UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MÉCANISMES D'INVERSION DE PHASES D'UN MÉLANGE POLYÉTHYLÈNE/EVA RÉACTIF

NICOLAS DUFAURE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
JUILLET 2004

© Nicolas Dufaure, 2004.

Library and Archives Canada

Published Heritage Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et Archives Canada

Direction du Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 0-612-97943-1
Our file Notre référence
ISBN: 0-612-97943-1

NOTICE:
The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:
L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

MÉCANISMES D'INVERSION DE PHASES D'UN MÉLANGE POLYÉTHYLÈNE/EVA RÉACTIF

présenté par: DUFAURE Nicolas
en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès Sciences Appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. PERRIER Michel, Ph.D., président
M. CARREAU Pierre J., Ph.D., membre et directeur de recherche
Mme HEUZEY Marie-Claude, Ph.D., membre et codirectrice de recherche
M. AJJI Abdellah, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Ces remerciements s'adressent à:

Monsieur Pierre Carreau et Madame Marie-Claude Heuzey pour l'encadrement qu'ils m'ont fourni au cours de ma maîtrise et la confiance qu'ils m'ont témoignée. Je les remercie aussi de m'avoir donné le goût de poursuivre dans la recherche.

Monsieur Alain Michel (Université Claude Bernard, Lyon, France) pour ses conseils et explications sur la réaction chimique mise en jeu.

Monsieur Lionel Choplin (ENSIC, Nancy, France) pour m'avoir encouragé à venir étudier à Montréal.

Frédéric Cotton pour son aide sur le maniement des différents appareils utilisés.

Enfin, le personnel du CRASP, ainsi que tous les étudiants à la maîtrise et au doctorat que j'ai cotoyés pendant ces deux années et qui ont permis que ma maîtrise se passe au mieux.

RÉSUMÉ

Les thermoplastiques réticulés (TPV), qui représentent une branche des mélanges de polymères, sont de plus en plus utilisés en raison de leurs caractéristiques particulières: à leurs propriétés mécaniques comparables à celles des élastomères sont associées les propriétés de mise en forme des thermoplastiques, ce qui permet d'obtenir des élastomères extrudables, moulables, et recyclables. Leurs caractéristiques sont intimement reliées à leur morphologie, d'où l'importance de pouvoir bien la contrôler. Outre de pouvoir obtenir une morphologie adaptée aux TPV, il est important de comprendre le mécanisme permettant d'y aboutir, or il se trouve que même pour les TPV indutriels, ces mécanismes sont mal connus.

Dans ce projet, nous nous sommes intéressés à un TPV composé de polyéthylène (PE) et d'un copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) réticulé dynamiquement. Le PE est la phase minoritaire, représentant 40% en poids du mélange, et l'EVA est la phase majoritaire (60%). Avant que la réaction ne se produise, le PE est dispersé dans une matrice d'EVA, et, pour obtenir un TPV, nous devons obtenir un produit final où l'EVA réticulé est dispersé dans le PE, une inversion de phases doit donc se produire. L'objectif de ce travail fut d'obtenir un mélange thermoplastique (PE) - élastomère (EVA réticulé), où la phase majoriatire de l'élastomère doit être dispersée dans la matrice thermoplastique (phase minoritaire).

Dans cette optique, les conditions opératoires permettant d'obtenir la meilleure inversion de phases après préparation des mélanges dans un mélangeur interne ont été déterminées. La réaction de réticulation de l'EVA utilisée est relativement récente, elle

a été développée par Michel et al. (2000), elle consiste en une réaction de transestérification en utilisant un agent de réticulation et un catalyseur organo-métallique. L'étude des échantillons a été effectuée grâce à des mesures rhéologiques en mode oscillatoire permettant de déterminer le comportement viscoélastique des différents mélanges, et la morphologie a été étudiée par microscopie électronique à balayage. Il a ainsi été déterminé la température optimale de mélange (180 °C), nous avons aussi établi qu'une vitesse de mélange modérée (50 RPM) était préférable, et ce pour deux raisons. La première est que des vitesses d'agitation élevées entraînent d'importants échauffements par dissipation visqueuse, or le contrôle de température dans la chambre de mélange est assez difficile à réaliser. La seconde raison est qu'une vitesse de mélange plus élevée entaîne une réaction de réticulation plus rapide, et nous avons observé qu'une faible vitesse de réaction (mais suffisamment rapide pour être complétée en quelques minutes) favorise une bonne dispersion de l'EVA en permettant à l'inversion de phases de se produire avant que l'EVA ne soit trop réticulé. L'importance d'utiliser un PE qui ne soit pas trop visqueux a aussi été établie, ainsi que celle d'avoir une bonne affinité entre les deux phases.

Outre la détermination des conditions opératoires optimales, nous avons cherché à savoir quel était le moment où se produisait l'inversion de phases. Certains auteurs (Verbois 2001, Joubert et al. 2002) avaient observé un épaulement dans l'évolution de la viscosité lors du mélange et ont pensé que cela pouvait être dû à l'inversion, nous avons dans ce travail établi plus précisément un lien entre ces deux phénomènes. Le même comportement fut observé en cisaillement simple, l'inversion a pu être réalisée en rhéomètre rotationnel, ce qui est nouveau pour un mélange réactif.

Enfin, la cinétique de la réaction de réticulation utilisée a été étudiée en déterminant l'énergie d'activation de la réaction (E_a = 43 kJ/mol). Ce qui fut fait assez

facilement pour l'EVA réactif seul, mais pas pour le mélange réactif. La réticulation trop importante de l'EVA dans le mélange avant le test n'a pas permis d'utiliser la même méthode pour déterminer cette énergie d'activation. Nous avons alors corrigé les valeurs en utilisant le modèle de Palierne, qui s'applique bien à notre mélange lorsque l'EVA est la matrice (avant la réaction).

ABSTRACT

Thermoplastic vulcanizates (TPVs) are polymer blends which are more and more used, they exhibit very interesting specific properties. Their mechanical properties are those of thermoset rubbers and they have the processing properties of thermoplastics, extrudable and moldable elastomers can thus be obtained, they can even be recycled. To control their morphology is very important because their characteristics are intimately related to it. Even if to obtain a good morphology for TPV is the main point, it is also very important to understand how such a morphology is obtained, but this point is still misunderstood.

In this project, the TPV used was a blend of a polyethylene (PE) and an ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) dynamically cross-linked. The PE is the minor phase (40% wt of the blend) and the EVA the major one (60%). Before the crosslinking reaction, the PE is dispersed in the EVA, and after it, the vulcanizated EVA has to be dispersed in a matrix of PE, a phase inversion has to occur. If this condition is met, a TPV is obtained. Our main objective was to obtain a PE/cross-linked EVA blend with the elastomer major phase dispersed in a thermoplastic matrix (minor phase).

The best processing conditions to obtain a good phase inversion after reactive blending in an internal mixer were thus studied. The cross-linking reaction used has been developed by Michel et al. (2000), it is a transesterification reaction between the EVA and a cross-linking agent, using an organometallic catalyst. The samples were studied through rheological measurements in small amplitude oscillatory shear to determine the viscoelastic behavior of the different blends obtained. The morphology

was studied using scanning electron microscopy. An optimum mixing speed and temperature have been determined (50 RPM and 180 °C, respectively), and a slow reaction was found to provide better results. Fast reactions result in a high increase of temperature because of the large viscous dissipation. They also provoke fast cross-linking reactions, which have been shown to provide worst phase inversion than slow reactions: if the gel point is reached too quickly, the phase inversion will occur when the EVA is too cross-linked, which will result in a coarse dispersion of EVA. The use of a low viscosity PE and of PE and EVA with good affinity have also been found to favor phase inversion.

The phase inversion time has also been investigated. Some authors (Verbois 2001, Joubert et al. 2002) have noticed that a shoulder is present on the curve of the blend viscosity during mixing. They tried to relate it to the phase inversion time but with no satisfactory results. A more accurate link has been established in this work. An identical phenomenon has been observed in simple shear flow. Phase inversion during reactive blending has occurred in a rotational rheometer, which has not been observed previously.

The kinetics of the reaction of transesterification used in this work has finally been rheologically determined through the evaluation of the activation energy (E_a = 43 kJ/mol). Good results were obtained for reactive EVA alone, but for the reactive blend, some corrections had to be applied because cross-linking has occurred during blend preparation, whereas cross-linking was desired only during the rheological tests. In that aim the Palierne model has been used to correct the values of E_a.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS iv

RÉSUMÉ v

ABSTRACT viii

TABLE DES MATIÈRES x

LISTE DES TABLEAUX xiii

LISTE DES FIGURES xiv

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xviii

LISTE DES ANNEXES xxi

CHAPITRE 1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS 1

CHAPITRE 2 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 4

2.1 Mélanges de polymères 4

2.2 Rhéologie des mélanges de polymères 5

2.3 Prédiction de l'inversion de phases 10

2.4 Réticulation de l'EVA 14

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE 17

3.1 Matériaux utilisés 17

3.2 Préparation des mélanges 18
3.3 Mesures rhéologiques 19
3.4 Caractérisation morphologique 21

CHAPITRE 4 INVERSION DE PHASES DANS DES MÉLANGES IMMISCIBLES DE PE ET D'EVA RÉACTIF 22
4.2 Présentation de l'article 22
4.2 Phase Inversion in Immiscible Blends of PE and Reactive EVA 24
4.2.1 Abstract 24
4.2.2 Introduction 25
4.2.3 Literature review 28
4.2.3.1 Rheology of TPVs 28
4.2.3.2 *In situ* phase inversion 30
4.2.4 Models 32
4.2.4.1 Models for predicting phase inversion 32
4.2.4.2 Palierne model 33
4.2.5 Experimental 34
4.2.5.1 Materials 34
4.2.5.2 Blend preparations 35
4.2.5.3 Rheological measurements 36
4.2.5.4 Morphology analysis 37
4.2.6 Results and discussion 37
4.2.6.1 Morphology dependency on processing conditions 37
4.2.6.1.1 Influence of mixing temperature 38
4.2.6.1.2 Influence of mixing speed 41
4.2.6.1.3 Influence of the viscosity of PE 44
4.2.6.1.4 Influence of the cross-linking kinetics 44
4.2.6.1.5 Influence of the content of acetate groups in EVA 48

4.2.6.2 Relationship between shoulder and phase inversion 50
4.2.6.2.1 Tests carried in an internal mixer 50
4.2.6.2.2 Tests carried in a rotational rheometer 51
4.2.6.3 Kinetics 58
4.2.6.3.1 E_a evaluations using gel points 60
4.2.6.3.2 E_a evaluations for reactive EVA1/LDPE blends using the Palierne model 60
4.2.7 Conclusion 62
4.2.8 Acknowledgments 62
4.2.9 References 63

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE 66
5.1 Comportement viscoélastique des mélanges 66
5.2 Influence des conditions opératoires sur la morphologie 67
5.3 Relation entre épaulement et inversion de phases 68
5.4 Cinétique de la réaction 70
5.5 Modèle de Lee et Park 73

CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 77
6.1 Conclusions 77
6.2 Perspectives 78

RÉFÉRENCES 79

ANNEXES 87

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 Caractéristiques des polymères utilisés dans notre projet 18

Table 4.1 Characteristics of the polymers used 35

Tableau 5.1 Gammes de taux de cisaillement utilisées lors de la simulation du test en fluage 74

Tableau A2.1 Viscosités du mélange non réactif à 0,5 Hz calculées avec l'Équation 4.8, et mesurées expérimentalement. 90

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Formation du composé acyloxy-alcoxy distannoxane par réaction de l'EVA et du DBTO 16

Figure 4.1 Cross-linking reaction of EVA in presence of DBTO and TPOS 27

Figure 4.2 SEM micrographs of a) non reactive blend (40% HDPE1 / 60% EVA1) and b) reactive blend (40% HDPE1 / 60% EVA1 + 2% TPOS + 1% DBTO) 39

Figure 4.3 Comparison of the viscoelastic behavior at 160°C of the pure components (EVA1 and HDPE1), and a reactive blend (40% HDPE1 / 60% EVA1) and a non reactive one (40% HDPE1 / 60% EVA1 + 2% TPOS + 1% DBTO). The solid lines are the Palierne model predictions for the non reactive blend. The best fit was obtained for a value of α equal to 0.8 mN/m 40

Figure 4.4 Comparison of the viscoelastic behavior measured at 160°C of reactive blends (40% HDPE1 / 60% EVA1 + 2% TPOS + 1% DBTO) prepared at nine different temperatures for a mixing speed set at 50RPM during 10 min 42

Figure 4.5 Comparison of the viscoelastic behavior at 160°C of reactive blends (40% HDPE1 / 60% EVA1 + 2% TPOS + 1% DBTO) prepared at three different mixing speeds and 180°C during 10 min 43

Figure 4.6 SEM micrographs of a) and b) reactive blends (40% HDPE / 60% EVA1 + 1%TPOS) prepared with a) 1% DBTO and HDPE1, b) 1% DBTO and HDPE2 and c) 0.64% DBTO and HDPE2, c) non reactive blend 40% HDPE3 / 60% EVA1 45

Figure 4.7 SEM micrographs of reactive blends (40% HDPE / 60% EVA1 + 1%TPOS) prepared with 0.64% DBTO and HDPE2 47

Figure 4.8 SEM micrographs of reactive blends (40% HDPE1 / 60% EVA + 1% TPOS + 1% DBTO), the EVA contained a) 28% of acetate (EVA1) and b) 40% of acetate (EVA2) 49

Figure 4.9 a) Evolution of the viscosity of the blend (40% HDPE1 / 60% EVA1 + 1% DBTO) in the internal mixer for different quantities of cross-linking agent TPOS, from 0.25 to 2 wt %, at 50 RPM (200 s^{-1}) and 180°C. b) micrograph of a blend prepared with 0.5% of TPOS (case I), c) micrograph of a blend prepared with 0.65% of TPOS (case II) and d) micrograph of a blend prepared with 0.89% of TPOS (case III) 52

Figure 4.10 Viscosity as a function of time in creep during reaction for different blend samples (40% LDPE / 60% EVA1 + 2% TPOS + 0.64% DBTO), one test was done at 180°C, the other ones at 160°C. A shear stress of 15 kPa was applied 56

Figure 4.11 SEM micrographs of reactive blend (40% LDPE / 60% EVA1 + 2% TPOS + 0.3% DBTO) a) before reaction and creep test and b) after reaction and creep test at 160°C, showing a shoulder in the viscosity curve 57

Figure 4.12 Evolution of the size of the inclusions of PE during creep test for non reactive blend (60% EVA1 / 40% LDPE). Surface area is corrected with Saltikov correction 59

Figure 5.1 Micrographie d'un mélange non réactif 40/60 LDPE/EVA1 après 4 min de fluage à 15 kPa et à 160°C 70

Figure 5.2 Calcul de l'énergie d'activation (pente = E_a/R) pour l'EVA1 réactif (avec DBTO et TPOS) et pour le mélange LDPE/EVA1 réactif (avec TPOS et DBTO), t_{gel} obtenus par lecture sur les courbes obtenues au rhéomètre 71

Figure 5.3 Calcul de l'énergie d'activation (pente = E_a/R) pour un mélange LDPE/EVA1 réactif (avec TPOS et DBTO), t_{gel} obtenus après correction par le modèle de Palierne 72

Figure 5.4 Simulation de l'évolution de la viscosité par le modèle de Lee et Park dans un mélange PE/EVA réactif sous fluage en cisaillement 75

Figure 5.5 Simulation de l'évolution de l'aire interfaciale par unité de volume (Q) par le modèle de Lee et Park dans un mélange PE/EVA réactif sous fluage en cisaillement 75

Figure 5.6 Simulation de l'évolution de la viscosité et de l'aire interfaciale par unité de volume (Q) par le modèle de Lee et Park dans un mélange PE/EVA réactif pour un test de démarrage de contrainte en cisaillement (à 0,7 s^{-1}) 76

Figure A1.1 Contrainte en fonction du temps pour un test à deux vitesses de déformation constantes successives (0,5 puis 0,07 Hz) 88

Figure A2.1 Micrographie d'un mélange non-réactif 45/55 en poids PE/EVA avec un PE peu visqueux 91

Figure A2.2 Module élastique en fonction de la fréquence à 160°C pour un mélange non-réactif 45/55 en poids PE/EVA, valeurs mesurées expérimentalement, estimées avec le modèle de Palierne classique et celui modifié selon la méthode de Bousmina et Muller (1993) 92

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

d_1, d_2, d_3	paramètres du modèle de Lee et Park
E_a	énergie d'activation (J/mol)
g	rapport des vitesses des rotors dans le mélangeur (N_2/N_1)
G	module caractéristique du pseudo-réseau caoutchouteux formé (Pa)
G'	module élastique (Pa)
G''	module visqueux (Pa)
G^*	module complexe (Pa)
G^*_M	module complexe de la matrice (Pa)
G^*_I	module complexe des inclusions (Pa)
k	rapport des viscosités de la phase dispersée et de la matrice μ_d/μ_m
L	longueur des rotors du mélangeur (m)
m	paramètre de la loi de puissance ($Pa.s^n$)
n	indice de la loi de puissance
N_i	vitesse de rotation du rotor i (rotations/s)
q_{ij}	composante du tenseur d'anisotropie $\boldsymbol{q}$ (m^{-1})
Q	aire interfaciale par unité de volume (m^2/m^3)
R	constante des gaz parfaits (8,314 J/g.mol.K)
R_p	rayon des particules de la phase dispersée (m)
R_e	rayon externe de la chambre du mélangeur (m)
R_i	rayon interne estimé de la chambre du mélangeur (m)
T	temperature (K or °C)
t_{gel}	temps de gel (s)

α	tension interfaciale (N/m)
β	rapport des rayons de la chambre du mélangeur interne R_e/R_i
β'	module interfacial de dilatation (N/m)
β''	module interfacial en cisaillement (N/m)
Γ	torque dans le mélangeur interne (N.m)
$\dot{\gamma}$	taux de cisaillement (s^{-1})
$\dot{\gamma}_{ij}$	composante du tenseur taux de cisaillement (s^{-1})
δ	symbole de Kronecker
φ_m	fraction volumique de la matrice au début de la percolation de la phase dispersée
φ_{iI}	fraction volumique de la phase i (i = 1 ou 2) à l'inversion
ϕ	fraction volumique
ϕ_i	fraction volumique de la phase i (i = 1 ou 2)
$\phi_{d,\,cc}$	fraction volumique de phase dispersée où commence la co-continuité
η^*	viscosité complexe (Pa.s)
η_m	viscosité de la matrice (Pa.s)
η_I	viscosité de la phase dispersée (Pa.s)
η_i	viscosité de la phase i (i = 1 ou 2) (Pa.s)
$[\eta]$	viscosité intrinsèque
κ_{ij}	composante du tenseur de gradient de vitesse κ (s^{-1})
λ	rapport des viscosités du mélange η_2/η_1
μ	viscosité d'un mélange newtonien (Pa.s)
μ_m	viscosité d'une matrice newtonienne (Pa.s)
μ_I	viscosité d'inclusions newtoniennes (Pa.s)
ω	fréquence (rad/s ou s^{-1})

DBTO	oxyde de dibutyle d'étain
EMA	copolymère d'éthylène et d'acrylate de méthyle
EVA	copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle
HDPE	polyéthylène haute densité
LDPE	polyéthylène basse densité
PE	polyéthylène
RPM	rotations par minute
SEM	microscope électronique à balayage
TPOS	tétrapropoxysilane
TPV	thermoplastique réticulé

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 Tests à vitesses de déformation constantes 87
Annexe 2 Modèle de Palierne 89

CHAPITRE 1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Les thermoplastiques réticulés, ou TPV, sont développés depuis le début des années 1980. Ils constituent une branche des mélanges de polymères, et sont composés d'une phase thermoplastique et d'une autre élastomère réticulée dynamiquement. Le premier TPV à avoir été produit industriellement est le Santoprene® produit par la société Monsanto (aujourd'hui AES, ExxonMobil). Ces produits présentent le grand avantage d'avoir les propriétés mécaniques des élastomères, en particulier les propriétés en compression, ainsi que les propriétés de mise en forme des thermoplastiques (extrusion, injection et extrusion soufflage). Ce dernier point est rendu possible grâce au fait que la matrice est constituée d'une phase thermoplastique, cette propriété permet aussi aux TPV d'être recyclables. Dans cette matrice, de relativement fines inclusions d'élastomères (inférieures à 2 µm pour avoir de bonnes propriétés) sont dispersées à une très haute concentration. Cette concentration élevée de particules élastomères forme un pseudo-réseau caoutchouteux qui confère à ces mélanges des caractéristiques des élastomères thermodurcissables. Les autres propriétés intéressantes des TPV sont leur résistance aux hydrocarbures, leur utilisation à de plus hautes températures que les thermoplastiques, leur morphologie stable, leur haute résistance à la rupture en élongation et leur bonne résistance à la fatigue. Les utilisations des TPV sont très variées, elles vont des joints de portières d'automobiles aux canalisations en passant par l'isolation des fils électriques et les poignées de brosse à dents.

Le travail que nous avons effectué s'inscrit dans le prolongement de travaux réalisés à l'École Polytechnique de Montréal et à l'Université Claude Bernard de Lyon (France). Le TPV utilisé est un mélange de 40% en poids de polyéthylène et de 60% en

poids d'EVA (copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle) réticulé dynamiquement par une réaction de transestérification. À terme, le polyéthylène serait remplacé par du polypropylène, le TPV ainsi obtenu pourrait avoir des applications dans le secteur automobile. Nous avons utilisé du polyéthylène car des études antérieures avec un mélange polypropylène/EVA réticulé ont rencontré quelques problèmes, comme la destruction du mélange lors de la préparation, ce problème est absent en utilisant le polyéthylène. Ce polymère possède aussi l'avantage d'être plus compatible avec l'EVA que ne l'est le polypropylène, étant donné que l'EVA est un copolymère à base d'éthylène.

Le principal problème rencontré avec ce mélange est la difficulté d'obtenir une phase majoritaire élastomère dispersée dans une matrice thermoplastique minoritaire. Avant la réaction, l'EVA est la phase continue mais sa réticulation entraîne un important changement des rapports de viscosité, associé au cisaillement élevé présent dans le mélangeur, cela permet au polyéthylène de devenir la phase continue, il y a alors inversion de phases. Mais une bonne inversion est relativement difficile à obtenir, une morphologie co-continue, qui ne confère pas au mélange les propriétés de mise en forme des thermoplastiques, est souvent obtenue. L'objectif principal de ce travail fut donc d'obtenir un mélange thermoplastique-élastomère contenant la phase majoritaire de l'élastomère réticulée et dispersée dans la matrice de polyéthylène. Dans ce but, les paramètres influençant l'inversion de phases ont été étudiés; mais surtout, nous avons cherché à mieux comprendre ce phénomène, en particulier en essayant de déterminer le moment où il se produit et comment il s'effectue.

Ce mémoire est composé de quatre parties. La première traite des aspects théoriques des mélanges de polymères, en particulier de leur rhéologie, de l'inversion de phases, et de la réaction de réticulation mise en jeu. La deuxième partie présente les

manipulations expérimentales réalisées et les produits utilisés. La troisième partie contient l'article proposé au *Journal of Polymer Engineering*, les résultats de notre recherche y sont présentés et commentés. La dernière partie est une discussion en français sur les résultats obtenus, suivent les conclusions et perspectives, et en annexes, sont présentés des résultats qui ne figurent pas dans l'article.

CHAPITRE 2 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1 Mélanges de polymères

Les mélanges de polymères sont à l'origine de très nombreux travaux en raison des grands avantages qu'ils connaissent. Le développement de nouveaux polymères est très limité, long et coûteux, tandis qu'en mélangeant plusieurs polymères les mêmes buts peuvent être atteints beaucoup plus facilement, plus rapidement et à moindre coût. Ces mélanges contiennent en général deux polymères différents, qui peuvent être miscibles, mais qui la plupart du temps ne le sont pas.

Les mélanges immiscibles présentent plusieurs phases, une des phases peut-être dispersée dans l'autre, qui est continue, ou alors les deux phases peuvent être continues, il y a alors co-continuité. Dans le cas où une phase est dispersée, sa morphologie peut avoir des aspects très différents: les particules peuvent être présentes sous forme de nodules, de fibres ou de lamelles. La morphologie du mélange influencera de manière très importante ses propriétés, par exemple une phase sous forme de lamelles est recherchée pour obtenir des effets barrières particuliers, ou des particules élastiques sphériques dans une phase vitreuse vont rendre le mélange plus résistant aux chocs; d'où l'importance de pouvoir bien contrôler la morphologie.

La morphologie des mélanges de polymères est déterminée par, outre les fractions volumiques des composants, leurs propriétés comme la viscosité et l'élasticité qui jouent un rôle très important, mais aussi par la tension interfaciale qui existe entre eux. Les conditions de mélange ont aussi une très grande importance. Ces conditions sont le

temps et la température de mélange, ainsi que la vitesse d'agitation qui va engendrer des taux de cisaillement et élongationnels plus ou moins forts.

Des composés peuvent être ajoutés aux mélanges pour modifier leurs caractéristiques, comme des copolymères, constitués de deux types de monomères qui ont chacun une miscibilité importante avec une des phases. Ces composés, aussi appelés agents de compatibilisation, vont réduire la tension interfaciale et donc stabiliser le mélange et permettre d'obtenir de fines gouttelettes de la phase dispersée. Ces copolymères peuvent aussi être générés *in situ,* nous parlons alors de mise en forme réactive. Les mélanges réactifs comprennent aussi les mélanges réticulés dynamiquement.

Après avoir vu quelques généralités sur les mélanges de polymères, nous allons présenter des modèles développés pour prédire le comportement viscoélastique des mélanges.

