PolyPublie
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Morphologie et propriétés rhéologiques des mélanges réactifs polyoléfines/élastomères
Auteur: Author:	Frédérique Marguerat
Date:	1999
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Marguerat, F. (1999). Morphologie et propriétés rhéologiques des mélanges réactifs polyoléfines/élastomères [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/8901/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/8901/
Directeurs de recherche: Advisors:	Pierre Carreau
Programme: Program:	Unspecified

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MORPHOLOGIE ET PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DES MÉLANGES RÉACTIFS POLYOLÉFINES/ÉLASTOMÈRES

FRÉDÉRIQUE MARGUERAT
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
DÉCEMBRE 1999

©Frédérique Marguerat, 1999

National Library of Canada
Acquisitions and Bibliographic Services
395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale du Canada
Acquisitions et services bibliographiques
395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre reference

Our file Notre reference

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

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

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

0-612-53589-4

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

MORPHOLOGIE ET PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DES MÉLANGES RÉACTIFS POLYOLÉFINES/ÉLASTOMÈRES

Présenté par: MARGUERAT Frédérique
en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. KLVANA Danilo, Ph.D., président
M. CARREAU Pierre, Ph.D., membre et directeur de recherche
M. GRMELA Miroslav, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Ces remerciements s'adressent à:

Monsieur Pierre Carreau, pour m'avoir proposé ce sujet de recherche et pour ses conseils pratiques pour la discussion des résultats;

Monsieur Alain Michel, pour ses nombreuses explications sur la chimie et ses suggestions;

Monsieur Pierre Bataille, qui, le premier, m'a encouragé vers la recherche;

À tout le personnel du CRASP, plus particulièrement Diane pour m'avoir facilité certaines démarches administratives, et Fred pour ses conseils sur la rhéologie.

Et enfin, merci à tous les autres qui se reconnaîtront.

RÉSUMÉ

La conception des mélanges de polymères croît très rapidement car elle permet de créer de nouveaux matériaux aux propriétés très spécifiques. Comme la plupart des mélanges sont constitués de polymères immiscibles, le contrôle et la prédiction de la morphologie obtenue sont déterminants pour obtenir et garantir les propriétés mécaniques et autres. La mise en œuvre réactive des mélanges est souvent utilisée pour la compatibilisation en synthétisant des copolymères à l'interface et ainsi améliorer l'adhésion entre les phases. La réticulation d'une ou plusieurs des phases peut permettre également de stabiliser la morphologie en rigidifiant les inclusions par exemple.

L'objectif ultime de ce travail est de déterminer les conditions permettant l'inversion des phases, c'est-à-dire, par exemple, pour un mélange binaire réactif, obtenir une phase A continue alors que la phase B est majoritaire. Dans le cas présent, cette inversion est la conséquence de l'augmentation de la viscosité de la phase élastomérique (EVA-EMA) par réticulation alors que la phase thermoplastique (PP) reste inerte.

Tout d'abord, les mélanges non réactifs, c'est-à-dire ne contenant aucun catalyseur, ont été caractérisés par des mesures rhéologiques en mode oscillatoire dans le domaine viscoélastique linéaire. Leur morphologie a également été mise en évidence. Dans tous les cas, le comportement est classique, le module élastique présente une augmentation d'élasticité aux basses fréquences causée par la déformation des inclusions. Les mélanges à matrice PP peuvent être adéquatement décrits par le modèle de Palierne qui

permet également d'estimer la tension interfaciale du système PP/EVA-EMA à 0.7 mN/m.

Ensuite, la cinétique de la réticulation de la phase élastomérique a été suivie par la même méthode rhéologique que Cassagnau et al. (1993). Toutefois, cette méthode ne tient pas compte de l'avancement de la réticulation pendant la préparation des échantillons. Une autre méthode rhéologique a donc été utilisée, à partir de la comparaison avec les mélanges non réactifs. Elle permet de "quantifier" l'avancement de la réaction et d'estimer l'énergie d'activation de l'augmentation de la viscosité complexe causée par la réticulation. L'énergie d'activation pour les mélanges est comprise entre 100 et 130 kJ/mol alors qu'elle est estimée à 50 kJ/mol pour la phase élastomérique. La règle de mélange de Palierne confirme cette variation et les plus hautes énergies d'activation résultent probablement de la dégradation des chaînes de PP par les radicaux libres générés par le catalyseur.

La première caractéristique des mélanges réactifs est leur morphologie nettement plus fine que celle des mélanges non réactifs correspondants. En fait, au cours de la préparation des échantillons, la réticulation débute et l'augmentation de la viscosité de la phase élastomérique permet d'atteindre à un certain point des conditions favorables pour l'obtention d'une morphologie fine. Le dépassement du point de gel permet ensuite de "geler" cette morphologie fine même si les conditions deviennent moins favorables par la suite car les inclusions deviennent rigides. Il faut tenir compte également de la probabilité que des chaînes de PP soient immobilisées lors de la réticulation, les inclusions ont donc des "cheveux" de PP qui permettent d'améliorer l'adhésion à l'interface. Les mesures rhéologiques confirment le passage d'un comportement viscoélastique liquide à celui d'un gel alors que l'étude de la morphologie montre que des modifications importantes causées par la coalescence ont lieu pendant

la réaction. Le modèle de Palierne ne peut tenir compte de ces évolutions majeures en cours de mesures sauf dans le cas des mélanges contenant plus de 80% de PP. Ils ne montrent qu'une faible augmentation de viscosité au cours du temps et leur morphologie semble stable ce qui permet au modèle de décrire leur comportement. Dans tous les autres cas, le modèle prédit des valeurs nettement inférieures aux valeurs expérimentales.

