE I

INTRODUCTION

L'utilisation commerciale des mélanges de polymères a connu un essor considérable ces dernières années due principalement au fait que les déboursés impliqués lors du développement d'un nouveau polymère sont élevés (1,2). Par contre, il est possible en utilisant des mélanges de deux ou plusieurs polymères connus d'obtenir des propriétés intermédiaires intéressantes pour certaines applications. Le coût d'un tel alliage peut être approximé par l'équation suivante:

$$\text{Coût} = \phi_1 c_1 + \phi_2 c_2 + \text{charge de mélange},$$

où

ϕ_1 , ϕ_2 sont les proportions massiques de chaque polymère,

c_1 , c_2 sont les coûts (\$/kg) de chaque polymère,

et les charges de mélange, évaluées à 0,33\$/kg $\pm$ 0,22/kg représentent les frais reliés au traitement donné aux produits de base pour obtenir un mélange.

Du point de vue technique les mélanges peuvent être classés en cinq catégories selon les objectifs (3):

- i) meilleure performance à un coût raisonnable,
- ii) modification rapide des propriétés ce qui permet de suivre l'évolution dans la demande du marché,
- iii) réutilisation des déchets de plastiques,
- iv) extension des performances des résines coûteuses,
- v) formation d'un matériau unique en ce qui concerne son traitement et/ou ses performances.

Certains mélanges ont été étudiés de façon exhaustive, mais la liste des possibilités étant pratiquement infinie, ce domaine représente une branche de plus en plus importante des travaux de recherche effectués sur les polymères.

Le présent travail s'est fixé comme objectif de faire une première étude des propriétés des mélanges polypropylène (PP) - polyéthylène téréphtalate (PET). Le domaine des géotextiles représente un marché en pleine expansion où le PP et le PET sont les deux principaux polymères utilisés (4, 5, 6). Nous avons pensé qu'étant donné la différence de coûts entre les deux polymères, environ .84\$/kg pour le PP et 1.28\$/kg pour le PET (3),

ainsi que de leurs mouillabilités respectives différentes il serait intéressant de regarder l'évolution de certaines propriétés en fonction de la composition des mélanges PP-PET. Ces deux polymères étant immiscibles, un copolymère servant d'agent compatibilisant sera ensuite ajouté au mélange afin, si possible, d'améliorer la qualité de la dispersion.

Les propriétés mécaniques des mélanges seront évaluées; soit le module de Young, l'élongation à la rupture et la contrainte à la limite d'élasticité furent les critères sélectionnés parce que les polymères sont généralement caractérisés en mentionnant les propriétés mécaniques surtout au niveau du module de Young et de l'élongation à la rupture. Enfin l'étude des propriétés mécaniques permettra d'évaluer de façon macroscopique la qualité des mélanges polymériques.

La perméabilité à la vapeur d'eau et la mouillabilité à l'eau seront aussi étudiées dans le même but. Les valeurs de perméabilité devraient nous renseigner sur la création possible de chemins préférentiels pour les molécules d'eau. De plus, la caractérisation des alliages en milieu aqueux

est importante quand on envisage un domaine d'utilisation tel que les géotextiles.

Afin de permettre une meilleure compréhension des propriétés macroscopiques une brève étude de la morphologie des mélanges en fonction de la composition sera faite.

Il est important de mentionner que tout au long du mémoire les termes alliages polymériques et mélanges polymériques seront employés comme synonyme un de l'autre contrairement à certains auteurs qui différencient les deux termes en fonction du degré de compatibilité.

Afin de bien situer le projet, le premier chapitre sera constitué d'une revue des travaux effectués à date dans le domaine des alliages polymériques.

Le second chapitre portera sur la description des manipulations expérimentales faites.

Finalement, les deux dernières parties couvriront l'analyse et la discussion des résultats qui sera suivie d'une conclusion.

CHAPITRE II

PARTIE THEORIQUE

II-1 Revue de la documentation

Il est surprenant de découvrir que l'étude et l'utilisation commerciale des mélanges de polymères remonte au XIX^{ème} siècle. Ce n'est cependant qu'après la deuxième guerre mondiale qu'ils sont devenus monétairement important. Depuis, l'intérêt commercial des mélanges de polymères croît continuellement; en 1983 par exemple, la part du marché des alliages polymériques était de 10% de la valeur monétaire du marché et on prévoit une augmentation à 17% d'ici 1988 (1,7).

Le domaine des alliages polymériques regroupe plusieurs types de mélanges comme le démontre la figure 1 (8).

La liste suivante regroupe quelques étapes importantes du développement chronologique des systèmes polymériques (8):

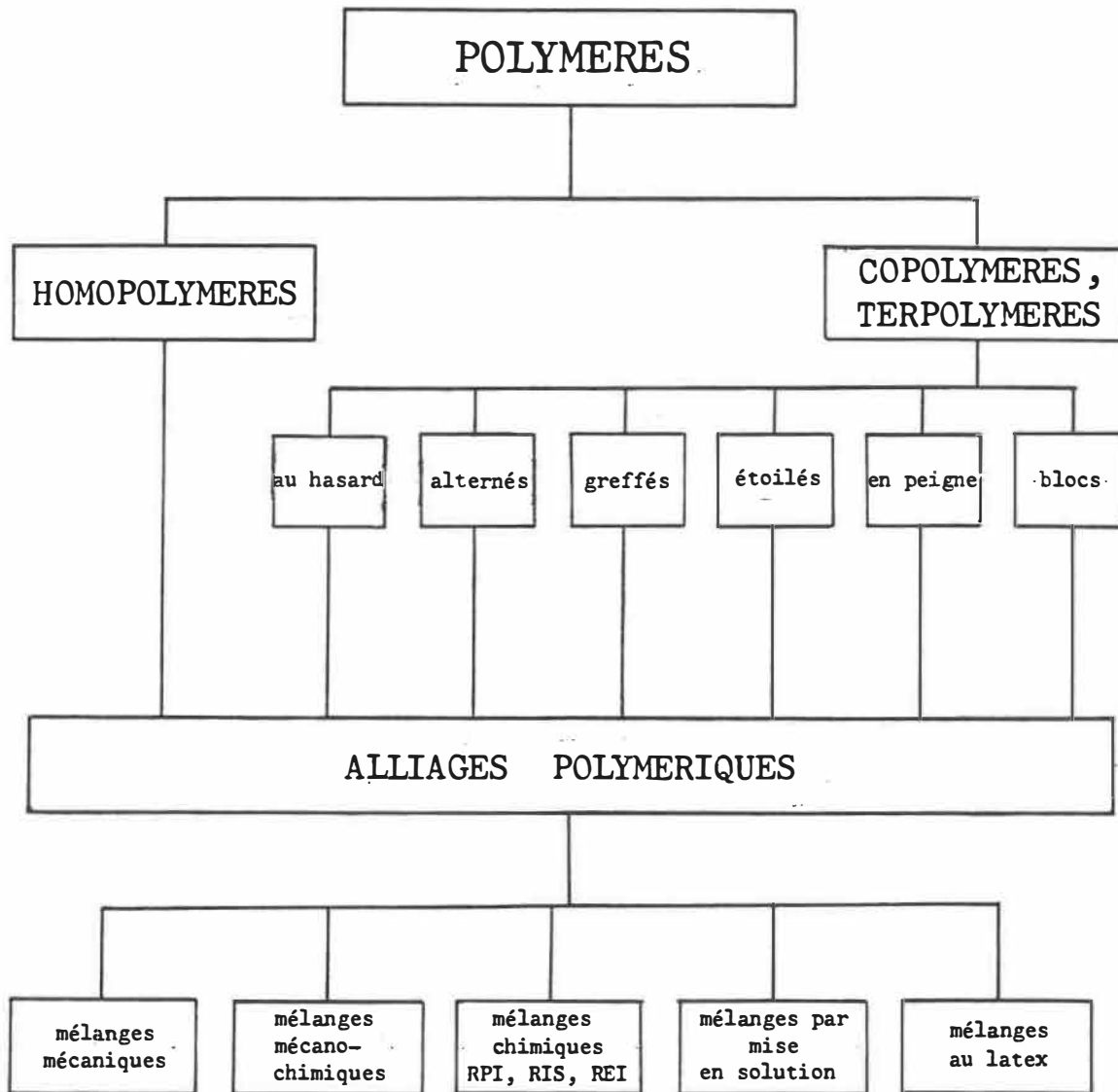


Figure 1: Classification des mélanges polymériques.

1912 fabrication des premiers mélanges de polymères,
1933 premier polymère greffé,
1937 caoutchouc styrène-butadiène (Buna-S),
1948 premier mélange de polymères commercial
(polystyrène choc),
1948 polymère ABS,
1952 premier copolymère bloc,
1960 polyuréthanes segmentés (fibre spandex),
1965 élastomères thermoplastiques.

Ce tableau fait ressortir les deux utilisations principales des mélanges de polymères soient:

- a) l'ajout d'élastomère à une matrice de polymère rigide pour donner un polymère résistant aux chocs,
- b) l'ajout de particules rigides à une phase élastomère pour donner un élastomère renforcé.

Notre revue portera principalement sur les propriétés des mélanges mécaniques et des copolymères blocs et greffés ainsi que sur les différences qui existent entre ces types d'alliages polymériques.

II-1.1 Mélanges polymériques

Un mélange mécanique consiste en une fusion de deux ou plusieurs polymères accompagné d'un cisaillement afin de créer un mélange homogène. C'est la méthode la plus utilisée commercialement pour la fabrication d'alliages polymériques. Les principaux avantages de ce procédé sont (9): la non contamination des mélanges par un solvant et la conservation des propriétés tout au long de la mise en forme. Par contre, il faut mentionner comme désavantages le risque de dégradation des polymères due à l'action combinée de la chaleur et du cisaillement élevé. On peut donc assister à la formation de copolymères greffés ou blocs, à une réticulation ou à un bris de chaîne. Si le phénomène de dégradation est contrôlé, on peut obtenir des radicaux libres et créer des liens chimiques ce qui donnera un mélange mécano-chimique.

Les copolymères blocs et greffés sont formés en créant un radical soit en bout de chaîne (bloc) soit à un certain point dans la chaîne par exemple, sur le site d'une double liaison (greffé) (10).

Les différences fondamentales qui existent entre ces deux types d'alliages polymériques sont (11):

- a) le comportement mécanique: pour un copolymère on aura des liens chimiques entre les segments alors que lors d'un mélange mécanique l'adhésion entre les segments n'est généralement pas assez forte pour assurer une bonne dispersion des polymères d'où impossibilité d'obtenir les mêmes propriétés de ductilité ou de dureté que dans le cas du copolymère;
- b) degré de dispersion et qualité optique: étant donné que la dispersion est beaucoup moins fine dans le cas des mélanges physiques on aura une plus grande dispersion de la lumière;
- c) la capacité qu'a un copolymère de former un réseau physique sous la forme de lien chimique entre les molécules (voir figure 2).

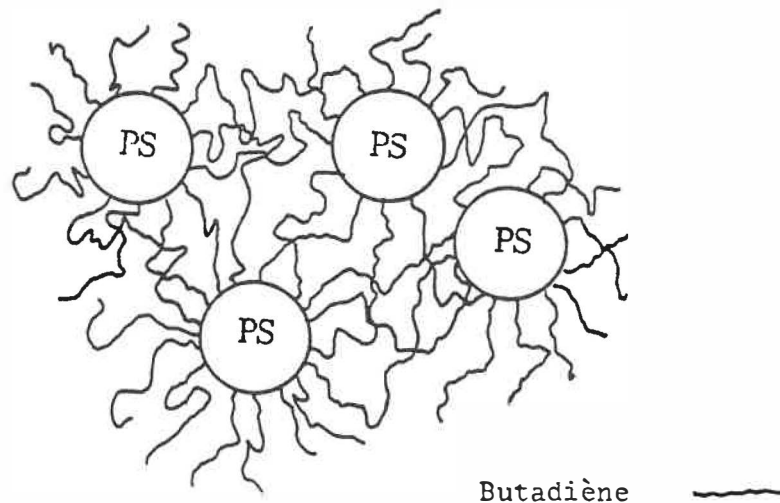


Figure 2 : Représentation schématique d'un réseau physique.

Par contre, les copolymères sont d'une façon générale plus coûteux que les homopolymères, pour des raisons économiques on favorisera donc l'utilisation des mélanges mécaniques.

II-1.2 Thermodynamique des mélanges polymériques

La plus grande difficulté intervenant lors de la fabrication des mélanges est l'incompatibilité thermodynamique existant entre les deux polymères. Boyer-Kawenoki et Dobry (12) furent les premiers à faire une étude systématique de la compatibilité de certaines solutions polymériques et ils conclurent que l'incompatibilité entre deux polymères était la règle générale et la compatibilité, l'exception.

Il est assez facile de comprendre l'immiscibilité du point de vue thermodynamique (9, 13): l'homogénéité dans les mélanges dépend de la chaleur et de l'entropie du composé selon l'équation:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ si } \Delta G < 0 \Rightarrow \text{réaction spontanée,}$$

ΔG est l'énergie libre de Gibbs,

ΔH est l'enthalpie de mélange,

ΔS est la variation d'entropie,

T est la température de réaction.

Le mélange de deux substances est toujours accompagné d'un gain d'entropie et la réaction dans la plupart des cas est endothermique donc pour qu'il y ait homogénéisation (compatibilisation) il faut que l'entropie créée soit plus grande que l'énergie absorbée par le mélange. Le changement d'entropie dépend du nombre de molécules par unité de volume; étant donné que pour une molécule de haut poids moléculaire comme un polymère, le nombre de molécules par unité de volume est faible, il en ressort que le gain d'entropie sera faible. La chaleur de mélange par contre est largement fonction de l'interaction entre deux molécules avoisinantes. Une réaction est donc endothermique quand l'énergie requise pour l'association de deux molécules différentes est plus grande que l'énergie nécessaire pour l'association des polymères purs entre eux. La formation de ponts hydrogène et la stéréoisomérisation sont les deux procédés qui permettent d'obtenir des réactions exothermiques donc des solutions homogènes. Il en ressort donc que pour les polymères un mélange spontané des deux phases reste douteux dans la plupart des cas.

Etant donné la quantité de mélanges polymériques possibles, les chercheurs essaient de trouver un critère qui permettrait de prédire la compatibilité de deux polymères. Bohn et Lothar (14) discute de l'utilisation de la différence entre les paramètres de solubilité (δ) comme critère d'évaluation. Mais bien que les polymères reconnus comme étant compatible possèdent des paramètres de solubilité presque égaux, un petit $\Delta\delta$ n'implique pas automatiquement la compatibilité de deux polymères entre eux. Il est permis de douter que la valeur du paramètre de solubilité des polymères qui est obtenu par approximation (avec une série de solvants) puisse donner une idée précise de la réaction d'un polymère avec un autre polymère parce que la situation est complètement différente; on n'a plus affaire à un produit de faible poids moléculaire (solvant) et la probabilité que deux sites actifs s'approchent est de beaucoup diminuée.

A cause de cet incompatibilité, un polymère A n'aura généralement pas la tendance de se disperser dans une matrice de polymère B mais bien plutôt de former des agglomérats de polymère A dans la matrice afin qu'il y ait la plus petite surface possible de polymère A en contact avec le polymère B. De plus, l'adhésion à l'interface des

deux polymères sera pauvre d'où un risque de rupture à l'interface des deux polymères (15).

II-1.3 Evaluation de la compatibilité

La compatibilité des polymères et les moyens de la caractériser font l'objet d'études depuis plusieurs années. Des tests empiriques ou plus rigoureux servent à classer les mélanges de polymères en trois catégories (16):

incompatible: existence de deux phases immiscibles,
distinctes,

semi compatible: mélange partiel des deux polymères qui
se produit au niveau moléculaire,

compatible: création d'une seule phase thermodynamique-
ment stable.

Il ne faudrait pas croire que seul les mélanges compatibles peuvent devenir commercialement important parce qu'il faut tenir compte du fait qu'à la température ambiante le mélange peut être métastable i.e. généralement les traitements qu'on fait subir aux polymères ne permettent pas d'atteindre un équilibre thermodynamique;

par contre à cause de la très haute viscosité des polymères à la température ambiante la migration des molécules vers l'état d'équilibre est très très longue ce qui fait que généralement on ne parvient pas à l'équilibre durant la vie utile de la pièce.

Les tests utilisés pour évaluer la compatibilité sont généralement qualitatifs et souvent comparatifs. Le plus populaire et le plus rapide d'entre eux est la clarté optique (9, 11, 17) où en s'assurant que les deux polymères ont des indices de réfraction différents, on conclut que si les mélanges sont clairs on a compatibilité ce qui permet d'obtenir un profil de la compatibilité en fonction de la composition des mélanges.

Une méthode plus rigoureuse consiste à examiner les températures de transition vitreuse (9, 11, 14, 18). En effet, si une seule température de transition vitreuse peut être observée on est en présence d'un mélange homogène et compatible. Cette température sera située entre les deux températures de transition des homopolymères. Ce test très précis permet aussi de mesurer quantitativement jusqu'à un certain point le degré de dispersion: (ou miscibilité si on considère qu'une bonne dispersion est synonyme de miscibilité) puisque lorsque la qualité de la dispersion

des deux polymères augmente on obtient un élargissement des pics de transitions.

Un autre critère fréquemment utilisé est basé sur la taille des hétérogénéités (9, 14). Etant donné que la plupart des polymères sont incompatibles ou immiscibles, on a posé comme limite d'homogénéité un diamètre de particules dispersées entre 50 et 100 Å. Un examen des alliages au microscope électronique ou au rayon X permet d'obtenir une représentation claire de la distribution des phases.