2.2 Rhéologie des mélanges de polymères

Les propriétés rhéologiques des mélanges de polymères immiscibles sont très complexes. Elles dépendent de nombreux facteurs comme la morphologie du mélange, les interactions entre les phases, l'orientation des particules ou encore la coalescence ou la rupture des particules dispersées. Un certain nombre de modèles ont été développés pour prédire le comportement viscoélastique des mélanges. Nous allons en présenter certains dans cette partie, mais les limitations actuelles sont encore assez importantes et de nombreuses améliorations peuvent être apportées, ce qui explique que la rhéologie des mélanges de polymères soit un domaine en pleine expansion.

Einstein proposa une équation pour des suspensions de sphères rigides infiniment diluées dans une matrice newtonienne, ce système néglige les interactions entre les particules (cf Carreau, De Kee et Chhabra 1997). La viscosité du mélange est donnée par:

$$\mu = \mu_m \left(1 + \frac{5}{2}\phi\right) \tag{2.1}$$

avec μ_m la viscosité de la matrice et ϕ la fraction volumique de la phase dispersée.

Ce modèle fut amélioré par Taylor pour être appliqué à des particules légèrement déformables, mais qui restent quasiment sphériques, et en prenant en compte la viscosité de la phase dispersée μ_I, qui doit être newtonienne ; les autres conditions restent les mêmes (cf Carreau, De Kee et Chhabra 1997). L'expression de la viscosité du mélange est alors :

$$\mu = \mu_m \left(1 + \frac{5k+2}{2k+2}\phi\right) \tag{2.2}$$

avec $k = \mu_I/\mu_m$. Nous pouvons voir que pour des particules indéformables, k tend vers l'infini, nous retrouvons alors l'équation développée par Einstein.

L'amélioration suivante la plus notable fut le modèle d'émulsion d'Oldroyd qui fait entrer des effets dépendants du temps en introduisant la fréquence. Les améliorations apportées consistent en l'introduction de la taille des particules dispersées et d'une tension interfaciale entre les phases (cf Carreau, De Kee et Chhabra 1997). La viscosité complexe est alors exprimée selon:

$$\eta^* = \mu_m \left(\frac{1+3\phi H(\omega)}{1-2\phi H(\omega)} \right) \tag{2.3}$$

avec

$$H(\omega) = \frac{4\alpha / R_p (2+5k) + i\omega\mu_M (k-1)(16+19k)}{40\alpha / R_p (1+k) + i\omega\mu_M (3+2k)(16+19k)} \tag{2.4}$$

où α est la tension interfaciale, ω la fréquence, R_p le rayon des particules, k le rapport de viscosité des deux phases et μ_m la viscosité de la matrice. Les deux phases sont toujours supposées newtoniennes.

Palierne (1990) a étendu ce modèle, de nombreuses améliorations ont été apportées: les caractères viscoélastiques des deux phases sont pris en compte, le mélange ne doit plus être très dilué, la distribution des tailles de particules est considérée et des interactions de type dipolaire entre ces particules entrent en jeu. Le modèle que nous verrons ici est simplifié, les modules interfaciaux $\beta'(\omega)$ et $\beta''(\omega)$ sont négligés, ce qui est une hypothèse valable pour les mélanges sans agent de compatibilisation (Bousmina et Muller 1993, van Hemelrijck 2004). Le module complexe G^* du mélange est alors exprimé selon:

$$G^*(\omega) = G^*_M(\omega) \frac{1+3\sum_i \phi_i H_i(\omega)}{1-2\sum_i \phi_i H_i(\omega)} \tag{2.5}$$

avec

$$H_i(\omega) = \frac{4(\alpha / R_{pi})\left[2G^*_M(\omega)+5G^*_I(\omega)\right] + \left[G^*_I(\omega)-G^*_M(\omega)\right]\left[16G^*_M(\omega)+19G^*_I(\omega)\right]}{40(\alpha / R_{pi})\left[G^*_M(\omega)+G^*_I(\omega)\right] + \left[2G^*_I(\omega)+3G^*_M(\omega)\right]\left[16G^*_M(\omega)+19G^*_I(\omega)\right]}$$

(2.6)

où α est la tension interfaciale, ϕ_i la fraction volumique des particules ayant un rayon R_{pi}, et $G^*_M(\omega)$ et $G^*_I(\omega)$ les modules complexes, respectivement de la matrice et des inclusions. Il a été prouvé que lorsque la polydispersité est inférieure à 2,3, une dimension moyenne des particules peut être utilisée, d'où la suppression de la sommation (Graebling et al. 1993). Les modules dynamiques G' et G'' et la viscosité complexe du mélange peuvent ainsi facilement être déterminés.

Le modèle de Palierne connaît cependant certaines limitations, en particulier pour les mélanges avec une phase dispersée très concentrée ou lorsqu'un élastomère est dispersé. Dans ces cas, un plateau qui n'est pas prédit par ce modèle apparaît pour G' aux faibles fréquences. Bousmina et Muller (1993) et Peon et al. (2003) ont montré qu'il pouvait être corrigé en ajoutant un terme G constant, correspondant au module caractéristique du pseudo réseau formé. Le modèle de Palierne est aussi limité aux écoulements oscillatoires de faibles amplitudes.

Doi et Ohta (1991) ont développé un modèle adapté aux écoulements subissant d'importantes déformations, et les phénomènes de coalescence et de rupture des particules y sont pris en compte. Ce modèle ne s'applique toutefois qu'aux mélanges où les composants ont des viscosités similaires. Finalement, Lee et Park (1994) ont proposé un modèle où le tenseur de contrainte est exprimé de manière à prendre en compte les disparités de viscosités dans les mélanges de polymères. Trois différents mécanismes de relaxation sont considérés, par coalescence, relaxation de forme et rupture par tension interfaciale. Le tenseur d'anisotropie $\boldsymbol{q}$ est déterminé par une équation couplée avec une seconde équation déterminant l'aire interfaciale par unité de volume Q. Ces deux équations sont:

$$\frac{dq_{ij}}{dt} = -q_{ik}\kappa_{kj} - q_{jk}\kappa_{ki} + \frac{2}{3}\delta_{ij}\kappa_{lm}q_{lm} - \frac{Q}{3}\dot{\gamma}_{ij} + \left(\frac{q_{lm}\kappa_{lm}}{Q}\right)q_{ij} - d_1\frac{\alpha}{\eta_m}Qq_{ij} - d_1d_3\frac{\alpha}{\eta_m}\left(\frac{q_{lm}\kappa_{lm}}{Q}\right)q_{ij} \tag{2.7}$$

et

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa_{ij}q_{ij} - d_1d_2\frac{\alpha}{\eta_m}Q^2 - d_1d_3\frac{\alpha}{\eta_m}q_{ij}q_{ij} \tag{2.8}$$

avec κ_{ij} les composantes du tenseur de gradient de vitesse, δ le symbole de Kronecker, $\dot{\gamma}_{ij}$ les composantes du tenseur taux de déformation, η_m la viscosité de la matrice, d_1, d_2 et d_3 respectivement les degrés de relaxation totale, de relaxation de taille, et de rupture et relaxation de forme.

Lacroix et al. (1998) ont remarqué que le tenseur d'extra contraintes σ exprimé par Lee et Park ne satisfaisait pas toujours les résultats obtenus pour de faibles oscillations, ils ont alors modifié ce tenseur et l'ont exprimé selon:

$$\sigma_{ij} = \eta_m\left(\frac{1+3/2H}{1-H}\right)\dot{\gamma}_{ij} - \alpha q_{ij} \tag{2.9}$$

avec:

$$H = \phi\frac{2(\eta_I - \eta_m)}{2\eta_I + 3\eta_m} \tag{2.10}$$

et η_I la viscosité de la phase dispersée.

Après avoir présenté les modèles permettant d'estimer le comportement rhéologique des mélanges de polymères, nous allons voir les modèles développés pour prédire l'inversion de phases dans les mélanges.

2.3 Prédiction de l'inversion de phases

Comme nous l'avons vu précédemment, la morphologie des mélanges de polymères peut être constituée d'une phase dispersée dans une phase continue, ou d'une structure co-continue. En changeant certains des paramètres des mélanges la morphologie peut grandement changer, au point même que la phase dispersée puisse devenir continue (ou inversement), nous avons alors une inversion de phases. Un paramètre très important pour qu'une phase soit continue est la fraction volumique des phases, plus une phase est présente en quantité importante plus elle aura tendance à être continue. Mais lorsque nous nous éloignons des émulsions diluées, de nombreuses autres variables vont déterminer quelle sera la phase continue, comme l'élasticité et la viscosité. C'est pourquoi de nombreux modèles, tous semi-empiriques, ont été proposés pour prédire, avec une certaine précision, quelle est la phase continue. En connaissant pour quelles conditions la phase continue devient dispersée au profit de l'autre phase, nous pouvons déterminer à quel moment se produit l'inversion de phases. La plupart de ces modèles prend pas en compte l'existence de co-continuité, ou alors celle-ci est réduite à un point plutôt qu'à un intervalle de fractions volumiques.

Avgeropoulos et al. (1976) ont prédit que l'inversion de phases se produit lorsque le rapport des couples des polymères dans un mélangeur interne est égal au rapport des fractions volumiques. Paul et Barlow (1980) ont généralisé cette prédiction en prenant le rapport des viscosités, puis Jordhamo et al. (1986) ont développé et vérifié expérimentalement un modèle similaire, l'inversion de phases se produit quand la condition suivante est atteinte:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} \cdot \frac{\phi_2}{\phi_1} \cong 1 \qquad (2.11)$$

η_1 et η_2 sont les viscosités des deux phases et ϕ_1 et ϕ_2 leurs fractions volumiques. Lorsque ce terme est supérieur à un, la phase 2 est continue, s'il est inférieur c'est alors la phase 1 qui est continue. Nous voyons ici que plus une phase est visqueuse, plus elle va avoir tendance à être dispersée. Ce modèle n'est valide que pour les faibles taux de cisaillement et lorsque le rapport des viscosités est proche de l'unité.

Metelkin et Blekht (1984) ont développé un modèle en considérant que la phase dispersée est celle qui a le temps de rupture des filaments le plus court. Ils ont prédit que l'inversion de phases commence pour une fraction volumique de la phase dispersée ϕ_2 de:

$$\phi_2 = \frac{1}{1+\lambda F(\lambda)} \tag{2.12}$$

avec

$$F(\lambda) = 1 + 2,25 \log \lambda + 1,81 (\log \lambda)^2 \tag{2.13}$$

où λ est le rapport des viscosités du mélange η_2/η_1.

Utracki (1991) a développé un modèle valable pour des rapports de viscosités éloignés de l'unité, où les deux précédents modèles n'étaient plus valables. Ce modèle considère des sphères dures monodisperses.

$$\lambda = \frac{\eta_1}{\eta_2} = \left[\frac{\varphi_m - \phi_{2I}}{\varphi_m - \phi_{1I}} \right]^{[\eta]\varphi_m} \tag{2.14}$$

avec [η] une viscosité intrinsèque (sans unité) et φ_m la fraction volumique de la matrice au début de la percolation de la phase dispersée (environ 0,84), et φ_{2I} et φ_{1I} les fractions volumiques des deux phases à l'inversion. Si le rapport de viscosités est compris entre 0,1 et 10, l'équation 2.14 peut être simplifiée à:

$$\phi_{2I} = \frac{1 - \frac{\log \lambda}{[\eta]}}{2} \tag{2.15}$$

Ces valeurs doivent être calculées à contrainte constante et non à déformation constante car en absence de glissement à l'interface, les contraintes sont continues, alors que les déformations ne le sont pas.

Mais tous ces modèles ne tiennent pas compte de l'élasticité, Bourry et Favis (1998) ont donc proposé un modèle faisant intervenir l'élasticité où le point d'inversion de phases est atteint pour:

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{G''_1}{G''_2} \cdot \frac{G'_2}{G'_1} \tag{2.16}$$

avec G'_1, G'_2, G''_1 et G''_2 les modules élastiques et visqueux des deux phases. Ce modèle permet de voir que la phase la plus élastique a tendance à être encapsulée par l'autre phase. Ce modèle présente l'avantage de faire intervenir l'élasticité cependant il n'inclut pas la viscosité des phases, il serait donc très intéressant que soit élaboré un modèle faisant entrer ces deux paramètres.

Les modèles précédents considèrent l'inversion de phases comme un seul point, Willemse et al. (1998) ont proposé un modèle qui prédit la gamme de fractions volumiques où les phases sont co-continues. Ce modèle représente la co-continuité par

un assemblage dense de particules allongées, et la fraction volumique de la phase dispersée où commence la co-continuité $\phi_{d,\,cc}$ est donnée par :

$$\frac{1}{\phi_{d,cc}} = 1{,}38 + 0{,}0213\left(\frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\alpha} R_{p0}\right)^{4.2} \qquad (2.17)$$

avec η_m la viscosité de la matrice, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement, α la tension interfaciale et R_{p0} le rayon d'une sphère équivalente aux gouttelettes. Le problème de ce modèle est la détermination des dimensions de la phase dispersée qui est difficilement réalisable.

La détermination de l'évolution de la morphologie lors de l'inversion de phases est difficile car l'observation de la morphologie après le test peut être très différente de la morphologie au moment désiré. Certains auteurs ont déterminé que l'inversion de phases nécessite la formation d'une structure bi-fibrillaire, et de feuilles de la phase initialement dispersée. Astruc et Navard (2000) ont déterminé l'évolution de la morphologie lors de l'inversion par des observations *in situ*. Ils ont trouvé trois étapes, la première est très rapide et mène à une structure bi-fibrillaire où on ne peut plus déterminer de phase continue; lors de la deuxième étape, un peu plus longue mais toujours assez courte, des feuilles de la phase initialement dispersée se forment; la troisième phase, environ dix fois plus longue que la précédente, voit des bandes de la phase dispersée se former, l'inversion de phases se produit lors de cette étape. S'ensuit alors une période d'homogénéisation qui peut être très longue, il peut y avoir coalescence mais l'inversion de phases n'est pas réversible.

Les modèles que nous venons de voir permettent de prédire l'inversion de phases avec plus ou moins de précision, dans ce mémoire nous utiliserons les modèles les plus simples pour nous aider à comprendre les phénomènes généraux qui engendrent

l'inversion de phases. Dans la partie suivante, nous présenterons le mécanisme de réticulation utilisé dans ce projet.

2.4 Réticulation de l'EVA

La réaction de réticulation de l'EVA utilisée dans notre projet est une réaction de transestérification. Les réactions radicalaires utilisant des peroxydes sont les plus fréquemment utilisées pour la réticulation dynamique des TPV, mais elles présentent l'inconvénient de risquer d'endommager la matrice thermoplastique en réagissant avec elle par des réactions radicalaires parasites. La réaction que nous avons utilisée présente l'avantage de ne pas réagir avec le PE, les propriétés de notre matrice thermoplastique ne sont donc pas altérées.

Cette réaction de transestérification de l'EVA en passant par une structure distannoxane a été développée par Michel et al. (2000). De nombreux travaux ont été menés en faisant réticuler de l'EVA avec de l'EMA par le même mécanisme. Ici l'EVA est utilisé avec un agent de réticulation, le tétrapropoxysilane (TPOS), ces deux produits seuls ne commencent à réticuler qu'à des températures comprises entre 250°C et 300°C. L'ajout d'un catalyseur, l'oxyde de dibutyle étain (DBTO), permet à la réaction de commencer dès 100°C, mais elle n'est utilisable industriellement en raison de sa vitesse qu'à partir de 170°C. Cette réaction est présentée sur la Figure 4.1, nous pouvons remarquer qu'il y a formation d'un produit secondaire, de l'acétate de propyle, qui est évaporé aux températures utilisées. Le DBTO n'est pas réellement un catalyseur, il est plus exactement un précurseur d'une structure distannoxane, qui est le véritable catalyseur de la réaction. Cette structure, illustrée sur la Figure 2.1, résulte de la réaction d'une molécule de DBTO avec deux groupes propoxysilanes.

Lors de cette réaction, la viscosité augmente très vite et un gel est rapidement obtenu. Dans un mélange de 60 % d'EVA et de 40% de polyéthylène, l'EVA est initialement la phase continue mais l'augmentation de sa viscosité et de son élasticité entraîne une inversion de phases. Comme nous pouvons le voir relativement simplement grâce aux Équations 2.11 et 2.16, lorsque la viscosité et l'élasticité d'une phase augmentent, il faut une proportion de cette dernière de plus en plus importante pour qu'elle reste continue; mais ici cette proportion est fixe, elle n'est rapidement plus suffisante pour permettre à l'EVA d'être continu, il devient alors dispersé. Pour avoir une bonne inversion de phases il ne faut pas que la réaction de réticulation soit trop rapide, quand l'EVA est trop réticulé il se déchire sous l'action mécanique du mélange plus qu'il n'est inversé grâce aux phénomènes visqueux et élastiques. Il est ainsi possible d'obtenir une phase majoritaire élastomérique dispersée dans une phase minoritaire thermoplastique.

Nous venons de présenter les points théoriques importants pour la compréhension de notre projet, nous allons à présent décrire la méthodologie utilisée.

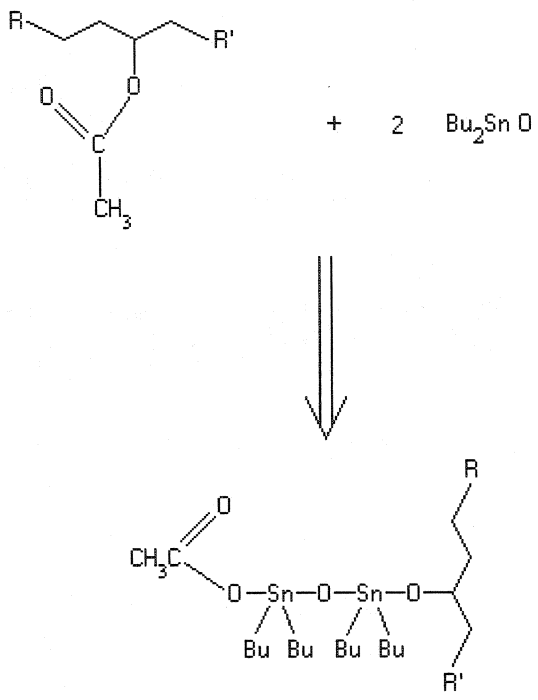


Figure 2.1 Formation du composé acyloxy-alcoxy distannoxane par réaction de l'EVA et du DBTO.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

3.1 Matériaux utilisés

Les travaux ont été effectués sur un mélange de polyéthylène (PE) et d'un copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA). Trois polyéthylènes de haute densité (HDPE) et un de basse densité (LDPE) ont été utilisés. Ces six polymères sont présentés dans le Tableau 3.1. Nous possédons peu d'informations sur les PE HDPE2 et HDPE3, ils furent utilisés en raison de leur très faible viscosité afin d'étudier l'effet d'un PE de basse viscosité sur l'inversion de phases. Lorsque nous avons cherché à travailler à faibles températures afin d'éviter au maximum la réticulation, ces trois PE ne pouvaient pas être utilisés car les mélanges les contenant ne pouvaient pas être réalisés à des températures assez basses; un LDPE avec un point de fusion à 111°C fut alors utilisé, les mélanges pouvaient ainsi être préparés à 125°C

L'EVA le plus largement utilisé (EVA1) contenait peu d'acétate de vinyle (28% en masse). Le deuxième EVA (EVA2) contenait 40% d'acétate de vinyle en masse, il fut utilisé en raison de sa plus basse teneur en éthylène, l'influence de l'affinité entre l'EVA et le PE put ainsi être étudiée.

L'agent de réticulation utilisé, le tétrapropoxysilane ou TPOS (pureté à 95%) fut fourni par la compagnie Aldrich (Milwaukee, États-Unis). Ce produit se présente sous forme liquide à température ambiante, son point d'ébullition se situe à 225°C et a une densité de 0,916 g/ml. Ce liquide est un solvant de l'EVA, il se dissout donc bien dans celui-ci.

Le catalyseur utilisé, plus précisément l'initiateur du catalyseur, est l'oxyde de dibutyle étain (DBTO). Ce produit, pur, fut fourni par la société Fluka (Buchs, Suisse),

il se présente sous forme de poudre, avec un point de fusion vers 300°C. Ce produit étant toxique au touché ou à l'inhalation, il devait être manipulé avec précaution.

Tableau 3.1 Caractéristiques des polymères utilisés dans notre projet.

Polymère	Fournisseur	Référence	Température de fusion	Densité g/mL	Indice d'écoulement g/10 min
EVA1	Atofina	EVATANE 2805	73°C	0,95	5 – 8
EVA2	Atofina	EVATANE 4055	50°C	0,96	48 - 62
HDPE1	Ashland	HD200 (58A) Natural	132°C	0,957	0,41
HDPE2	Union Carbide	DMDY-8007	132°C	0,96	-
HDPE3	Union Carbide	DMDY-7920	130°C	0,95	-
LDPE	Dow Chemicals	503 A	111°C	0,924	1,9

3.2 Préparation des mélanges

Les mélanges furent d'abord pré-mélangés à l'aide d'une spatule dans un bécher, le TPOS étant un solvant de l'EVA, il se mélangeait bien avec ce dernier, et le DBTO était retenu par les particules de polymères « mouillées » par le TPOS. Cette étape permettait une première répartition grossière des constituants. La composition classique des mélanges était 40% en poids de PE et 60% en poids d'EVA, ce mélange est appelé mélange non réactif. Pour les mélanges réactifs, 2% en poids de TPOS et 1% en poids

de DBTO étaient ajoutés. Pour les tests en fluage où une faible vitesse de réticulation était désirée, seulement 0,3% de catalyseur était ajouté.

Ces mélanges furent préparés dans un mélangeur interne. Deux mélangeurs différents furent utilisés, le premier fut un Haake Plasticorder ayant une chambre de mélange d'une capacité de 50 cm^3, le second fut un Brabender Plasticorder avec une chambre pouvant contenir 25 cm^3. Au début des travaux, seul le Haake était disponible, il fut utilisé tant que l'enregistrement des valeurs du couple n'étaient pas un facteur très important, car l'acquisition ne se fait qu'aux six secondes et la chambre se ferme mal, le couple n'est donc pas parfaitement mesuré. Le Brabender fut utilisé par la suite pour obtenir des valeurs de couple plus précises car la chambre se ferme très bien et les valeurs sont recueillies toutes les deux secondes.

Les mélanges obtenus, pour lesquels des mesures rhéologiques devaient être effectués, furent pressés à 160°C pendant 3 à 4 minutes avec un moule permettant d'obtenir des pastilles de 25 mm de diamètre et environ 1,5 mm d'épaisseur.

3.3 Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques furent effectuées dans des rhéomètres avec des géométries à plaques parallèles de 25 mm de diamètre. Deux rhéomètres à contrainte imposée, SR5000 (Rheometric Scientific) et CSM (Bohlin), ainsi qu'un rhéomètre à déformation imposée, ARES (Rheometric Scientific), furent utilisés. Tous les tests ont été effectués sous un courant d'azote pour éviter la dégradation.

Les expériences ont été réalisées en régime transitoire ou en mode oscillatoire à faible amplitude, dans ce dernier cas des balayages en contrainte ont permis de nous assurer que nous travaillions toujours dans le domaine viscoélastique linéaire. Les

mesures oscillatoires furent précédées de vérifications de la stabilité thermique des échantillons, une fréquence constante était appliquée pendant une à trois heures en fonction des tests suivants. Les balayages en fréquence furent réalisés entre 30 et 0,001 Hz, les balayages dans le temps pour la détermination du point du gel furent effectués à 0,5 Hz. La température la plus utilisée fut 160°C mais des tests furent effectués à des températures allant jusqu'à 200°C, en particulier pour la détermination de la cinétique de réaction.

Les tests en mode transitoire furent des tests en fluage et des tests à vitesse de déformation constante. Les tests en fluage furent réalisés à de très hautes contraintes (15 kPa) afin d'avoir un taux de cisaillement le plus proche possible de celui présent dans le mélangeur interne, des contraintes plus faibles furent appliquées (de l'ordre de 1 kPa) pour voir si de faibles taux de cisaillement permettaient d'avoir des résultats similaires. Certains tests furent suivis de recouvrance pour observer la morphologie après cette étape. Après tous ces tests, les échantillons étaient refroidis à l'aide d'un courant d'air comprimé de manière à geler la morphologie pour leur observation. Certains des échantillons utilisés en fluage réagissaient pendant ces tests, il ne fallait donc pas que la réaction ait commencé auparavant, ou le moins possible. Pour ce faire, les mélanges furent réalisés aux températures les plus basses possibles, puisqu'avec le HDPE ils ne pouvaient être effectués en dessous de 140°C, un LDPE fut alors utilisé pour permettre les mélanges à 125°C.

Des tests à vitesses de déformation constantes furent réalisés pour essayer d'obtenir des résultats similaires à ceux obtenus en fluage. Les résultats escomptés n'ayant pas été obtenus, ces tests ne sont pas présentés au chapitre 4 mais dans l'Annexe 1.

3.4 Caractérisation morphologique

Les observations morphologiques furent réalisées dans un microscope électronique à balayage Jeol JSM-840 après que les échantillons aient été recouverts d'un mélange 50/50 en poids or/palladium. Les échantillons étaient cassés à froid après avoir été trempés dans de l'azote liquide. Les échantillons correspondants aux tests en fluage étaient tous cassés à peu près au même endroit et de manière à ce que le plan de fracture soit parallèle à l'écoulement. Dans ce but, une bande d'environ 2 mm de part et d'autre du diamètre fut découpée, après quoi, une très légère entaille était réalisée à 2-3 mm du bord avec une lame de rasoir, la cassure se produisait alors le long de cette entaille.

Des échantillons furent coupés par cryo-microtomie, dont certains furent suivis d'une extraction de l'EVA au toluène bouillant, mais les résultats ne furent pas concluants. Mentionnons aussi que certains échantillons furent observés avec un microscope électronique à transmission Philips CM 30 après une préparation des échantillons par la méthode de double réplique. Là encore les résultats ne se sont pas avérés particulièrement intéressants, cette méthode n'a donc plus été utilisée par la suite.