ABSTRACT

The interest in designing new polymer blends is growing quickly because it allows the creation of a material with specific properties. Since most blends are immiscible, the control and the prediction of the obtained morphology is crucial to obtain constant mechanical, barrier and other properties. Reactive processing is often used to obtain more compatible blends by the synthesis of copolymers at the interface to increase the adhesion between the phases. The crosslinking of one or more phases allows also stabilizing of the morphology since the blend will become less deformable.

The long term goal of this study is to determine the conditions required to obtain phase inversion. In this case, the inversion of the morphology would be due to the viscosity increase of an elastomeric phase (EVA-EMA) induced by its crosslinking while the other phase (PP) remains inert.

First, non reactive blends (containing no catalyst) have been characterized by rheological measurements in oscillation mode and in the linear viscoelastic range. The morphology has also been studied. It was found that their behavior was typical of blends, with an elasticity increase at low frequencies due to the deformation of the droplets. The PP-matrix blends were described using Palierne model that allowed also to find the interfacial tension between PP and EVA-EMA, 0.7 mN/m.

The kinetics of the crosslinking of the elastomeric phase was studied using the method by Cassagnau et al. (1993). However, it did not account for the degree of crosslinking occurring during sample preparation. Another method

was then used, based on the comparison with non reactive blends. It allowed to "quantify" the extent of crosslinking and to determine the activation energy for the viscosity increase induced by the reaction. The activation energy for blends was found to be between 100 and 130 kJ/mol while it was 50 kJ/mol for the elastomeric phase only. The Palierne blending law explained this variation. Higher energies could be explained by the break-up of PP chains by free radicals generated by the catalyst.

The main characteristic of reactive blends as opposed to the non reactive blends was their finer morphology. During sample preparation, the crosslinking started and the viscosity increase of the elastomeric phase allowed at some point to obtain favorable conditions for a fine morphology. As crosslinking proceeded, the gel point was reached so the inclusions became less deformable which allowed the microstructure to be "frozen". Some PP chains may also be trapped in the inclusions while they were crosslinking. Those "hairs" may allow an increase of adhesion at the interface. Rheological measurements showed that the behavior started as a viscoelastic liquid to end up as a gel-type material. The study of the morphology during crosslinking showed major changes caused by coalescence. The Palierne model could not take into account such major evolution and underpredicted the experimental data in most cases. Blends containing more than 80% PP were the exception: they showed a negligible viscosity increase during the crosslinking and the morphology seemed relatively stable over the experimental time.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS iv

RÉSUMÉ v

ABSTRACT viii

TABLE DES MATIÈRES x

LISTE DES FIGURES xii

LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES xv

INTRODUCTION ET OBJECTIFS 1

CHAPITRE 1 - REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 4

1-1 Généralités sur les mélanges de polymères 4

1-2 Rhéologie des mélanges de polymères 5

1-3 Modèles rhéologiques 6

1-4 Mélanges réactifs 9

CHAPITRE 2 – MATÉRIAUX ET PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES 11

2-1 Matériaux 11

2-2 Préparation des mélanges 12

2-3 Rhéologie 13

2-4 Microscope électronique à balayage 14

CHAPITRE 3 – MORPHOLOGY AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF REACTIVE POLYOLEFINS /ELASTOMER BLENDS 16

3-1 Introduction 17

3-2 Experimental methods 18

3-3 Results and discussion 21

3-3.1 Non reactive blends 21

3-3.2 Kinetics 24

3-3.3 Reactive blends 28

3-3.4 Conclusions 31
3-3.5 References 33
CHAPITRE 4 – SYNTHÈSE 52
4-1 Mélanges non réactifs 52
4-2 Cinétique 56
4-3 Mélanges réactifs 60
CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS 65
BIBLIOGRAPHIE 67

LISTE DES FIGURES

Figure 3-1: Mechanisms of co-crosslinking between EVA and EMA copolymers..... 35

Figure 3-2: Comparison of the viscoelastic behavior of the phases with results from Lacroix et al. (1998) and the present study at 200 °C:
(a) PP and
(b) EVA-EMA..... 36

Figure 3-3: Complex viscosities of PP, EVA-EMA and non reactive PP/EVA-EMA at 200 °C..... 37

Figure 3-4: Elastic moduli of PP, EVA-EMA and non reactive PP/EVA-EMA at 200 °C..... 38

Figure 3-5: Cole-Cole plots for PP, EVA-EMA and non reactive PP/EVA-EMA blends at 200 °C:
(a) General behavior,
(b) Close-up of the behavior with a PP matrix..... 39

Figure 3-6: Comparison between the behavior and the modeling of 70/30 PP/EVA-EMA blend at 200 °C: results from Lacroix et al. (1998) and the present study..... 40

Figure 3-7: Comparison between experimental dynamic moduli and Palierne model for non reactive blends at 200 °C:
(a) 80/20 PP/EVA-EMA blend and
(b) 20/80 PP/EVA-EMA blend..... 41

Figure 3-8: Evolution of the complex viscosity and the dynamic moduli of reactive EVA-EMA at 180 °C and 0.1 Hz (strain = 0.05)..... 42

Figure 3-9: Activation energy of the crosslinking reaction for the elastomeric phase and for blends. Calculation of the activation for blends starting from data from the determination of the activation energy of the EVA-EMA using the Palierne blending rule..... 43

Figure 3-10: Morphology of non reactive and reactive 70/30 EVA-EMA blends after blending and molding (x2200):
(a) non reactive blend and
(b) reactive blend..... 44

Figure 3-11: Morphology of non reactive and reactive 50/50 EVA-EMA blends after blending and molding:
(a) non reactive blend (x750) and reactive blend
(b) x750 and
(c) x2500..... 45

Figure 3-12: Comparison between the viscoelastic behavior of non reactive and reactive EVA-EMA at 120 °C..... 46

Figure 3-13: Evolution of the morphology for a 80/20 blend of PE/EVA_EMA with the crosslinking reaction at 200 °C (x1400):
(a) before reaction;
(b) after 10 min;
(c) after 20 min;
(d) after 30 min and
(e) after 60 min..... 47