II-1.4 Morphologie des alliages polymériques

La qualité de la dispersion est jusqu'à un certain point fixée par le procédé de fabrication de l'alliage de polymères. Par exemple, dans le cas des mélanges mécaniques les facteurs suivants influenceront la morphologie finale:

- le gradient de viscosité entre les deux polymères,
- les tensions de surface des polymères.

Généralement, le polymère ayant la plus forte tension de surface sera la phase interne et le polymère ayant la

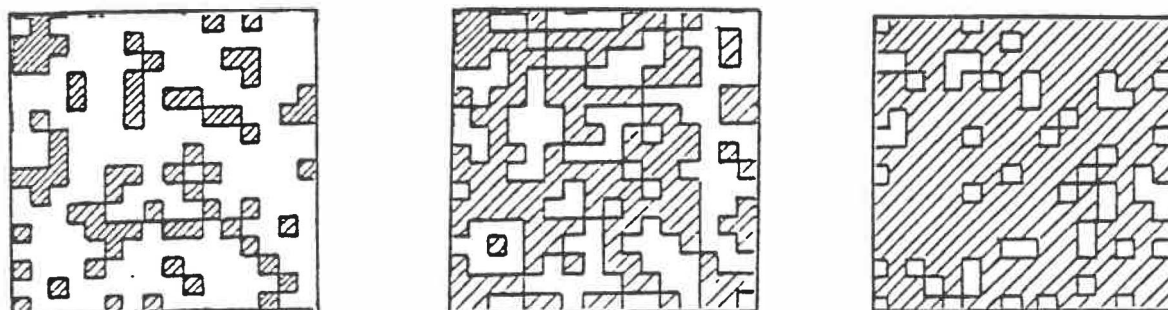
plus faible viscosité à la température d'opération constituera la phase continue (14).

La composition des mélanges est évidemment importante; pour un pourcentage élevé d'un polymère A on aura une phase dispersée B dans une matrice continue A. Par contre, lorsque les proportions A et B tendent à être égales, on se trouve en présence de deux phases co-continues (voir figure 3). Les mélanges passent alors par un point d'inversion et si on ajoute du polymère B, la phase continue devient formée principalement du polymère B et la phase dispersée sera du polymère A. Cette inversion des phases ne se passe pas à un pourcentage précis mais bien plutôt sur une échelle de compositions (19). Lors de l'inversion de phases les propriétés du mélange ont tendance à chuter surtout due à la faible adhésion à l'interface des deux polymères.

II-1.5 Agents compatibilisants: rôle et comportement

Bien que la miscibilité totale des polymères entre eux ne soit généralement pas possible, des moyens ont été développés au cours des années afin d'améliorer l'adhésion entre les phases en contact. Des "agents compatibilisants" ont fait leur apparition sous la forme de copolymères blocs

ou greffés. Au début de l'utilisation de ces agents les auteurs concluaient que les copolymères homogénéisaient les systèmes; mais Molau (20) après des études plus poussées a prouvé que les copolymères contribuaient plutôt à former une émulsion plus ou moins stable de type huile dans huile par analogie aux émulsions huile dans eau.



(a)

(b)

(c)

- a) 25% de polymère A
- b) 50% de polymère A (inversion de phases)
- c) 75% de polymère A

Figure 3: Evolution de la distribution de phases en fonction de la composition des mélanges (21)

Le mécanisme de stabilisation des émulsions polymériques est assez simple: en supposant une migration du copolymère à l'interface des deux polymères on aura formation d'une barrière de coalescence. Une différence notable cependant est le fait que contrairement au cas d'une émulsion huile dans eau où l'accumulation de l'agent tensio-actif à l'interface se produit à cause d'une différence de solubilité; le déplacement des copolymères vers la surface des gouttes lui est régi par les forces répulsives en jeu. Si on considère un mélange de polymères A, B où A est la phase dispersée sous forme de gouttes dans B, l'ajout d'un copolymère dibloc A-B devrait s'orienter de manière à être le plus thermodynamiquement stable (voir figure 4).

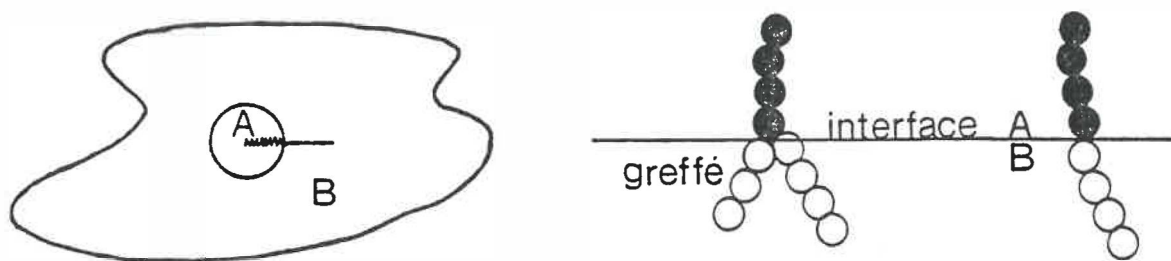


Figure 4 : Positionnement d'un copolymère A-B aux interfaces d'un mélange de polymères A et B.

Le copolymère s'orientera pour avoir la partie A dans la goutte A afin d'être compatible et la partie B sera dans la solution B. La raison de l'accumulation du copolymère à l'interface est donc l'incompatibilité. Cette barrière forme une protection anti coalescence assez forte; de plus étant donné que la viscosité du système est élevée cela diminue d'autant la probabilité que deux gouttes se frappent et réduit la force de l'impact. Lors de la collision de deux gouttes les polymères "enrobées" de copolymères peuvent soit se toucher (figure 5(a)) ou on peut assister à un phénomène d'interpénétration (figure 5(b)).

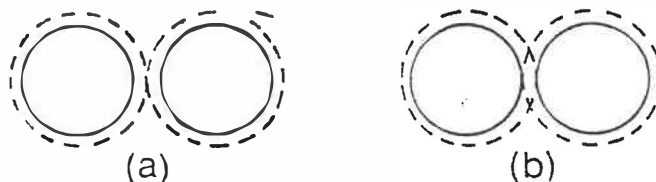


Figure 5: Collision de deux gouttes de polymères enrobées de copolymère.

Dans le premier cas, on suppose que l'augmentation de la concentration en polymère B provoque des forces répulsives qui éloignent les gouttes une de l'autre. Pour le deuxième cas, la mise en contact des polymères A et B lors de l'interpénétration provoque la répulsion.

Paul et Newman (22) ont conclu par la suite que l'addition d'un copolymère bloc ou greffé compatible devrait donner:

- une réduction de la tension interfaciale entre les phases,
- permettre une dispersion plus fine durant le mélange,
- stabiliser le mélange pour empêcher la ségrégation entre les polymères,
- une meilleure adhésion interfaciale.

A l'aide de la théorie de Molau; Périard, Banderet et Reiss (23) ont développé la notion d'une densité d'occupation qui représente une mesure de la quantité de copolymère à l'interface et c'est cette valeur qui conditionne l'adhésion entre les deux phases. Le rôle de la densité d'occupation est déterminant, elle dépend essentiellement de la quantité de copolymère et de la structure elle même liée au taux de copolymère. Néanmoins,

ils ont conclu qu'elle ne peut jouer pleinement son rôle que lorsque le copolymère ne manifeste pas de miscibilité préférentielle avec l'un ou l'autre des homopolymères.

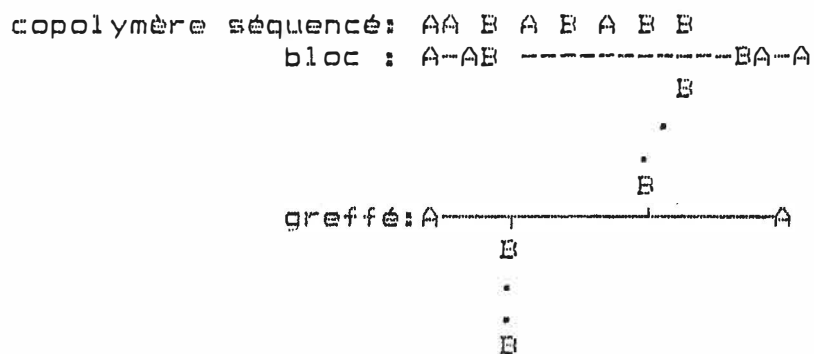
II-1.6 Paramètres influençant la compatibilité

Les chercheurs se sont inspirés du travail de Molau pour poursuivre l'étude des mélanges de polymères; l'accent est présentement placé sur les paramètres régissant la compatibilité des mélanges ternaires polymère-polymère-copolymère. Jusqu'à présent les variables étudiées sont la configuration physique du copolymère (bloc, greffé etc), la composition chimique du copolymère: pourcentage de A et B, nature de A et B, le poids moléculaire des homopolymères et des copolymères et le taux de cristallinité.

La difficulté majeure de ces études est que chaque nouveau mélange est différent et qu'il est compliqué de généraliser à tous les polymères les conclusions tirées d'une série d'expériences faites avec un seul type d'alliage. Cependant des travaux visant à examiner les mêmes paramètres sur plusieurs sortes de combinaisons ont permis d'établir des règles qui à date semblent être valides pour tous les mélanges polymériques.

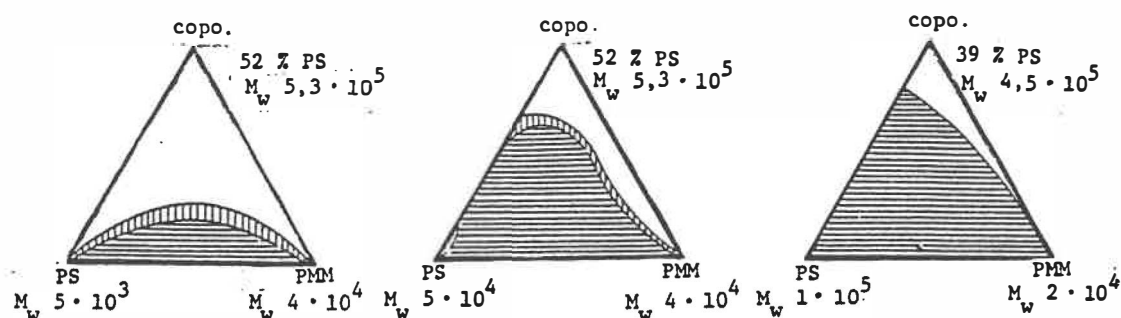
Il convient tout d'abord de mentionner que des auteurs (14, 24) ont déjà prouvé que la similarité de caractère chimique des polymères, polaire ou non-polaire, est absolument nécessaire pour avoir une probabilité de compatibilité naturelle.

Les travaux de Banderet, Tournut et Reiss (17) se sont penchés sur l'influence de la configuration des copolymères utilisés comme agent compatibilisant. Les trois formes étudiées étaient:



Par clarté optique ils ont trouvé que les copolymères au hasard n'avaient aucun effet compatibilisant, les copolymères greffés pouvaient dans certains cas être bon mais que la morphologie bloc était la meilleure. D'autres auteurs ont par la suite établi que les copolymères diblocs sont les plus efficace (25). En appliquant cela à la théorie de Molau on comprend aisément ces résultats: il est

beaucoup plus facile pour un copolymère bloc de se placer à l'interface polymère A - polymère B que dans le cas d'un copolymère greffé où les chaînes latérales constituent un empêchement stérique au positionnement du copolymère à l'interface. Quant au copolymère séquencé il n'ira pas se placer à l'interface parce qu'il est formé de molécules de polymères A et B trop courtes pour favoriser une migration. Ces mêmes auteurs ont aussi prouvé que les poids moléculaires des homopolymères et du copolymère en présence jouaient un rôle important pour l'effet comptabilisant des copolymères; la situation idéale étant d'avoir des homopolymères à poids moléculaire plus faible que celui du copolymère. Cette théorie a d'ailleurs été confirmée par plusieurs autres chercheurs (12, 14, 26, 27). Finalement, il sont aussi conclu que la composition idéale du copolymère est d'environ 50-50 en masse (26,28). Par exemple, lors de l'étude du système polystyrène (PS) - polyméthacrylate de méthyle (PMMA) - copolymère bloc PS-PMMA, on a pu vérifier l'effet du poids moléculaire et de la composition sur la compatibilité. Les diagrammes suivants aident à visualiser la situation:



≡≡≡ : non compatible

||| : trouble compatible

clair: compatible

Figure 6: Diagrammes de la compatibilité de divers mélanges polymère - polymère - copolymère en fonction de la composition.

On voit qu'une augmentation du poids moléculaire du PS diminue de beaucoup la compatibilité et tend à déplacer l'incompatibilité vers le côté du PS. Une diminution du pourcentage de PS dans le copolymère va aussi produire le même effet à un degré plus élevé cependant.

Un autre phénomène étudié est la cristallinité dans les alliages polymériques. Si on parle d'un mélange mécanique le problème est pratiquement résolu parce qu'il est rare que l'action combinée de la chaleur et du cisaillement ne détruisent pas le réseau cristallin. Toutefois, lors de

fabrication par mise en solution une partie du réseau cristallin est conservé et les auteurs définissent alors la compatibilité au niveau de la région amorphe (14, 29).

II-1.7 Propriétés des alliages polymériques

a) Propriétés mécaniques

Ces propriétés, particulièrement la résistance aux chocs sont étudiées d'une façon systématique parce qu'elles donnent des indices macroscopiques sur la qualité de l'adhésion à l'interface des deux polymères. Si les propriétés mécaniques sont bonnes c'est que le transfert d'énergie à l'interface se produit de façon adéquate; on peut dire qu'il existe un élément (généralement un copolymère) qui permet ce transfert (8, 26, 30). S'il y a incompatibilité entre les deux polymères, l'interface devient une fissure naturelle qui lors de la mise en contrainte se propagera rapidement pour causer la rupture de l'échantillon même si les polymères utilisés sont ductiles (15).

Sans la présence d'agents compatibilisants la courbe d'une propriété mécanique en fonction de la composition des mélanges prendra souvent la forme d'une parabole ayant un

minimum pour une composition d'environ 50-50 (22). Lors de l'addition d'un agent compatibilisant on aura un "redressement" de la courbe (voir figure 7). Une des propriétés améliorées sera l'élongation à la rupture qui augmentera avec le pourcentage d'agent compatibilisant (voir figure 8).

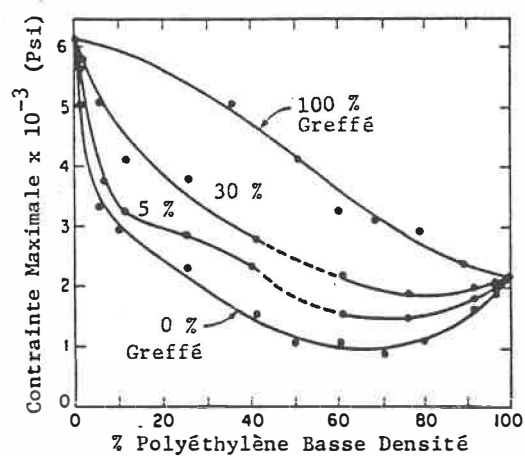


Figure 7 : Courbes de la contrainte maximale en fonction du pourcentage de copolymère greffé dans le mélange.

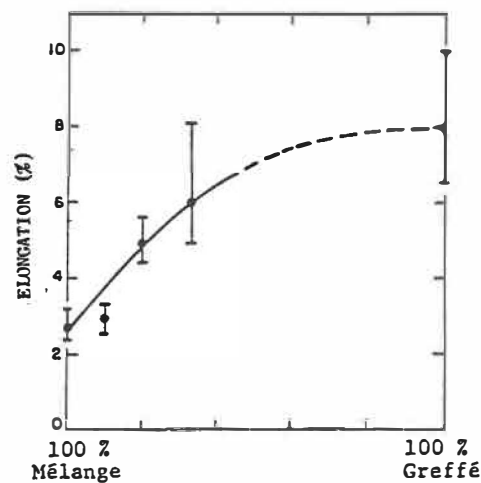


Figure 8 : Influence du pourcentage de copolymère greffé dans le mélange sur l'élongation.

b) Perméabilité à la vapeur d'eau

Le transfert de matière à travers une membrane polymérique se produit par diffusion activée (31-35). C'est un procédé en trois étapes; premièrement, le perméant se "dissout" dans la membrane perméable du côté de la plus forte concentration; on a ensuite une diffusion de la molécule à travers la membrane qui est dépendante de la formation de "trous" dans le réseau polymérique due à

l'agitation thermique des segments de chaînes. Finalement, on aura une désorption de la molécule du côté de la concentration plus faible (voir figure 9).

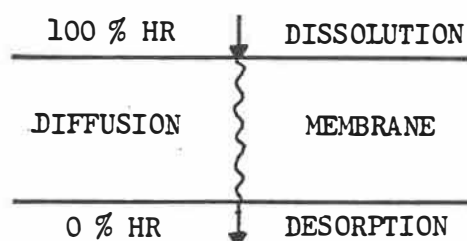


Figure 9 : Mécanisme de diffusion des gaz au travers d'une membrane polymérique.

La perméabilité aux vapeurs est contrôlée par les facteurs suivants: la grosseur de la molécule pénétrant dans la membrane, la facilité avec laquelle la vapeur se condense et la similarité dans les caractères chimiques de la vapeur et de la membrane. La perméabilité augmente avec une diminution de la grosseur de la molécule, une augmentation de la facilité de condensation et une augmentation dans la similarité chimique.