Après avoir présenté la théorie nécessaire à la compréhension de notre projet et les méthodes expérimentales qui ont été mises en œuvre, nous allons présenter l'article que nous avons soumis au *Journal of Polymer Engineering*. La plupart de nos résultats, ainsi qu'un complément de théorie y figurent.

CHAPITRE 4 INVERSION DE PHASES DANS DES MÉLANGES IMMISCIBLES DE PE ET D'EVA RÉACTIF

4.1 Présentation de l'article

Les TPV sont la source de nombreuses recherches en raison des grands avantages qu'ils possèdent, et en même temps des nombreux points d'interrogation qui demeurent à leur sujet. Michel et al. (2000) ont développé une méthode de réticulation de l'EVA à relativement basse température, permettant ainsi de produire des TPV ayant pour phase élastomère de l'EVA réticulé. Le PP fut beaucoup utilisé comme phase thermoplastique avec ce composé, mais ces mélanges connaissant des problèmes de destruction de l'échantillon, le PE fut choisi dans le cadre de nos travaux. Un mélange réactif PE/EVA fut utilisé afin de mieux comprendre le phénomène d'inversion de phases dans de tels mélanges. Le PE possède aussi l'avantage d'être relativement compatible avec l'EVA.

Ce chapitre présente l'article soumis au *Journal of Polymer Engineering* en juin 2004 par N. Dufaure, P.J. Carreau, M.-C. Heuzey et A. Michel sous le titre "Phase Inversion in Immiscible Blends of PE and Reactive EVA". Les résultats des tests effectués sur le mélange réactif PE/EVA y sont présentés. L'influence des conditions opératoires (température et vitesse de mélange) sur la qualité de l'inversion obtenue a été étudiée. D'autres paramètres influençant ce phénomène ont été observés, comme la vitesse de réaction, le rapport de viscosité des produits non réactifs, ou l'affinité entre les deux phases. Des travaux précédents (Verbois 2001, Joubert et al. 2002) ont montré la présence d'un épaulement dans la courbe représentant l'évolution de la viscosité en fonction du temps dans le mélangeur interne. Les auteurs de ces travaux ont essayé de relier ce phénomène à l'inversion de phases mais sans résultats concluants, nous avons donc cherché à établir un lien entre ces deux phénomènes. Des mélanges ont également été mis à réagir dans un rhéomètre à géométrie à plaques parallèles pour y observer les

modifications de morphologie des échantillons. L'énergie d'activation de la réaction a été estimée, une correction utilisant le modèle de Palierne s'est avérée nécessaire pour estimer cette valeur pour le mélange réactif. Toutes ces expériences nous ont aidé à mieux comprendre et contrôler l'inversion de phases dans un mélange réactif.

4.2 Phase Inversion in Immiscible Blends of PE and Reactive EVA

N. Dufaure[1], P. J. Carreau[1], M.-C. Heuzey[1] and A. Michel[2]

1) *Center for Applied Research on Polymers (CRASP)*
Ecole Polytechnique, P.O. Box , Stn. Centre-Ville
Montreal, QC, H3C 3A7, Canada

2) Laboratoire d'Études des Matériaux Plastiques et des Biomatériaux,
Université Claude-Bernard Lyon 1, France

4.2.1 Abstract

Thermoplastic vulcanizates based on polyethylene (PE) and ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) at ratio 40/60 wt % have been dynamically cross-linked in a batch mixer. A transesterification reaction was carried out in the presence of a cross-linking agent and an organometallic catalyst. Phase inversion occurred during the reactive mixing, i.e. the EVA major phase, initially the matrix, was finally dispersed in the PE minor phase. Such blends exhibit the processing properties of thermoplastics due to the matrix of PE, and the characteristics of elastomers due to the high content of cross-linked EVA. The aim of the study was to understand how the rheological properties of both components and the processing conditions control the phase inversion and affect the final properties. The effects of temperature and rotational speed of the mixing rotors were studied to obtain the finest morphology. A shoulder was observed in the evolution of the torque of the mixer during the reaction and it was related to phase inversion. Phase inversion was also observed for a 40/60 PE/ EVA reactive blend in simple shear flow using a rotational parallel plate rheometer. The use of a low viscosity PE was found to favor phase inversion due to a more favorable initial viscosity ratio resulting

in a finer morphology of the elastomeric phase. Finally, the kinetics for the transesterification reaction has been successfully determined via rheological measurements.

4.2.2 Introduction

For the last thirty years polymer blends have been widely studied, as the development of new polymers is very long and expensive. Blending polymers enables the same goals to be reached at lower costs (1). It is also an efficient way to obtain products of specific properties using conventional processing equipment. Most of the commercial blends are made of immiscible polymer components. They are composed of at least two phases and their properties are intimately related to their morphology. The phases can be co-continuous, i.e. both phases are continuous, or a phase can be dispersed in the other one to produce an emulsion. The morphology is controlled by many parameters such as the processing conditions (mixing time, shear and elongation rates, temperature), volume fraction, viscosity and elasticity of the components, and the interfacial tension between the components.

The blend studied in this paper is a thermoplastic vulcanizate (TPV) that exhibits the mechanical properties of a thermoset rubber and the processing properties of a thermoplastic (2). To achieve such characteristics the matrix has to consist of the thermoplastic and the elastomeric dispersed phase has to be present at a high concentration. The thermoplastic matrix gives the blend the advantage to be extrudable or moldable, whereas a single elastomer cannot be processed anymore following cross-linking. In TPVs, the dispersed phase, which is also the major one, is elastomeric and the particles, which are very close to one another, give the blend a rubber-like behavior. The precise reason for this rubber-like behavior is not yet well understood, but it seems to be related to the formation of a pseudo-continuous rubber phase (3).

The TPV investigated is a blend composed of 40 wt % polyethylene (PE) and 60 wt % ethylene vinyl acetate copolymer (EVA). The EVA is cross-linked through a transesterification reaction developed by Michel et al. (4). This reaction is selective and provokes cross-linking of the EVA without degradation of the thermoplastic, in contrast to the radicalar reaction. EVA reacts with a cross-linking agent, the tetrapropoxysilane (TPOS), and an organometallic catalyst which is for this study dibutyltin oxide (DBTO) (4-6). Figure 4.1 shows the one-step reaction. In fact the true catalyst is not DBTO itself but a distannoxane structure, which comes from the reaction of two molecules of DBTO with one propoxysilane group. One can mention that this reaction creates a by-product, propyl acetate, which is evaporated at the processing temperature. This reaction can be carried out without DBTO at a temperature between 250°C and 300°C. With DBTO, the reaction can take place at a temperature as low as 100°C (7), but it proceeds in time compatible with industrial processes for temperatures above 170°C.

As cross-linking occurs during the mixing of the polymers, the viscosity and the dynamic moduli of the EVA increase, thus changing drastically the viscosity and the elasticity ratios of the components and affecting the morphology of the blend. Generally, the major component tends to be the continuous phase, and it is the case of EVA before reaction. On the other hand, the component with the higher viscosity or elasticity tends to be encapsulated by the less viscous or less elastic component (1). This is what happens during the reaction: the elasticity and the viscosity of the EVA increase and consequently the PE encapsulates the EVA, which becomes the dispersed phase. Through this mechanism the major and elastomeric phase (EVA) is dispersed in a thermoplastic (PE), resulting in a TPV. However the quality of the dispersion of EVA, on which are based the material properties, depends on many parameters for which the influence is far from being understood.

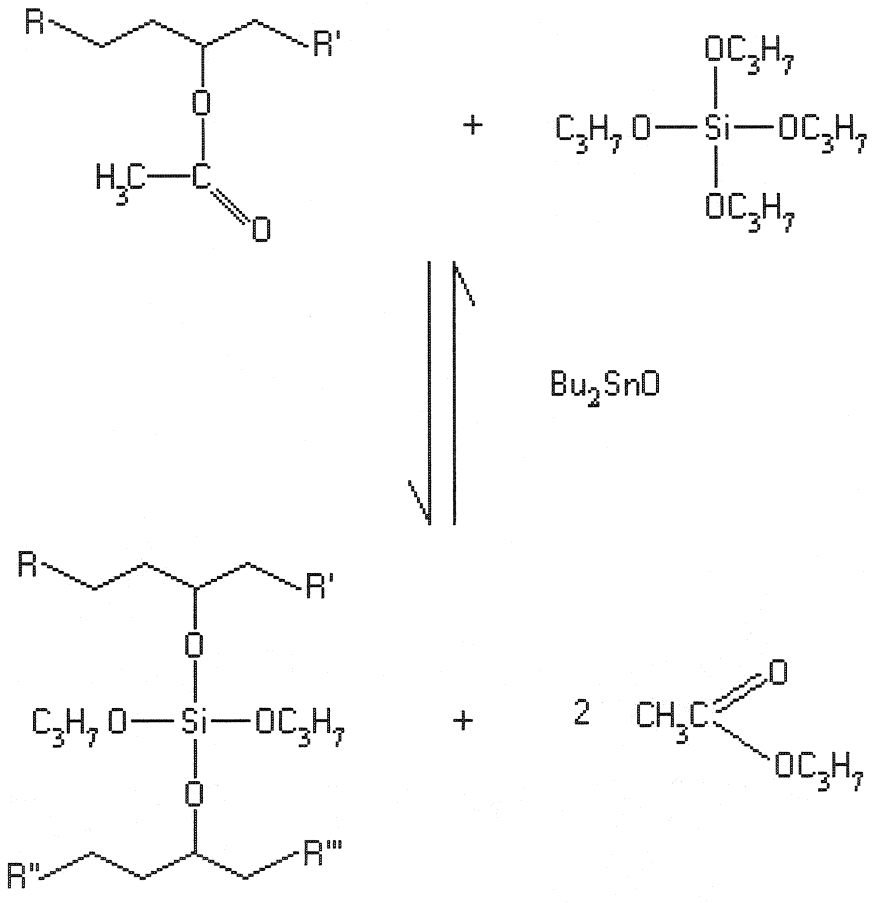


Figure 4.1 Cross-linking reaction of EVA in presence of DBTO and TPOS.

The objective of this study is to understand how the rheological properties of both components and the processing conditions control phase inversion and affect the final properties of PE/EVA blends. To achieve this objective, the influence of the processing conditions (temperature, mixing speed), viscosity of the PE, the quantity of catalyst and the proportion of acetate in EVA (i.e. affinity of PE and EVA) has been examined. The appearance of a shoulder in the torque response during reactive blending using an internal mixer is related to phase inversion with more success than previous investigations for the same blend (5, 6). Phase inversion is also observed in simple shear using a conventional rheometer. Finally the activation energy of the blend is compared to values obtained for similar systems.

4.2.3 Literature review

4.2.3.1 Rheology of TPVs

One of the two main desired characteristics of TPVs is the processing facilities of thermoplastics, that is why it is of prime importance to study the rheology of TPVs. A first observed phenomenon of blends composed of an elastomer dispersed in a thermoplastic phase is their shear-thinning behavior (8-10). Some authors (8) found that the dynamic vulcanization of such blends decreases the flow behavior index, n, (increased shear thinning). TPVs have higher viscosity and elasticity than the continuous thermoplastic phase alone, but much lower than the rubbery one (9, 10). Increasing the cross-linking degree up to 50-60% will increase the viscosity of the blend and, after which the viscosity will not increase anymore (2, 8). TPVs also have some characteristics of particle-filled polymer systems, such as absence of an observable zero shear viscosity, or plateau at low frequencies (11-13). A slope of -1 in the viscosity-frequency curve has been found at low frequencies (12) and the influence of the dispersed cross-linked particles is found to be more important at low frequencies

than at high frequencies. This behavior is a characteristic of materials with yield stress as observed by Han and White (11). Another common point with particle-filled polymers is the failure of Cox-Merz rule for TPVs (11).

Blends with high amounts of elastomer also exhibit a plateau in the elastic modulus at low frequencies (11, 14-17), and the value of this plateau increases with the amount of the dispersed phase (16, 17). Shi et al. (17) found that the plateau might disappear after pre-shearing, and they have thus proposed that this plateau was due to the non-uniformity of particles sizes. Other authors suggested that this plateau was related to a network-type structure formed by the associating particles of elastomer (14-16), and that the plateau corresponded to the characteristic modulus of this network-like structure. These characteristics of TPVs show that they are well adapted to industrial processes such as extrusion or injection molding, their viscosity is much higher than those of thermoplastic at low shear rates but is the same order of magnitude at high shear rates, such as those met in industrial processes.

The monitoring of the cross-linking reaction can be achieved either in internal mixers or in rheometers. In internal mixers, it is achieved through the torque measurements. As the increase of viscosity of the blend provokes an increase of the torque, information on the extent of reaction or even phase inversion is obtained (4-6, 9-10, 12-13). Some authors (5, 6) observed a shoulder in the viscosity curve evolution during reactive mixing in an internal mixer and assumed that it was due to phase inversion. However, the torque (or viscosity) information obtained from internal mixers is very limited, and not very accurate. Reactions carried out in rheometers provide more interesting results as the evolution of the dynamic moduli and complex viscosity can be followed during the reaction (6-7, 13, 18-19). The cross-linking rate can be precisely followed. The gel point can also be determined from the crossover of the elastic (G') and viscous (G'') moduli, and one can obtain the activation energy for the reaction (6, 7). The increase of the viscous modulus is relatively low compared to those

of the elastic modulus and of the complex viscosity, and the plateau is reached faster for *G'*. It indicates an increase of the elasticity of the blend, which is another important characteristic of TPVs.

4.2.3.2 In situ phase inversion

In situ phase inversion can be achieved through reactive blending (5, 6, 20-23), which is commonly used for TPVs. As the major elastomeric phase is dynamically crosslinked, its viscosity and elasticity increase, and provoke phase inversion. This phenomenon will be explained in more details and illustrated for our blend later. We can, nevertheless, mention some interesting points about it. Oderkerk et al. (20) showed the importance of dynamic cross-linking compared to direct mixing with a rubbery phase. They were able to finely disperse EPDM rubber in a blend containing 60% of this component through dynamic cross-linking. Without cross-linking, blends with 50 or 60% of EPDM rubber were co-continuous. The viscosity ratio between the components also plays a major role in phase inversion (5, 20-23), and the viscosity of the thermoplastic phase should be low enough to obtain it. Furthermore, if the elastomer is too highly cross-linked before phase inversion, this phenomenon will hardly occur and the rubbery particles dispersion will be coarse (20, 23). Phase inversion through reactive blending can also be achieved by using *in situ* polymerization instead of *in situ* cross-linking (21). The phase inversion is still based on the changes of the viscosity and elasticity ratios.

But phase inversion can also be performed without reaction as shown by Ratnagiri and Scott (24, 25) by mixing blends with low volume fractions of the dispersed phase (e.g. 10% of the minor phase). They found that phase inversion during mixing was favored by a minor component with a lower viscosity and melting temperature that the major one. If the viscosity ratio (minor component over the major one) was below 0.2, there was phase inversion during blending at a constant

temperature: at the beginning of the blending the minor phase melted and encapsulated the pellets of major phase, heat transfer was slow enough to allow the minor phase to stay continuous for several minutes, and afterwards the major component became continuous.

Phase inversion can also occur in simple shear flow as shown by Astruc and Navard (26). They used two immiscible polymer fluids, one Newtonian and the second one shear-thinning. Hence, by increasing the shear rate during the experiment in a Couette rheometer, they could change the viscosity ratio of both fluids and provoke phase inversion. Using a rheo-optical tool they observed phase inversion and determined the conditions needed to reach it, however meeting reproducibility problems. They proposed a three-step model to explain phase inversion: the first step is the build-up of a bi-fibrillar morphology where it is difficult to determine the continuous phase. Afterwards the initial continuous phase starts to create sheets, filaments of this component begin to break, and the last step is the occurrence of a striped morphology resulting from the stretching of the sheets; phase inversion has then occurred. These steps proceed after a very long homogenization time. Some coalescence was observed after phase inversion, but the phase inversion was irreversible. Bouilloux et al. (22) have tried to obtain phase inversion in a dynamically cross-linked blend under shear flow, but they could only reach co-continuity. These authors also found that, after the end of the test, some coalescence would occur but the co-continuity would not disappear.

Other authors, such as Luciani et al. (27) and Willemse et al. (28), have also determined that at co-continuity the morphology was bi-fibrillar. The stability and breadth of co-continuity have recently been studied by Tol et al. (29). They found that, under flow, the interfacial tension should be high enough to stabilize co-continuity because equilibrium between threads break-up and coalescence enhanced the stability of this morphology, as low interfacial tension favored the elongation of particles but

not their break-up. As a consequence, for *in situ* phase inversion, low interfacial tension will enhance inversion because co-continuous morphology will not be well stabilized under flow, and one of the phases will become continuous in a short time. Nevertheless, under quiescent conditions, a low interfacial tension stabilizes the morphology by reducing coalescence.

4.2.4 Models

4.2.4.1 Models for predicting phase inversion

Continuity and co-continuity are two important concepts in this work. In a blend, the morphology is called co-continuous if two phases are totally continuous. Predicting the limits between continuity and co-continuity is a subject that draws a lot of interest. It is particularly useful in our work: when a blend goes from the continuity of one phase to the continuity of the other one, phase inversion is encountered. All the models developed to predict phase inversion are empirical and of limited use. We present here two empirical correlations that are useful to understand how viscosity and elasticity can influence the morphology. Avgeropoulos et al. (30) predicted phase inversion to be the point where the component torque ratio is equal to the component weight fraction ratio. Later it was extended to the component viscosity ratio by Paul and Barlow (1). Jordhamo et al. (31) developed and experimentally examined a similar empirical correlation expressed as:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} \cdot \frac{\phi_2}{\phi_1} \cong 1 \qquad (4.1)$$

where η_1 and η_2 are the viscosity of the phases 1 and 2, and ϕ_1 and ϕ_2 their volume fraction, respectively. This empirical correlation is only valid for viscosity ratios close to the unity and for low shear rates, which is not the case in our work, but it provides a

good idea of the general behavior. Several newer models give better predictions, such as those developed by Metelkin and Blekht (32), Utracki (33) and Willemse (28) (the Willemse model even predicts the range of compositions of co-continuity), but they do not take into account the elasticity which is also an important parameter for polymer blends. Bourry and Favis (34) proposed an empirical correlation which includes the elastic and viscous moduli, G' and G'', respectively, of the two polymer components:

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{G''_1}{G''_2} \cdot \frac{G'_2}{G'_1} \tag{4.2}$$

where we see that the most elastic phase tends to be encapsulated by the less one.

Concerning co-continuity, the dispersed phase begins to be partially continuous very quickly. At 20% of the minor phase, Bourry and Favis (34) observed that 35% of it was continuous. Utracki (33) suggests that continuity of the dispersed phase is reached for a concentration of dispersed phase as low as 16%; it corresponds to the percolation concept of de Gennes (35), which predicts that for a volume fraction of the minor phase above 16%, a three-dimensional network takes place. The co-continuity is reached when both phases are totally continuous.

4.2.4.2 Palierne model

The Palierne model (36) is frequently used to predict the linear viscoelastic behavior of blends. Assuming a monodisperse distribution of the dispersed phase the complex modulus of the blend $G^*_B(\omega)$ can be expressed as:

$$G^*_B(\omega) = G^*_M(\omega)\frac{1+3\phi H^*(\omega)}{1-2\phi H^*(\omega)} \tag{4.3}$$

with $H^*(\omega)$ given by:

$$H^*(\omega) = \frac{4(\alpha/R)\left[2G_M^*(\omega)+5G_I^*(\omega)\right]+\left[G_I^*(\omega)-G_M^*(\omega)\right]\left[16G_M^*(\omega)+19G_I^*(\omega)\right]}{40(\alpha/R)\left[G_M^*(\omega)+G_I^*(\omega)\right]+\left[2G_I^*(\omega)+3G_M^*(\omega)\right]\left[16G_M^*(\omega)+19G_I^*(\omega)\right]} \quad (4.4)$$

where α is the interfacial tension, R the volume-average radius of the droplets, G_M^* and G_I^* the complex moduli of the matrix and the droplets, respectively, and ϕ the volume fraction of the droplets. Obviously, emulsion models such as the Palierne model cannot be used to predict phase inversion. One has to rely on more complex empirical equations as those proposed by Lee and Park (37) based on the Doi and Ohta theory (38) (see also Lacroix et al. (39, 40))

4.2.5 Experimental

4.2.5.1 Materials

Two different EVA (called EVA1 and EVA2), three high density polyethylenes (HDPE1, HDPE2 and HDPE3) and one low density polyethylene (LDPE) were used. Some characteristics of these polymers are presented in Table 4.1. EVA1 and EVA2 respectively have contents in acetate groups of 28% and 40% in weight. HDPE2 and HDPE3 were used because of their very low viscosity (HDPE3 is the least viscous). For the transesterification reaction, TPOS and BTO were mixed to the EVA. TPOS (purity of 95%) was supplied by Aldrich (Milwaukee, USA) as a liquid at room temperature. It has a boiling point of 225°C and a density of 0.916 g/mL. DBTO obtained from Fluka (Buchs, Switzerland) has a melting point of 300°C. It was handled with extreme care because of its high toxicity.

Table 4.1 Characteristics of the polymers used.

Polymer	Supplier	Reference	Melting temperature	Density g/mL	Melt index g/10 min (at 190°C)
EVA1	Atofina	EVATANE 2805	73°C	0.95	5 – 8
EVA2	Atofina	EVATANE 4055	50°C	0.96	48 - 62
HDPE1	Ashland	HD200 (58A) Natural	132°C	0.957	0.41
HDPE2	Union Carbide	DMDY-8007	132°C	0.96	-
HDPE3	Union Carbide	DMDY-7920	130°C	0.95	-
LDPE	Dow Chemicals	503 A	111°C	0.924	1.9

4.2.5.2 Blend preparations

The blends were obtained using two different internal mixers, a Haake Plasticorder with a mixing volume of 50 mL and a Brabender Plasticorder with a mixing volume of 25 mL. The latter was preferred because of its more accurate torque measurements. However, when two blends are compared in the next section, they have been prepared using the same machine. Prior to mixing, 40% of the PE and 60% of the EVA were dry mixed with 1% of DBTO and 2% of TPOS and the mixture was introduced in the internal mixer. A blend with these proportions is the "classical" blend used in this work. A non reactive blend is a blend without catalyst and reactant. The blends were molded in a press at 160°C for 3 to 4 min in the shape of 25 mm disks with a thickness of about 1.5 mm. They were then cooled in the press to room temperature.

4.2.5.3 Rheological measurements

Rheological experiments were performed using a CSM (Bohlin) or a SR5000 (Rheometric Scientific) rheometer, both with a parallel plate geometry of 25 mm diameter and using a nitrogen blanket to prevent thermal degradation. The gap was set between 1.2 and 1.5 mm. The main rheological experiments carried out were frequency sweep tests from 30 Hz to 0.001 Hz (for about 1 hour), time sweep tests at 0.5 Hz to determine the gel point, and creep tests at a very high stress (15 kPa) to generate a large enough shear rate to provoke phase inversion. All frequency sweep and time sweep experiments were carried out in the linear viscoelastic domain, previously determined by strain sweep tests. In contrast, the creep tests were quickly out of the linear viscoelastic domain.

The Brabender internal mixer was used to determine the evolution of the blend viscosity during the reaction. Bousmina et al. (41) have developed a model assuming the complex geometry of an internal mixer to be equivalent to that of a Couette geometry. The only geometrical parameters of the mixer needed are the length of the rotors and the external radius of the chamber. A calibration was done with a polymer of known power-law expression. The internal mixer was filled with this polymer at a given mixing speed N, the torque recorded by the mixer (Γ) was then used to estimate the internal radius (bob radius) R_i with the following expression:

$$R_i = \frac{R_e}{\left[1+\frac{4\pi N}{n}\left(2\pi m L R_e^2 \frac{1+g^{n+1}}{\Gamma}\right)^{1/n}\right]^{n/2}} \tag{4.5}$$

and R_e the external radius (cup radius), L the length of rotor, g the gear ratio of the two rotors (N_2/N_1), and n and m the parameters of the power-law ($\eta = m\dot{\gamma}^{n-1}$) of the

polymer used for the calibration. Then the viscosity was determined from the following expression:

$$\eta = \frac{\Gamma}{N} \frac{\beta^2 - 1}{8\pi^2 L R_e^2 \left(1 + g^2\right)} \tag{4.6}$$

with β the ratio R_e/R_i. The shear rate can be evaluated as follows:

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi N}{\ln \beta} \tag{4.7}$$

4.2.5.4 Morphology analysis

The blend morphology was determined by scanning electron microscopy (SEM) using a Jeol JSM-840 microscope. The samples were first broken in liquid nitrogen and coated with a 50/50 mix of gold and palladium. The samples in creep tests were quickly cooled by an air stream in the rheometer, removed, and carefully broken at 3 mm from the edge in the flow direction. To do so, a 3 mm width and 25 mm length band was cut from the sample and a very small cut (hardly visible) was done with a razor blade to initiate the breakage of the sample. The particles sizes were determined using a digitalizing table, analyzing at least 200 particles and applying the Saltikov correction (42).