Figure 3-14: Evolution of the morphology for a 50/50 blend of PE/EVA_EMA with the crosslinking reaction at 200 °C (x1400):
(a) before reaction;

(b) after 5 min;
(c) after 10 min;
(d) after 20 min and
(e) after 60 min..... 48

Figure 3-15: Viscoelastic behavior of samples before the reaction and at different reaction times at 200 °C:
(a) 80/20 PE/EVA-EMA;
50/50 PE/EVA-EMA,
(b) η^* and..... 49
(c) G' and G''..... 50

Figure 3-16: Comparison between experimental dynamic moduli and Palierne model for reactive blends at 200 °C:
(a) 85/15 PP/EVA-EMA blend
and
(b) 75/25 PP/EVA-EMA blend..... 51

LISTE DES NOTATIONS ET SYMBOLES

Bu_2SnO:	Oxyde de dibutyle étain
EMA:	Copolymère éthylène acrylate de méthyle
EVA:	Copolymère éthylène acétate de vinyle
PE:	Polyéthylène haute densité
PP:	Polypropylène
a_T:	Facteur de glissement
d_n:	Diamètre moyen en nombre (μm)
d_v:	Diamètre moyen en volume (μm)
G^*:	Module complexe (Pa)
G^*_B:	Module complexe du mélange (Pa)
G^*_i:	Module complexe de la phase dispersée (Pa)
G^*_M:	Module complexe de la matrice (Pa)
G':	Module élastique (Pa)
G'_{NR}:	Module élastique des mélanges non réactifs (Pa)
G'':	Module visqueux (Pa)
G''_{NR}:	Module visqueux des mélanges non réactifs (Pa)
k:	Rapport de la viscosité limite de la phase dispersée sur celle de la matrice

Lettres grecques:

α:	Tension interfaciale (mN/m)
η_0:	Viscosité limite à basse fréquence (Pa.s)
η^*:	Viscosité complexe (Pa.s)
η^*_B:	Viscosité complexe du mélange (Pa.s)
η^*_I:	Viscosité complexe de la phase dispersée (Pa.s)
η^*_M:	Viscosité complexe de la matrice (Pa.s)
η^*_{NR}:	Viscosité complexe des mélanges non réactifs (Pa.s)
μ:	Viscosité d'un fluide newtonien
ϕ:	Fraction volumique de la phase dispersée
ω:	Fréquence du cisaillement oscillatoire (Hz ou rad/s)

INTRODUCTION ET OBJECTIFS

L'élaboration de nouveaux mélanges de polymères aux propriétés de plus en plus spécifiques occupe une part croissante du marché. Généralement, les mélanges sont thermodynamiquement immiscibles, le manque d'adhésion à l'interface cause l'apparition de différents types de microstructures. Il est essentiel de pouvoir prédire et contrôler les variations de morphologie au cours de la mise en œuvre puisque les propriétés d'écoulement et les propriétés mécaniques et barrière y sont directement liées. En général, la morphologie des mélanges peut être stabilisée par compatibilisation, soit en induisant des réactions chimiques à l'interface ou encore par la réticulation de la phase dispersée.

De nombreux paramètres interviennent lors du développement d'une microstructure pendant un mélange, dont la composition et les viscosités des phases. Si, intuitivement, l'influence du premier paramètre est évidente, la situation est moins claire pour l'effet de la viscosité des phases. On considère en général le rapport k de la viscosité de la phase dispersée sur celle de la matrice. Une variation de ce rapport affecte la taille et le type des microstructures (inclusions sphériques, fibres, plaques, etc.). Le rapport de viscosité peut varier au cours de la mise en œuvre si la viscosité d'une ou plusieurs des phases change. L'inversion des phases pendant le mélange devient donc possible en théorie . Toutefois, les relations proposées jusqu'à présent pour définir les conditions d'inversion des phases restent très empiriques et ne s'appliquent qu'à des cas très spécifiques. L'étude des propriétés viscoélastiques des phases et des mélanges est donc essentiel à la

compréhension du développement d'une morphologie et de l'inversion des phases.

Dans le cas présent, la morphologie des mélanges immiscibles à base de polypropylène (PP) et d'une phase élastomérique consistant en un mélange miscible de 2 copolymères de l'éthylène, l'éthylène acétate de vinyle (EVA) et l'éthylène acrylate de méthyle (EMA), a été étudiée en fonction de la composition du mélange et des viscosités des phases. Dans la phase élastomérique, des réactions d'échange entre 2 copolymères miscibles, éthylène acétate de vinyle (EVA) et éthylène acrylate de méthyle (EMA), en présence d'oxyde de dibutyle étain (Bu_2SnO) ont été caractérisées (Espinasse et al., 1995; Bonetti et al., 1994; Cassagnau et al., 1993; Cassagnau et al., 1994) et permet de coréticuler les 2 copolymères. Deux types de réactions ont lieu: premièrement, la formation d'une structure distannoxane entre le Bu_2SnO et l'EVA ou l'EMA qui sert ensuite de catalyseur à la transestérification des 2 copolymères. À mesure que la réticulation progresse, la viscosité de la phase élastomérique augmente, le rapport *k* varie et la morphologie finale évolue.

L'objectif ultime de ce travail est de déterminer dans quelles conditions le phénomène d'inversion des phases peut se produire au cours de la mise en œuvre. Pour ce faire, le comportement rhéologique des mélanges PP/EVA-EMA non réactif a tout d'abord été caractérisé à différentes températures sur toute une gamme de compositions. La tension interfaciale entre le PP et le mélange EVA-EMA a pu être estimée en utilisant le modèle de Palierne (1990, 1991). L'énergie d'activation des réactions de réticulation de l'EVA et l'EMA a été estimée par une méthode rhéologique qui permet également de quantifier l'avancement de la réaction. L'énergie d'activation de l'augmentation des

modules causée par la réticulation pendant l'écoulement pour les mélanges a été déterminée par la même méthode. Ensuite, la morphologie et les propriétés viscoélastiques évolutives des mélanges réactifs ont été comparé au cas non réactif. Le modèle de Palierne a été utilisé pour décrire leur comportement sans succès car il ne peut tenir compte des interactions entre inclusions.