La perméabilité étant définie comme étant

$$P = D \cdot S$$

où D est la constante de diffusion

et S et le coefficient de solubilité

La diffusion diminue si le réseau polymérique est serré (l'énergie nécessaire à la formation d'un trou est grande) ou si la membrane possède des sites inaccessibles à une molécule diffusante par exemple des cristaux ou lors de l'addition d'une charge lamellaire dans un élastomère.

Une incompatibilité chimique entre la vapeur et la membrane occasionne cependant une plus forte diminution de la perméabilité que les facteurs influençant la diffusion.

La perméabilité des mélanges donne aussi des indications sur la distribution des phases puisque cette propriété est largement contrôlée par la phase continue (12, 35). La forme de la courbe présentée en figure 10 exprime bien cet état de chose: la propriété étant contrôlée tour à tour par le polymère A ou B, on aura un point d'inflexion lors de l'inversion de phases:

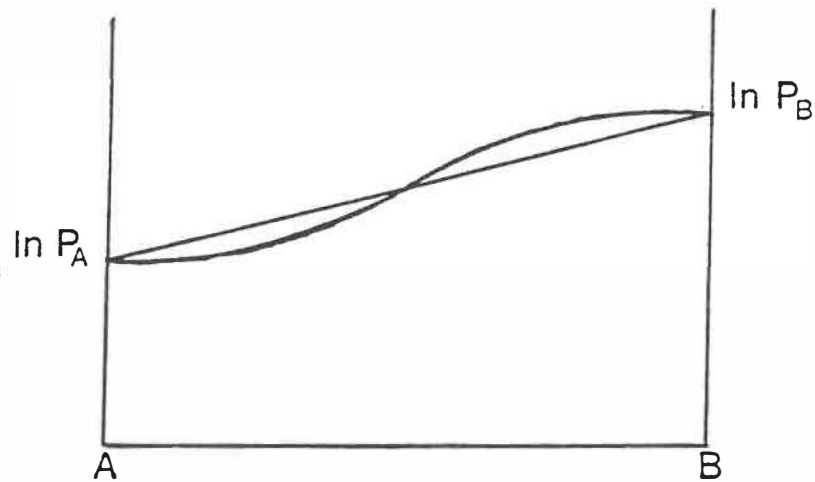


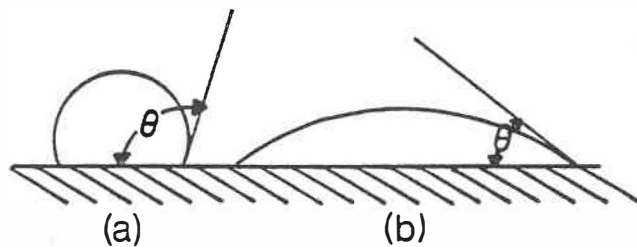
Figure 10 : Courbe type de la perméabilité à la vapeur d'eau en fonction de la composition des mélanges.

la droite représente un mélange complètement homogène comme dans le cas d'un copolymère au hasard.

c) Mouillabilité

Une mesure de la mouillabilité des alliages permet de caractériser la surface des mélanges i.e. de connaître quel polymère forme la surface externe de l'échantillon. Plusieurs techniques sont utilisées dans le but de déterminer la mouillabilité de la surface (37, 38); une des plus populaires étant la mesure des angles de contact entre le liquide et la surface. Cette mesure permet de trouver

le degré de compatibilité entre le liquide utilisé et la surface du film: plus la compatibilité chimique est grande, plus la goutte s'étalera entraînant une diminution de l'angle de contact (voir figure 11).



- a) surface non mouillée
- b) surface mouillée

Figure 11: Comportement d'une goutte sur une surface polymérique en fonction de la mouillabilité.

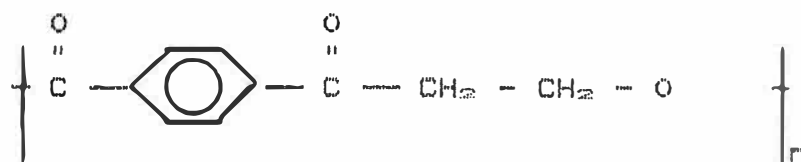
II-2. Formulation des mélanges et objectifs scientifiques

II-2.1 Choix des polymères

Comme mentionné dans l'introduction notre choix de polymères est motivé par plusieurs raisons: bien qu'il

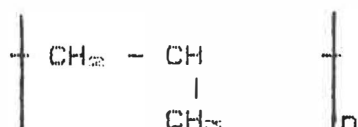
existe des brevets couvrant la fabrication de bouteilles pour boissons gazeuses fait à partir d'un alliage de PP-PET (à fort pourcentage de PET) (39, 40), c'est une combinaison qui à date ne semble pas avoir été étudié de façon systématique.

Le polyéthylène téréphtalate (qualité fibre textile) a plusieurs utilités (41) la principale étant évidemment la production de fils textile comme le DACRON, le TERGAL et le POLYESTER. Ses qualités sont d'excellentes propriétés mécaniques, chimiques et électriques de même qu'une faible perméabilité au dioxyde de carbone. Par contre, à la température ambiante on se trouve sous la transition vitreuse ce qui confère une certaine fragilité au polymère. Pour remédier à ce problème le PET sera utilisé essentiellement à l'état cristallin et orienté ou renforcé de fibres de verre. L'unité structurale du PET est la suivante:



Le polypropylène quant à lui est le troisième polymère en importance commerciale après le PE et le CPV (42). Il

est surtout utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire et pour la fabrication de contenants rigides (41). Ses avantages sont principalement une bonne tenue mécanique et une excellente inertie chimique. Il est cependant extrêmement sensible aux rayons ultra-violet en présence d'oxygène. Le PP est formé de l'unité suivante:



L'utilisation récente du PP et du PET dans le domaine des géotextiles leur confèrent un champ d'activité commun; l'avantage est ici le PET (43, 44) surtout dans le cas de soutènement de route. Le PP est intéressant par son coût et sa légèreté mais sa sensibilité aux rayons UV oblige une installation rapide du géotextile. Un autre problème avec le PP est que son point de fusion (160°C) est inférieur à la température de l'asphalte chaud d'où un ramollissement et probablement une déformation permanente du géotextile. De plus, le PP peut être attaqué par les hydrocarbures ce qui n'est pas le cas pour le PET et avec son point de fusion à 206°C l'utilisation du PET élimine aussi le problème de la fusion du géotextile.

Le PET est le choix logique dans le cas d'exposition à la chaleur ou quand on désire installer le géotextile sous l'eau (le PP flotte), mais dans les situations où les propriétés mécaniques doivent être de moyennes à bonnes on lui préférera le PP qui est moins coûteux. L'utilisation du mélange de polymères compatibilisés pourrait couvrir une échelle de propriétés intermédiaires et être employé sous l'eau, l'ajout du PET permettant d'obtenir une densité du géotextile supérieure à celle de l'eau.

Il est évident que la compatibilité des deux polymères est importante puisque le géotextile est installé de façon permanente et qu'une migration de phase entraînerait une détérioration des propriétés (fissure, point fragile) et rendrait le géotextile inefficace.

II-2.2 Choix du copolymère

L'élément pratique le plus important à considérer lors du choix du copolymère est la température d'opération. Il s'agissait de trouver un copolymère qui ne serait pas complètement dégradé ou oxydé à 270°C.

Nous avons déjà vu que les morphologies acceptables sont les copolymères blocs et greffés. Des essais

effectués avec divers polyesters et des copolymères chlorés ont permis de tirer les conclusions suivantes (18, 29): il est possible d'obtenir une compatibilisation entre le polymère et le copolymère dans certains cas. Les conditions nécessaires sont d'avoir un rapport de CH_2/COO de 4, 5, 6 ou 7 pour les polyesters linéaires. Si le rapport est inférieur à 4 ou supérieur à 7 il semble que la mobilité de la chaîne soit de beaucoup diminuée et qu'une compatibilisation ne soit pas possible. Dans notre cas la molécule de PET utilisé nous donne un rapport de $\text{CH}_2/\text{COO} = 3$ d'où une probabilité d'incompatibilité. De plus des essais préliminaires de fusion du PP chloré à 270°C nous ont permis de constater que le PP chloré résiste très mal aux très hautes températures. Nous avons assisté à une fusion spectaculaire du PP chloré accompagné d'une odeur qui ne laissait pas de doute sur la dégradation du copolymère qui est ressorti de la tête de fusion sous forme de liquide brun.

Notre choix s'est donc porté sur un copolymère commercial de polypropylène greffé à 6% d'acide polyacrylique (APA), l'hypothèse étant que la partie APA qui est polaire devrait être compatible avec le PET qui est aussi polaire. Le fait que le copolymère soit formé à 94% de PP constitue un désavantage mais la stabilité du

copolymère à 270°C était semblable à celle du PP pur donc assez bonne; nous avons donc décidé d'utiliser ce copolymère.

De plus, des essais effectués avec un copolymère de PE-APA à 8% APA ont démontré que les chaînes APA sont susceptibles de réagir avec entre autres les glycols, les alcools, les époxydes, les amines et les cations métalliques (45, 46). Cette réactivité inhérente rend possible une adhésion du copolymère greffé sur une variété de matériau soit par attaque chimique directe ou par la création de liens polaires à l'interface.

II-2.3 Objectifs scientifiques

La première étape du travail expérimental était d'établir des courbes de propriétés en fonction de la composition des mélanges PP-PET sans ajout de copolymère. Les alliages étudiés sont: 100-0, 80-20, 70-30, 60-40, 50-50, 40-60, 30-70, 20-80, 0-100 (PP-PET). A chaque mélange on ajoute les antioxydants suivants:

- . 1% Irganox 1222
- . 1% Irganox MD 1024
- . 3% Irganox PS 802

Les pourcentages sont calculés sur la totalité du poids, PP, PET et/ou copolymère. Ces quantités d'antioxydants sont nécessaires surtout à cause de la température d'opération très élevée. L'Irganox MD 1024 est ajouté dans le but de contrer l'effet néfaste sur le PP des oxydes de métaux utilisés comme catalyseurs pour fibres de polyester. L'Irganox 1222 est un antioxydant phenolique qui contient du phosphore et il est tout désigné pour les fibres de polyester, de plus il élimine le jaunissement du PP. L'Irganox PS-802 permet de décomposer les hydro-peroxydes et d'obtenir des molécules stables sans qu'il y ait formation de radicaux libres susceptibles de propager les chaînes.

On retrouve dans les tableaux suivants la liste des produits employés. Les renseignements techniques fournies par les fabricants se trouve en annexe 1.

Tableau 1 : Liste des polymères utilisées

Polymère	Compagnie	Température de fusion (°C)
Polypropylène	Hercules	168
Polyéthylène téréphtalate	E.I. DuPont de Nemours	258
Polypropylène + acide polyacrylique	Reichhold Chemicals Inc.	168

Tableau 2 : Liste des antioxydants utilisés

Anti oxydants	Compagnie
Irganox MD 1024	Ciba Geigy
Irganox 1222	Ciba Geigy
Irganox PS 802	Ciba Geigy

Après avoir analysé les courbes obtenues, on choisira une composition où les propriétés sont médiocres afin de vérifier si l'addition du copolymère dans des proportions variables peut avoir un effet compatibilisant et apporter une amélioration des propriétés.

Cette étude devrait nous permettre de:

- connaître l'évolution des propriétés en fonction de la composition des mélanges PP-PET:
 - perméabilité,
 - propriétés mécaniques,
 - mouillabilité,
- savoir si le copolymère a un effet compatibilisant (émulsifiant).

CHAPITRE III

METHODOLOGIE DE TRAVAIL

III-1. Préparation des mélanges

La première étape de fabrication des mélanges fût la même pour toutes les expériences soit: une fusion et une homogénéisation des mélanges à l'aide d'un appareil de type Brabender Plasti-Corder équipé d'une chambre de fusion de 60 ml thermostatée à 267°C. La température fût choisie en tenant compte du fait que la température de fusion du PET est de 258°C et que la limite de chauffage de l'appareil est d'environ 280°C (problème de dégradation de l'huile de chauffage). De plus, le polypropylène s'oxydant facilement il est essentiel de travailler à la température la plus basse possible. La vitesse des rotors était constante à 40 tours par minute. L'ordre d'alimentation des produits dans la chambre était aussi important: on mettait d'abord une partie du PET puis une partie du PP et les antioxydants (Irganox 1010, MD 1024, PS 802) on ajoutait finalement le PET et le PP restant et/ou le copolymère en alternance. En prenant soin de refermer le bras servant de contrepoids entre chaque addition de produit, on minimisait l'oxydation du PP et du copolymère.

Le mélange demeurait entre 20 et 30 minutes dans la chambre de fusion afin d'assurer une homogénéisation du matériel. Le temps exact est déterminé par la présence du couple d'équilibre de la courbe de la contrainte en fonction du temps enregistrée sur le Plasti-Corder (voir figure 12).

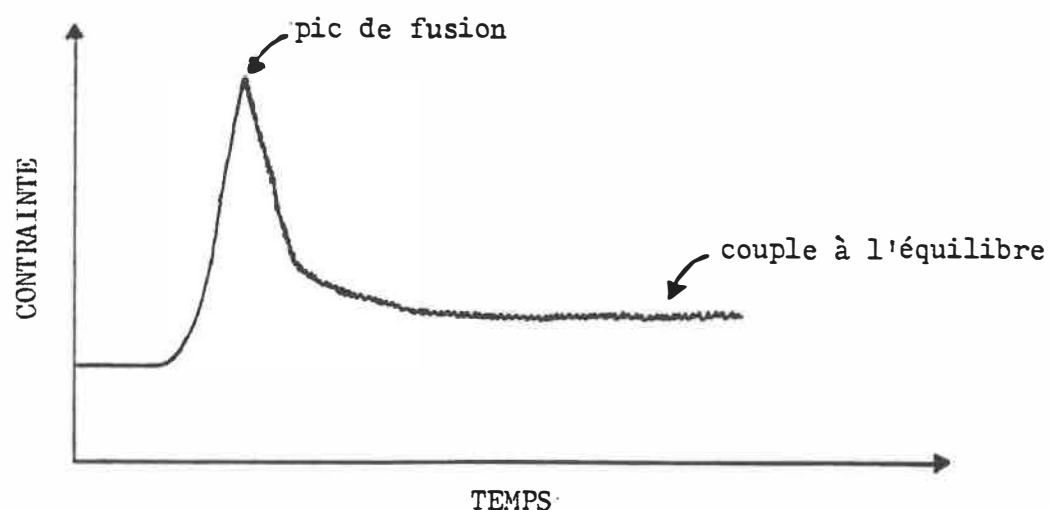


Figure 12 : Courbe du couple en fonction du temps lors de la fusion d'un mélange polymérique

L'équilibre indique que le mélange est fusionné et homogène. On retirait promptement la masse de la chambre et elle était immédiatement coupée en morceaux d'environ 1/2 cm. Ces morceaux refroidis étaient ensuite pulvérisés à froid (environ 10°C) dans un moulin de marque Tekmar A-10

Analytical Mill. Cette opération c'est avérée nécessaire afin d'assurer une refusion rapide de l'alliage lors de la fabrication des plaques dans le but d'empêcher une oxydation additionnelle du FP. La procédure utilisée pour l'obtention des plaques était différente selon que le mélange contenait ou non du copolymère. En effet, comme il est mentionné au début du travail, le copolymère utilisé étant vendu principalement comme adhésif métal-polymère, la fabrication de plaques s'avérait difficile puisque la plaque adhérerait fortement au cadre et aux feuilles d'aluminium. Donc, pour les mélanges ne contenant pas de copolymère, on fabrique les plaques en pressant une vingtaine de grammes de l'alliage pulvérisé dans un cadre de 11,5 cm par 7,5 cm et de 2 mm d'épaisseur placé entre deux plaques de laiton recouvertes de feuilles d'aluminium pour faciliter le décollage. L'opération s'effectue sous une pression de 0 tonnes pendant 60 secondes et de 4 tonnes durant 30 secondes le tout à une température de 270°C. Les échantillons sont ensuite refroidis rapidement dans l'eau froide. La technique pour les alliages contenant du copolymère est sensiblement la même sauf que les plaques de laiton et le cadre sont recouverts d'un enduit anti-adhésif de marque "fluoro glide CP all purpose tétra fluoréthylène polymer product" de DuPont. Les pressions d'opération demeurent les mêmes; par contre les temps sont réduits à 20

secondes à 0 tonnes et à 5 secondes à 4 tonnes à cause de la facilité avec laquelle le produit s'écoule hors du cadre.

III-2. Tests mécaniques

Des échantillons découpés selon les normes ASTM D 1822 type S (voir figure 13) servaient à déterminer les propriétés mécaniques. Pour les alliages contenant un fort pourcentage de PET (plus de 60%) le préchauffage de la plaque s'est avéré nécessaire afin d'amener le PET au dessus de la transition vitreuse. Les plaques placées entre deux plateaux à 100°C étaient chauffées pendant environ cinq minutes puis deux ou trois échantillons étaient rapidement découpés pendant que la plaque était encore chaude. On retournait ensuite la plaque pour une autre période de chauffage. Le procédé nous permettait d'obtenir des échantillons acceptables et nous n'avons pas constaté d'oxydation de la plaque (changement de couleur). Après avoir mesuré l'épaisseur en trois endroits différents et la largeur de la partie étroite; chaque éprouvette était étirée jusqu'à sa rupture à une vitesse constante de .5 cm/minute et la contrainte était enregistrée.

L'appareil utilisé était un Instron modèle 2 CT et la technique expérimentale suivait les normes ASTM D 638. Les

tests s'effectuaient à une température constante de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; la distance entre les mâchoires était fixée à 3 cm.