4.2.6 Results and discussion

4.2.6.1 Morphology dependency on processing conditions

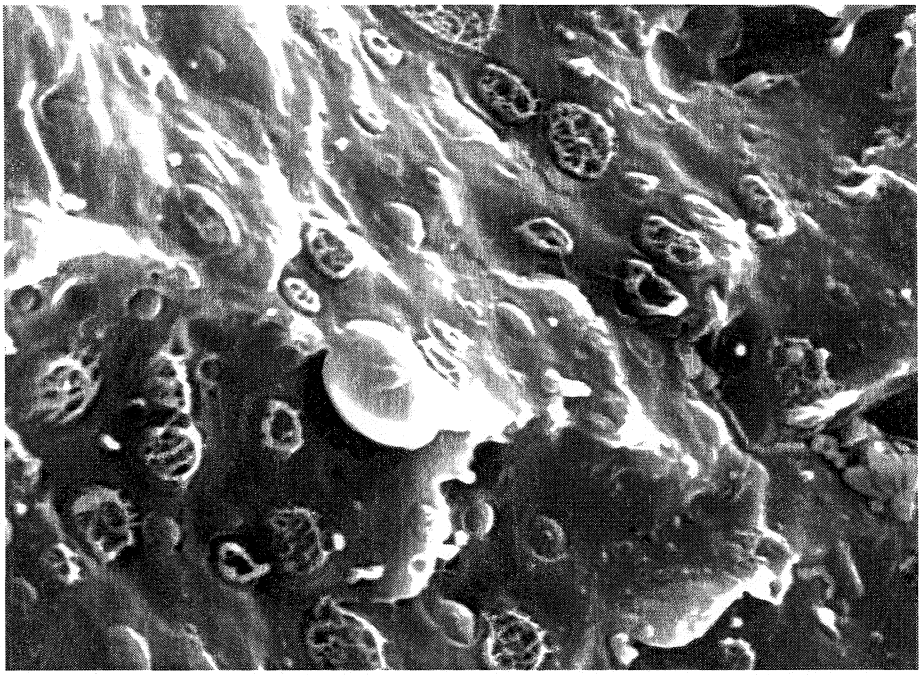
Figures 4.2(a) and 4.2(b) are micrographs obtained with SEM of a non reactive blend and a reactive one, respectively. Both blends have a polymer composition of 40/60 HDPE1/EVA1. The dark phase is EVA and the light one is PE that can be

recognized by its surface fracture, which is not smooth, contrary to EVA. It is due to the fact that when the samples were broken after having been introduced into liquid nitrogen, EVA had a fragile fracture (EVA glass transition temperature is at –25°C (43)), and PE was still ductile because the glass transition temperature of PE, which is about –110°C (44), was probably not reached). For the non reactive blend, the PE is well dispersed in the EVA phase and the PE droplets are about 3-4 μm in diameter. For the reactive blend, the EVA phase is not very well dispersed in PE but the morphology is comparable to those observed in industrial TPVs. The viscoelastic behavior of the pure components (EVA1 and HDPE1) and of the non reactive and the reactive blends are presented in Figure 4.3. The viscoelastic behavior of the pure components and the non reactive blend is typical of that observed for homogeneous polymer melts. The Palierne model is shown to describe well the viscoelastic behavior of our non reactive blend, using Equation 4.3 with the volume average radius determined for this blend (R = 1.5 μm) and taking the interfacial tension, α as an adjustable parameter. The best fit is obtained for α equal to 0.8 mN/m, which is a reasonable value for this compatible blend (e.g. Peon et al. (16) found that for such a blend, α is not higher than 1 mN/m). In contrast the reactive blend is characterized by a plateau in the elastic modulus at low frequencies, as it has been observed in many blends composed of a thermoplastic and a large content of elastomer. As mentioned previously (14-16), this plateau most probably corresponds to the characteristic modulus of a network-like structure. The viscosity curve has a slope of -1 at low frequency (below 10^{-2} s^{-1}), which is in good agreement with previous observations (12).

5.1.1. Influence of mixing temperature

Figure 4.4 presents the viscoelastic behavior of blends prepared at nine different temperatures. These blends were composed of 60% EVA1 and 40% HDPE1 with 2% of TPOS and 1% of DBTO, and prepared at a mixing speed of 50 RPM. For all the

a)



b)

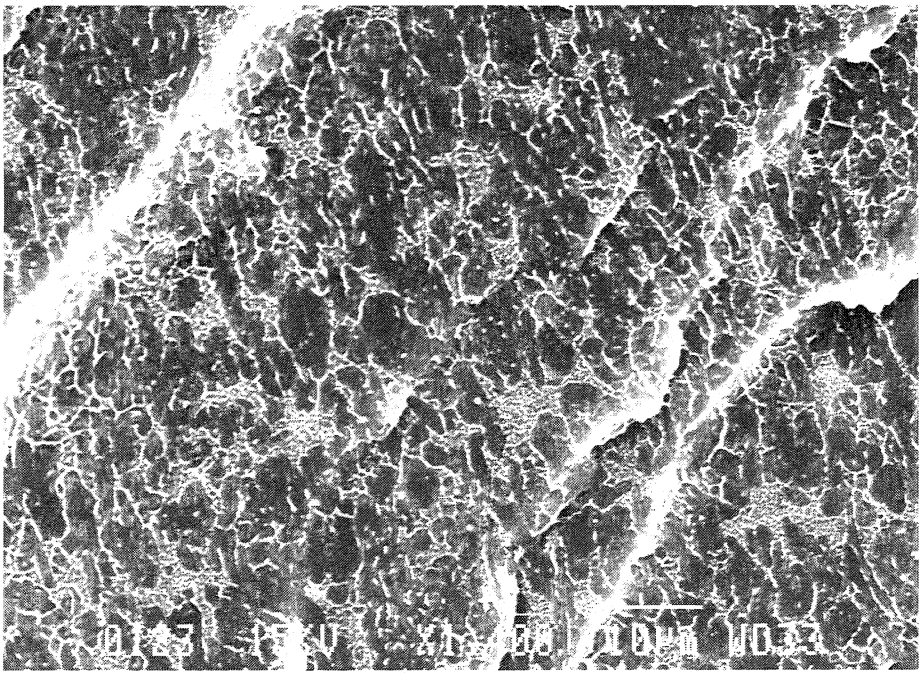


Figure 4.2 SEM micrographs of a) non reactive blend (40% HDPE1 / 60% EVA1) and b) reactive blend (40% HDPE1 / 60% EVA1 + 2% TPOS + 1% DBTO).

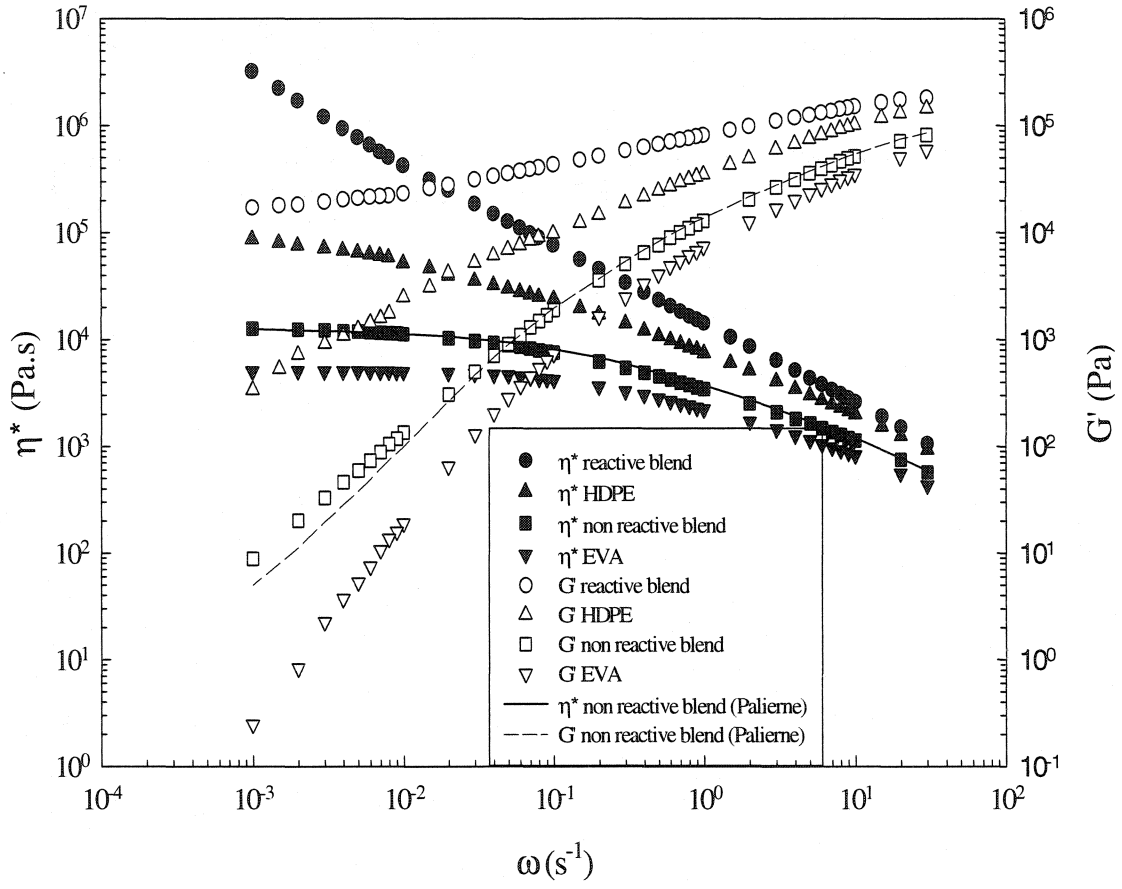


Figure 4.3 Comparison of the viscoelastic behavior at 160°C of the pure components (EVA1 and HDPE1), and a reactive blend (40% HDPE1 / 60% EVA1) and a non reactive one (40% HDPE1 / 60% EVA1 + 2% TPOS + 1% DBTO). The solid lines are the Palierne model predictions for the non reactive blend. The best fit was obtained for a value of α equal to 0.8 mN/m.

samples the elastic modulus was much larger than the viscous modulus, which is not reported in the figure for reason of clarity. If we assume that there is no significant difference in the crosslink extent of the EVA in all the blends, the better the EVA is dispersed, the lower is the elastic modulus (and the viscosity). If the major EVA component was close to be continuous, the higher would be the viscous and the elastic moduli of the blend. The best temperature to prepare the blends with the internal mixer was thus determined to be 180°C. Higher temperatures led to less dispersed EVA: as a higher temperature will provoke a quicker reaction, and phase inversion, which is not an instantaneous phenomenon, will not be well achieved. The inversion would then be due more to the break-up of the dispersed phase than to viscous and elastic effects. It was also seen that the temperature should not be too low, as suggested by Equation 4.2. The point of phase inversion ϕ_{EVA}/ϕ_{PE} that is obtained by this relation for the initial non reactive blend is closer to the ratio 60/40 (which is the ratio of the volume fraction in the blend) at 180°C than at 170°C, by about 5%. We do not have an exact value of this difference since the effective shear rate in the mixer is larger than the maximum frequency obtained in the rheometer. If we assume that the tendency for the evolution of *G'* and *G"* is going on at higher frequencies, the point of phase inversion would be reached for a lower cross-linking extent at 180°C than at 170°C. This would explain a better dispersion of the EVA at 180°C.

5.1.2. Influence of mixing speed

The results for the influence of the speed in the internal mixer are shown in Figure 4.5. The differences for the three mixing speeds are very small. For the elastic modulus, the best results were obtained for 50 and 100 RPM. It seems that a low speed gives a better morphology and a high speed provokes more break-up of the elastomer, which results in a phase inversion with a bad dispersion. High mixing speeds can enhance the distribution of the reactant and result in faster reactions. However, the reaction time is too fast for a good phase inversion. A low mixing speed will not provide a good

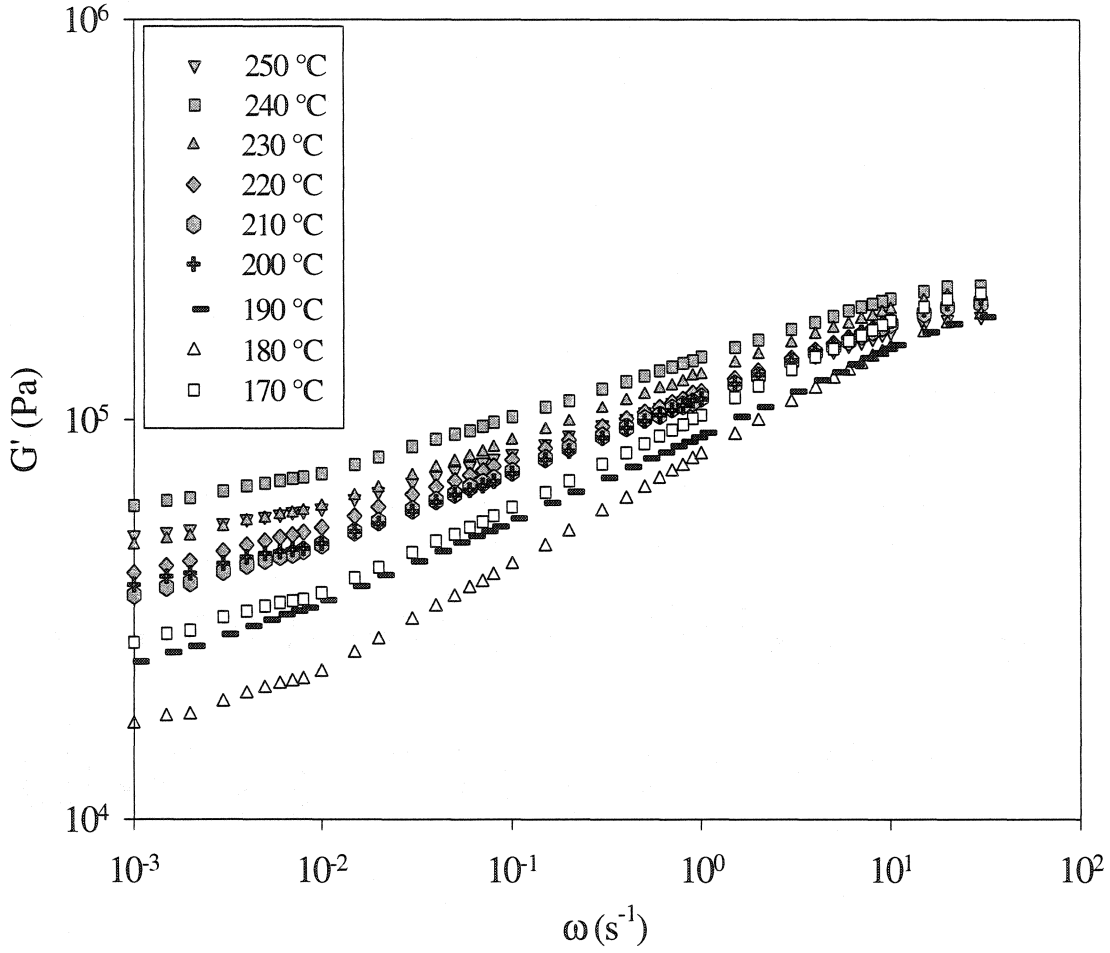


Figure 4.4 Comparison of the viscoelastic behavior measured at 160°C of reactive blends (40% HDPE1 / 60% EVA1 + 2% TPOS + 1% DBTO) prepared at nine different temperatures for a mixing speed set at 50RPM during 10 min.

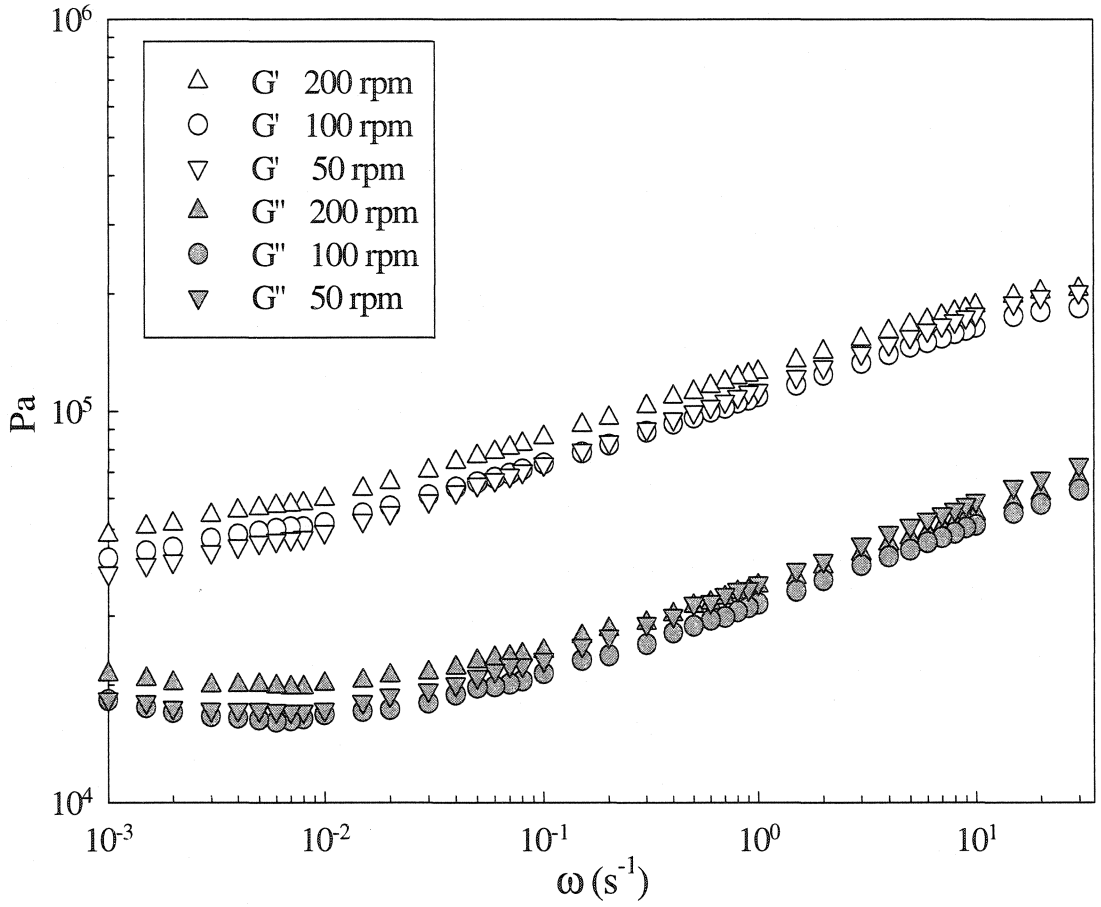


Figure 4.5 Comparison of the viscoelastic behavior at 160°C of reactive blends (40% HDPE1 / 60% EVA1 + 2% TPOS + 1% DBTO) prepared at three different mixing speeds and 180°C during 10 min.

distribution of the reactant, but the reaction will be slower favoring phase inversion due more to viscous and elastic effects. The dispersion of the elastomeric component is thus better. Because of this, and even if the viscoelastic results do not provide really obvious proofs that 50 RPM is the best mixing speed, we did use that speed for the subsequent experiments.

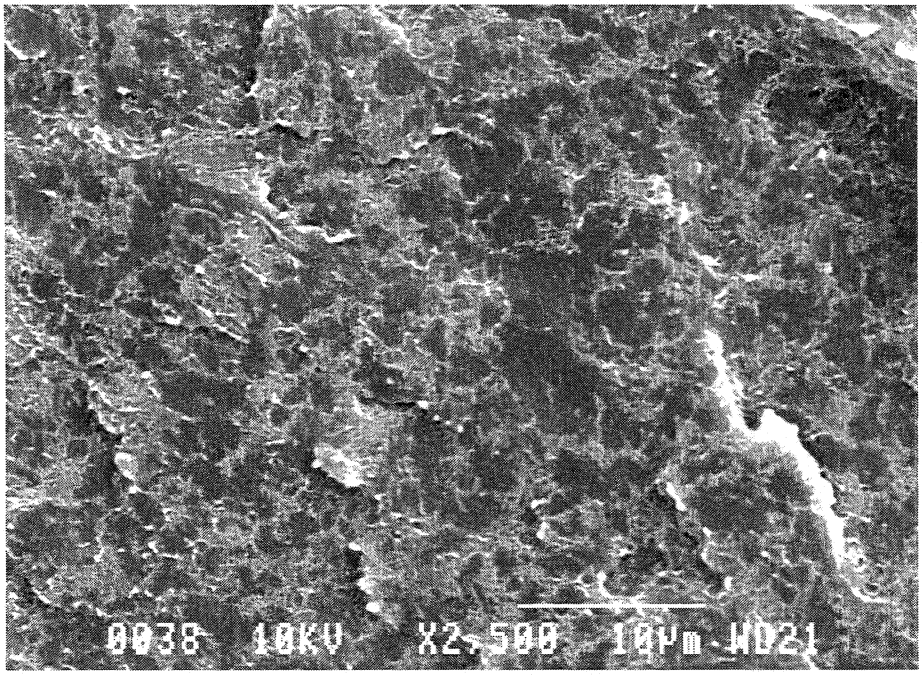
4.2.6.1.3 Influence of the viscosity of PE

To study the influence of the viscosity of the pure components on the final morphology, two PEs with lower viscosity (HDPE2 and HDPE3) were used. According to Equation 4.1, better morphologies are to be expected compared to the blend containing the higher viscosity PE (HDPE1). The latter contains some large particles of EVA of about 5 μm, as can be seen in Figure 4.6(a). Such large particles are no longer present in the micrograph of Figure 4.6(b) for the blend with the low viscosity PE (HDPE2). For HDPE3, the viscosity is so low that even for the non reactive blend with 60% of EVA, the PE is already the matrix, as it can be seen in Figure 4.6(c). The importance of viscosity in phase inversion is then obvious for this blend as is has been shown for other TPVs (20). Nevertheless, the PE viscosity should not be too low. A very low viscosity will provoke a coarse morphology, which will result in poor mechanical properties, especially concerning the elasticity (20).

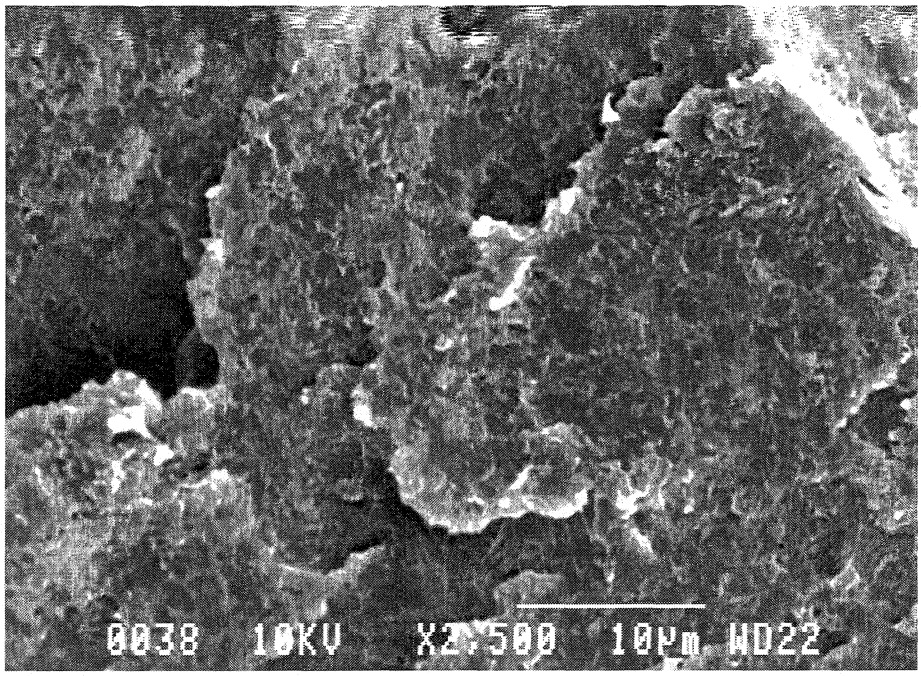
4.2.6.1.4 Influence of the cross-linking kinetics

The influence of the reaction kinetics was also studied. To slow down the cross-linking rate, some samples were prepared using less catalyst (0.64% instead of 1% for the previous blends). In that case (micrograph of Figure 4.7), the particles had a similar size than for a faster reaction (micrograph of Figure 4.6(b)), but the dispersion was better with less catalyst, i.e. the reactive blend was more homogeneous. As it was seen in the section concerning the influence of mixing speed, a slow reaction favors phase

a)



b)



c)

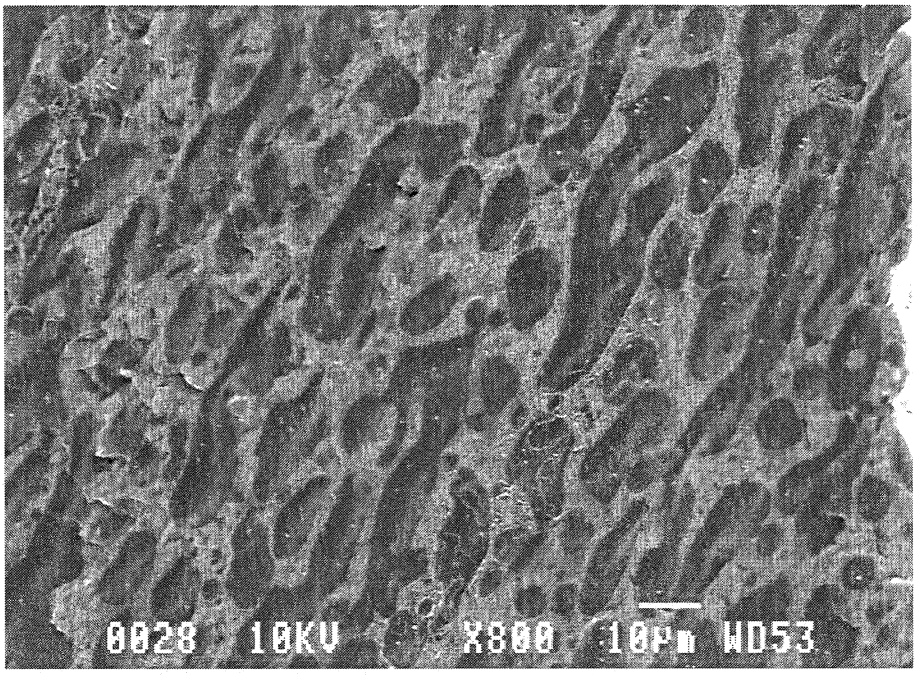


Figure 4.6 SEM micrographs of a) and b) reactive blends (40% HDPE / 60% EVA1 + 1%TPOS) prepared with a) 1% DBTO and HDPE1 and b) 1% DBTO and HDPE2, c) a non reactive blend 40% HDPE3 / 60% EVA1.