Le chapitre 3 de ce mémoire consiste en un article en anglais soumis à *Polymer*. Le chapitre 4 (Synthèse) reprend en français la discussion des résultats de l'article.

CHAPITRE 1

Revue bibliographique

1-1 Généralités sur les mélanges de polymères

Le développement de nouveaux mélanges de polymères fait depuis quelques années l'objet de recherches intenses. En effet, les mélanges permettent de produire relativement rapidement de nouveaux matériaux aux propriétés très spécifiques, plutôt que d'avoir à tâtonner pour synthétiser un nouveau polymère.

Plus généralement, un mélange de polymères est composé d'au moins 2 homopolymères ou copolymères. De part leur structure chimique, les mélanges sont la plupart du temps immiscibles, c'est-à-dire qu'ils présentent au moins 2 phases. La morphologie de la phase dispersée est un critère de développement important et peut être de différents types. En général, les mélanges binaires peuvent avoir des morphologies nodulaires, fibrillaires, lamellaires ou encore co-continues. Les dimensions et le type de morphologie de la phase dispersée sont déterminés entre autre par la composition du mélange, les propriétés interfaciales et le comportement viscoélastiques des phases en présence. La microstructure du matériau tout comme sa stabilité contrôlent directement les propriétés résultantes du mélange (Favis, 1991). D'un point de vue thermodynamique, l'immiscibilité des mélanges provient de leur faible entropie de mélange. En pratique, il s'agit de diminuer la tension interfaciale existant entre les polymères.

Pour stabiliser la morphologie d'un mélange, et donc en quelque sorte garantir ses propriétés spécifiques, il faut agir à l'interface et créer des interactions pour augmenter l'adhésion entre les phases. La compatibilisation d'un mélange binaire peut se faire par l'ajout d'un composant à l'interface. Ce composant (en général un copolymère), par des affinités chimiques ou physiques avec les 2 phases, augmentera leur adhésion. Certains composés peuvent également être ajoutés dans le but de favoriser la formation d'un copolymère *in situ* ou encore de faire réticuler une des phases. Ceci peut se faire par extrusion réactive ou encore en induisant des réactions de transestérification entre les polymères.

1-2 Rhéologie des mélanges de polymères

On retrouve dans la littérature de nombreux exemples de comportement rhéologique des mélanges de polymères. Dans le cas le plus simple, les mélanges immiscibles binaires sont considérés dans le domaine viscoélastique linéaire, c'est-à-dire, à faibles déformations. Les mesures sont généralement faites en mode oscillatoire. Les viscosités complexes des phases peuvent généralement être adéquatement décrites par un modèle à un temps caractéristique, comme le modèle de Carreau-Yasuda. Les modules dynamiques suivent le comportement typique des fluides de Maxwell. À basses fréquences, le module élastique G' est proportionnel à ω^2 alors que le module visqueux G'' est proportionnel à ω.

Dans le cas des mélanges, les viscosités complexes ne peuvent plus être représentées par les modèles classiques car ils ne comportent qu'un seul temps caractéristique. Dans le cas où les inclusions sont moins visqueuses que la matrice, on observe un épaulement du module élastique G' dans la zone des

basses fréquences. Cette augmentation d'élasticité est attribuée à la déformabilité des gouttelettes (Lacroix et al., 1997, 1998; Bousmina et Muller, 1993; Bousmina et al., 1995; Carreau et al., 1991; Scholz et al., 1989). La zone terminale des mélanges est déplacée vers les basses fréquences par rapport aux zones terminales des phases pures. En général, dans le cas où les inclusions sont plus visqueuses que la matrice, l'épaulement de G' à basses fréquences n'apparaît pas, confirmant le rôle de la déformabilité des inclusions (Carreau et al.,1991). Ce type de comportement est décrit adéquatement par le modèle de Palierne (1990, 1991). À hautes fréquences, le comportement rhéologique du mélange est directement influencé par les propriétés de la matrice. Les diagrammes Cole-Cole ou les spectres de relaxation permettent de mettre en évidence pour les mélanges l'apparition d'un deuxième mécanisme de relaxation, avec des temps caractéristiques nettement plus longs que ceux des phases (Utracki, 1989).

1-3 Modèles rhéologiques

Les propriétés rhéologiques d'un mélange dépendent de la morphologie, des propriétés viscoélastiques des phases, des interactions entre les phases, des conditions de mélange, etc. Des mesures rhéologiques à faibles déformations, dans le domaine viscoélastique linéaire, préviennent les variations de la microstructure du matériau pendant l'expérience. Cette revue bibliographique ne mentionnera donc que les modèles développés pour le domaine viscoélastique linéaire.

Einstein (1906, 1911) considéra des sphères indéformables dans un milieu newtonien de viscosité μ_0. Il a supposé que la suspension était très

diluée ce qui permet de négliger les interactions entre particules. La viscosité de la suspension obtenue est donnée par:

$$\mu = \mu_O(1+\frac{5}{2}\phi) \qquad (1\text{-}3.1)$$

où ϕ est la fraction volumique des particules. En général, on considère le modèle d'Einstein valable pour les solutions très diluées pour une fraction volumique ne dépassant pas les 3% (Carreau et al., 1997). Taylor (1932) a étendu le modèle d'Einstein au cas d'une émulsion très diluée de particules newtonienne dans un milieu newtonien:

$$\mu = \mu_M(1+\frac{5k+2}{2k+2}\phi) \qquad (1\text{-}3.2)$$

avec μ_M, la viscosité de la matrice, k le rapport de la viscosité de la phase dispersée sur celle de la matrice et où ϕ est la fraction volumique des particules. Tout comme Einstein, Taylor n'a considéré que le cas très dilué. Il a également supposé que les particules restent quasi sphériques au cours de l'écoulement, la tension interfaciale doit donc être relativement importante.