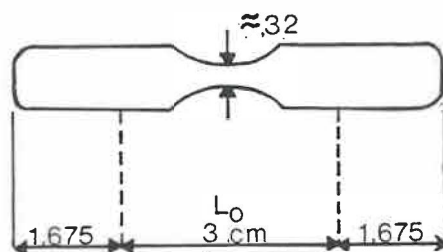


Figure 13 : Eprouvette de type S ASTM D 1822.

Des courbes obtenues nous avons tiré le module de Young, la contrainte à la limite d'élasticité et le pourcentage d'élongation à la rupture. Les méthodes de calcul se trouve à la partie discussion et interprétation des résultats.

III-3. Perméabilité

La perméabilité à la vapeur d'eau est mesurée avec un appareil de type PERMATRAN W selon la procédure ASTM F 372.

La température est fixée à 37.8°C et l'humidité relative est maintenue à 90% grâce à une solution saturée de sulfate de zinc. Après avoir mesuré l'épaisseur en au moins huit points, l'échantillon est placé dans une chambre de conditionnement pendant au moins vingt-quatre heures afin d'obtenir un régime permanent. Chaque cellule est ensuite installée dans la chambre de mesure où la quantité de vapeur d'eau traversant la membrane est obtenue en prenant la différence entre deux bandes dans la région spectrale infrarouge; la première dans laquelle les molécules d'eau sont absorbées et la deuxième dans laquelle l'eau n'est pas absorbée.

III-4. Mouillabilité

Comme mentionné dans la revue de la littérature, la mouillabilité est obtenu par angle de contact. L'appareil utilisé est le Ramé Hart. On dépose une goutte d'environ 1.5 μ l sur la surface de l'échantillon qui est placé dans une chambre thermostatée à 20°C. La mesure de l'angle se fait à l'aide d'un télescope équipé d'un goniomètre permettant de lire l'angle. La précision est de $\pm 5^\circ$ ce qui est suffisant dans notre cas puisque ce degré de précision nous permet de caractériser la surface (PET, PP ou copolymère).

Nous trouvions la mouillabilité à l'eau et à la formamide. Les essais avec la formamide étaient faits parce que la mouillabilité du PP du PET et du copolymère nous donne des angles de contact entre 80° et 110° et ces valeurs sont difficile à lire. La formamide nous permettait de confirmer les résultats obtenus avec l'eau.

III-5. Microscope électronique à balayage

Deux échantillons de dimensions 2 cm x 1 cm sont découpés à même les plaques d'où on a déjà tiré les éprouvettes pour les tests mécaniques. Les échantillons sont ensuite montés entre deux pinces pour être polis afin d'obtenir une surface uniforme. La surface polie était colorée avec une teinture de marque TINTEX (couleur noire #44) généralement utilisé pour teindre les vêtements. Ce produit teint le PET mais n'adhère pas au PP; on a donc un bon contraste des phases en présence. La surface est recouverte d'un film d'or, afin de la rendre conductrice, introduite dans une chambre sous vide puis des photographies d'une distribution typique de l'échantillon sont prises.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV-1. Etude du comportement mécanique des différents mélanges polymériques.

IV-1.1 Rappel théorique

La courbe typique obtenue avec l'Instron est la suivante :

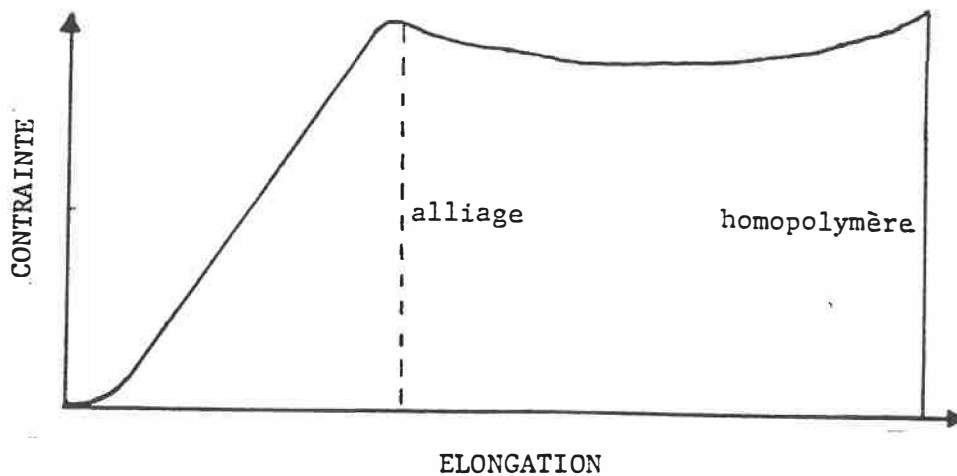


Figure 14 : Courbe typique obtenue avec l'Instron lors des tests de propriétés mécaniques.

Les trois valeurs tirées de cette courbe sont, le module de Young (E), la contrainte à la limite d'élasticité (σ_e) et l'élongation à la rupture ($\% El$) (voir figure 15).

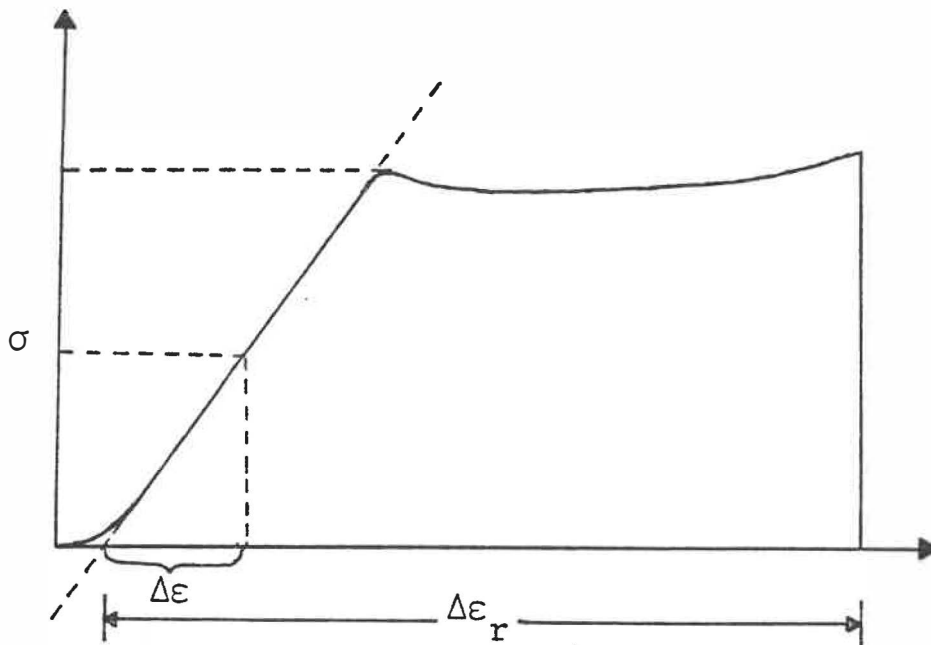


Figure 15 : Valeurs tirées de la courbe obtenue avec l'Instron.

Le module de Young peut être défini par une version simplifiée de la loi de Hooke (47):

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

Pour les polymères la loi de Hooke n'est valide qu'au début de la courbe (partie droite). On définit donc un module de Young en considérant le comportement limite aux faibles allongements.

$$E = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{d\sigma}{d\epsilon} \right)$$

Dans notre cas, on utilise la formule,

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon} = \frac{\text{contrainte}}{\text{allongement}}$$

où

$$\sigma = \frac{\text{force lue sur le graphique}}{\text{section moyenne}}$$

et

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0}$$

L_0 est la longueur initiale qu'on pose comme étant la distance entre les deux mâchoires qui est de 3 cm.

ΔL est la distance lue sur le graphique entre le début du test et la rupture de l'échantillon.

En introduisant tous les facteurs de conversion dans notre équation, on obtient:

$$E = \frac{\sigma \times V_{\text{papier}} \times 3 \times 9.81}{\Delta L \times .5 \times A_{\text{moyenne}}}$$

La valeur de σ_e est défini comme étant:

$$\sigma_e = \frac{\text{force à la limite d'élasticité}}{\text{aire minimum}}$$

L'aire minimum est donnée par l'épaisseur minimum mesurée multiplié par la largeur de la section étroite.

Finalement,

$$\% E1 = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100\%$$

IV-1.2 Mélanges PP-PET

IV-1.2.a) Module d'élasticité

La courbe du module de Young (figure 16) est typique d'un mélange polymérique immiscible. Le minimum se situe aux environs de 50% PET et ceci correspond aux points d'inversion de phases; on a donc deux phases co-continues. L'erreur relative varie de .5 à 10%; les plus forts pourcentages peuvent être expliqués par la présence d'hétérogénéités, non visible à l'oeil, dans la partie étroite de l'éprouvette.

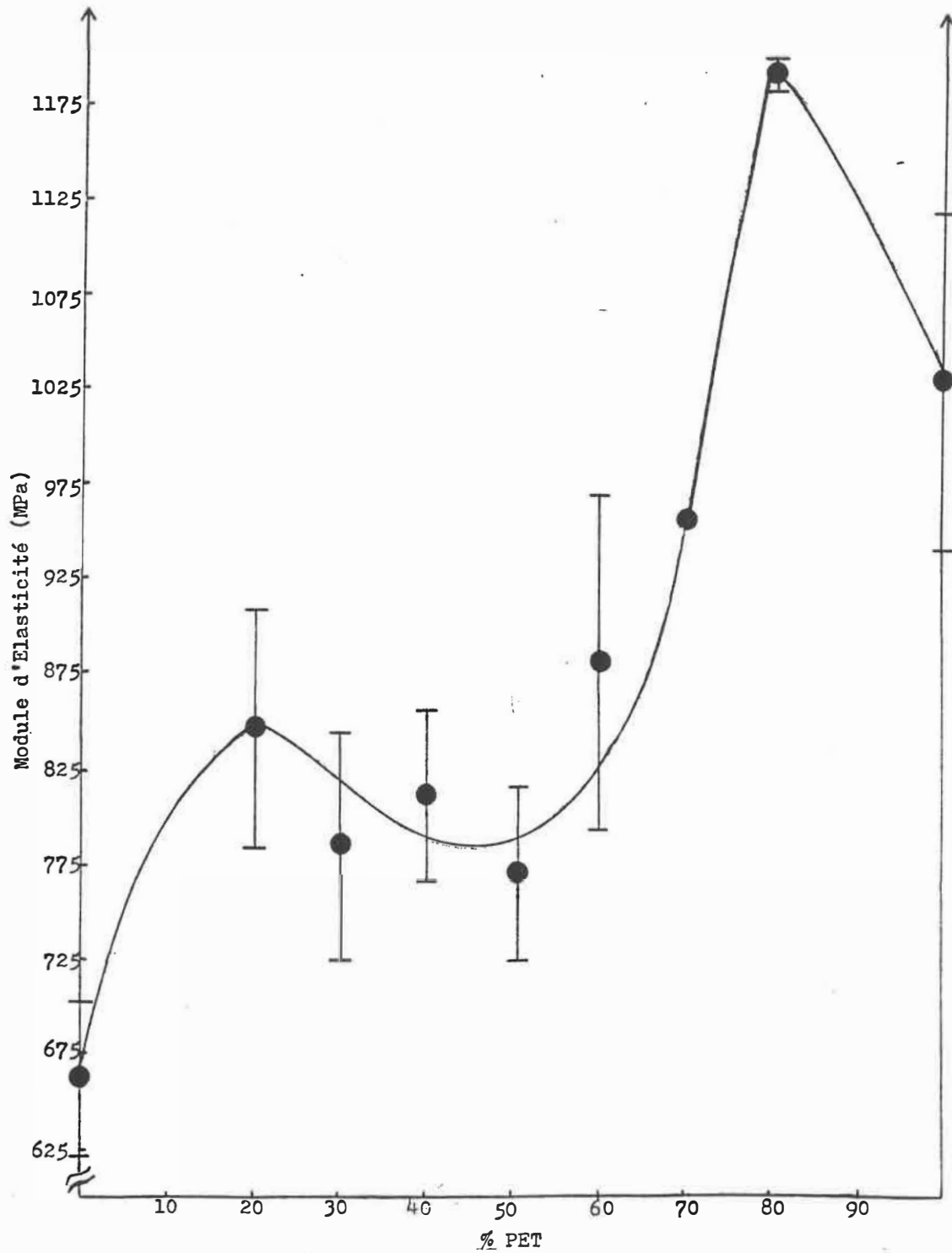


Figure 16: Courbe du module de Young en fonction de la composition des mélanges PP-PET.

En appliquant l'équation d'additivité:

$$P = \phi_1 P_1 + \phi_2 P_2$$

ou P_1 , P_2 sont les valeurs expérimentales des modules des homopolymères purs

et ϕ_1 , ϕ_2 sont les fractions massiques ou volumiques des homopolymères purs.

On obtient pour le module d'élasticité une déviation positive par rapport à la droite d'additivité (voir figure 17). Il faut cependant examiner ces résultats sans perdre de vue le fait que le PET est sous sa température de transition vitreuse ($T_g = 73^\circ\text{C}$ (41)) lors des tests mécaniques ce qui lui confère un comportement fragile.

Néanmoins, les modules pour les compositions de 20 et 80% PET donnent des valeurs de 13 à 30% au dessus de la droite d'additivité.

L'ajout de 20% de polypropylène semble avoir un effet positif inattendu sur le polyester. Une étude récente (48) a prouvé que l'addition d'un faible pourcentage de polyoléfine à une matrice de polyéthylène téréphtalate

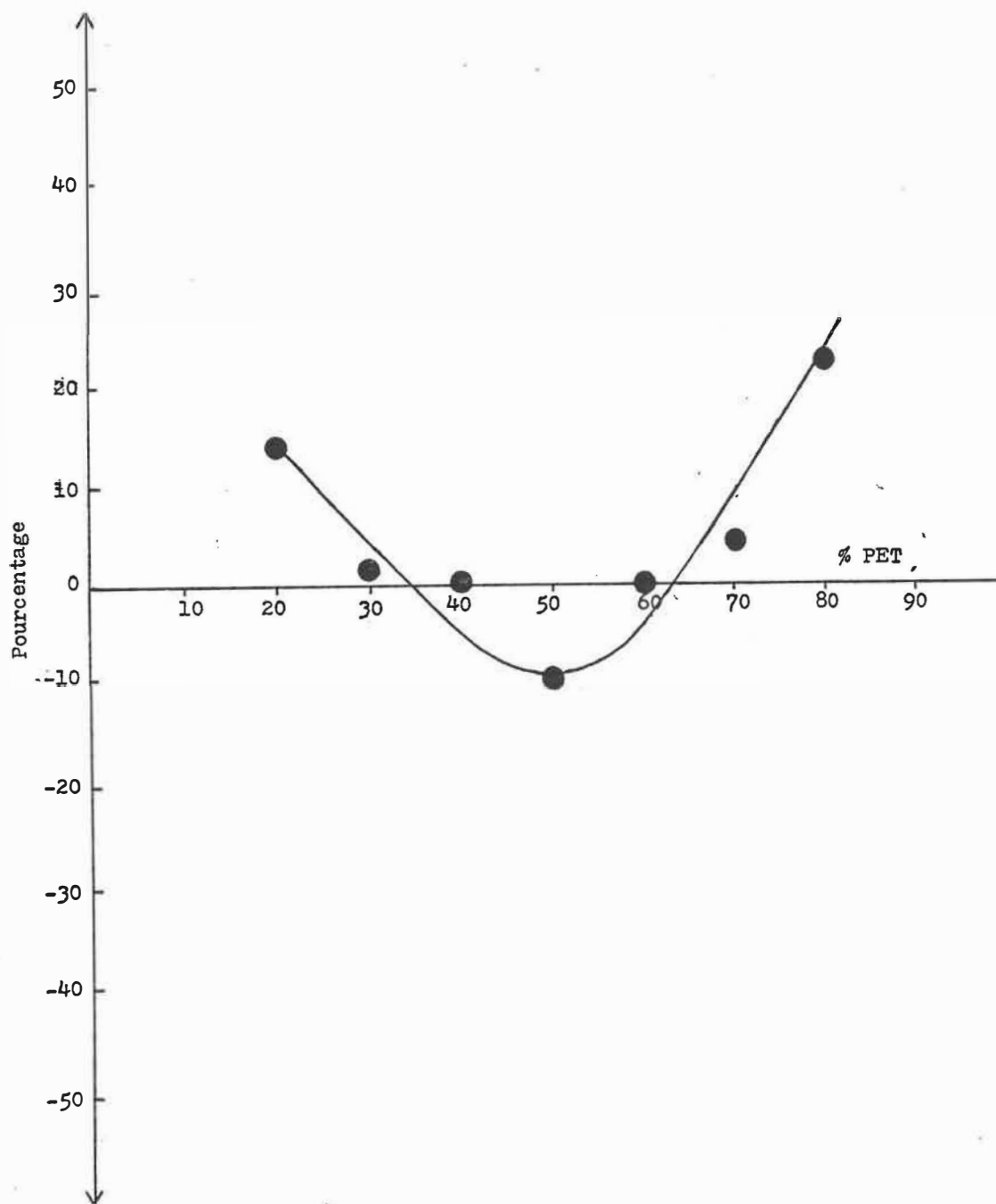


Figure 17: Déviation des valeurs expérimentales du module de Young par rapport aux valeurs obtenues à l'aide de l'équation d'additivité.

favorise l'apparition d'un réseau cristallin. Ceci pourrait expliquer l'amélioration du module d'élasticité du mélange 20-80 PP-PET. Il est intéressant de noter que la composition à 80% PET est utilisée pour fabriquer les bouteilles pour boissons gazeuses (33, 40). On peut aussi constater que le PET agit comme renfort du PP dans le cas du mélange à 80-20 PP-PET.