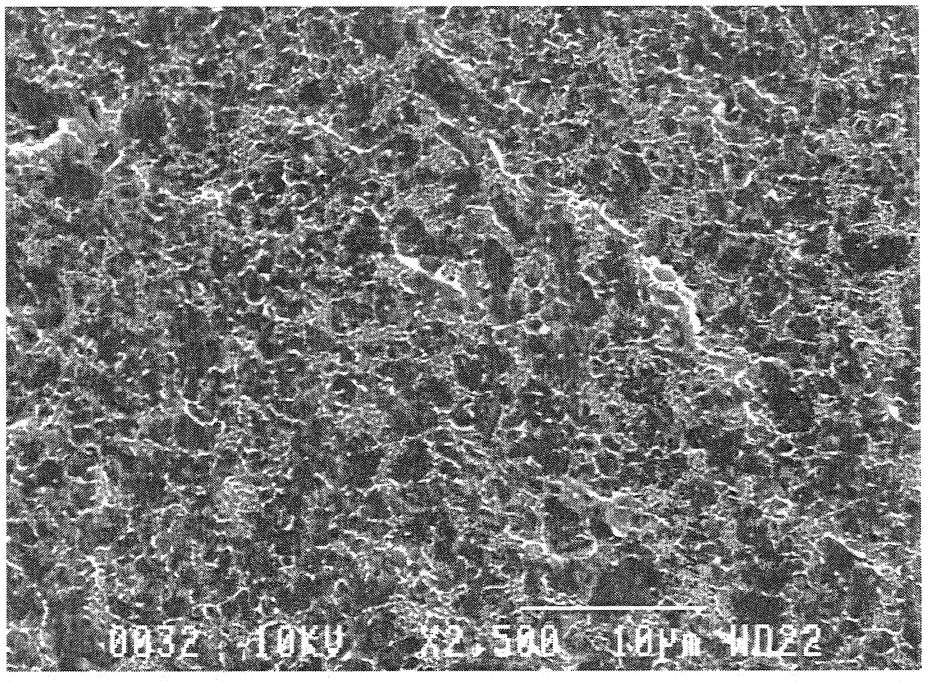


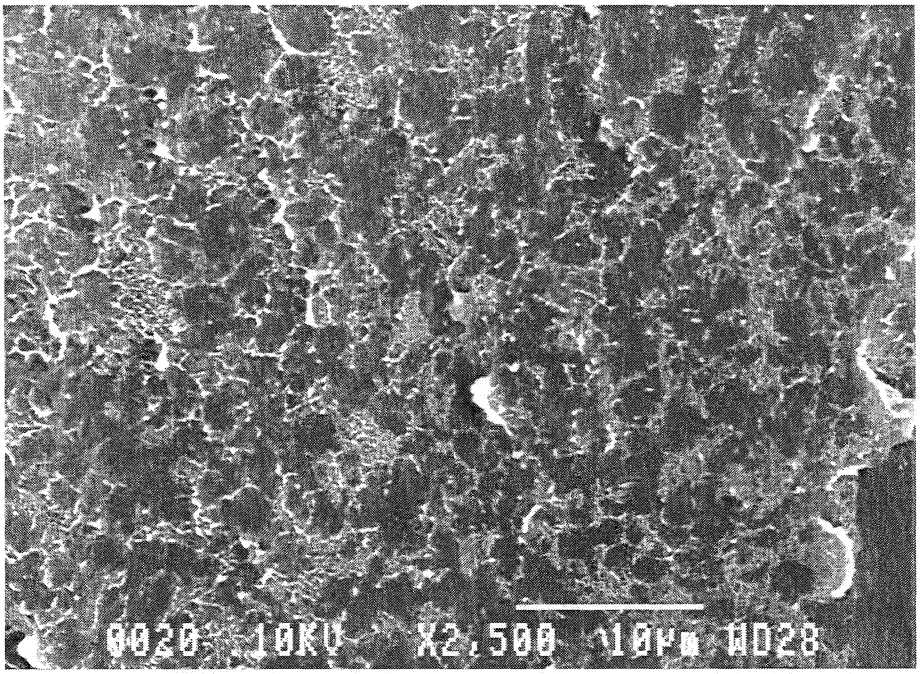
Figure 4.7 SEM micrographs of reactive blends (40% HDPE / 60% EVA1 + 1%TPOS) prepared with 0.64% DBTO and HDPE2

inversion. Other authors (20, 23) have also found that a slower reaction was better for phase inversion, because if the gel point was reached too soon, phase inversion will need a break-up of the elastomer, which will not result in a fine dispersion of the elastomer particles.

4.2.6.1.5 Influence of the content of acetate groups in EVA

Some tests were done with the EVA containing 40% of acetate (EVA2) so as to compare the morphology of blends obtained with EVA having more or less affinity with PE. Interfacial tensions for blends with PE and EVA1 or EVA2 were not evaluated, but by decreasing the content of ethylene (i.e. increasing acetate) in the EVA, the affinity with polyethylene would be lower, corresponding to larger values of the interfacial. Banik et al. (45) found that with decreasing temperature PE/PS (polystyrene) blends where less compatible and that resulted in increases of the interfacial tension. Larger EVA particles after phase inversion are expected as shown in Figure 4.8(a) and 4.8(b) for two blends prepared with the same process but with different EVA contents. For the non reactive blends, the PE particles were also found to be larger for blends with EVA2 than for blends made with EVA1 (results not shown). The quality of the dispersion is most probably also affected by the viscosity of the EVA. As EVA2 has a much lower viscosity than EVA1 (melt index about 10 times lower than that of EVA2), the phase inversion point is then reached for a much higher cross-linking extent, because phase inversion is expected to occur for a same viscosity of the crosslinked EVA. The inversion will thus need more break-up of the EVA phase for EVA2 than for the EVA1, and the morphology would be coarser. The influence of the initial viscosity ratio was studied in a previous part, with a similar difference in viscosity ratio to those obtained with the two EVAs. The influence on the morphology size is larger for the EVA2 than for the low viscosity PE (HDPE2), which indicates that the viscosity is not the only important parameter. Affinity and interfacial tension also have strong effects on the quality of the morphology.

a)



b)

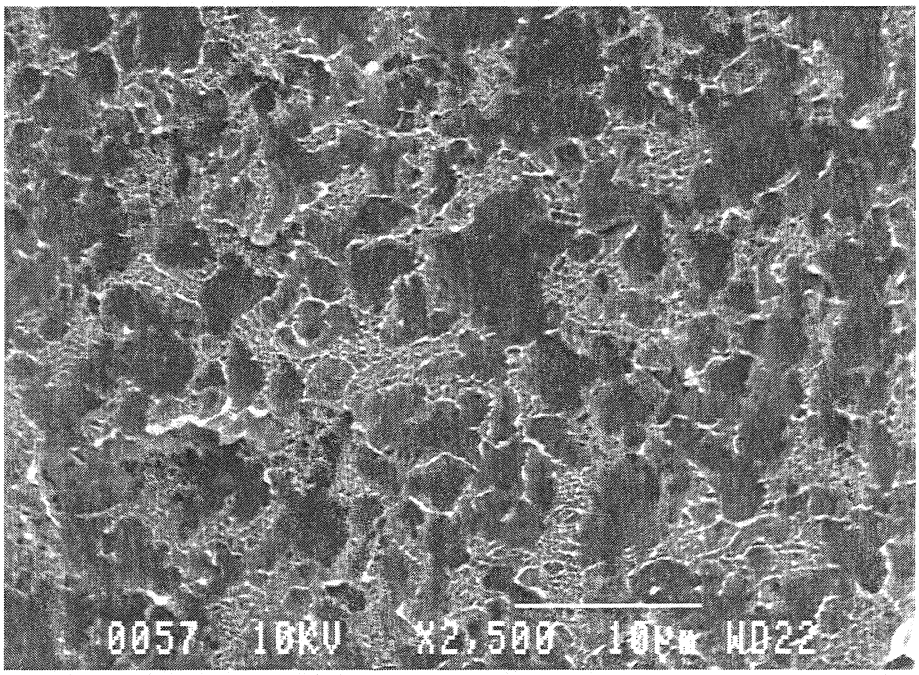


Figure 4.8 SEM micrographs of reactive blends (40% HDPE1 / 60% EVA + 1% TPOS + 1% DBTO), the EVA contained a) 28% of acetate (EVA1) and b) 40% of acetate (EVA2).

4.2.6.2 Relationship between shoulder and phase inversion

4.2.6.2.1 Tests carried in an internal mixer

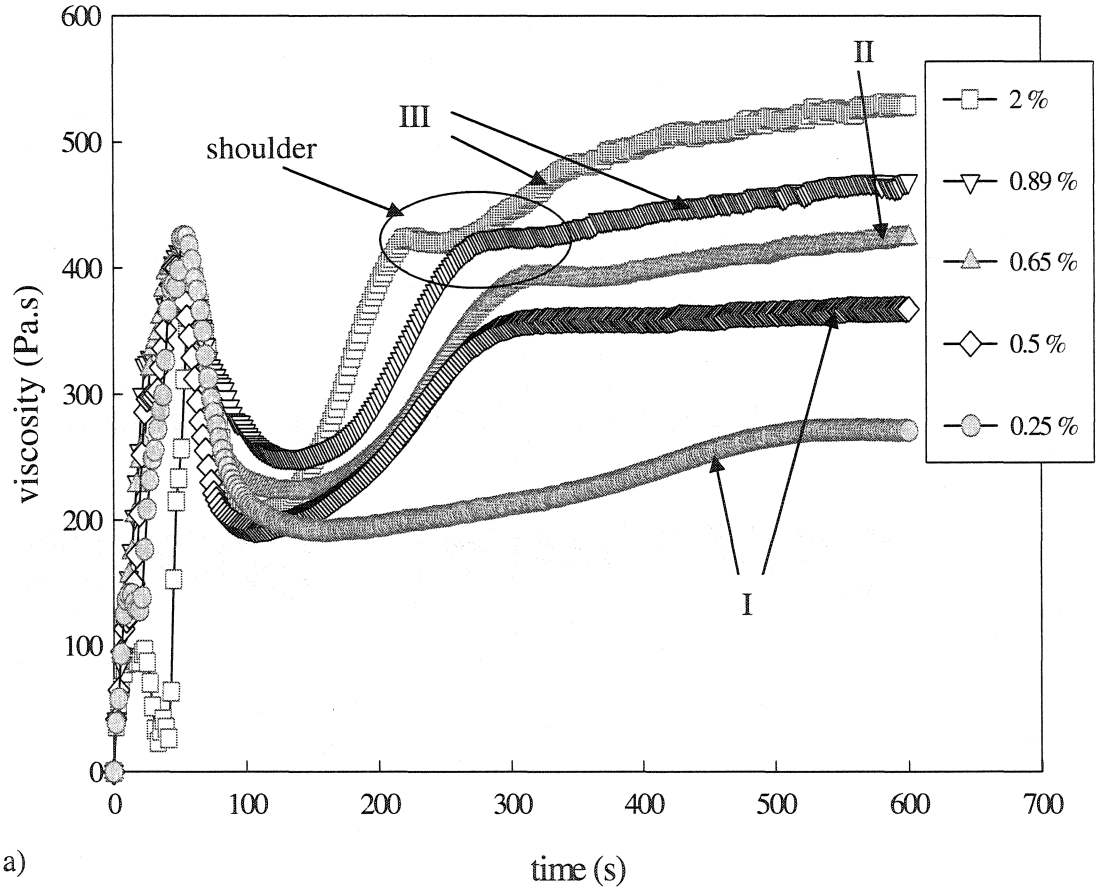
Some authors (5, 6) have observed a shoulder in the evolution of the torque (or of the viscosity of the blend) measured in an internal mixer during the reaction, and have tried to relate it to the phase inversion, but with little success. To establish more clearly this relationship, the reaction was stopped at different extents of our experiments and the corresponding morphology was determined at these points. The blends were prepared with the same proportions of EVA, PE and catalyst but the quantities of the cross-linking agent used varied were from 0.25 to 2% of the blend weight. This way, different extents of reaction could be reached. The evolution of viscosity, calculated using Equation 4.6 from the torque of the mixer, is represented in Figure 4.9(a) for some blends. The first peak is due to the introduction of the polymer granules in the mixer. The decrease shows the melting of the mixture and the following increase is due to the cross-linking of EVA which provokes an increase of the viscosity of EVA, and of the blend.

Depending on the extent of the reaction, three different trends for the viscosity curves in the mixer are observed. For a low extent, the viscosity is increasing up to a plateau, without shoulder in the increase (curves designed by "I"). From SEM observations (Figure 4.9(b)) PE was still dispersed in EVA for case "I" and there was no phase inversion. The blends obtained with a behavior type "II" were characterized by a shoulder which appeared for different values of viscosity below 400 Pa.s (for a constant speed of 50 RPM, equivalent to a shear rate of 200 s^{-1}). The more reactant, the higher was the shoulder. These blends had a co-continuous morphology (Figure 4.9(c)) and it was not possible to determine which phase was the continuous one. The final viscosity of the EVA was, however, not high enough to provoke a complete phase inversion. The last trend, called "III", presented a shoulder at about 400 Pa.s (still for

50 RPM), whatever the reactant concentration was. These blends presented a matrix of PE; the co-continuity was almost reached, but the EVA was not continuous (Figure 4.9(d)). We can thus conclude that the shoulder corresponds to the beginning of phase inversion, and if the concentration of reactant is not too low (in our case above 0.9 wt %) the shoulder corresponds to the phase inversion phenomenon. We notice that it happens very quickly, i.e. two minutes after the melting of the polymers. Tests done in a rotational rheometer have revealed that the gel point is reached even faster, between sixty and ninety seconds (data not shown). The inversion occurs then when the EVA is already a gel. It is another proof that working with a low viscosity PE is better as we can avoid reaching this high level of cross-linking at the shoulder.

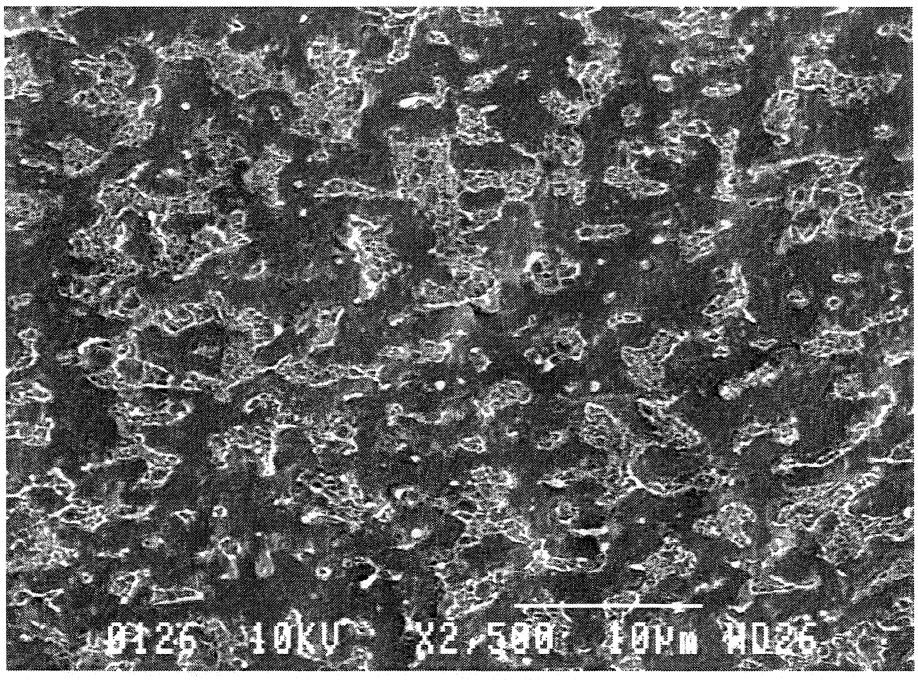
4.2.6.2.2 Test carried in a rotational rheometer

Creep tests in a rotational rheometer, with an applied stress of 15 kPa, have been carried out during cross-linking to verify if phase inversion can be achieved in simple shear. Since HDPE blends could not be prepared at temperatures lower than 140°C, where the cross-linking reaction would be minimized, blends of LDPE and reactive EVA were used. Blending and molding could be achieved at 125°C. There was some EVA cross-linking but the reaction was very slow at that temperature, and the blending was restricted to 4 minutes. The viscosity of the blends increased by some 80% during the preparation steps, which can be seem important, but it is relatively low compared to viscosity increases of EVA by a factor of 100 and more due to the reaction. For creep tests, the blend samples were introduced between the parallel plates at the desired temperature and the test began one minute after to minimize the extent of reaction before the test. The viscosity, shear and shear rate measured by the rheometer were used to follow the reaction.

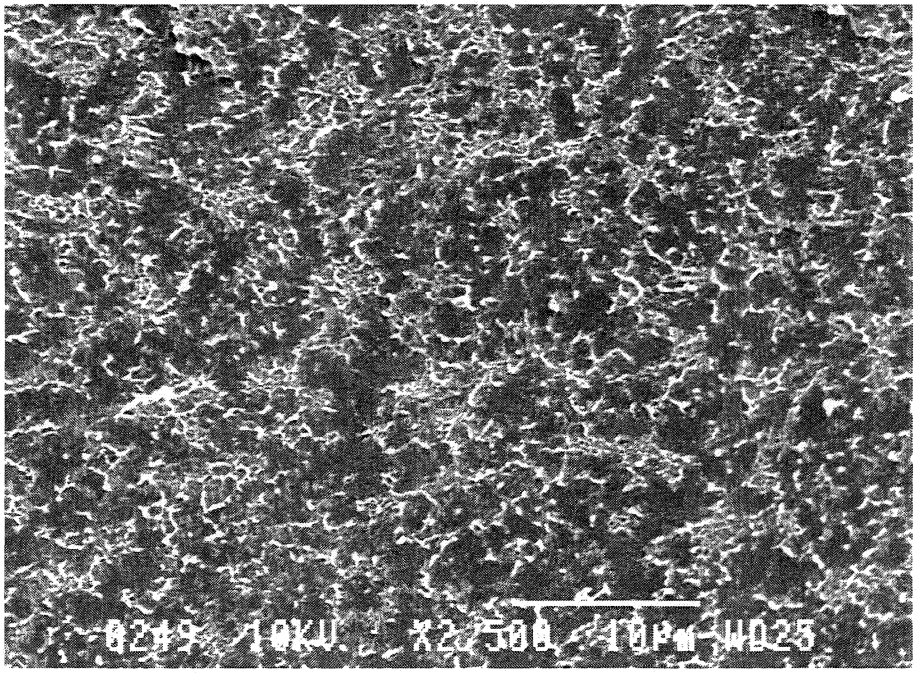

600
500
400
300
200
100
0
viscosity (Pa.s)
0
100
200
300
400
500
600
700
time (s)
II
III
shoulder
I
2 %
0.89 %
0.65 %
0.5 %
0.25 %

a)

b)



c)



d)

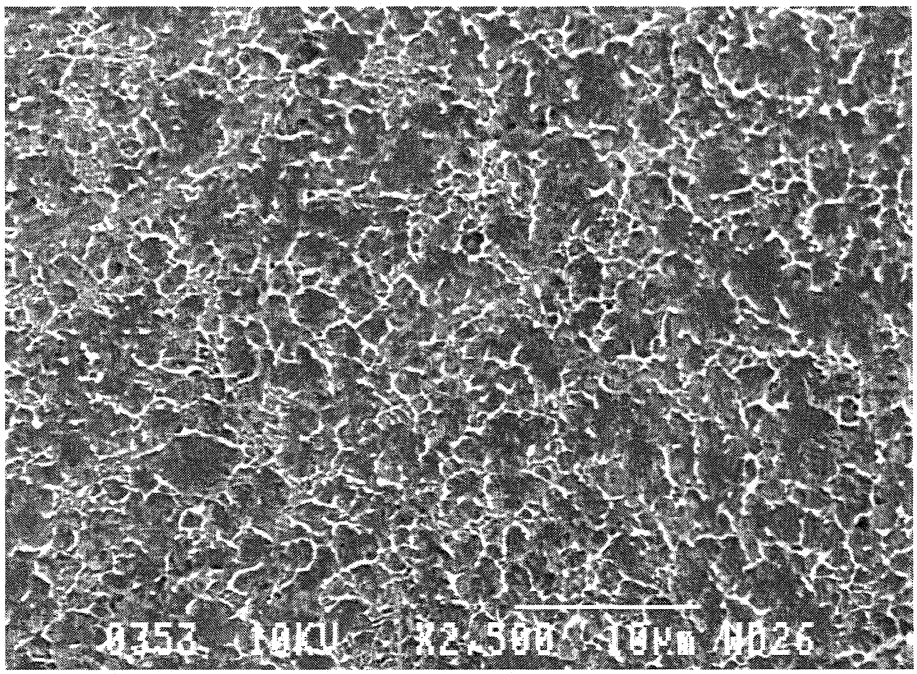


Figure 4.9 a) Evolution of the viscosity of the blend (40% HDPE1 / 60% EVA1 + 1% DBTO) in the internal mixer for different quantities of cross-linking agent TPOS, from 0.25 to 2 wt %, at 50 RPM (200 s^{-1}) and 180°C. b) micrograph of a blend prepared with 0.5% of TPOS (case I), c) micrograph of a blend prepared with 0.65% of TPOS (case II) and d) micrograph of a blend prepared with 0.89% of TPOS (case III).

The evolution of the viscosity during some of these tests is shown in Figure 4.10. The set temperature was changed so as to work with different reaction rates. The experiments at 180°C showed no shoulder and the viscosity increases rapidly to very large values. There are some irregular data, they are very likely due to slippage of the sample because of its very high viscosity. The morphology studies have revealed that EVA was still the matrix at the end of these tests, but LDPE particles were very elongated. Five different experiments were also conducted at 160°C, where the cross-linking was slower than at 180°C. Most curves showed a shoulder in the increase of viscosity. However, we faced some problems of reproducibility at 160°C. In some tests there was a shoulder in less than two minutes whereas one curve did not have a shoulder after four minutes, and the viscosity at these shoulders was never the same. This problem can be due to the fact that the TPOS and DBTO may not be well dispersed in all the samples and these samples may not have experienced exactly the same thermal history. Figures 4.11(a) and 4.11(b) are micrographs for this blend before and after the creep test at 160°C, respectively. We can see from Figure 4.11(b) that phase inversion has happened as the major EVA component is dispersed in the PE (dark elongated structures). This confirms, as in the internal mixer, that the shoulder in the viscosity curve is related to phase inversion. Phase inversion in simple shear will not occur when the reaction is too fast (at 180°C the rate is much higher than at 160°C) because the blend needs more time to achieve phase inversion as shown by Astruc and Navard (26). In the internal mixer, phase inversion is much more rapid, probably favored by the larger deformation rates and the elongational flow components. It can finally be mentioned that before phase inversion, the morphology is bi-fibrillar, and after there are some stripes of EVA in PE. It is in good agreement with the model of phase inversion proposed by Astruc and Navard (26).