Le modèle d'émulsion d'Oldroyd (1953, 1955) décrit le comportement des suspensions diluées en y incluant une tension interfaciale constante, comme Schowalter et al. (1968) l'ont fait dans une extension des travaux de Taylor, et en ajoutant des effets de dépendance au temps. Encore une fois, les fluides sont newtoniens, les suspensions sont très diluées et les particules ne se déforment pratiquement pas. La viscosité complexe est donnée par:

$$\eta^* = \mu_M (1 + \frac{1 + 3\phi H^*(\omega)}{1 - 2\phi H^*(\omega)}) \qquad (1\text{-}3.3)$$

avec

$$H^* = \frac{A + Bi\omega}{C + Di\omega} \qquad (1\text{-}3.4)$$

où A, B, C et D sont des fonctions de la tension interfaciale α, du diamètre des particules d_P, de la viscosité de la matrice μ_M, et du rapport des viscosités k.

Le modèle de Palierne (1990, 1991) est une extension du modèle d'Oldroyd. Cette fois, le système étudié consiste en des particules viscoélastiques dispersées dans une matrice viscoélastique. Le modèle tient également compte des effets de la distribution de la taille des inclusions.
Le modèle décrit le module complexe du mélange à partir des modules de la phase dispersée et de la matrice:

$$G_B^* = G_M^* \frac{1 + 3\sum_i \phi_i H_i^*(\omega)}{1 - 2\sum_i \phi_i H_i^*(\omega)} \qquad (1\text{-}3.3)$$

avec

$$H_i^* = \frac{8(\frac{\alpha}{d_i})[2G_M^* + 5G_I^*] + [G_I^* - G_M^*][16G_M^* + 19G_I^*]}{80(\frac{\alpha}{d_i})[G_M^* + G_I^*] + [2G_I^* + 3G_M^*][16G_M^* + 19G_I^*]} \qquad (1\text{-}3.4)$$

où G_B^*, G_M^* et G_I^* sont les modules complexes, en fonction de la fréquence, du mélange, de la matrice et de la phase dispersée, respectivement. Le modèle a été simplifié par Bousmina et Muller (1993) pour une distribution monodisperse des inclusions, en utilisant le diamètre moyen par volume d_V. En pratique, cette simplification est généralement acceptée pour un rapport d_V sur le diamètre moyen par nombre d_n, inférieur à 2. La simplification permet d'écrire

explicitement les modules *G'* et *G"*. Le modèle de Palierne permet également d'estimer, à partir de données viscoélastiques, la tension interfaciale du système comme l'ont fait, par exemple, Lacroix et al. en 1997.

Brièvement, certains modèles sont basés sur la dynamique d'interfaces. La théorie de Doi et Ohta (1991) avec l'extension de Grmela et Aït-Kadi (1994) permettent de considérer l'interface plutôt que de se situer au niveau des particules. L'évolution de l'interface dans le temps selon un champs d'écoulement donné est caractérisée par l'aire interfaciale Q et son orientation décrite par le tenseur q_{ij} pour suivre l'évolution du vecteur normal. Toutefois, cette analyse est limitée à des fluides newtoniens, rhéologiquement semblables. L'interface se déplace avec les fluides. Une autre extension pour des fluides rhéologiquement différents comporte deux quantités de mouvement différente pour les fluides et l'interface. Lee et Park (1994) ont raffiné l'approche de Doi et Ohta en tenant compte non seulement de la coalescence, mais aussi de la rupture des particules déformées causée par la tension interfaciale.

1-4 Mélanges réactifs

Le développement de mélanges dits réactifs est relativement récent. Devaux et al. (1982) en ont présenté un des premiers exemples pour la synthèse de copolymères bloc. La miscibilité de mélanges à base de Poly(bisphenol-A carbonate) a été étudiée en fonction de réactions de transestérification (Wang et al., 1990; Suzuki et al. 1989; Devaux et al, 1982). Les réactions de transestérification en extrusion peuvent servir à stabiliser la morphologie en "rigidifiant" la phase dispersée pour en limiter la déformation au cours de la mise en œuvre.

Souvent, le but est la comptabilisation d'un mélange, c'est-à-dire d'améliorer l'adhésion entre les phases. Ceci passe par une diminution de la tension interfaciale. Plusieurs types de mélanges peuvent être compatibilisés par une mise en œuvre réactive (Xanthos et Dagli, 1991). Par exemple, Pillon et Utracki (1984) ont favorisé la réaction d'échange ester-amide dans le cas de mélanges PET/PA dans un mélangeur interne de type Brabender. Dans certains cas, la polymérisation d'un ou plusieurs composants est effectuée pendant l'étape de mélange de façon à former directement un matériau plus compatible comme dans le cas d'un mélange PS/PE par Teh et Rudin en 1992.

Les réactions d'échange entre 2 copolymères, une phase élastomère miscible composée d'éthylène acétate de vinyle (EVA) et d'éthylène acrylate de méthyle ont été caractérisées par Bonetti et al. en 1994 et Espinasse et al. en 1995. Il s'agit en fait de 2 réactions couplées: d'abord, le catalyseur, dibutyle oxyde d'étain, réagit d'abord avec l'EVA ou l'EMA pour former une structure distannoxane comme le montre la figure 3-1a. Cette structure sert ensuite de catalyseur à la réaction d'échange entre l'EMA et l'EVA, tel qu'illustré à la figure 3-1b. Une structure de type gel se développe assez rapidement. On peut penser qu'avec les variations importantes de la viscosité de l'élastomère causées par la réticulation, les effets sur la morphologie seront importants. En effet, la morphologie développée dépend non seulement des conditions d'opération mais aussi de la composition et du rapport de viscosités entre les phases du mélange. Si ce dernier rapport change au cours de la mise en œuvre, la microstructure risque d'être grandement affectée par des effets de coalescence et/ou de rupture des inclusions. C'est ce qui permettrait d'obtenir l'inversion des phases: on pourrait par exemple avoir une phase thermoplastique majoritaire avec une phase élastomère continue.