IV-1.2.b) Contrainte à la limite d'élasticité

On obtient le même comportement que pour le module d'élasticité mais la non-adhésion entre les phases en présence apparaît clairement dans ce graphique (voir figure 18). Le minimum demeure à 50% de PET et l'erreur relative est inférieure à 9%. Toutes les données expérimentales se retrouvent cette fois nettement sous la droite d'additivité avec des valeurs théoriques étant jusqu'à 2.8 fois supérieures aux points expérimentaux (voir figure 19).

Ce résultat n'est pas étonnant puisque la contrainte à la limite d'élasticité est une des propriétés les plus fortement affectée par le manque d'adhésion entre les deux phases.

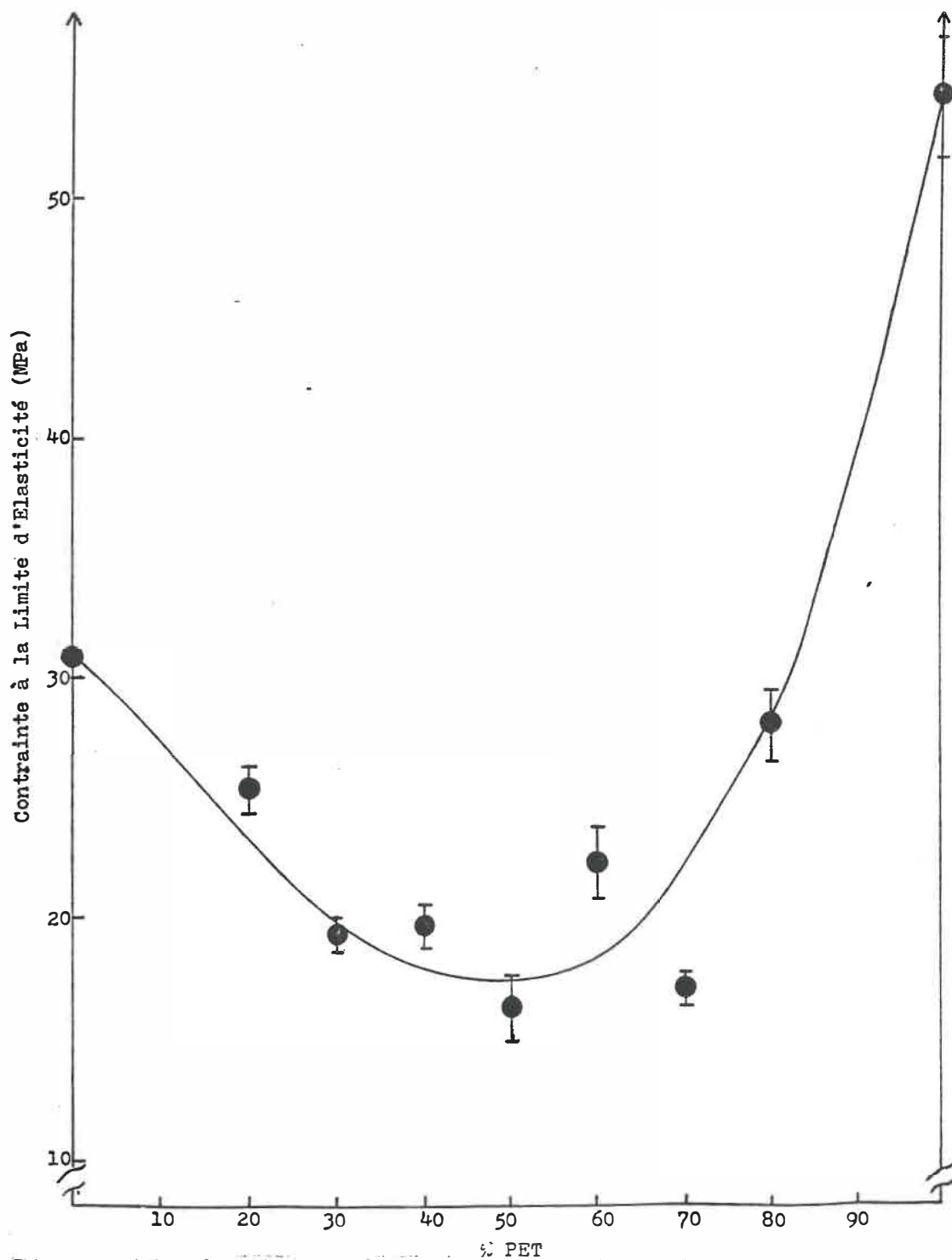


Figure 18: Courbe de la contrainte à la limite d'élasticité en fonction de la composition des mélanges PF-PET.

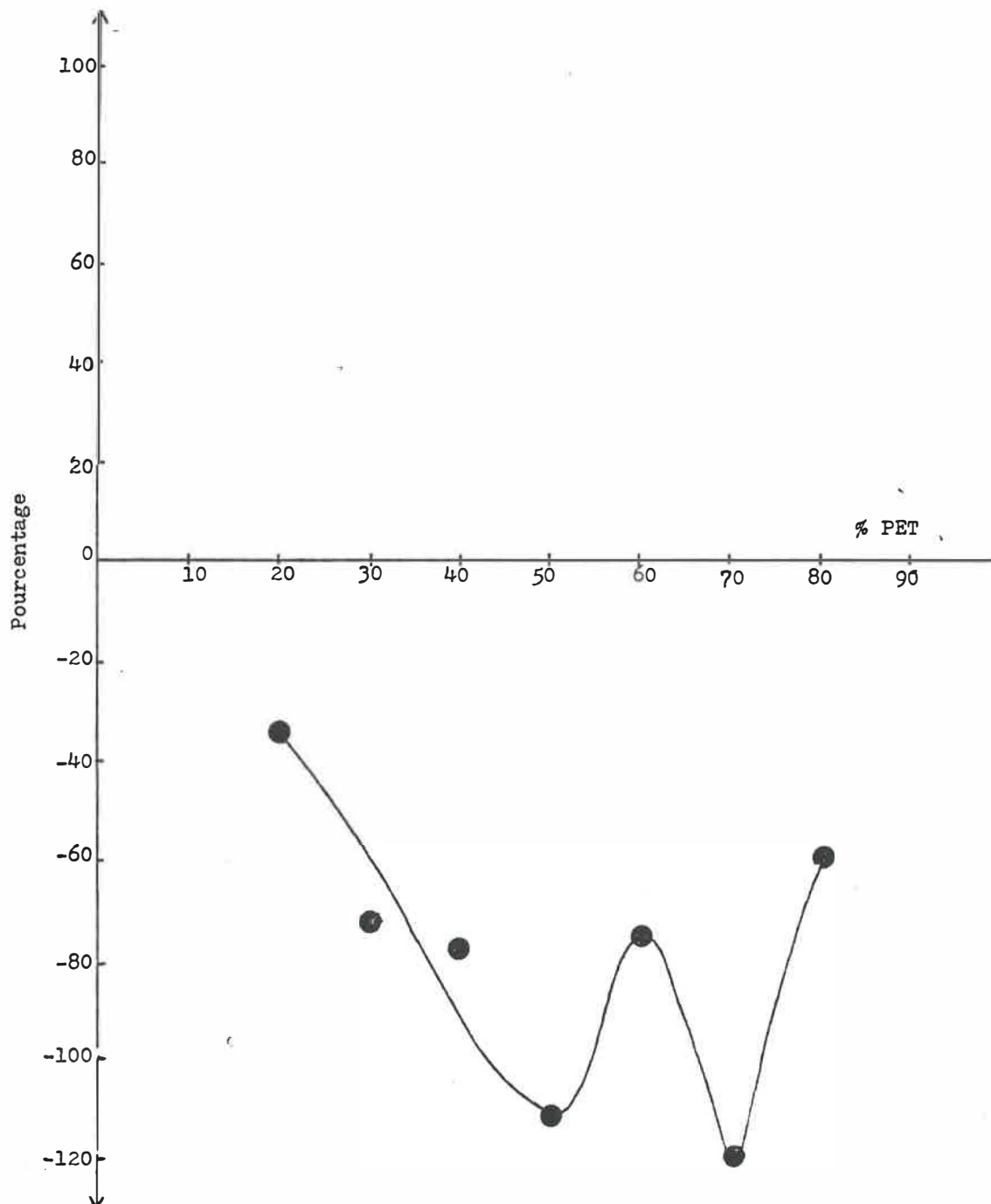


Figure 19: Déviation des valeurs expérimentales de la contrainte à la limite d'élasticité par rapport aux valeurs obtenues à l'aide de l'équation d'additivité.

IV-1.2.c) Elongation

Les mélanges PP-PET ne donnaient aucune déformation plastique (voir figure 20). L'échantillon s'étire jusqu'à sa limite d'élasticité puis brise. Le transfert d'énergie entre les deux phases ne s'effectue pas, l'élongation n'est plus fonction de la ductilité des homopolymères, mais bien de la nature de l'interface et il est visible dans notre cas que l'adhésion entre les deux phases est très mauvaise.

Il n'y a pas de variation significative de l'allongement en fonction de la composition si ce n'est que les échantillons contenant 20% de PET conservent une certaine ductilité.

IV-1.3 Mélanges PP-PET-copolymère

IV-1.3.a) Module d'élasticité

L'ajout de copolymère à une matrice de 60-40 PP-PET n'a pas eu d'effet significatif sur le module de Young (voir figure 21) ce qui est normal parce que le degré d'adhésion entre les phases n'influe pas sur le module (48), cette valeur étant calculée pour de très faibles élongations, la qualité de l'adhésion n'intervient pas. Si on compare les

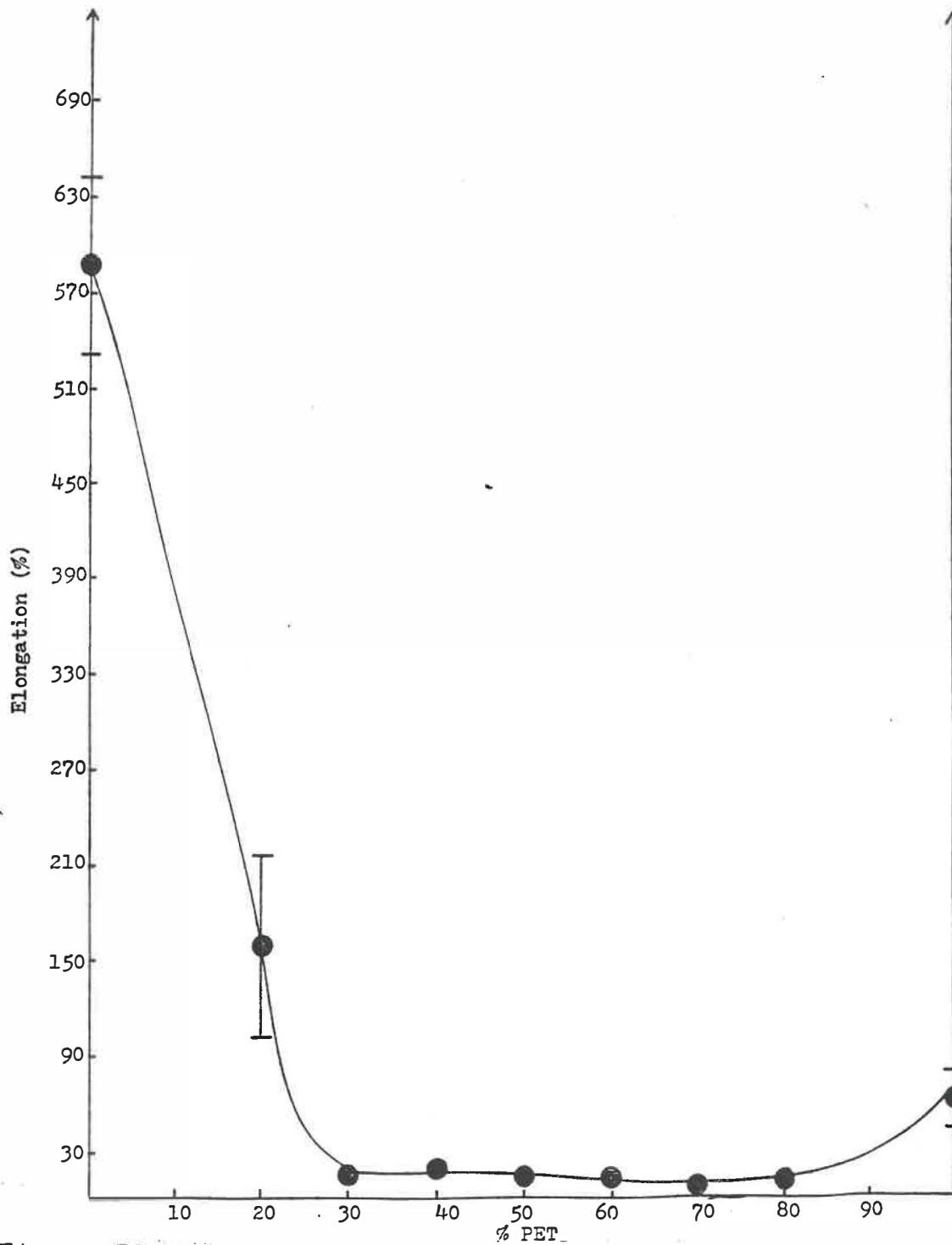


Figure 20: Courbe du pourcentage d'élongation à la rupture en fonction de la composition des mélanges PP-PET.

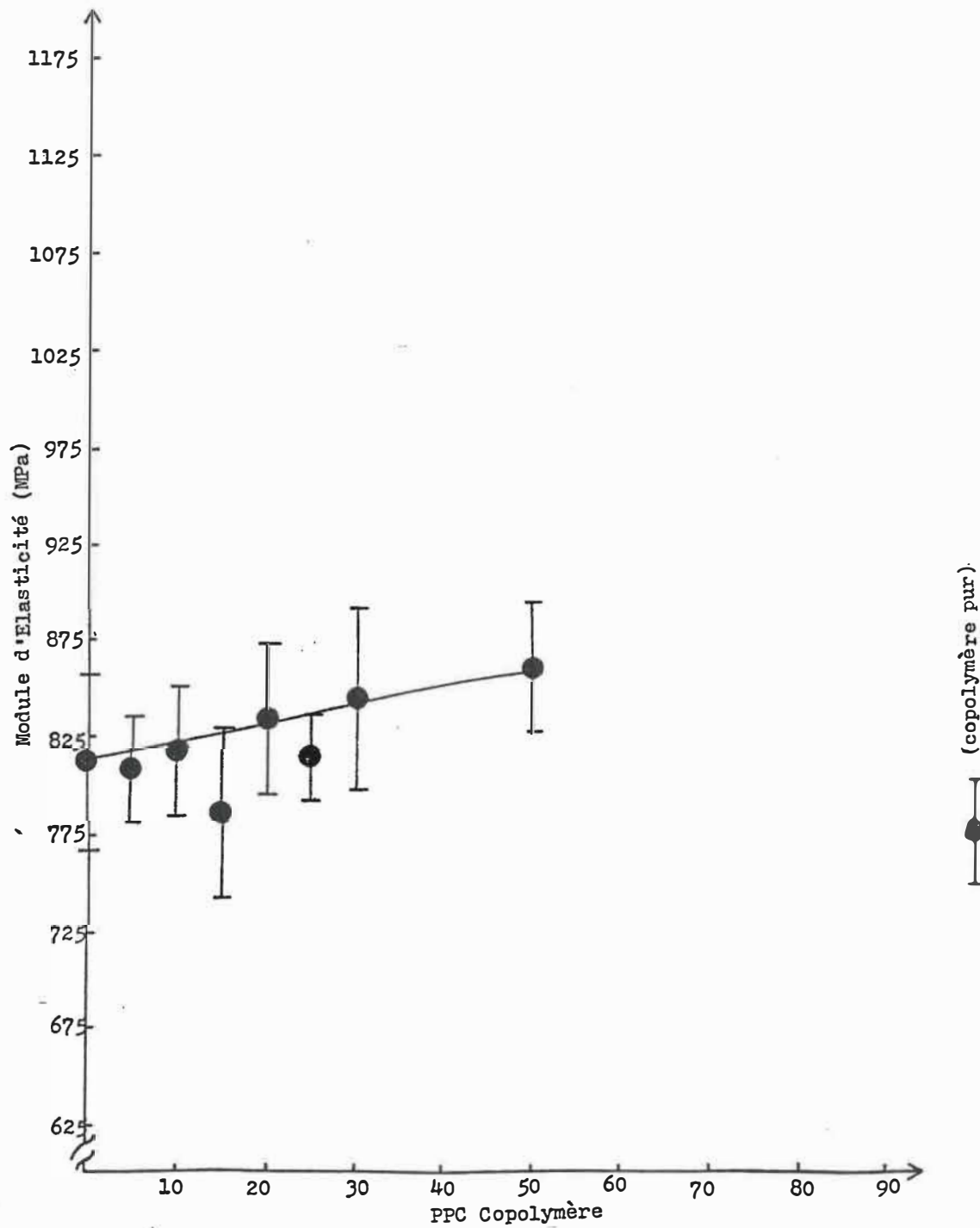


Figure 21: Courbe du module de Young en fonction de la composition des mélanges PP-PET-copolymère.

valeurs à 70% de PP avec un mélange de 40% PP 30% copolymère, de même que les valeurs à 40% de copolymère et 40% de PP on obtient à toute fin pratique les mêmes données.