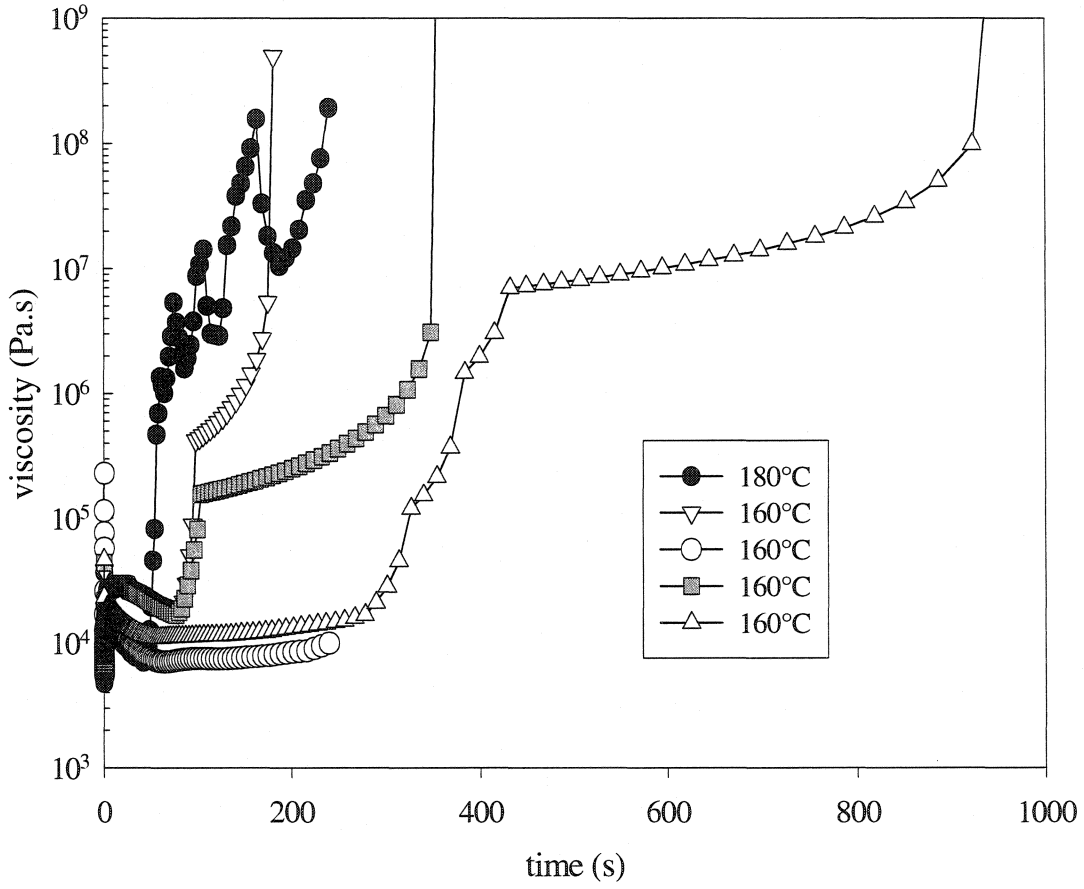
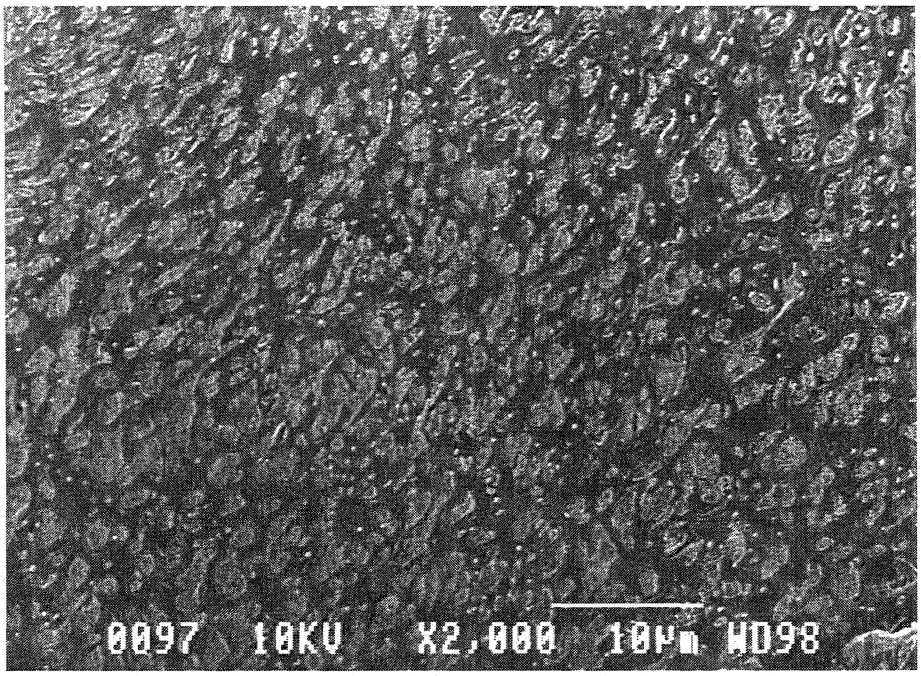


Figure 4.10 Viscosity as a function of time in creep during reaction for different blend samples (40% LDPE / 60% EVA1 + 2% TPOS + 0.64% DBTO), one test was done at 180°C, the other ones at 160°C. A shear stress of 15 kPa was applied.

a)



b)

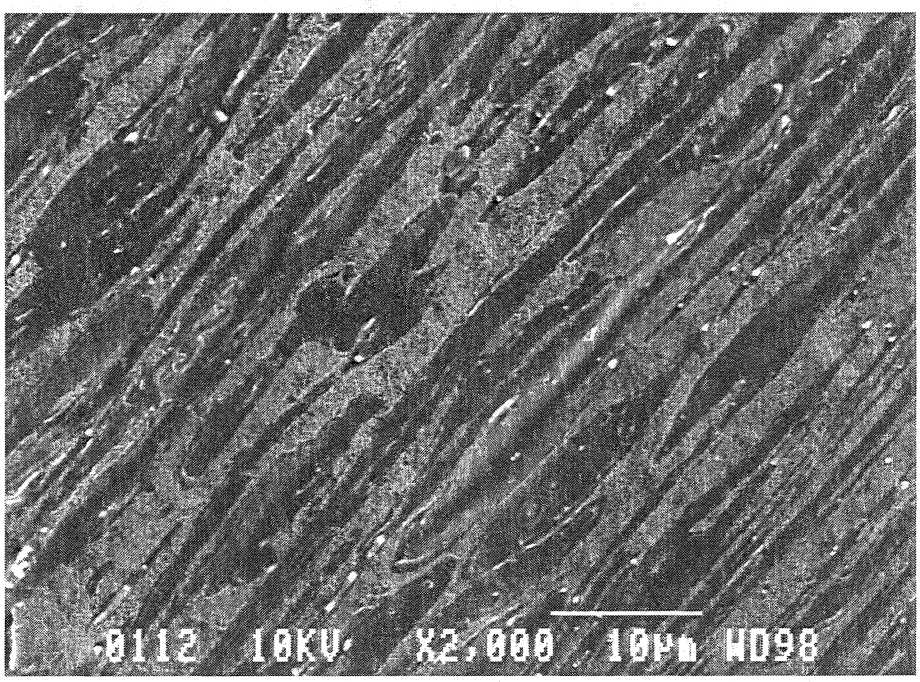


Figure 4.11 SEM micrographs of reactive blend (40%LDPE / 60%EVA1 + 2% TPOS + 0.3% DBTO) a) before reaction and creep test and b) after reaction and creep test at 160°C, showing a shoulder in the viscosity curve.

The coalescence of LDPE in the non reactive blend has been studied, at 160°C under an applied stress of 15 000 Pa, so as to see its role on phase inversion. Figure 4.12 represents the increase of the fractured surface area of the particles as a function of the creep test time. The Saltikov corrections were applied to determine the average area going through the center of the particles. The PE particles grew for a maximum of six minutes, afterwards the size remains the same, equilibrium between coalescence and break-up was reached for a fractured surface area of 8 μm^2. A similar system has been studied by Martin et al. (46) who found that in creep the droplets coalesce through a "head-to-tail" mechanism and grow until the critical capillary number is reached. Afterwards there is equilibrium between coalescence and break-up. The elongated shape of our particles in the non reactive blend at the end of the creep test (results not shown) and results in Figure 4.12 are in good agreement with this mechanism. To conclude from the creep results, it is important to emphasize that we did obtain phase inversion in a simple shear experiment. As far as we know, only Astruc and Navard (26) have observed phase inversion in simple shear, but for a non reactive blend.

4.2.6.3 Kinetics

The kinetics of the transesterification reaction between EVA and TPOS, using DBTO as a catalyst, have been rheologically determined by Verbois (6) and Bounor-Legaré et al. (7) using the gel point (or gel time), which is the crossover of G' and G''. The activation energies (E_a) found were, respectively for each author, 43 and 47 kJ/mol, for the same quantities of reactants used in this work. The quantity of catalyst was less than in our first experiments (0.3 % instead of 1 % for the classical blend) so as to slow down the reaction and to be able to observe the gel point during the test. Verbois (6) have shown for this reaction that the quantity of catalyst do not affect E_a. Our blends for these experiments were prepared as for creep tests. Pure EVA1 was mixed with TPOS and DBTO and molded at 105°C. In that case, there was almost no

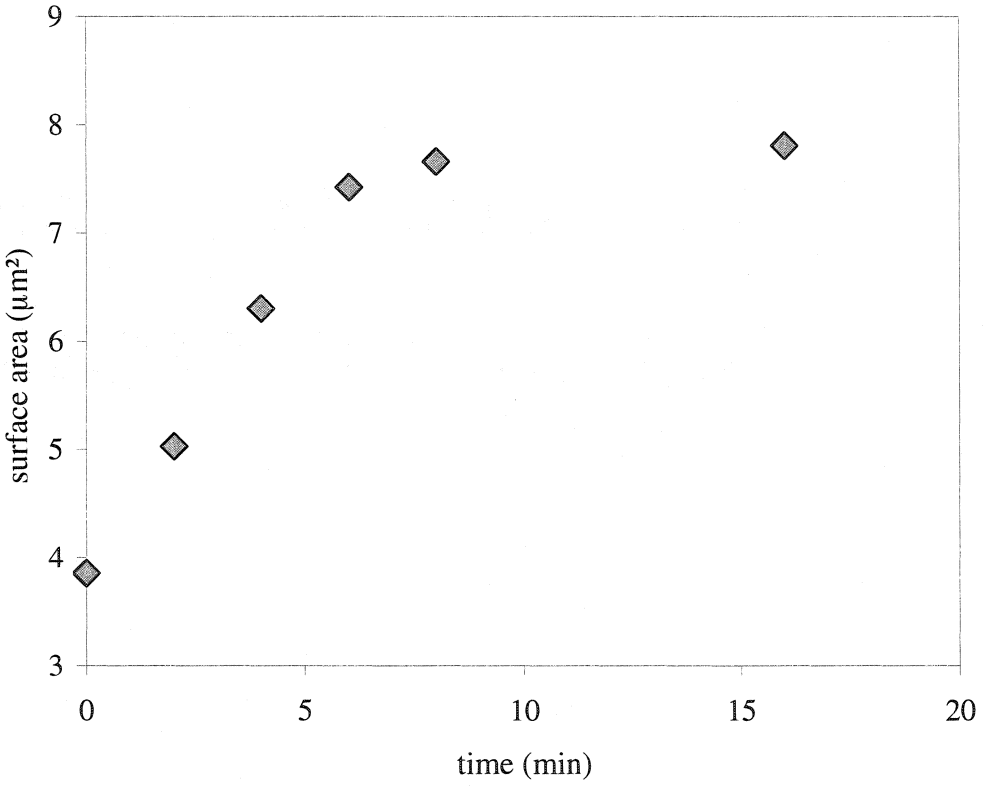


Figure 4.12 Evolution of the size of the inclusions of PE during creep test for non reactive blend (60% EVA1 / 40% LDPE). Surface area is corrected with Saltikov correction.

cross-linking before the rheological tests. For the reactive EVA1/LDPE blend, we had to use some corrections that will be explained later.

4.2.6.3.1 E_a evaluations using gel points

The gel point was determined at different temperatures and $\ln(t_{gel})$ was plotted as a function of $1/T$. The slope is then equal to E_a/R, where R is the ideal gas constant (7). The gel times were recorded at the crossover of G' and G'' for a frequency set at 0.5 Hz (a low frequency is better but a high frequency allows to record data in a short time). For the reactive EVA, the E_a was found to be 43.3 kJ/mol, which is in agreement with the findings of Verbois and Bounor-Legaré et al. (6, 7). Nevertheless, this result could be somewhat inaccurate as we estimated that it took approximately one minute for the sample to reach the desired temperature. For the reactive EVA1/LDPE blend, the result was much different and E_a was found to be 169.6 kJ/mol. It is due to the fact that only the EVA in the blend is reactive and that the EVA has begun to cross-link before the rheological test, during the blending step. The EVA alone is mixed with DBTO and TPOS at a temperature of 100°C, at this temperature there is no reaction, the gel time is then easily determined. But as seen previously, the viscosity of the blend increased of about 80% during the blending process at 125°C, thus the gel point, which has been found to happen for an extent of the reaction close to 1% (7), is almost reached after this process. EVA mixed with TPOS and DBTO at 125°C showed a similar increase of viscosity. A proper analysis for the blend is discussed in the next section.

4.6.3.2 E_a evaluations for reactive EVA1/LDPE blends using the Palierne model

To evaluate E_a for the reactive EVA1/LDPE blends with better accuracy, we have used a simplified Palierne model. The original Palierne model using Equation 4.3 was shown to predict well the viscoelastic behavior of our non reactive blend, as shown in

Figure 3. Neglecting interfacial effects (40, 47), the Palierne model expression for the complex viscosity of the blend reduces to:

$$\eta^*(\omega) = \eta_m^*(\omega)\frac{1+3\phi H^*(\omega)}{1-2\phi H^*(\omega)} \tag{4.8}$$

with $H^*(\omega)$ given by:

$$H^*(\omega) = \frac{\eta_I^*(\omega)-\eta_m^*(\omega)}{2\eta_I^*(\omega)+3\eta_m^*(\omega)} \tag{4.9}$$

where η_m^* and η_I^* are the complex viscosities of the matrix and the dispersed phase, respectively. The assumption of negligible interfacial effects has been proved to be valid for high enough frequencies (15, 40), and this simplified model was found to show good agreement with experimental data of the non reactive EVA1/LDPE blends at the frequencies used (results not shown).

The simplified version (Equation 4.8) was used at 0.5 Hz (frequency of the tests to determine the gel point) for the non reactive blends at all the temperatures used to estimate E_a. At that frequency the droplet deformation does not contribute significantly to the complex modulus or viscosity of the blend and the influence of the interfacial tension can be ignored. The gel point was first determined as previously, i.e. by the crossover of G' and G''; the complex viscosity of the blend at the gel point is thus known. This viscosity is used to determine the complex viscosity of EVA in the blend at this point according to Equation 4.8 (the viscosity of PE is known). Afterwards, we look on the time sweep test curve during cross-linking for pure reactive EVA to know what is the time needed to reach this viscosity value for EVA. This time is the "real" gel point. The new E_a value obtained was 42.3 kJ/mol, which is not significantly different from the value obtained for the EVA alone. The kinetics of transesterification for reactive EVA/PE blends can then be correctly determined by rheological ways.

4.2.7 Conclusion

The conditions of phase inversion in a reactive blend consisting of EVA and PE have been investigated. Phase inversion was achieved by cross-linking the EVA major component using TPOS and DBTO. The calculated reaction activation energy was found to be correctly evaluated with rheological measurements for both the reactive pure EVA and the reactive EVA/PE blends, and the obtained values are in good agreement with previous works (6, 7).

The optimum mixing conditions for an internal mixer to obtain phase inversion in a PE/EVA reactive blend have been investigated; the best mixing speed and temperature were found to be 50 RPM and 180°C, respectively. It has also been found that the closer the initial viscosity ratio is from the phase inversion point, the better the phase inversion will be. Working with a moderately fast reaction was also found to improve the morphology of the final blend, and the required mixing time was compatible with industrial processes. The phase inversion time could be determined considering the link between the shoulder in the viscosity curve during reaction and phase inversion. This phenomenon was observed both in an internal mixer and in a rotational parallel plate rheometer. Phase inversion in a rheometer has rarely been achieved in the past, and as far as we know it is the first time that a phase inversion due to a reaction is done in a simple shear experiment using a conventional rheometer.

4.2.8 Acknowledgments

The authors wish to acknowledge financial support received from NSERC (Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada) and FQRNT (Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies).

4.2.9 References

1. D. R. Paul and J. W. Barlow, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, **18**, 109-168 (1980)
2. S. Abdou-Sabdet and S. Datta, *Thermoplastic Vulcanizates,* in *Polymer blends*, vol.2 by D. R. Paul and C. B. Bucknall, John Wiley & Sons, Inc., 517-555 (2000)
3. M. C. Boyce, S. Socrate, K. Kear, O. Yeh and K. Shaw, *J. Mech. Phys. Solids*, **49**, 1323-1342 (2001)
4. A. Michel, A. Verbois, M. Bert, C. Angelloz, P. Blanc, X. Pages, D. Milesi and P. Cassagnau (to Multibase S.A.), French Patent, WO 00/55213 (2000)
5. C. Joubert, P. Cassagnau, A. Michel and L Choplin, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 2222-2233 (2002)
6. A. Verbois, Thesis Univ. Saint-Etienne (2001)
7. V. Bounor-Legaré, I. Ferreira, A. Verbois, P. Cassagnau and A. Michel, *Polymer*, **43**, 6085-6092 (2002)
8. K. A. Moly, Z. Oommen, S. S. Bhagawan, G. Groenickx and S. Thomas, *J. Appl. Pol. Sci.*, **86**, 3210-3225 (2002)
9. A. K. Jain, N. K. Gupta and A. K. Nagpal, *J. Appl. Pol. Sci.*, **77**, 1488-1505 (2000)
10. M. Saroop and G. N. Mathur, *J. Appl. Pol. Sci.*, **65**, 2703-2713 (1997)
11. P. K. Han and J. L. White, *Rubber Chem. Technol.*, **68**, 728-738 (1995)
12. I. Pesneau, M. F. Champagne and M. A. Huneault, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 2016-2031 (2002)
13. P. L. Ma, B. D. Favis, M. F. Champagne, M. A. Huneault and F. Tofan, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1976-1989 (2002)
14. P. J. Carreau, M. Bousmina and A. Ajji, *Progress in Polymer Science-3* , 25-40 (1993)
15. M. Bousmina and R. Muller, *J. Rheol.*, **37**, 663-679 (1993)

16. J. Peon, J. F. Vega, B. Del Amo and J. Martinez-Salazar, *Polymer*, **44**, 2911-2918 (2003)
17. Shi, Z. Ke, J. Yang, J. Wu and J. Yin, *Macromolecules*, **35**, 8005-8012 (2002)
18. P. Cassagnau, M. Bert, V. Verney and A. Michel, *Polymer*, **34**, 124-131 (1993)
19. P. Cassagnau, M. Bert, V. Verney and A. Michel, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 998-1003 (1992)
20. J. Oderkerk and G. Groenickx, *Polymer*, **43**, 2219-2228 (2002)
21. P. Cassagnau, T. Nietsch, M. Bert and A. Michel, *Polymer*, **40**, 131-138 (1998)
22. A. Bouilloux, B. Ernst, A. Lobbrecht and R. Muller, *Polymer*, **38**, 4775-4783 (1997)
23. S. Zhu and C.-M. Chan, *Polymer*, **39**, 7023-7032 (1998)
24. R. Ratnagiri and C. E. Scott, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 1823-1835 (1999)
25. R. Ratnagiri and C. E. Scott, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 1019-1037 (2001)
26. M. Astruc and P. Navard, *J. Rheol*, **44**, 693-712 (2000)
27. A. Luciani, J. Jarrin and B. Dewimille, *J. Phys. IV*, **3**, 1577-1580 (1993)
28. R. C. Willemse, A. Posthuma de Boer, J. Van Dam and A. D. Gostis, *Polymer*, **39**, 5879-5887 (1998)
29. R. T. Tol, G. Groeninckx, I. Vinickier, P. Moldenaers and J. Mewis, *Polymer*, **45**, 2587-2601 (2004)
30. G. N. Avgeropulos, F. C. Weissert, P. H. Biddison and G. G. A. Böhm, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 93-104 (1976)
31. G. M. Jordhamo, J. A. Manson and L. H. Sperling, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 517-524 (1986)
32. V. I. Metelkin and V. S. Blekht, *Colloid J. USSR*, **46**, 425-429 (1984)
33. L. A. Utracki, *J. Rheol*, **35**, 1615-1637 (1991)
34. D. Bourry and B. D. Favis, *J. Polym. Sci., Part B: Polym Phys.*, **36**, 1889-1899 (1998)
35. P G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics,* Cornell University Press (1979)

36. J.F. Palierne, *Rheol. Acta,* **29**, 204-214 (1990)
37. H. M. Lee and O. O. Park, *J. Rheol.*, **38**, 1405-1425 (1994)
38. M. Doi and T. Ohta, *J. Chem. Phys.*, **95**, 1242-1248 (1991)
39. C. Lacroix, M. Grmela and P. J. Carreau, *J. Rheol.*, **42**, 41-62 (1998)
40. C. Lacroix, M. Aressy and P. J. Carreau, *Rheol. Acta.*, **36**, 416-428 (1997)
41. M. Bousmina, A. Ait-Kaidi and J. B. Faisant, *J. Rheol.*, **43**, 415-433 (1999)
42. S. A. Saltikov, *Stereometric metallography*, Metallurgizdat, USSR (1958)
43. N. Gospodinova, T. Zlatkov and L. Terlemezian, *Polymer*, **39**, 2583-2588 (1998)
44. Y.-T. Shieh and C.-M. Liu, *J. Appl. Pol. Sci.*, **82**, 3591-3601 (2001)
45. I. Banik, P.J. Carreau and H.P. Schreiber, "Temperature-dependent Polymer-Polymer Interaction in PS/PE Blends", *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics*, in press (2004)
46. P. Martin, P. J. Carreau, B. D. Favis and R. Jérôme, *J. Rheol.*, **44**, 569-583 (2000)
47. F. Marguerat, P. J. Carreau and A. Michel, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1941-1955 (2002)

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

Dans le chapitre 4, les principaux résultats de notre projet ont été présentés, en annexes figurent certains résultats qui ne sont pas présentés dans l'article mais qui peuvent aider à la compréhension de certains points. Nous allons dans cette partie discuter des résultats obtenus, comprenant ceux présentés dans l'article et d'autres qui n'y figurent pas, et nous les commenterons.

5.1 Comportement viscoélastique des mélanges

L'étude du comportement viscoélastique des mélanges PE/EVA non réactifs (présentés à la Figure 4.3) nous a permis de voir que ce dernier est dominé par le comportement de la matrice aux hautes fréquences. En revanche, aux basses fréquences il s'éloigne fortement de celui de la matrice, les inclusions de PE ayant alors beaucoup d'influence. Ce comportement est très bien prédit par le modèle de Palierne (Équation 4.3), ainsi que le montre la Figure 4.3. Le comportement du mélange non réactif est caractéristique de celui des polymères fondus homogènes. Par contre, ce n'est pas le cas de celui du mélange réactif. En effet, son module élastique comporte un plateau aux faibles fréquences (qui se traduit par une absence de plateau newtonien dans la courbe de viscosité). Bousmina et Muller (1993) ont suggéré qu'un tel plateau est dû au pseudo-réseau caoutchouteux formé par les particules d'élastomère. Les mélanges non réactifs à plus haute teneur en PE (45% en poids) présentent un plateau similaire à celui des mélanges 40/60 PE/EVA, phénomène attribuable à la formation d'un pseudo-réseau de gouttelettes de PE. Ces résultats sont présentés à l'Annexe 2.

5.2 Influence des conditions opératoires sur la morphologie

Nous avons déterminé les températures et vitesses d'agitation optimales de mélange. Les meilleures inversions de phases ont été obtenues pour des températures de 180°C. Des températures plus élevées entraînent une réaction plus rapide, le point de gel est donc plus rapidement atteint, l'inversion se fait alors plus difficilement comme l'ont montré Oderkerk et Groenickx (2002) et Zhu et Chan (1998). Nous avons fait des observations similaires en faisant varier la quantité de catalyseur, ce qui modifiait la vitesse de réaction, des vitesses plus lentes amélioraient l'inversion de phases. Mais nous constatons également qu'une température plus basse que 180°C n'est pas souhaitable, ce qui est contradictoire avec les observations rapportées prédédemment. Cela pourrait être dû au fait que, selon l'équation de Bourry et Favis (Équation 2.12), les rapports des modules dynamiques sont plus favorables à l'inversion à 180°C qu'à 170°C.

La détermination des vitesses de mélange optimales n'a pas donné de résultats nets en faveur d'une vitesse précise, car une vitesse élevée augmente, certes, la dispersion, mais aussi la vitesse de réaction. Nous avons donc travaillé à 50 RPM afin de limiter la vitesse de réaction et l'échauffement par dissipation visqueuse, le contrôle de la température étant assez difficile.

Concernant l'influence des propriétés des polymères utilisés, nous avons vu que plus l'affinité entre les deux phases est grande, plus la dispersion de l'EVA après l'inversion de phases sera fine. L'influence de la viscosité du PE a aussi été étudiée. De meilleures inversions de phases furent obtenues avec des PE peu visqueux, dans ces cas, avant la réaction nous étions plus proche du point d'inversion qu'avec le PE classique, plus visqueux. En accord avec d'autres travaux (Oderkerk et Groenickx 2002), nous avons observé que la phase qui ne réticule pas doit avoir une basse viscosité pour favoriser l'inversion. Néanmoins, la phase thermoplastique ne doit pas

avoir une viscosité excessivement basse, sinon la morphologie obtenue sera grossière, les gouttelettes d'élastomère ne seront pas finement dispersées. Ceci entraînera de mauvaises propriétés mécaniques, en particulier concernant l'élasticité (Oderkerk et Groenickx 2002). Nous avons également observé, pour un PE de très basse viscosité, que ce composé (présent à 40% en poids) forme la matrice avant la réticulation (Figure 4.6 (c)). Cette observation corrobore le fait que plus une phase est visqueuse, plus elle a tendance à se faire encapsuler par l'autre.

5.3 Relation entre épaulement et inversion de phases

Lors des mélanges réactifs dans le mélangeur interne, un épaulement est observé dans la courbe représentant l'évolution de la viscosité au cours du temps (Figure 4.9). Verbois (2001) et Bounor-Legaré et al. (2002) avaient tenté d'expliquer ce phénomène sans toutefois obtenir des résultats très convaincants. Nous avons montré de manière plus fiable que ce phénomène est dû à l'inversion de phases, qui se produit à ce moment.

Des mélanges ont été mis à réagir dans un rhéomètre à plaques parallèles pour voir si une inversion de phases pouvait aussi être obtenue en cisaillement simple. Les expériences ont été réalisées en fluage à haute contrainte (15 kPa). Les mesures réalisées à des vitesses de réticulation trop rapides (180 °C) ne permettaient pas d'avoir une inversion de phases, le cisaillement présent dans le rhéomètre étant assez faible (environ 1 s^{-1}). Dans ces cas la viscosité augmentait rapidement, la courbe obtenue était irrégulière, probablement en raison du glissement de l'échantillon entre les plaques du rhéomètre. Pour des températures plus basses (160°C), donc des réactions plus lentes, un épaulement était clairement observé et le PE devenait la phase continue (Figure 4.11). Encore une fois l'épaulement a été relié à l'inversion de phases. Des tests suivis de recouvrance n'ont pas permis une meilleure observation de la morphologie car la

recouvrance, bien qu'importante (environ 1 unité), était faible comparativement à la déformation qui venait de se produire (environ 70 unités). Soulignons que ces travaux semblent être les premiers où une inversion de phases est réalisée par réticulation dynamique dans un rhéomètre rotationnel. Nous avons effectué le même test à des contraintes plus faibles, 1 kPa ou moins, dans tous ces cas aucun épaulement n'était présent, le taux de cisaillement n'étant pas assez élevé pour obtenir une inversion de phases. Des tests à vitesses de déformation constantes ont aussi été réalisés afin d'obtenir des résultats similaires, mais il ne se sont pas révélés concluants, l'Annexe 1 présente ces mesures.