CHAPITRE 2

Matériaux et procédures expérimentales

2-1 Matériaux

Le but à long terme de cette étude est la caractérisation de l'inversion des phases dans un mélange à matrice de polypropylène. Le polypropylène (PP) utilisé provient de chez Elf Atochem. Il a un poids moléculaire de 337 000 g/mol et sa température de fusion se situe aux alentours de 175 °C ce qui oblige à faire les mélanges à une température légèrement supérieure. Dans le cadre d'une étude similaire, un polyéthylène haute densité (4352N de Dow Chemical) a été utilisé. Grâce à sa température de fusion nettement inférieure (130 °C), les mélanges à base de PE peuvent être effectués à plus basse température que dans le cas du PP. À moins d'indication contraire, les résultats généralement présentés sont pour les mélanges à base de PP.

La phase élastomère proprement dite consiste en un mélange 1/1 en masse de deux copolymères: éthylène acétate de vinyle (EVA) et éthylène acrylate de méthyle (EMA). L'EVA contient 28% en poids d'acétate de vinyle (EVATANE 2805) alors que l'EMA compte 29% d'acrylate de méthyle (Lotryl 29MA03), tous deux fournis par Elf-Atochem. Leurs poids moléculaires respectifs, selon les données du fournisseur, sont de 53 000 g/mol et 89 300 g/mol. Le catalyseur organométallique ajouté à la phase élastomère des mélanges dits réactifs à une concentration de 5% massique est un oxyde de dibutyle étain (Bu_2SnO) provenant de la société Oméga.

2-2 Préparation des mélanges

Deux types de mélanges sont étudiés pour différentes compositions:

- les mélanges dits non réactifs qui ne contiennent pas de Bu_2SnO,
- les mélanges dits réactifs dont la phase élastomère contient 5% en poids de Bu_2SnO.

Dans le premier cas, la phase élastomère est préparée en mélangeant les granules d'EVA et d'EMA. Ce mélange maître non réactif sera ensuite ajouté au polypropylène. Pour les mélanges réactifs, afin d'assurer une bonne dispersion du catalyseur, les granules d'EVA et d'EMA sont coextrudées avec 5% massique de Bu_2SnO dans une extrudeuse bi-vis à une température d'environ 150 à 160 °C. Après 3 passages à l'extrudeuse, le mélange maître réactif est mis sous forme de granules.

Les étapes suivantes sont communes aux 2 types de mélanges. Le mélange final des 2 phases est effectué sur un échantillon de 20 g par un mélangeur interne de type Brabender dans une chambre d'un volume de 30 ml. La température de mélange est fixée à 180 °C afin de s'assurer que le polypropylène soit fondu et tous les mélanges sont faits sous atmosphère d'azote pour limiter la dégradation. Au cours de mélange, la température réelle de certains mélanges a été vérifiée avec un thermocouple, entre les vis du Brabender, au milieu de la masse fondue: elle ne dépassait jamais la température indiquée par le contrôleur de plus de 3 à 4 °C. Les granules des 2 phases sont pesées selon les proportions désirées et prémélangées à la main dans un bécher. Les granules sont introduites dans le Brabender avec une vitesse de rotation des vis de 20 rpm. Après la fonte, la vitesse est fixée à 40 rpm pendant 200s, temps suffisant pour obtenir un couple stable.

Le mélange est récupéré dans la chambre de mélange et sur les vis pour être placé dans un moule à pastilles entre 2 plaques recouvertes de Téflon (pour éviter l'adhésion de l'élastomère aux plaques et faciliter le démoulage). Le moule est mis sous presse chauffante pendant 7 minutes à 180 °C avec une pression de fermeture des plateaux de 4 à 5 tonnes. Une fois ce délai écoulé, le moule est rapidement refroidi sous l'eau froide et les pastilles sont démoulées. A partir des 20 g de mélange, on obtient 12 pastilles d'un diamètre de 25 mm et une épaisseur d'environ 1,5 mm. Dans certains cas, des échantillons ont été prélevés juste à la sortie du Brabender pour suivre l'évolution de la morphologie pendant l'opération de compression. Globalement, les échantillons contiennent de 10 à 90% en poids de PP. Des pastilles de PP pur ont été préparées dans les mêmes conditions alors que, pour la phase élastomère pure, la température est fixée à 120 °C.

2-3 Rhéologie

Toutes les expériences de rhéologie ont été effectuées sur un rhéomètre à contrainte imposée (CSM de Bohlin) avec une géométrie de type «plaques parallèles», en mode oscillatoire. Chaque expérience se déroule sous atmosphère d'azote pour limiter au maximum la dégradation thermique. L'entrefer utilisé varie entre 1,1 et 1,3 mm. Les premières observations rhéologiques ont montré que cet entrefer est beaucoup plus grand que la taille des domaines et des inclusions. Toutes les mesures rhéologiques ont été effectuées dans le domaine de viscoélasticité linéaire, comme des balayages en déformation ont permis de le montrer.

Les températures étudiées vont de 180 °C à 210 °C (de 150 °C à 210 °C dans les cas de la phase élastomère et des mélanges à base de polyéthylène). Dans le cas des balayages en temps pour la caractérisation de la cinétique, la fréquence est fixée à 0,1 Hz et la déformation à 0,05. Les mesures de caractérisation rhéologique sont effectuées dans une plage de fréquences de 0,003 à 30 Hz (17 fréquences sélectionnées) en ordre croissant, avec une déformation d'environ 10% qui permet de rester dans le domaine linéaire. Ce dernier point est d'ailleurs vérifié au cours des expériences par la forme sinusoïdale des signaux de contrainte et déformation.