IV-1.3.b) Contrainte à la limite d'élasticité

L'ajout du copolymère augmente légèrement la valeur de la contrainte à la limite d'élasticité (voir figure 22) donc améliore l'adhésion entre les phases. A partir de 15 PPC de copolymère la valeur semble plafonner. Ce comportement peut être due à l'effet diluant du polypropylène contenu dans le copolymère ou au fait que la qualité des échantillons baissent. L'effet adhésif du copolymère malgré l'utilisation du teflon donnait des plaques contenant des trous d'air. Les trous macroscopiques pouvaient assez facilement être évités lors du découpage des échantillons mais il est possible qu'il y ait eu des bulles d'air microscopiques qui n'ont pas été décelées.

IV-1.3.c) Elongation

L'ajout de copolymère n'a pas d'effet significatif sur l'élongation (voir figure 23). On ne note pas de déformation plastique des échantillons ce qui signifie que

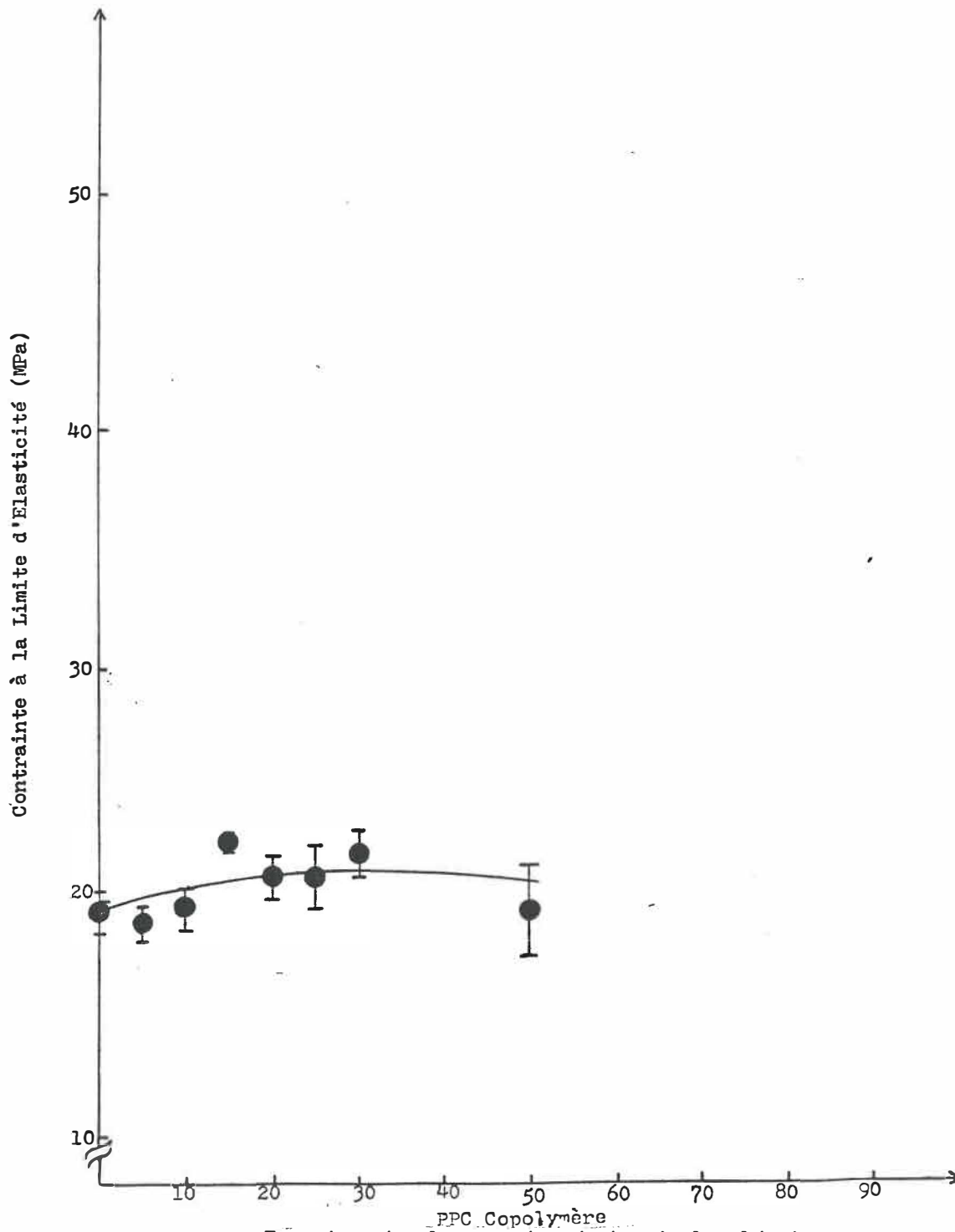


Figure 22: Courbe de la contrainte à la limite d'élasticité en fonction de la composition des mélanges PP-PET-copolymère.

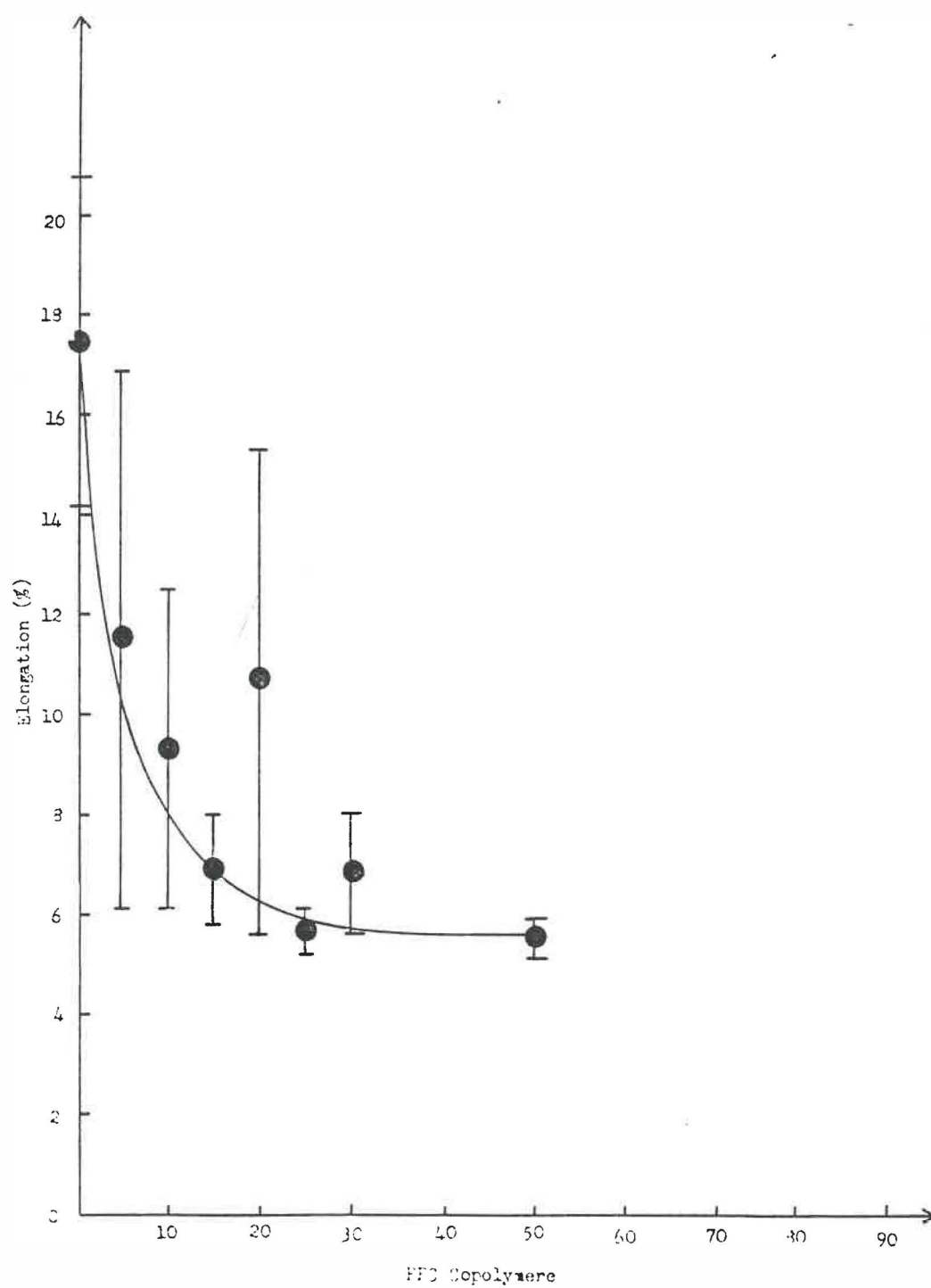


Figure 23: Courbe du pourcentage d'élongation à la rupture en fonction de la composition des mélanges PP-PET-copolymère.

l'amélioration de l'adhésion entre les phases est trop faible pour exercer une influence quelconque sur l'élongation.

IV-2. Etude de la perméabilité des différents mélanges polymériques.

IV-2.1 Calcul de la perméabilité

Le PERMATRAN W permet d'obtenir le taux de transmission de vapeur d'eau ou TTVE dont les unités sont des g/m² jour. Pour transformer les données expérimentales en perméabilité, il nous faut tenir compte de la différence de tension de vapeur entre les deux côtés de la membrane et de l'épaisseur de celle-ci. Sachant que la tension de vapeur de l'eau à 37.8°C, 90% HR est de 4.91 cm de mercure (50) on obtiendra une équation de la forme:

$$3.2596 \times 10^{-7} \times \text{TTVE} \times \frac{\text{épaisseur}}{\text{moyenne}} = \frac{\text{cc TPN mm}}{\text{cm}^2 \text{ s cm Hg}}$$

IV-2.2 Mélanges PP-PET

La courbe de la perméabilité à la vapeur d'eau en fonction de la composition des mélanges est présentée en figure 24. On obtient une courbe de forme exponentielle

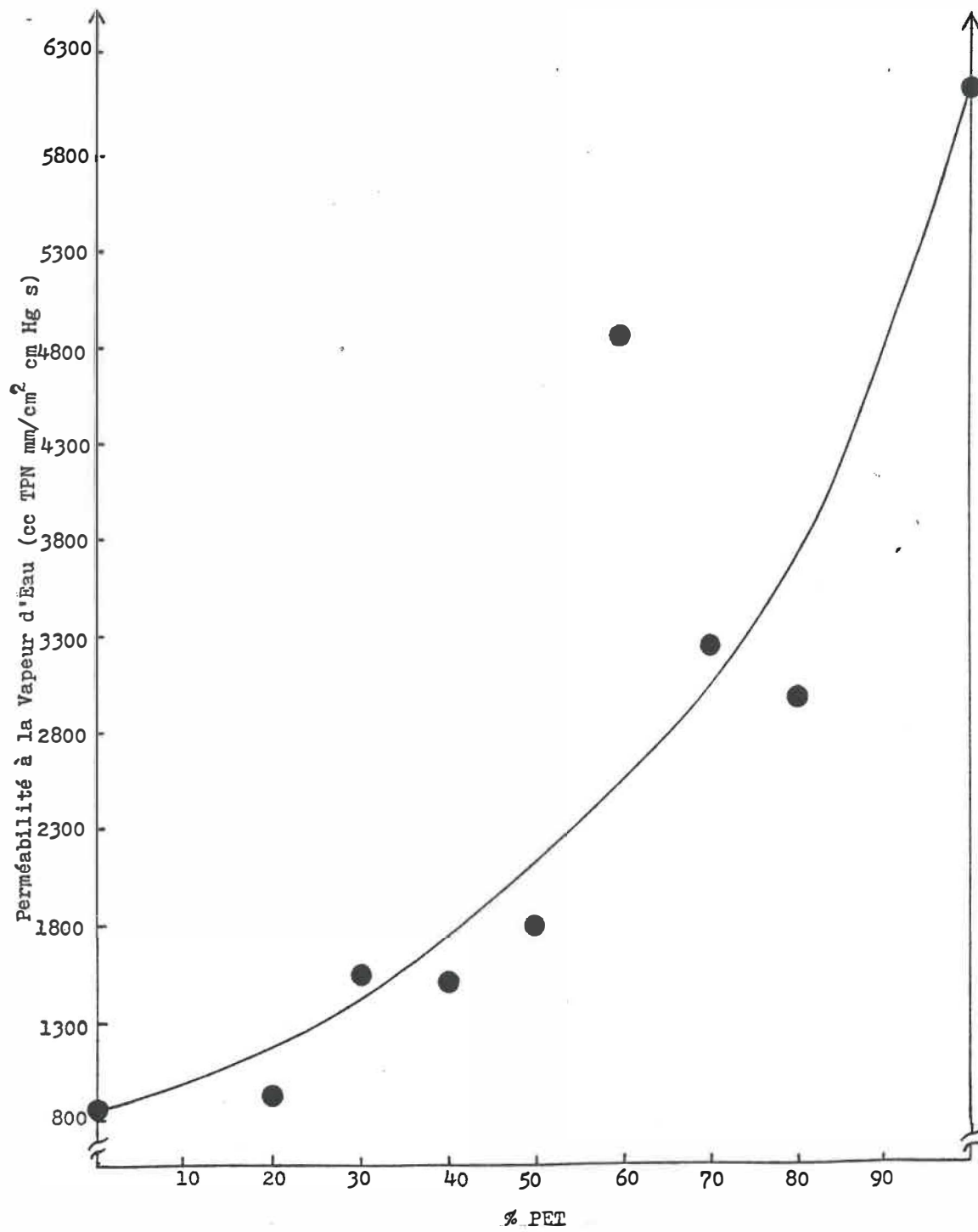


Figure 24: Courbe de la perméabilité à la vapeur d'eau en fonction de la composition des mélanges PP-PET.

contrairement à la courbe en forme de S que nous nous attendions à avoir. La présence du PP semble fortement affecter cette propriété. Il est possible que ce soit due au fait que le PP ayant une tension de surface et une viscosité plus faible que celle du PET, le polymère aura tendance à migrer à la surface du film polymérique et agira comme élément contrôlant de la diffusion. La mauvaise adhésion entre les deux phases ne semble pas avoir favorisé la création de chemins préférentiels pour le passage de l'eau.

Les essais de perméabilité au point 40% PP, 60% PET furent répétés à plusieurs reprises mais les résultats sont demeurés inconsistants. Cette composition correspondant au point d'inversion des phases donnait des plaques souvent imparfaites (avec des trous macroscopiques); il est donc possible que la présence de trous microscopiques donc non visible à l'oeil soient venus fausser les résultats.

IV-2.3 Mélanges PP-PET-Copolymère

Vu la difficulté d'obtenir des plaques acceptables pour faire les tests de perméabilité, seules les compositions à 5 et 10 PFC de copolymère dans une base de 60-40 PP-PET, de même qu'un mélange à 60-40 PET-copolymère ont été testés.

L'addition du copolymère contribue à augmenter très légèrement la perméabilité à la vapeur d'eau pour les compositions à 5 et 10 PFC de copolymère et la composition à 60% PET nous donne une perméabilité de beaucoup inférieure aux données obtenues et rejetées pour les mélanges à 40-60 PET-PP (voir figure 25). Etant donné que nous n'avons pas pu obtenir de valeurs constantes pour le mélange avec le polypropylène nous ne sommes pas en mesure de comparer. Cependant, le fait que nous ayons pu obtenir une plaque acceptable nous laisse supposer que le point d'inversion de phases est déphasé par la présence de l'AFA dans le copolymère. L'enduit de teflon est peut-être aussi une source d'erreur mais nous n'avons pas trouvé de moyens de vérifier si l'enduit adhérerait au polymère ou s'il demeurerait sur les feuilles d'aluminium utilisées pour faire les plaques.

IV-Etude de la mouillabilité des mélanges PP-PET.

La mouillabilité sert à déterminer avec plus de certitude la position du point d'inversion de phases (voir figure 26). A la composition 40-60 PP-PET, la surface est hétérogène et d'une façon générale composé de PET. L'angle de contact obtenu pour ce mélange est celui du PET. Les essais à la formamide confirme ce résultat.