La coalescence des gouttelettes de PE dans le mélange PE/EVA non réactif a aussi été étudiée à 160°C sous contrainte imposée de 15 kPa. La croissance des gouttelettes de PE dure environ six minutes. La forme observée des inclusions de PE est en accord avec le modèle de coalescence proposé par Martin et al. (2000) pour de telles expériences, selon lequel les particules coalesceraient selon un phénomène de jonction tête-queue. La Figure 5.1 présente une micrographie d'un de ces mélanges après quatre minutes de fluage: les gouttelettes observées juste après coalescence résultent d'une telle croissance plutôt que d'une croissance latérale (c'est tout de même le cas pour une ou deux particules observées). Après une certaine taille d'inclusions, la croissance des gouttelettes de PE s'arrête car il y a équilibre dynamique entre coalescence et rupture des particules de PE sous cisaillement.

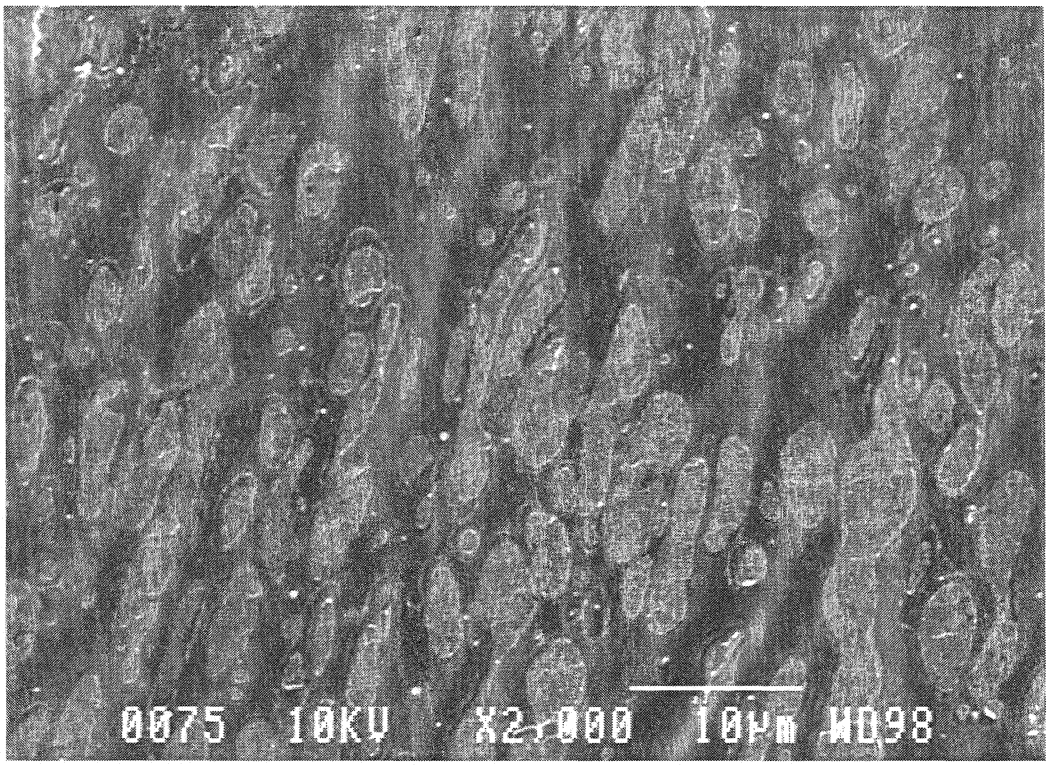


Figure 5.1 Micrographie d'un mélange non réactif 40/60 LDPE/EVA1 après 4 min de fluage à 15 kPa et à 160°C.

5.4 Cinétique de la réaction

L'énergie d'activation E_a de la réaction de transesterification entre l'EVA et le TPOS, en utilisant le DBTO comme catalyseur, a été déterminée par Verbois (2001) et Bounor-Legaré et al. (2002). Nous avons refait la même mesure, et l'avons aussi effectuée sur le mélange réactif PE/EVA avec TPOS et DBTO. Pour l'EVA réactif seul, l'énergie d'activation obtenue donne 43 kJ/mol, ce qui correspond aux travaux précédemment énoncés (respectivement 43 et 47 kJ/mol). Ce résultat est présenté sur la Figure 5.2.

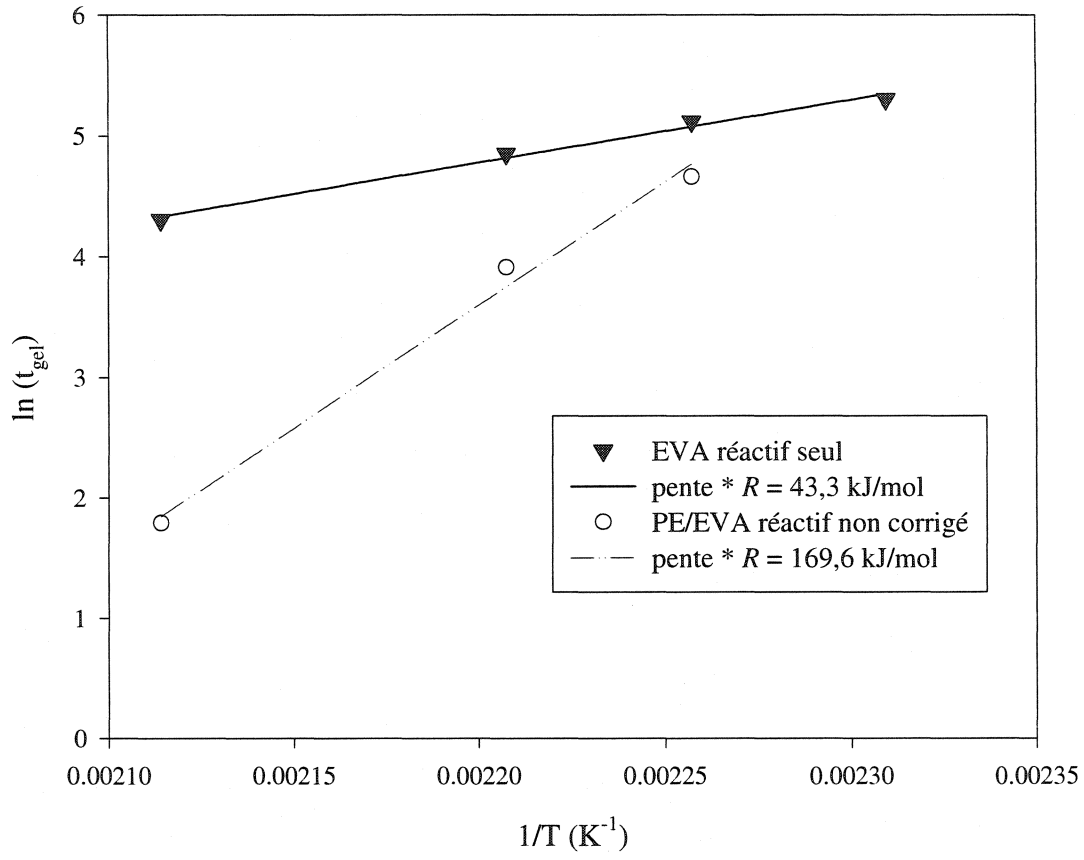


Figure 5.2 Calcul de l'énergie d'activation (pente = E_a/R) pour l'EVA1 réactif (avec DBTO et TPOS) et pour le mélange LDPE/EVA1 réactif (avec TPOS et DBTO), t_{gel} obtenus par lecture sur les courbes obtenues au rhéomètre.

Par contre, pour le mélange réactif, les énergies d'activation calculées sont très différentes de celle-ci (Figure 5.2). Ces mesures ne sont pas fiables car bien que les mélanges aient été préparés à 125°C pour limiter la réticulation pendant l'étape de mélange, la réaction est relativement avancée au début du test. Ce problème n'a pas été rencontré avec l'EVA réactif sans PE car les mélanges EVA, TPOS et DBTO étaient ici préparés à 100°C. Le modèle de Palierne simplifié (Équation 4.8) fut utilisé pour corriger l'énergie d'activation. Ce modèle, négligeant la tension interfaciale, est bien adapté pour des fréquences qui ne sont pas trop basses (Lacroix et al. 1997). La validité

de ce modèle fut vérifiée à la fréquence utilisée pour déterminer le point de gel, ces résultats sont présentés à l'Annexe 2.

Pour corriger E_a, nous prenons l'intersection de G' et G'' sur la courbe du mélange réactif enregistrée par le rhéomètre, nous regardons la viscosité du mélange en ce point, et grâce à l'Équation 4.8, nous déterminons la viscosité de l'EVA à cet instant. En utilisant la courbe de l'évolution de l'EVA en fonction du temps à la température correspondante, nous déterminons quelle est la durée requise pour atteindre cette viscosité de l'EVA. Ce temps est le temps de gel corrigé, avec lequel E_a est alors évaluée. Nous obtenons ainsi une énergie d'activation de la réaction dans le mélange de 42 kJ/mol (Figure 5.3), cette valeur est en accord avec l'EVA réactif seul (sans PE). L'énergie d'activation de cette réaction de transestérification peut ainsi être obtenue de manière précise dans le mélange, et elle est identique à celle de l'EVA seul.

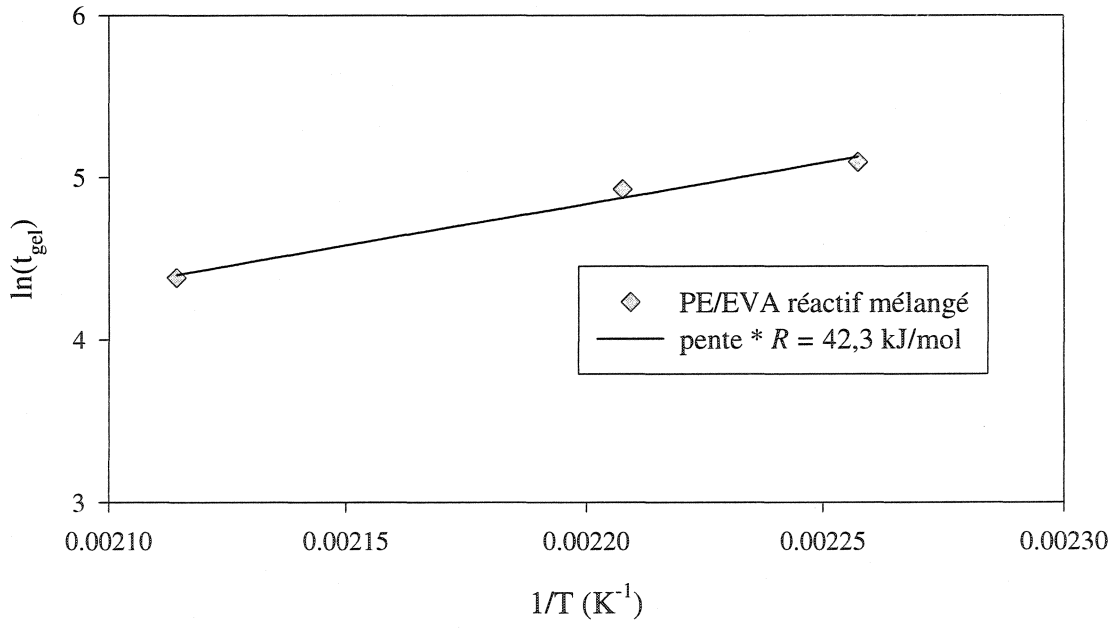


Figure 5.3 Calcul de l'énergie d'activation (pente = E_a/R) pour mélange LDPE/EVA1 réactif (avec TPOS et DBTO), t_{gel} obtenus après correction par le modèle de Palierne.

5.5 Modèle de Lee et Park

Le modèle de Lee et Park, comme nous l'avons vu dans la partie théorique, prédit l'évolution de la morphologie dans un mélange de polymères lors de déformations qui peuvent être importantes. Nous avons donc essayé de voir, si en utilisant ce modèle pour un test en fluage, nous pourrions prédire l'inversion de phases.

Le modèle de Lee et Park, nécessite la détermination des trois constantes d_1, d_2 et d_3. Pour déterminer d_1, nous prenons un test réalisé à faibles oscillations pour un mélange non réactif. Nous fixons d_2 à zéro car nous supposons qu'il n'y a pas de coalescence. Nous posons d_3 égal à 1-ϕ, et nous regardons quelle valeur de d_1 permet la meilleure estimation des valeurs mesurées expérimentalement, cette méthode fut appliquée par Lee et Park (1994) et Lacroix et al. (1997, 1998). Le mélange étant supposé isotrope au début, les valeurs de $\boldsymbol{q}$ sont initialisées à zéro; Q est déterminé grâce au rayon des gouttelettes de PE avant le test, estimé par microscopie. La valeur optimale de d_1 trouvée a été de 2,3. Pour déterminer d_2 nous avons utilisé un test en fluage pour un mélange non réactif et avons regardé quelle valeur de d_2 permet la meilleure estimation de l'aire interfaciale quand le régime stationnaire est atteint (les valeurs mesurées par microscopie sont présentées sur la Figure 4.12). Nous trouvons une valeur de 0,437, la même taille d'inclusions qu'après le test en fluage est trouvée mais l'équilibre est atteint trop vite. Ces erreurs peuvent être dues au modèle.

Connaissant les paramètres du modèle de Lee et Park, nous avons simulé un test en fluage à 15 kPa pour un mélange réactif. Pour cela, nous avons utilisé un tel test réalisé en rhéomètre et avons travaillé avec des gammes de taux de cisaillement observés expérimentalement, la séquence utilisée est présentée dans le Tableau 5.1. Les viscosités du PE et de l'EVA réactif ont été utilisées, pour ce dernier, il a fallu déterminer l'évolution de sa viscosité en fonction du temps à différentes fréquences.

Tableau 5.1 Gammes de taux de cisaillement utilisées lors de la simulation du test en fluage

Durée (s)	181	13	6	7	5	3	4	11	10	60
Taux de cisaillement (s^{-1})	1	0,7	0,3	0,2	0,15	0,1	0,07	0,04	0,02	0,01

Les résultats de l'évolution de la viscosité du mélange et de l'aire interfaciale par unité de volume sont représentés sur les Figures 5.4 et 5.5. Les valeurs de viscosité obtenues sont assez éloignées de celles mesurées expérimentalement, ce qui peut être dû au fait que la loi de mélange utilisée ne soit pas adaptée pour les mélanges réactifs, où la différence de viscosité est très grande. Néanmoins, la tendance observée est très satisfaisante. La viscosité augmente subitement de manière assez brutale, comme observé expérimentalement. De plus, pendant l'augmentation de viscosité, cette dernière s'infléchit un peu, diminue, puis repart. Nous n'avons pas un plateau net mais cela peut représenter un changement dans la morphologie, et correspond au sommet de la courbe représentant l'évolution de l'aire interfaciale.

Concernant l'évolution de l'aire interfaciale, elle commence par décroître, ce qui doit correspondre à la prédominance de la coalescence des gouttelettes de PE (le rayon augmente donc l'aire par unité de volume diminue). Après cela, l'aire croît, l'allongement des gouttelettes doit alors dominer, car plus nous nous éloignons de la sphère, plus l'aire de chaque particule augmente. Puis, en un point qui correspond à quelques secondes avant l'accident de la courbe de viscosité (nommé t_1 sur les courbes), l'aire diminue brutalement, les fibres de PE doivent alors connaître une percolation, c'est le début de la co-continuité. Le modèle de Lee et Park nous a donc permis de voir le passage d'une structure matrice-phase dispersée à une structure co-continue grâce aux comportements rhéologiques des composants.

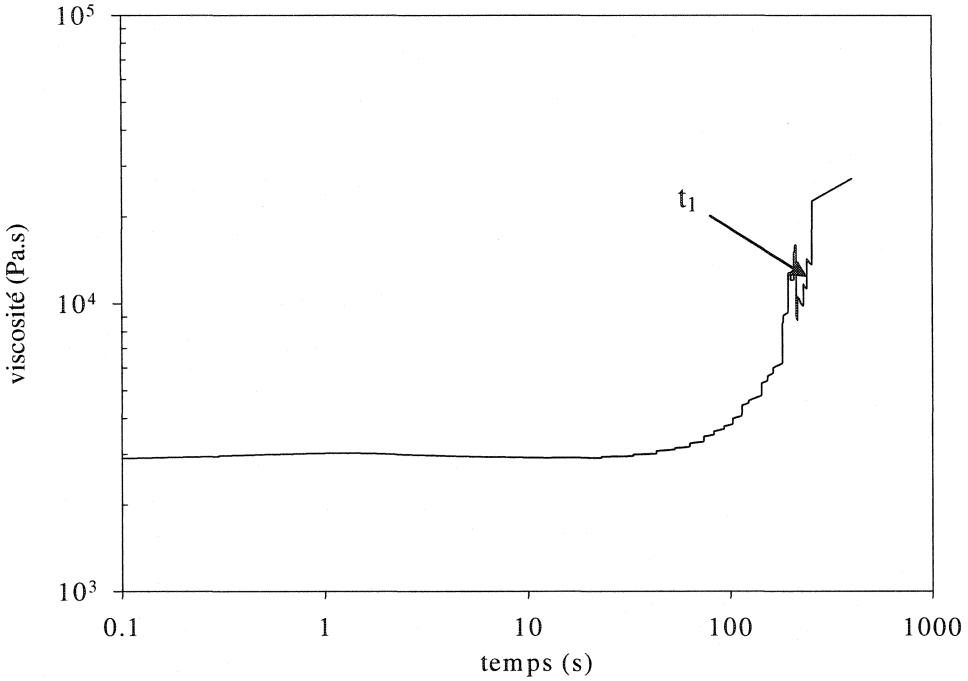


Figure 5.4 Simulation de l'évolution de la viscosité par le modèle de Lee et Park dans un mélange PE/EVA réactif sous fluage en cisaillement

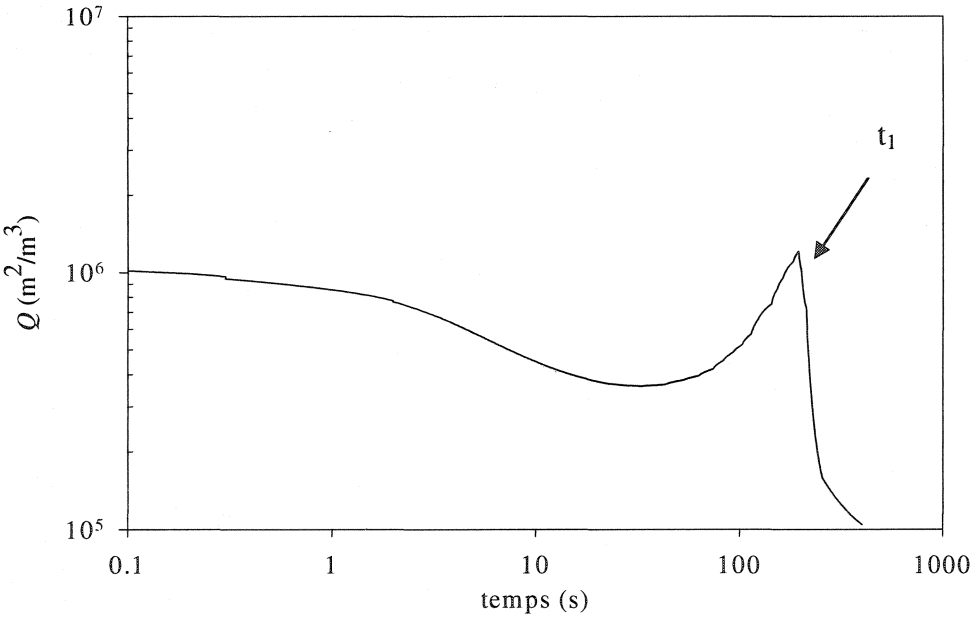


Figure 5.5 Simulation de l'évolution de l'aire interfaciale par unité de volume (Q) par le modèle de Lee et Park dans un mélange PE/EVA réactif sous fluage en cisaillement

Nous avons réalisé une simulation d'un test en démarrage de contrainte (à 0,7 Hz) avec ce même modèle (Figure 5.6). Il n'y a pas ici d'accident dans l'évolution de la viscosité et à la fin du test, l'aire interfaciale ne diminue pas, elle continue à augmenter. Cela peut être expliqué par le fait que les fibres continuent de s'allonger sans coalescer latéralement, il se peut que la percolation nécessite un taux de cisaillement faible.

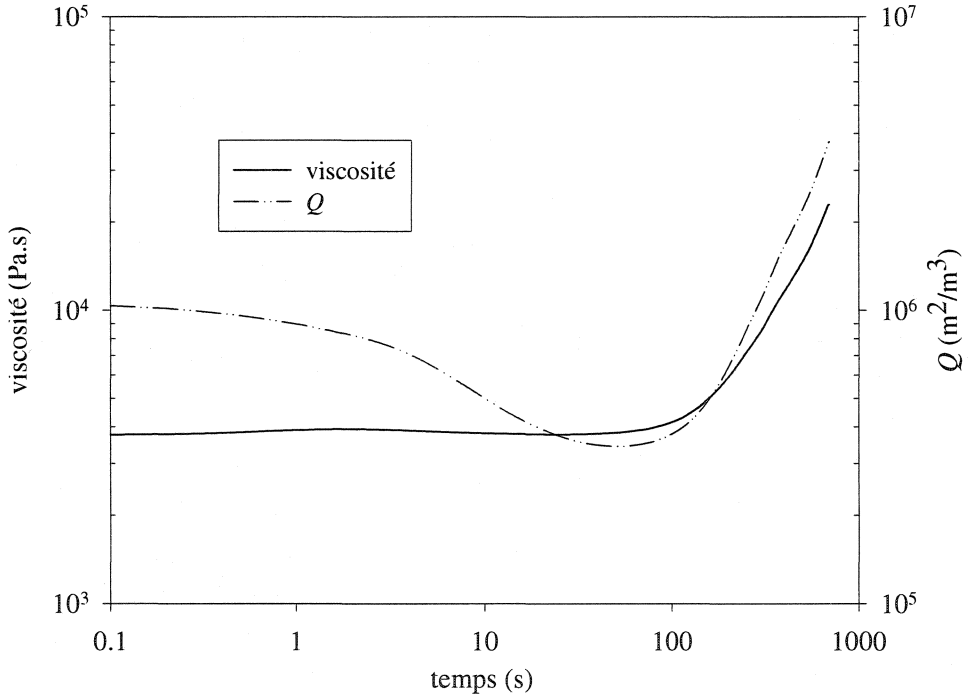


Figure 5.6 Simulation de l'évolution de la viscosité et de l'aire interfaciale par unité de volume (Q) par le modèle de Lee et Park dans un mélange PE/EVA réactif pour un test de démarrage de contrainte en cisaillement (à 0,7 s^{-1})

Les prédictions à partir du modèle de Lee et Park se sont révélées très intéressantes, le comportement est bien reproduit qualitativement bien que des failles sont observées au niveau quantitatif. Les données obtenues à partir du modèle semblent indiquer l'apparition de la co-continuité, ce qui *a priori* n'a jamais été fait.

CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

6.1 Conclusions

Lors de ce projet, l'inversion de phases dans un mélange 40/60 en poids PE/EVA réactif a été étudiée. Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux conditions opératoires optimales pour la morphologie, comme la température de mélange et la vitesse d'agitation. Nous avons aussi pu vérifier sur notre mélange des résultats auparavant trouvés dans d'autres travaux, comme l'importance d'avoir une vitesse de réaction modérée, afin d'éviter d'avoir une phase élastomère trop réticulée au moment de l'inversion. Néanmoins, la vitesse ne doit pas être trop lente, le temps de réaction doit être compatible avec les temps utilisés dans les procédés industriels. Une phase thermoplastique avec une faible viscosité améliore aussi l'inversion, le rapport de viscosités pour l'inversion étant atteint pour des degrés de réticulation plus faibles. Nous avons même vu que pour une très basse viscosité, un PE présent à 40% peut être la matrice avant la réaction. Il faut néanmoins éviter une viscosité excessivement basse pour ne pas perdre en propriétés mécaniques. Un autre paramètre que nous avons également vérifié est l'importance d'avoir une bonne affinité entre les deux phases pour améliorer la morphologie.

Ces expériences nous ont permis de mieux comprendre le phénomène d'inversion de phases en milieu réactif; dans cette optique, nous avons prouvé que l'épaulement, observé sur la courbe représentant l'évolution de la viscosité du mélange dans la chambre du mélangeur interne lors du mélange réactif, correspond au moment de l'inversion de phases. Ce phénomène a aussi été observé en cisaillement simple dans un rhéomètre, ce qui est un fait assez intéressant et nouveau. Nous avons aussi montré que le modèle de Palierne est bien adapté à notre mélange non-réactif, mais il ne peut pas

prédire l'inversion de phases. Le modèle de Lee et Park permet par contre de prédire le changement de morphologie, des travaux supplémentaires dessus pourraient peut-être nous permettre de prédire l'inversion de phases au complet.

6.2 Perspectives

Comme nous le venons de le voir, des études sur le modèle de Lee et Park appliqué à un mélange réactif pourraient être menées par la suite pour essayer de prédire totalement l'inversion de phases. Une modification de la loi de mélange pourrait pour cela s'avérer nécessaire.

Afin de rendre ce produit utilisable industriellement, des études supplémentaires devraient par la suite être réalisées. Il faudrait tout d'abord s'intéresser aux propriétés mécaniques, en particulier en compression, qui sont des propriétés fondamentales pour ces mélanges, des tests sur ces propriétés seraient donc à effectuer. Pour optimiser ces propriétés, il serait aussi indispensable d'y inclure des additifs, en particulier des plastifiants afin de conférer plus de souplesse au matériau. Une réticulation plus importante doit aussi être rencontrée, celle que l'on a utilisée n'est pas assez avancée pour obtenir de bonnes propriétés comparables à celles des élastomères, la réticulation devrait se produire à complétion, le taux d'extraction de l'EVA devrait être quasiment nul. Cela pourrait se faire en ajoutant de l'agent de réticulation dans le mélange une fois l'inversion de phases passée, afin de ne pas avoir une vitesse de réaction trop rapide. Enfin, il faudrait obtenir les mêmes qualités de morphologie, non pas après mélange dans un mélangeur interne, mais dans une extrudeuse pour pouvoir produire ces TPV à grande échelle.