2-4 Microscope électronique à balayage

La morphologie des mélanges est observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage Jeol JSM 840. L'analyse est effectuée, selon le cas, directement sur les pastilles moulées pour les expériences rhéologiques, sur des échantillons prélevés à la sortie du Brabender avant le moulage et sur des échantillons recueillis après différents temps de test dans le rhéomètre pour suivre l'évolution de la rhéologie avec la réticulation.

Les échantillons sont plongés dans l'azote liquide puis fracturés afin d'obtenir une rupture fragile. Avec les premières observations, il s'est avéré difficile, dans certains cas, de distinguer clairement les 2 phases. Il est devenu nécessaire d'extraire une des 2 phases, en l'occurrence, ici, la phase élastomère. Une fois fracturés, les échantillons sont pesés et plongés dans du toluène pendant environ 18 heures, à température ambiante. Ils sont ensuite séchés sous vide pendant 4 à 5 jours. Suivant la composition, la morphologie et la taille des échantillons (ce dernier point étant difficile à contrôler car il dépend

du point de rupture fragile), la dissolution n'a probablement lieu qu'en surface, ce qui est toutefois suffisant pour distinguer les phases aux microscope tant que le point de gel n'a pas été dépassé dans l'ensemble de l'échantillon. Une fois séchés, les échantillons sont recouverts d'une couche 50/50 en poids d'or/palladium pour les rendre conducteurs. Le diamètre des particules a été estimé à l'aide d'un digitaliseur. Pour chaque mesure, environ 200 particules sont considérées et aucune correction n'a été appliquée pour tenir compte de la faible probabilité que le plan de coupe corresponde au plan équatorial des inclusions.

CHAPITRE 3

Morphology and Rheological Properties of Reactive Polyolefins/Elastomer Blends

Frédérique Marguerat, Pierre J. Carreau, Sandra Gori and Alain Michel*
Center for Applied Research on Polymers (CRASP), Dept. of Chemical Eng.,
Ecole Polytechnique, Montreal, QC H3C 3A7, CANADA
*Laboratoire d'Études des Matériaux Plastiques et des Biomatériaux,
Université Claude-Bernard Lyon 1, FRANCE

The relation of morphology to the linear viscoelastic properties for reactive polymer blends has been investigated. The blends consisted of an inert thermoplastic matrix, here polypropylene or high density polyethylene, and a reactive elastomeric dispersed phase, made of two miscible copolymers, EVA and EMA, in which an organometallic catalyst has been added to promote crosslinking. The activation energy for the transesterification reaction taking place between EVA and EMA has been determined by following the increases of the complex viscosity with time and temperature. In parallel, the morphology of reactive and non-reactive blends (i.e. without catalyst in the elastomeric phase), before and after rheological experiments, has been determined using scanning electron microscopy. The Palierne model has been used to describe the linear viscoelastic behavior of the blends, and to estimate the interfacial tension between the immiscible components. The size of the dispersed elastomeric particles for reactive blends prepared using an internal mixer was found to be, in cases, much smaller than that for non-reactive blends.

3-1 Introduction

During the last twenty years, the pace for the commercial development of new polymer blends has dramatically increased. Generally, by blending polymers, enhanced specific properties can be obtained at a lower cost and faster than developing a totally new polymer. Most commercial polymer blends are immiscible, i.e. composed of two or more distinguishable phases. Depending on the processing conditions, the phases may be co-continuous or consist of microstructures such as spheres, fibers and plates. In general, the morphology of a binary blend is controlled by the composition of the blend, the mixing conditions (shear rates, elongational strain rates, residence times), the viscosities and elasticities of both phases and the interfacial tension between the two components. The prediction and the control of the morphology of a blend during processing are crucial because the mechanical, barrier and other final properties are strongly dependent on the morphology developed during processing.

In this study, the morphology of a binary blend of polypropylene (PP) and an elastomeric phase, a 50/50 blend of two miscible copolymers, ethylene vinyl acetate (EVA) and ethylene methyl acrylate (EMA), was modified by varying the composition and the viscosity ratio in the blend. While the first parameter is easy to change at the blending step[1], the viscosity ratio in this work was changed "in situ" by the transesterification of EVA and EMA[2, 3]. The elastomeric phase is known to crosslink in the presence of an organometallic catalyst[4, 5, 6, 7]. The general chemistry of the crosslinking is presented in Figure 3-1. In fact, there are two distinct crosslinking mechanisms. The first one, illustrated in Figure 3-1a, leads to the formation of a distannoxane structure through the reaction of two moles of Bu_2SnO with either EVA or EMA. The rate of reaction starts to be significant at around 150 °C. The distannoxane formed is then the true catalyst

of a transesterification of EVA and EMA along with the formation of methyl acetate, as illustrated in Figure 3-1b. This second step starts at around 180 °C. Crosslinking is characterized in rheology by increases of the complex viscosity and of the dynamic moduli of the EVA-EMA blend with time. The increasing viscosity of the elastomeric phase modifies the viscosity ratio of the blend with time. Such blends are called "reactive", in opposition to "non reactive" blends, in which no catalyst is added.

The objective of this work is to investigate the rheological properties of reactive blends in relation with properties of corresponding non reactive blends and to examine if, eventually, a rheological method can be used to predict phase inversion during blending.

3-2 Experimental methods

The inert phase was, in most cases, a polypropylene (PP 3020 GN3) provided by Elf-Atochem. Its molecular weight (M_w) was 337 000 g/mol while its melting temperature was around 175 °C. A temperature slightly greater was then required for blending operations and, at 180 °C, the crosslinking of the elastomeric phase became significant. Some results were obtained for blends based on a high density polyethylene (4352N of Dow Chemical). In that case, blending could be done at a much lower temperature (140 °C) due to the relatively low melting point of PE compared to PP. The extent of crosslinking was very limited at that temperature. Also, in this type of blend, cooling down below 170 °C is possible to stop or at least slow down the reaction.