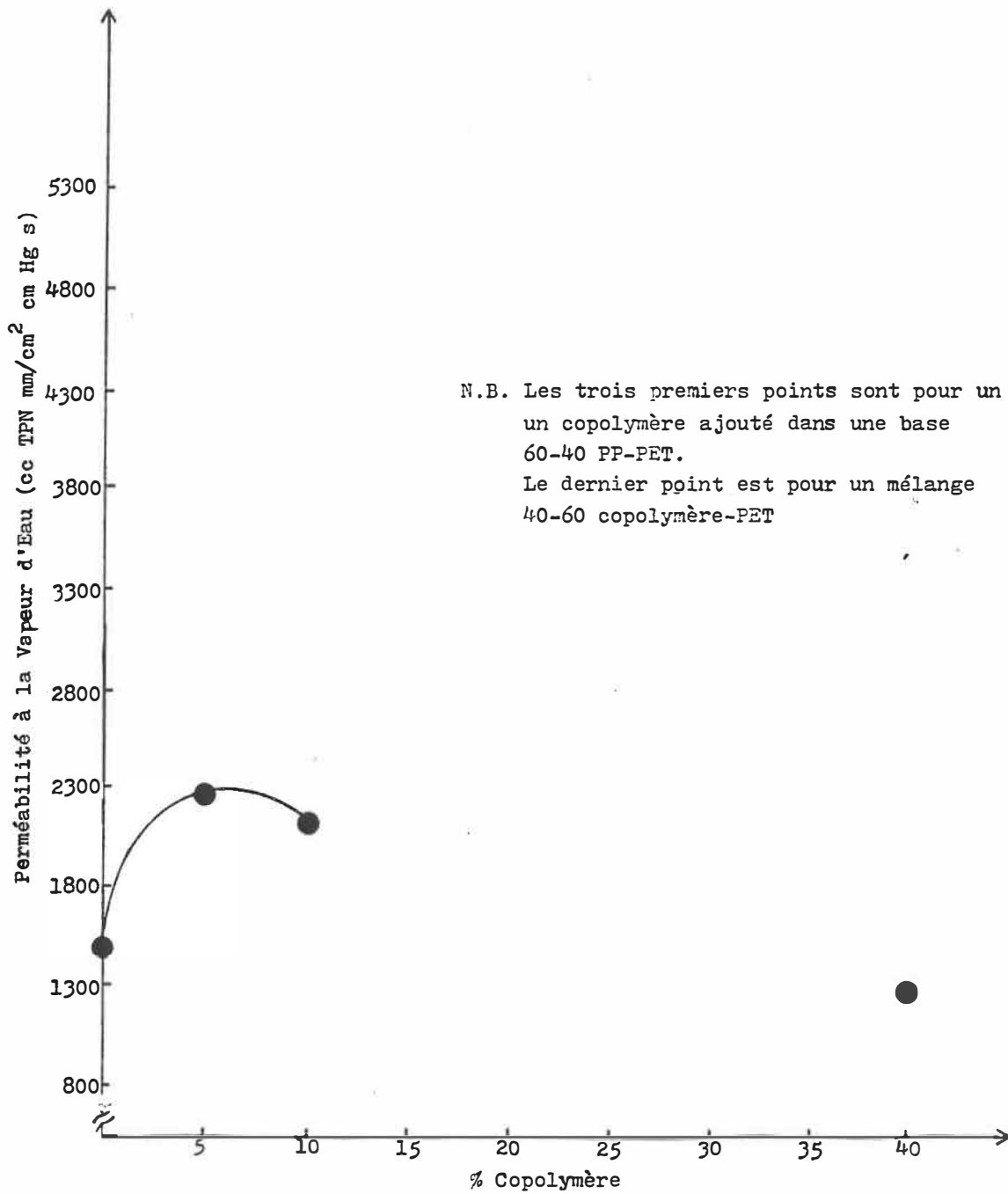


Figure 25: Courbe de la perméabilité à la vapeur d'eau
en fonction de la composition des mélanges
PP-PET-copolymère.

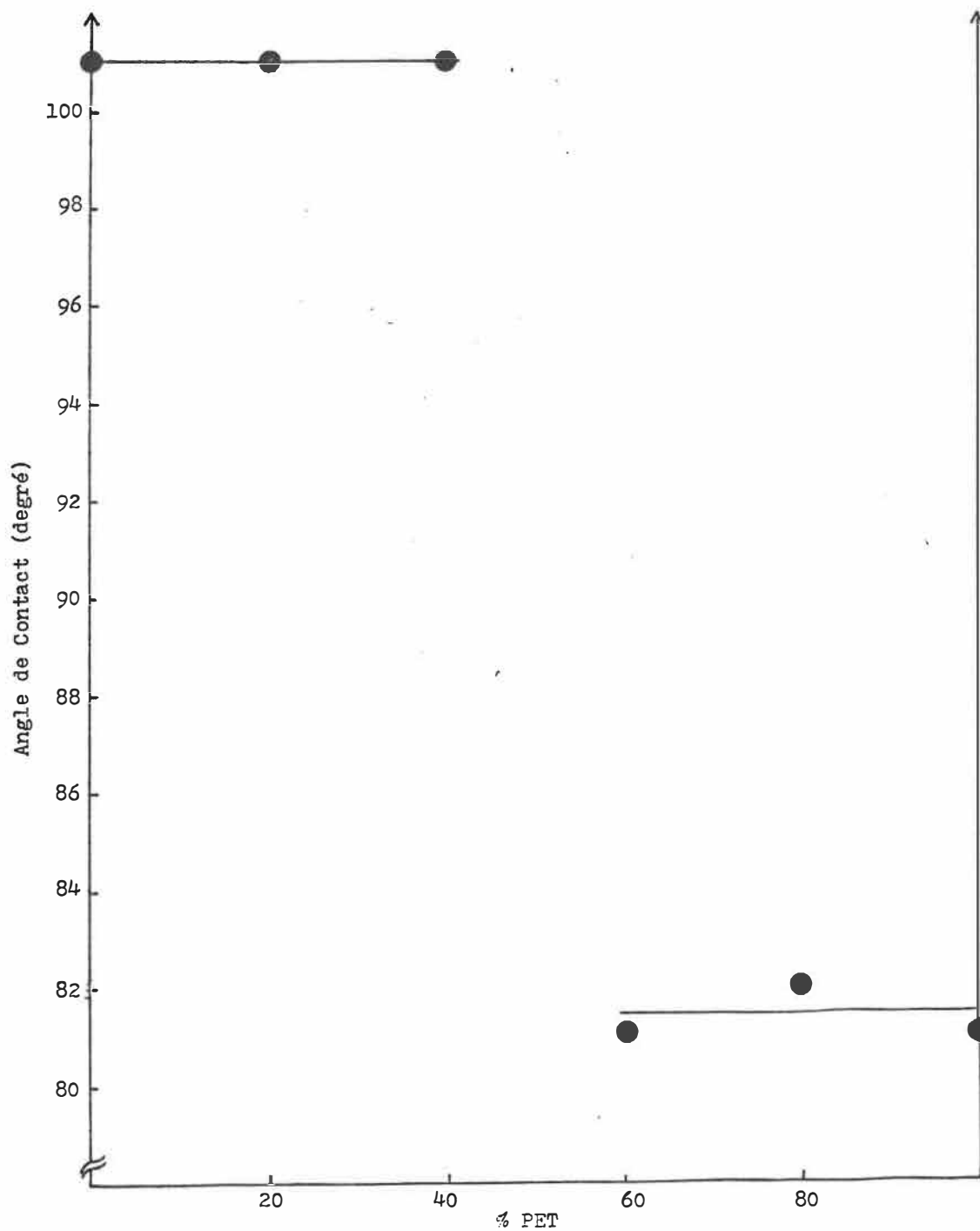


Figure 26: Angle de contact de l'eau à la surface des plaques polymériques en fonction de la composition des mélanges FP-PET.

CHAPITRE V

DISCUSSION

Les résultats obtenus lors de la caractérisation macroscopique des échantillons permettent de faire ressortir les points suivants: premièrement l'étude des propriétés mécaniques confirment le fait que les mélanges PP-PET sont incompatibles et que la déviation positive du module de Young par rapport à l'équation d'additivité est probablement causée par le fait que le PET se trouve sous sa température de transition vitreuse lui conférant un comportement fragile ce qui rend la manipulation des échantillons difficile. Le mélange à 20 et 80% de polyéthylène téréphtalate présente une large déviation positive par rapport à la droite d'additivité. Les valeurs obtenues pour la contrainte à la limite d'élasticité et l'élongation à la rupture confirment le manque d'adhésion entre les phases et l'incompatibilité entre les deux polymères. Les deux courbes se retrouvent nettement sous la droite d'additivité avec un minimum (point d'inversion de phases) se situant aux environs de la composition 50-50.

L'ajout du copolymère PP-APA n'a eu qu'une influence minimale sur les propriétés mécaniques signe que l'effet compatibilisant du copolymère n'est pas assez efficace pour

améliorer l'adhésion. Bien que la contrainte à la limite d'élasticité soit légèrement augmentée par la présence du copolymère, l'élongation à la rupture ne change pas. Il est possible que la forte proportion de PP dans le copolymère ne favorise pas la création de liens forts entre les deux phases. Une augmentation du nombre de chaînes greffées d'acide polyacrylique résulterait probablement en une meilleure adhésion des phases en présence et à un ancrage plus solide des chaînes aux interfaces.

Les tests de perméabilité à la vapeur d'eau ont permis de constater l'influence prépondérante du polypropylène sur le polyéthylène téréphtalate ce qui transforme la courbe en S théorique en une courbe logarithmique. Le manque d'adhésion entre les phases ne semble pas avoir créé de chemins préférentiels au passage de la vapeur d'eau. L'addition du copolymère a un effet marginal sur la perméabilité à la vapeur d'eau.

L'étude de la mouillabilité des mélanges PP-PET confirme la composition du point d'inversion de phases et on constate que la phase continue est constituée de polypropylène jusqu'à 40% et de polyéthylène téréphtalate à partir de 60% PET.

Afin si possible d'expliquer le comportement macroscopique des mélanges, des photographies au microscope électronique à balayage ont été faites. Ces photos se

retrouvent dans les pages suivantes (figures 27 (a) à (g) et elles caractérisent la distribution de phases dans l'épaisseur de la plaque pour diverses compositions de mélanges PP-PET-copolymère. Les mélanges PP-PET à fort pourcentage de polypropylène ou de polyéthylène téréphtalate sont intéressants; le module d'élasticité est supérieur à celui des homopolymères purs. En examinant les photographies au MEB figures 27(a) et (e), on constate qu'à ces compositions on a une bonne qualité de dispersion. Ce type de mélange nous amènerait logiquement à prédire que la perméabilité sera contrôlée par la phase continue soit le polypropylène dans le cas du mélange à 20% de polyéthylène téréphtalate et vice versa. Cette hypothèse est vérifiée dans le cas du mélange possédant la phase continue de PP puisque la perméabilité est pratiquement la même que celle du polypropylène pur. Par contre, dans le cas du mélange à 80% de PET, le mélange semble fortement affecté par le 20% de PP. Les tests de mouillabilité des plaques nous permettent aussi de rejeter la théorie de la présence d'un mince film de PP à la surface des plaques puisque l'angle de contact obtenu est celui du PET. Il est possible que la création de réseaux cristallins aux interfaces PP-PET aient provoquer la diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau.

Au fur et à mesure que les compositions se rapprochent

du point d'inversion de phases, la grosseur des hétérogénéités augmente en même temps que la détérioration des propriétés mécaniques s'accroît (voir figures 27 (a) à (e)).

Les photographies des mélanges PP-PET-copolymère (figures 27 (f et g)) nous permettent de constater que la dispersion des homopolymères un dans l'autre n'est pas améliorée de façon significative ni dans le cas du 30% de copolymère ni dans le cas du mélange à 75% de copolymère. On peut cependant remarquer que la séparation entre les phases semble moins bien définie dans les cas des mélanges contenant le copolymère. Ceci nous permet de conclure que même s'il y a bel et bien une migration du copolymère à l'interface, le pourcentage d'acide polyacrylique dans le copolymère est trop faible pour assurer une bonne adhésion entre les phases ce qui explique l'effet presque nul du copolymère sur les propriétés mécaniques particulièrement au niveau de l'élongation.

On peut voir aussi qu'entre les photos à 30% et 75% de copolymère la différence entre la grosseur des hétérogénéités n'est pas tellement grande.

Figure 27 : Photographie au microscope électronique à balayage. Evolution de la distribution de phases en fonction de la composition de l'alliage. Sections foncées: polyéthylène téréphtalate Sections pâles: polypropylène et/ou copolymère.