RÉFÉRENCES

ABDOU-SABDET, S. et DATTA, S. (2000). "Thermoplastic Vulcanizates" *Polymer blends*, 2. Sous la direction de D. R. Paul and C. B. Bucknall. New-York: John Wiley & Sons, Inc., 517-555.

ASTRUC, M. et NAVARD, P. (2000). "A flow-Induced Phase Inversion in Immiscible Polymer Blends Containing a Liquid-Crystalline Polymer Studied by *in situ* Optical Microscopy" *J. Rheol*, 44, 693-712.

AVGEROPOULOS, G.N., WEISSERT, F.C., BIDDISON, P.H. et BÖHM, G.G.A. (1976). "Heterogeneous Blends of Polymers. Rheology and Morphology" *Rubber Chem. Technol.*, 49, 93-104.

BANIK, I, CARREAU, P.J. et SCHREIBER, H.P. (2004). "Temperature-Dependent Polymer-Polymer Interaction in PS/PE Blends", *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics*, in press

BOUILLOUX, A., ERNST, B., LOBBRECHT, A. et MULLER, R. (1997). "Rheological and Morphological Study of the Phase Inversion in Reactive Polymer Blends" *Polymer*, 38, 4775-4783.

BOUNOR-LEGARÉ, V., FERREIRA, I., VERBOIS, A., CASSAGNAU, P. et MICHEL, A. (2002). "New Transesterification between Ester and Alkoxysilane Groups: Application to Ethylene-*co*-Vinyl Acetate Copolymer Crosslinking" *Polymer*, 43, 6085-6092.

BOURRY, D.et FAVIS, B.D. (1998). "Cocontinuity and Phase Inversion in HDPE/PS Blends: Influence of Interfacial Modification and Elasticity" *J. Polym. Sci., Part B: Polym Phys.*, 36, 1889-1899.

BOUSMINA, M. et MULLER, R. (1993). "Linear Viscoelasticity in the Melt of Impact PMMA. Influence of Concentration and Aggregation of Dispersed Rubber Particles" *J. Rheol.*, 37, 663-679.

BOUSMINA, M., AIT-KADI, A. et FAISANT, J.B. (1999). "Determination of Shear Rate and Viscosity from Batch Mixer Data" *J. Rheol.*, 43, 415-433.

BOYCE, M.C., SOCRATE, S., KEAR, K., YEH, O. et SHAW, K. (2001). "Micromechanisms of Deformation and Recovery in Thermoplastic Vulcanizates" *J. Mech. Phys. Solids*, 49, 1323-1342.

CARREAU, P.J., DE KEE, D.C.R. et CHHABRA, R.P. (1997). *Rheology of Polymeric Systems: Principles and Applications*. Hanser Publishers.

CARREAU, P.J., BOUSMINA, M. et AJJI, A. (1993). "Rheological Properties of Blends: Facts and Challenges" *Progress in Polymer Science-3*, 25-40.

CASSAGNAU, P., BERT, M., VERNEY, V. et MICHEL, A. (1992). "A Rheological Method for the Study of Crosslinking of Ethylene Acetate and Ethylene Acrylic Ester Copolymer in a Polypropylene Matrix" *Polym. Eng. Sci.*, 32, 998-1003.

CASSAGNAU, P., BERT, M., VERNEY, V. et MICHEL, A. (1993). "Co-Crosslinking of Ethylene Vinyl Acetate and Ethylene Acrylic Ester Copolymers by Transesterification: Chemical and Rheological Studies of Kinetics" *Polymer*, 34, 124-131.

CASSAGNAU, P., NIETSCH, T., BERT, M. et MICHEL, A. (1998). "Reactive Blending by *in situ* Polymerization of the Dispersed Phase" *Polymer*, 40, 131-138.

DOI, M. et OHTA, T. (1991). "Dynamics and Rheology of Complex Interfaces" *J. Chem. Phys.*, 95, 1242-1248.

de GENNES, P.G. (1979). *Scaling Concepts in Polymer Physics.* Cornell University Press.

GOSPODINOVA, N., ZLATKOV, T. et TERLEMEZIAN, L. (1998). "Relationship between Microstructure and Phase and Relaxation Transitions in Ethylene-(Vinyl Acetate) Copolymers Prepared by Emulsion Copolymerization" *Polymer*, 39, 2583-2588 .

GRAEBLING, D. Graebling, MULLER, R. et PALIERNE, J.F. (1993). "Linear Viscoelastic Behavior of some Incompatible Polymer Blends in the Melt. Interpretation of Data with a Model Emulsion of Viscoelastic Liquids" *Macromolecules*, 26, 320-329.

HAN, P.K. et WHITE, J.L. (1995). "Rheological Studies of Dynamically Vulcanized and Mechanical Blends of Polypropylene and Ethylene-Propylene Rubber" *Rubber Chem. Technol.*, 68, 728-738.

van HEMELRIJCK, E., van PUYVELDE, P., VELANKAR, S., MACOSKO, C.W. et MOLDENAERS, P. (2004). "Interfacial Elasticity and Coalescence Suppression in Compatibilized Polymer Blends" *J. Rheol.*, 48, 143-158.

JAIN, A.K., GUPTA, N.K. et NAGPAL, A.K. (2000). "Effect of Dynamic Cross-Linking on Melt Rheological Properties of Polypropylene/Ethylene-Propylene-Diene Rubber Blends" *J. Appl. Pol. Sci.*, 77, 1488-1505.

JORDHAMO, G.M., MANSON, J.A. et SPERLING, L.H. (1986). "Phase Continuity and Inversion in Polymer Blends and Simultaneous Interpenetrating Networks" *Polym. Eng. Sci.*, 26, 517-524.

JOUBERT, C., CASSAGNAU, P., MICHEL, A. Et CHOLPIN, L. (2002). "Influence of the Processing Conditions on a Two-Phase Reactive Blend System: EVA/PP Thermoplastic Vulcanizates" *Polym. Eng. Sci.*, 42, 2222-2233 .

LACROIX, C. (1998). *Relations rhéologie-morphologie dans les mélanges de polymères immiscibles*, Thèse de doctorat en génie chimique, École Polytechnique de Montréal.

LACROIX, C., BOUSMINA, M., CARREAU, P.J., FAVIS, B.D.et MICHEL, A. (1996). "Properties of PETG/EVA Blends: 1 Viscolelastics, Morphological and Interfacial Properties" *Polymer*, 37, 2939-2947.

LACROIX, C., BOUSMINA, M., CARREAU, P.J., LLAURO, M.F., PÉTIAUD, R. Et MICHEL, A. (1996). "Properties of PETG/EVA Blends: 2 Study of Reactive Compatibilization by NMR Spectroscopy and Linear Viscoelastic Properties" *Polymer*, 37, 2949-2956.

LACROIX, C., ARESSY, M. et CARREAU, P.J. (1997). "Linear Viscoelastic Behavior of Molten Polymer Blends: a Comparative Study of the Palierne and Lee and Park Models" *Rheol. Acta.*, 36, 416-428.

LACROIX, C., GRMELA, M. et CARREAU, P.J. (1998). "Morphological Evolution of Immiscible Polymer Blends in Simple Shear and Elongational Flows" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 86, 37-59.

LACROIX, C., GRMELA, M. et CARREAU, P.J. (1998). "Relationships between Rheology and Morphology for Immiscible Molten Blends of Polypropylene and Ethylene Copolymers under Shear Flow" *J. Rheol.*, 42, 41-62.

LEE, H.M. et PARK, O.O. (1994). "Rheology and Dynamics of Immiscible Polymer Blends" *J. Rheol.*, 38, 1405-1425.

LUCIANI, A., JARRIN, J. et DEWIMILLE, B. (1993). "Morphology Development during Polymer Blending" *J. Phys. IV*, 3, 1577-1580.

MA, P.L., FAVIS, B.D., CHAMPAGNE, M.F., HUNEAULT, M.A. et TOFAN, F. (2002). "Effect of Dynamic Vulcanization on the Microstructure and Performance of Polyethylene Terephtalate/Elastomer Blends" *Polym. Eng. Sci.*, 42, 1976-1989.

MARGUERAT, F. (1999). *Morphologie et propriétés rhéologiques des mélanges réactifs polyoléfines/élastomères*, Mémoire M.Sc.A en génie chimique, École Polytechnique de Montréal.

MARGUERAT, F., CARREAU, P.J. et MICHEL, A. (2002). "Morphology and Rheological Properties of Polypropylene/Reactive Elastomer Blends" *Polym. Eng. Sci.*, 42, 1941-1955.

MARTIN, P., CARREAU, P.J., FAVIS, B.D. et JÉRÔME, R. (2000). "Investigating the Morphology/Rheology Interrelationships in Immiscible Polymer Blends" *J. Rheol.*, 44, 569-583.

METELKIN, V.I. et BLEKHT, V. S. (1984). "Formation of a Continuous Phase in Heterogeneous Polymer Mixtures" *Colloid J. USSR*, 46, 425-429.

MICHEL, A., VERBOIS, A., BERT, M., ANGELLOZ, C., BLANC, P., PAGES, X., MILESI, D. Et CASSAGNAU, P. (to Multibase S.A.) (2000). *Réticulation de polymères ou copolymères de l'acétate de vinyle, élaboration de compositions réticulées dynamiquement et de compositions hybrides organiques-inorganiques conservant un caractère thermoplastique*, Brevet Français, WO 00/55213.

MOLY, K.A., OOMEN, Z., BHAGAWAN, S.S., GROENINCKX, G. et THOMAS, S. (2002). "Melt Rheology and Morphology of LLDPE/EVA Blends: Effect of Blend Ratio, Compatibilization, and Dynamic Crosslinking" *J. Appl. Pol. Sci.*, 86, 3210-3225.

ODERKERK, J. et GROENINCKX, G. (2002). "Morphology Development by Reactive Compatibilisation and Dynamic Vulcanisation of Nylon6/EPDM Blends with a High Rubber Fraction" *Polymer*, 43, 2219-2228.

PALIERNE, J.F. (1990). "Linear Rheology of Viscoelastic Emulsions with Interfacial Tension" *Rheol. Acta,* 29, 204-214.

PAUL, D.R. et BARLOW, J.W. (1980). "Polymer Blends (or Alloys)" *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, 18, 109-168.

PEON, J., VEGA, J.F., DEL AMO, B. et MARTINEZ-SALAZAR, J. (2003). "Phase Morphology and Melt Viscoelastic Properties in Blends of Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer and Metallocene-Catalyzed Linear Polyethylene" *Polymer*, 44, 2911-2918.

PESNEAU, I., CHAMPAGNE, M.F. et HUNEAULT, M.A. (2002). "PP/EMA TPV: Dynamic Cross-Linking through an Alcoholysis Reaction" *Polym. Eng. Sci.*, 42, 2016-2031.

RATNAGIRI, R. et SCOTT, C.E. (1999). "Effect of Viscosity Variation with Temperature on the Compounding Behavior of Immiscible Blends" *Polym. Eng. Sci.*, 39, 1823-1835.

RATNAGIRI, R. et SCOTT, C.E. (2001). "The Effect of Scaleup on the Processing Behavior of a Blend Exhibiting Phase Inversion during Compounding" *Polym. Eng. Sci.*, 41, 1019-1037.

SALTIKOV, S.A. (1958). *Stereometric Metallography*. USSR: Metallurgizdat.

SAROOP, M. et MATHUR, G.N. (1997). "Studies on the Dynamically Vulcanized Polypropylene (PP)/Butadiene Styrene Block Copolymer (SBS) Blends: Melt Rheological Properties" *J. Appl. Pol. Sci.*, 65, 2703-2713.

SHI, D., KE, Z., YANG, J., WU, J. et YIN, J. (2002). "Rheology and Morphology of Reactively Compatibilized PP/PA6 Blends" *Macromolecules*, 35, 8005-8012.

SHIEH, Y.-T. et LIU, C.-M. (2001). "Phase Segregation Behavior in PE/DOP Blends and Glass-Transition Temperatures of Polyethylene" *J. Appl. Pol. Sci.*, 82, 3591-3601.

TOL, R.T., GROENINCKX, G., VINICKIER, I., MOLDENAERS, P. et MEWIS, J. (2004) "Phase Morphology and Stability of Co-Continuous (PPE/PS)/PA6 and PS/PA6 Blends: Effect of Rheology and Reactive Compatibilization" *Polymer*, 45, 2587-2601.

UTRACKI, L.A. (1991). "On theVviscosity-Concentration Dependence of Immiscible Polymer Blends" *J. Rheol*, 35, 1615-1637.

VERBOIS, A. (2001). *Élaboration d'une nouvelle gamme de matériaux élastomères thermoplastiques par réticulation dynamique (TPE-V) au cours d'une opération d'extrusion*, Thèse Université JeanMonnet, Saint-Etienne (France).

WILLEMSE, R.C., POSTHUMA de BOER, A., van DAM, J. et GOSTIS, A.D. (1998). "Co-Continuous Morphologies in Polymer Blends: a New Model" *Polymer*, 39, 5879-5887.

ZHU, S. et CHAN, C.-M. (1998). "Transition of Phase Continuity Induced by Crosslinking and Interfacial Reaction during Reactive Processing of Compatibilized PVC/SBR Blends" *Polymer*, 39, 7023-7032.

ANNEXES

Annexe 1

Tests à vitesses de déformation constantes

Des tests à vitesses de déformation constantes furent effectués dans un rhéomètre à déformation imposée à une température de 160°C, cette température ayant donné de bons résultats en fluage. Nous cherchions à obtenir dans ces conditions une inversion de phases, et donc un épaulement dans la courbe de viscosité. Les tests en fluage avaient des vitesses de déformation au début du test comprises entre 0,5 et 1 Hz, nous avons donc imposé de telles vitesses (des vitesses trop lentes ne pouvant pas donner d'inversion de phases). Ces tests n'ont donné aucun résultat satisfaisant car dès que la réticulation commençait, l'échantillon devenait trop rigide et était expulsé de l'entre-plaques du rhéomètre. En fluage, l'augmentation de la viscosité était suivie d'une diminution de la vitesse de cisaillement, ce qui permettait à l'échantillon de rester entre les plaques.

Nous avons donc essayé de diminuer la vitesse de cisaillement peu après que la réticulation ait commencé. La Figure A1.1 présente une courbe obtenue dans ce cas, nous avons représenté la contrainte au lieu de la viscosité pour plus de clarté. Ces tests n'ont pas été plus concluants car pour pouvoir obtenir une inversion de phases, la vitesse de cisaillement doit être assez élevée peu de temps avant ce moment, or lorsque nous changeons de vitesse de cisaillement, il se produit une période d'au moins 30-40 secondes où les valeurs ne peuvent pas être exploitées. Cette période correspond au temps qu'un échantillon ne subissant pas de modification de la morphologie aurait mis pour avoir une contrainte stable. Donc, ou l'inversion de phases se produit pendant cette période inexploitable, ou il ne se produit pas d'inversion de phases. Dans les deux cas,

nous ne pouvons pas observer d'inversion de phases sur la courbe de viscosité pendant la réaction.

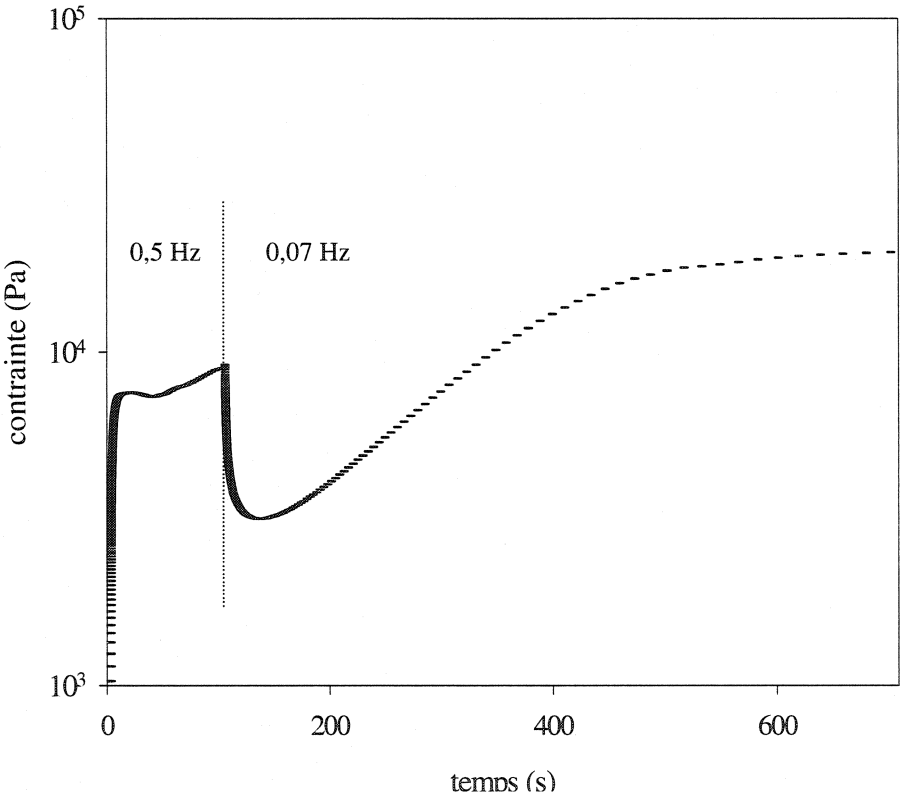


Figure A1.1 Contrainte en fonction du temps pour un test à deux vitesses de déformation constantes successives (0,5 puis 0,07 Hz)

Annexe 2

Modèle de Palierne

Nous avons cherché à vérifier si le modèle de Palierne pouvait s'appliquer de manière satisfaisante à nos mélanges non-réactifs, où le PE est dispersé à une concentration assez importante (40% en poids). La Figure 4.3 montre les estimations du module élastique *G'* et de la viscosité complexe η^* obtenues avec ce modèle (Équation 4.3) pour un mélange 40/60 PE/EVA non-réactif, les modules élastiques et les viscosités complexes mesurés de ce mélange et des composants purs sont aussi représentés. Le rayon des particules fut estimé grâce à des micrographies de ce mélange à 1,5 μm. La tension interfaciale n'étant pas connue, nous avons pris celle qui nous donne le meilleur accord entre les données estimées et expérimentales, une valeur de 0,8 mN/m fut estimée.

Les valeurs dont il est question dans l'article en utilisant le modèle de Palierne simplifié (Équation 4.8), afin de trouver une énergie d'activation plus juste, sont présentées dans le Tableau A2.1. Ces valeurs furent calculées pour une fréquence de 0,5 Hz.

Le modèle de Palierne non simplifié (Équation 4.3) a aussi été testé pour un mélange 45/55 en poids PE/EVA avec un PE peu visqueux (HDPE2), où nous sommes très proche de la co-continuité. La micrographie est présentée à la Figure A2.1. Dans ce cas le modèle de Palierne classique ne s'applique pas correctement en raison du quasi-réseau formé par le PE, la Figure A2.2 représente le module élastique estimé avec le modèle de Palierne et celui mesuré expérimentalement, nous y voyons une grande différence. Mentionnons que le modèle de Palierne s'applique difficilement aussi en raison du fait que l'on n'a plus de particules de PE sphériques et homogènes en taille,

un rayon de 15 μm est alors pris comme rayon équivalent. Nous avons ensuite essayé de corriger le modèle de Palierne en ajoutant un module G constant qui serait équivalent au module caractéristique du pseudo-réseau formé (Bousmina et Muller 1993, Peon et al. 2003). Cette nouvelle prédiction est aussi représentée à la même Figure A2.2. Nous constatons qu'en appliquant cette correction, nous obtenons un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs estimées. Cette méthode pourrait aussi être utilisée pour déterminer le degré de dispersion pour le mélange réactif, plus le module constant G serait faible, meilleure serait la dispersion de l'EVA.

température	160°C	170°C	180°C	200°C
η* estimée (Pa.s)	3099	2342	2139	1359
η* mesurée (Pa.s)	3220	2310	2140	1335

Tableau A2.1 Viscosités du mélange 40/60 LDPE/EVA non réactif à 0,5 Hz, calculées avec l'Équation 4.8, et mesurées expérimentalement.

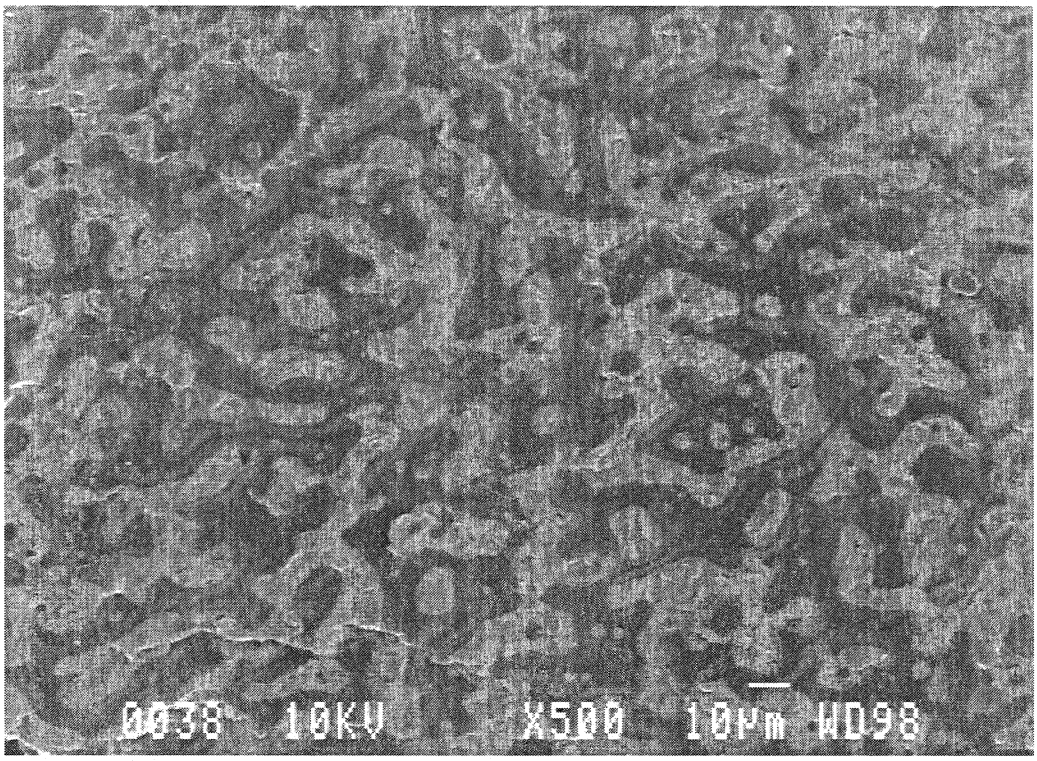


Figure A2.1 Micrographie d'un mélange non-réactif 45/55 en poids PE/EVA avec un PE peu visqueux.

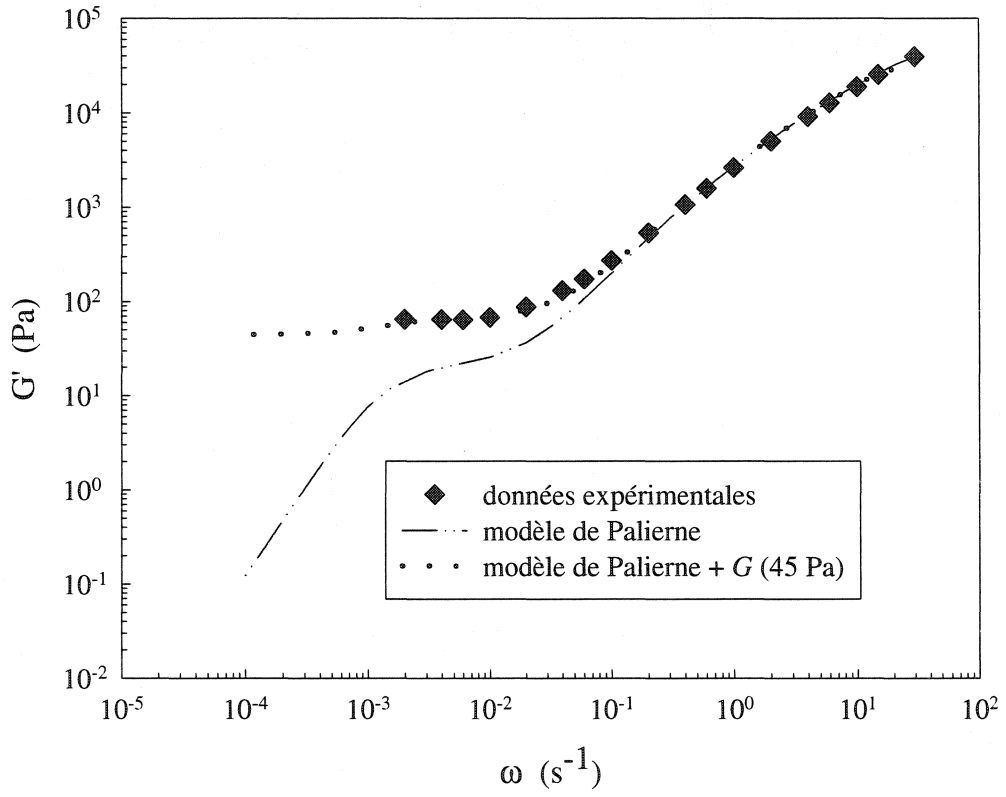


Figure A2.2 Module élastique en fonction de la fréquence à 160°C pour un mélange non-réactif 45/55 en poids PE/EVA, valeurs mesurées expérimentalement, estimées avec le modèle de Palierne classique et celui modifié selon la méthode de Bousmina et Muller (1993).