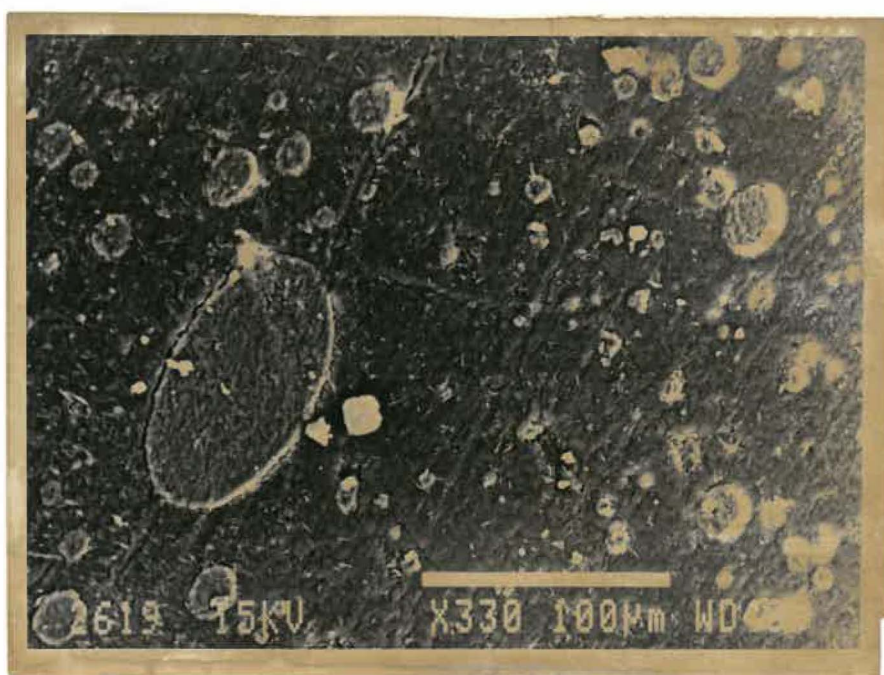


Figure 27 a): Mélange 80-20 PP-PET

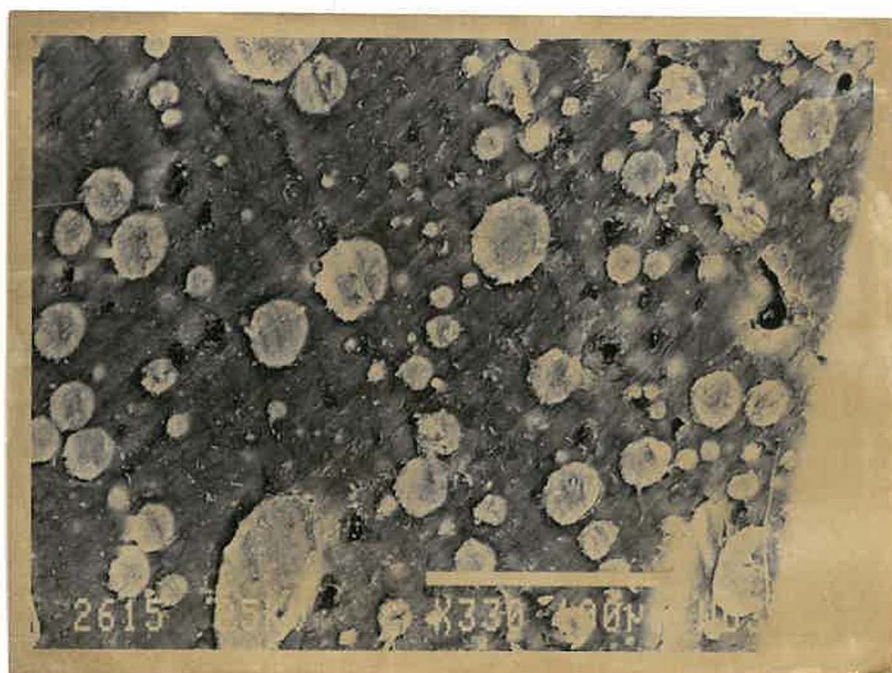


Figure 27 b): Mélange 60-40 PP-PET

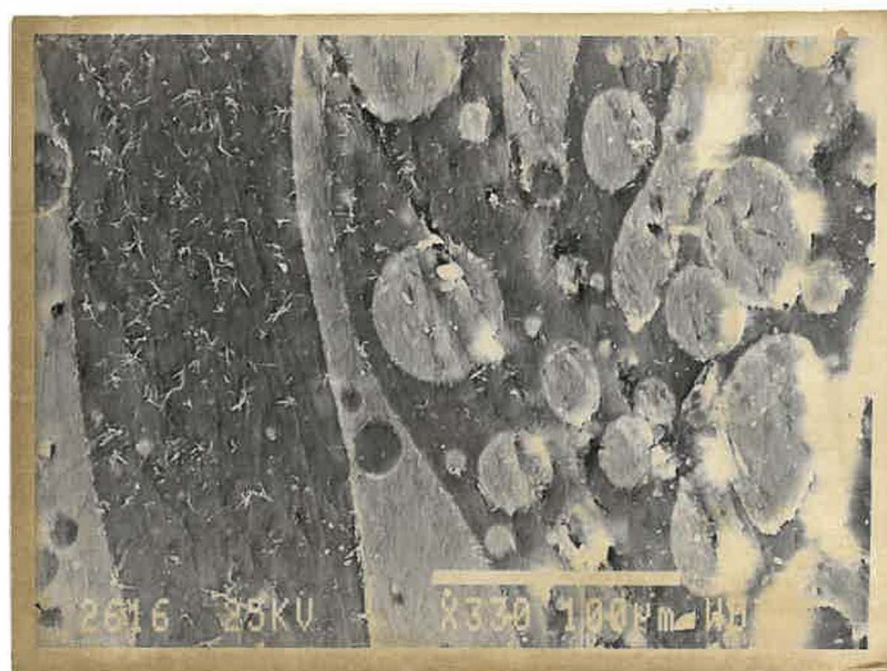


Figure 27 c): Mélange 50-50 PP-PET

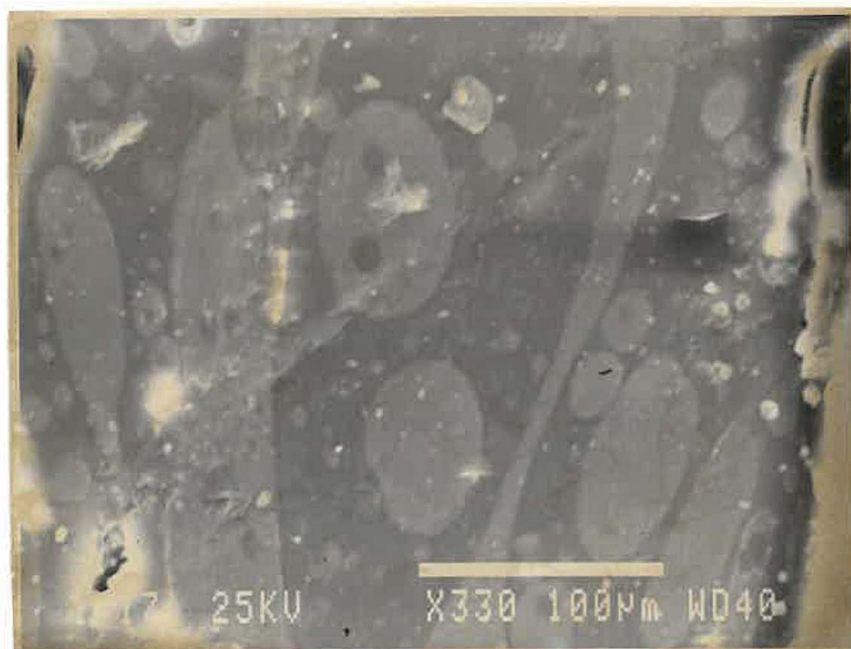


Figure 27 d): Mélange 40-60 PP-PET

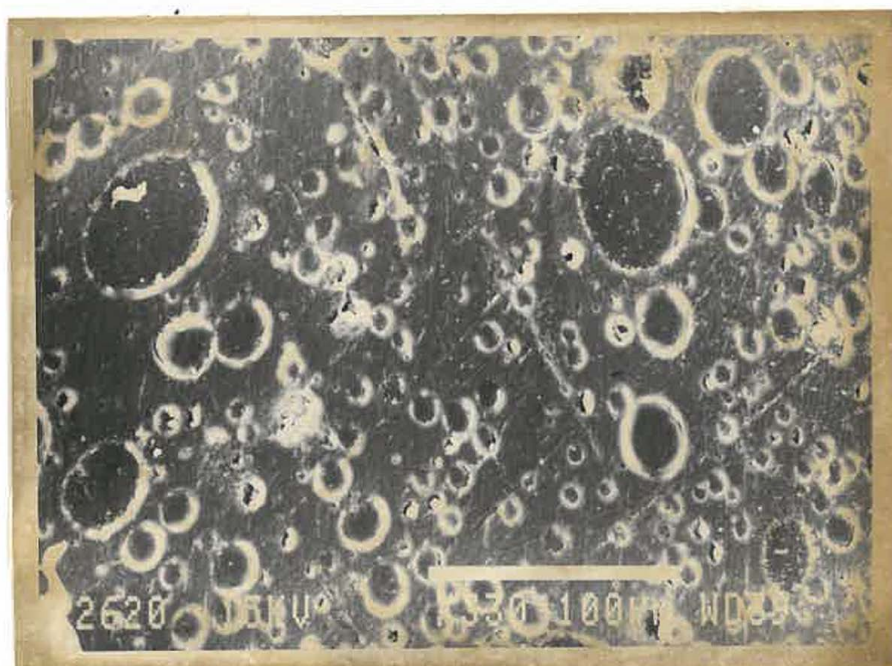


Figure 27 e): Mélange 20-80 PP-PET



Figure 27 f): Mélange 30 PPC copolymère PP-APA
dans une base 60-40 PP-PET.



Figure 27 g): Mélange 75 PPC copolymère PP-APA
dans une base 60-40 PP-PET.

CHAPITRE VI

CONCLUSION

Le but de ce travail était double, premièrement, l'étude des propriétés mécaniques et de la perméabilité des mélanges PP-PET nous a permis de constater que l'addition d'une faible quantité de PP ou de PET (<20%) à une base de l'autre homopolymère contribuait à améliorer le module d'élasticité des polymères soit en favorisant l'apparition des réseaux cristallins (PP dans PET) ou en jouant le rôle de renfort (PET dans PP). La présence d'un faible pourcentage de PET dans la matrice de PP n'affecte pas significativement la perméabilité à la vapeur d'eau mais l'ajout d'une quantité de PP si faible soit-elle dans une matrice de PET résulte en une forte diminution de la perméabilité comparé au PET pur.

Les propriétés mécaniques se détériorent graduellement pour atteindre leur point le plus bas au point d'inversion de phases ceci étant due à l'incompatibilité existant entre les deux polymères.

Dans un deuxième temps un copolymère a été ajouté aux mélanges dans le but si possible d'émulsifier les deux polymères et de former une dispersion stable d'un polymère dans l'autre.

Le choix du copolymère s'est porté sur le copolymère Polypropylène - Acide Polyacrylique à 94% PP où la partie APA devait servir à créer le lien entre le PET et le PP. Cependant, due peut-être à un trop faible pourcentage d'APA dans le copolymère celui-ci n'a pas eue l'effet escompté et aucune amélioration significative des propriétés mécaniques n'a été obtenue. Finalement, les photographies au microscope électronique à balayage ont été prises pour confirmer ces résultats; l'ajout du copolymère n'a pas semblé avoir d'influence marquée sur la taille des hétérogénéités si ce n'est que l'interface entre les phases semble moins bien définie.

RECOMMANDATIONS

Les mélanges et les échantillons devraient être fait dans un milieu fermé, par exemple, en utilisant un système extrudeuse-moulage par injection afin d'éviter tout contact avec l'oxygène. Cela nous permettrait de travailler à des températures plus élevées donc de rapprocher les viscosités du polypropylène et du polyéthylène téréphtalate ce qui en retour donnerait sûrement des mélanges plus homogènes, particulièrement aux environs des compositions 50-50. De plus, les échantillons obtenus seraient de meilleure qualité.

D'autres copolymères devraient être essayés. Il serait sans doute intéressant d'avoir un copolymère à 50% d'acide-polyacrylique mais la présence de l'APA rend les manipulations expérimentales compliquées à cause de l'adhésion du copolymère aux surfaces de métal.

Les premiers essais avec un nouveau copolymère devraient être effectués avec chacun des homopolymères afin d'être certain de la compatibilité entre le copolymère et chaque homopolymère. Les mélanges à trois composants pourraient être étudiés par après.

79.

Les prochains travaux devraient donc être axés sur le choix et l'essai de nouveaux copolymères qui seraient stables à haute température et qui agiraient comme émulsifiant du mélange PP-PET.

BIBLIOGRAPHIE

1. WHITESIDE, D., "Why polymers have become red hot", Business Week, pp 138A-138C, 18 février 1985.
2. UTRACKI, L.A., Utracki Guest Editor, Polymer Topics, Polymer Eng. Sci. vol. 24, no. 17, p. 1283, 1984.
3. UTRACKI, L.A., BATA, G.L., "Alliages Polymériques Quoi, quand, comment, pourquoi?", Matériaux et Techniques, pp 223-232, juillet-août 1982 et pp 282-286, septembre-octobre 1982.
4. KNUDSEN, J. P., "Future directions in geotextiles", Nonwovens Industry, vol 11, no 11, pp 19-22, novembre 1980.
5. LLOSA, M., "The world of industrial fabrics", American Fabrics and Fashions, no 128, pp 67-69, 1983.
6. GICOT, O., PERFETTI, J., "Les géotextiles: concevoir et dimensionner", Rhône-Poulenc fibres.
7. RAPPAPORT, M., "Engineering blends: old resins learning new tricks", Plastics Engineering, pp 33-36, février 1985.
8. KIRK, OTHMER, "Encyclopedia of Chemical Technology", vol 18, p 443-478, 3ième édition, Wiley Interscience, New York, 1982.

9. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol 10, Wiley, New York pp 694-709, 1969.
10. BILLMEYER, F., "Textbook of Polymer Science", 3ième édition, Wiley Interscience, New York 1984.
11. MATZER, M., NOSHAY, A., SCHÖBER, D. L., MCGRATH, J.E., "Block and graft copolymers: a review", Ind. Chim. Belg., vol 33, pp 1104-1118, 1973.
12. DOBRY, A., BOYER-KAWENOKI, F., "Phase Separation in Polymer Solution", J. Polym. Sci., vol 2, pp 90-100, 1947.
13. SHVARTS, A.G., "The compatibility of high polymers", Kolloid, Zh., vol 18, pp 755-759, 1956.
14. BOHN, L., "Incompatibility and phase formation in solid polymer mixtures and graft and block copolymers", Rubber Chem. Technol., vol. 41, pp.495-513, 1968.
15. PAUL, D.R., VINSON, C.E., LOCKE, C.E., "The Potential for Reuse of Plastics Recovered from Solid Wastes", Polym. Eng. Sci., vol 12, pp 157-166, 1972.
16. MANSON, J.A., SPERLING, L.H., "Polymer Blends and Composites", Edition Plenum, New York, 1976.
17. BANDERET, A., TOURNUT, C., RIESS, G., "Etude de la compatibilité des Copolymères avec les homopolymères correspondants. Système: polystyrène polyméthacrylate de méthyle", J. Appl. Polym. Sci.: Part C, vol. 16, pp. 2601-2613, 1967.

18. ALLARD, D., PRUD'HOMME, R.E., "Miscibility of Poly (caprolactone)/Chlorinated Polypropylene and Poly (caprolactone)/Poly (Chlorostyrène) Blends", J. Appl. Polym. Sci., vol. 27, pp. 559-568, 1982.
19. ROBESON, L. M., NOSHAY, A., MATZNER, M., MERRIAM, C.N., "Physical Property Characteristics of Polysulfone/Poly-(Dimethylsiloxane) Block Copolymers", Angewandte Makromol. Chem., vol. 29/30, pp. 47-62, 1973.
20. MOLAU, G.E., "Heterogeneous Polymer Systems I Polymeric Oil-in-Oil Emulsions et II. Mechanism of Stabilization of Polymeric Oil-in-Oil Emulsions", J. Polym. Sci.: Part A, vol. 3, pp. 1267-1278 et pp. 4235-4242, 1965.
21. CORAN, A.Y., PATEL, R., "Predicting Elastic modul, of Heterogeneous Polymer Compositions", J. Appl. Polym. Sci., vol. 20, pp. 3005-3016, 1976.
22. PAUL, D.R., NEWMAN, S., "Polymer Blends", vol. 1 et 2, Academic Press, New York, 1978.
23. PERIARD, J., BANDERET, A., REISS, G., "Plastification sélective dans le cas d'alliages de polymères I) Système à un constituant polymère et II) Systeme ternaires - Rôle de l'adhésion interfaciale. Angewandte Makromol, Chem. vol 15 pp 37-53 et pp 55-82, 1971.
24. ALEKSEENKO, V.P., MISHUSTIN, I.U., VOYUTSKY, S.S., "The compatibility of nitrocellulose with other high polymers", Kolloid, Zh., vol. 17, pp. 1-5, 1955.

25. ILLING, G., "Polymer Blends: Processing, Morphology and Properties", Plenum Press, 1980.
26. KOHLER, J., RIESS, G., BANDERET, A., "Etude des systèmes ternaires: Résine - Elastomère - Copolymère séquencé correspondant I: Compatibilité du système: polystyrène - polyisoprène et II: Relation entre la résistance au choc et la morphologie", European Polymer Journal, vol. 4, pp. 173-185 et pp. 187-205, 1968.
27. WELLONS, J.D., WILLIAMS, J.L., STANNETT, V., "Preparation and Characterization of Some Cellulose Graft Copolymers, Part IV. Some Properties of Isolated Cellulose Acetate-Styrene Graft Copolymers", J. Polym. Sci. Part A-1, vol. 5, pp. 1341-1357, 1967.
28. STANNETT, V., "Some Recent Advances in Pure and Applied Aspects of Graft Copolymers", J. Macromol. Sci. Chem., vol. A4 (5), pp. 1177-1191, 1970.
29. AUBIN, M., BEDARD, Y., MORRISSETTE, M.F., PRUD'HOMME, R.E., "Miscible Blends Prepared from Two Crystalline Polymers", J. Polym. Sci. Polymer Physics Ed., vol. 21, pp. 233-240, 1983.
30. MERZ, E.H., CLAVER, G.C., BAER, M., "Studies on Heterogeneous Polymeric Systems", J. Polym. Sci., vol. 22, pp. 325-341, 1956.
31. STANCELL, A.F., "Polymer Membranes for High Separation Performance".

32. LEBOVITS, A., "Permeability of polymers to gases vapors and liquids", Modern Plastics, vol. 43, no. 7, pp. 139-213, 1966.
33. BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., "Polymer Handbook" Interscience Wiley, pp. V-13 - V-24, 1966.
34. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Wiley, New York, vol. 2, pp. 316-325 et vol. 9, pp. 794-807, New York 1965.
35. KAMAL, M.R., JINNAK, I.A., UTRACKI, L.A., "Permeability of Oxygen and Water Vapor through Polyethylene/Polyamide Films" Etude no. 112, projet #8351-102, I.G.M., avril 1984.
36. MATZNER, M., SCHOBBER, D.L., JOHNSON, R.N., ROBESON, L.M., McGRATH, I.E., "Polyethylene-Nylon-6 Graft Copolymers I. Mechanical Properties and Permeability Characteristics of Copolymers prepared by Anionic and Cationic Initiated Process", Am. Chem. Div. Org. Plast. Chem. Pap., vol. 34, pp. 469-474, 1974.
37. "Contact Angle Wettability and Adhesion", American Chemical Society, Washington, 1964.
38. GOOD, R.J., STROMBERG, R.R., "Surface and Colloid Surface, Vol. II Experimental Methods", Plenum Press, New York, 1979.
39. Brevet Japonais # 37 539, 1982.
40. Brevet Américain # 4 146 586, 1979

41. TROTIGNON, J.P., PIPERAUD, M., VERDU, J., DOBRACZYNSKI, A., "Précis de Matières Plastiques", Ed. Nathan, Paris, pp. 40-45 et pp. 71-73.
42. "A Modern Plastics Special Report: Materials 85", Modern Plastics, p. 62, janvier 1985.
43. HOECHST, "Geotextiles: Polyester versus Polypropylène Spunbondeds", Nonwovens Report International, no. 132, p 3-5, 1982.
44. "Evaluation of Tests Methods and Use Criteria for Geotechnical Fabrics in Highway Applications", Rapport FHWA/RD-80/021, Department of Civil Engineering Oregon State University, juin 1980.
45. RIEKE, J.K., HART, G.M., "Properties of Polyethylene-Acr Acid Graft Copolymers ", J. Polym. Sci.: Part C, vol. 1, 117-133, 1963.
46. RIEKE, J.K., HART, G.M., SAUNDERS' F.L., "Graft Copolymer Polyethylene and Acrylic Acid ", J. Polym. Sci.: Part C, 4, pp. 589-604, 1964.
47. NIELSEN, L.E., "Mechanical Properties of Polymers and Composite", vol. 1 et 2, Marcel Dekker Inc., New York, 1974.
48. Brevet Americain, #4 463 121 (1984).
49. "Molecular Characterization of Composite Interfaces", Plenum Press, New York, 1985.

50. HIMMELBLAU, D.M. "Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering", 3rd edition, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1974.

ANNEXE 1

Polypropylène

Pro-Fax 6531, Polypropylène d'usage courant

PROPRIETES CARACTERISTIQUES DE LA RESINE	METHODE ASTM	PROX-FAX 6531
Débit nominal de fusion, g/10 min.	D 1238L (I ₂ @230°C)	4
Densité, g/cm ³	D 782A-2	0.902
Résistance au choc Izod (Entaille en pi/-lb/po ² /J/M)	D 256A	0.8/43
Résistance à la traction à la limite lb/po ² /MPa	D 638 2 po/min.	5,200/ 36,000
Elongation par traction à la limite, %	D 638 2 po/min.	11
Module de flexion Sécante de 1% lb/po ² /MPa	D 790B	250,000/ 1.725
Dureté Rockwell, (Echelle R)	D 785A	101
Température de déformation en °C et en °F 66 lb/po ² 264 lb/po ²	D 648	95/203 54/129
Absorption d'eau, 24 heures, %	D 570	0.02
Résistance à la contrainte de tension du milieu, heures	D 1603	Aucune
Contraction po/po et mm/mm Parallèle à l'écoulement (Echantillon de 1/8 po/échantillon de 3.175 mm) (Echantillon de 1/16 po/ échantillon de 1.588 mm)	D 955	0.015/0.015 0.007/0.009

Polyéthylène téréphtalate

Bright Homopolymers DuPont Merge No 1917R

Propriétés caractéristiques
de la résine

viscosité intrinsèque	0.670 - 0.694
TiO ₂	0.070 - 0.130%
COOH	< 30MEQ
éthers	0.68 ± .2% (poids)
humidité	< 0.20%
couleur "L"	71.5 ± 3.0
"b"	6.5 ± 1.5
grosseur des particules	0.125 pouce diamètre extérieur nominal
	0.250 pouce diamètre extérieur maximum
particules fines	≤ 0.08%

Irganox MD 1024

Antioxydant/désactivateurs de métaux

(CH₃)₃C

OH

CH₂ CH₂ CO-NH(CH₃)₃C

2

point de fusion 224 - 229°C

densité 1.11 g/cm³Irganox PS 802Stabilisants pour dérivés organiques coadditifs avec antioxydants
phénoliquesdi-*tert*-arylester de l'acide 2, 2' - thiodipropionique

point de fusion 63-65°C

densité .98 g/cm³Irganox 1222

antioxydant phénolique

diethyl ester de 3,5 de *tert* butyl 4 hydroxy benzyl phosphonic

point de fusion 117-122°

densité 1.12g/cm³

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL



3 9334 00290837 2

BO

1

C.

U

1

B