The elastomeric phase consisted of a miscible 50/50 blend of EVA (EVATANE 2805) and EMA (Lotryl 29MA03), both supplied by Elf-Atochem. Their respective contents of acetate and acrylate groups are 28% and 29% by weight and their molecular weights, M_w, were respectively 53 000 g/mol and 89 300 g/mol. The reactive blends also contained a previously dispersed organometallic catalyst in the elastomeric phase, dibutyltin oxide (Bu_2SnO), from Omega Society. The concentration of catalyst used was 5% by weight of the elastomeric phase. Unless otherwise specified, the results are reported for blends composed of PP and EVA-EMA.

The final blends were obtained in two steps: first, preparation of the elastomeric phase and, second, incorporation of the PP or PE pellets to the elastomer and melt blending in a Brabender internal mixer. The first step was slightly different whether the blend was reactive or not. For a non reactive blend, the pellets of EVA and EMA were only dry mixed. In the reactive case, to insure a uniform dispersion of the catalyst, the EVA and EMA pellets have been extruded at 160 °C three times in a Leistring co-rotative twin-screw extruder with 5% by weight of Bu_2SnO and then pelletized. The uniform concentration of the catalyst was verified by reproducible rheological measurements carried out in the same conditions with 3 or 4 samples in a same batch and from different batches. The values obtained varied at most by 5 to 10%, confirming a good catalyst dispersion. In both cases, the elastomeric pellets were first dry mixed with the PP, then melt blended in the Brabender mixer for 200 s under a nitrogen atmosphere at 180 °C. The blending time was sufficient to reach a constant torque value. Stability tests of pure PP samples with the same thermochemical history showed that, at 210 °C, the dynamic moduli were stable during 45 min and no additional stabilizer was added. However, the EVA-EMA blend needed to be stabilized and 0.5% of Irganox B225 was added. The blend was then molded in the form of circular disks of 25 mm diameter and 1.5 mm thickness at 180 °C.

The pressure was kept at 1.2 MPa for 7 min. Molded samples were then quenched in cold water. The blends are identified by their content in PP followed by a slash and the content of elastomer. For instance, a 70/30 blend consists of 70% by weight of PP and 30% of elastomer.

The samples obtained were used for dynamic rheological measurements using a Bohlin CSM rheometer with a parallel disk geometry under a nitrogen atmosphere to prevent thermal oxidation. The diameter of the disks was 25 mm and the gap was set at 1.2 mm approximatively. Two main types of measurements were carried out. Time sweeps at 0.1 Hz with a strain equal to 0.05 in a temperature range between 180 °C and 210 °C were used for kinetic studies. Frequency sweeps from 0.003 to 30 Hz in the same temperature interval with a strain of 0.1 allowed characterization of the viscoelastic behavior of the blends. All rheological measurements were carried out in the linear viscoelastic domain, as verified by strain sweep experiments.

The blend morphologies were determined using a Jeol JSM-840 scanning electron microscope. All samples were fractured in liquid nitrogen and then, to avoid charging, coated with a 50/50 mix of gold and palladium. Some samples were observed after different residence times in the rheometer. They were cooled down with air to 140 °C approximately, removed from the CSM and then further cooled to ambient temperature. To insure a correct identification of the phases, it was necessary in most cases to extract the elastomeric phase: the samples were put in pure toluene at room temperature for 18 h and then, vacuum dried for at least 4 days. Through this extraction, enough of the elastomeric phase was dissolved at the fractured surface of the sample to allow a clear identification of the morphology when the gel point has not yet been reached in the whole sample (around 40 to 50% of insoluble elastomer). The particle diameter was estimated using a digitilizing device. For each measurement, 200

particles were considered and no correction was used to take into account the fact that the cut plane may not be in the center of the inclusions.

3-3 Results and discussion

The presentation of the results is divided in three sections. First, the viscoelastic behavior and morphology of non reactive blends are characterized and compared to the results obtained by Lacroix et al.[8] Then, the kinetics of the crosslinking of EVA and EMA is studied, both in the pure elastomer mix or blended with PP. Finally, the viscoelastic behavior and morphology of reactive blends is discussed.

3-3.1 Non reactive blends

The viscoelastic behavior of both phases, PP and EVA-EMA without catalyst, is typical of homogeneous polymer melts. At low frequencies, η^* tends to reach a Newtonian plateau while, at higher frequencies, it follows a power law. Many models with one characteristic time can describe this kind of behavior[9]. It should be noted that, at all frequencies and all temperatures between 180 and 210 °C, the complex viscosity of PP is higher than that of EVA-EMA. Similarly, the viscoelastic moduli exhibit the typical Maxwell fluid behavior. At low frequencies, G' and G'' tend to reach slopes of 2 and 1, respectively, as expected from the Maxwell model. The time-temperature superposition principle[10] was applied to obtain master curves at a reference temperature of 200 °C. Figure 3-2 compares the behavior of the phases in the present study to results from the same system PP/EVA-EMA by Lacroix et al.[8]. The behavior of the PP is very similar (Figure 3-

2a), but the elastomer blend used in this study has higher values of η^*, G' and G'' than the one Lacroix et al. studied (Figure 3-2b). In fact, Lacroix et al. used a different EMA (Lotryl 29MA07) which could explain the differences observed.

The morphology investigation showed that, for blends containing more than 55% of PP, the EVA-EMA was present in the PP matrix as spherical inclusions. Blends containing less than 40% of PP consisted of roughly spherical droplets of PP in an elastomeric matrix. The elastomeric phase was completely dissolved in toluene. Between those two morphologies, the blends exhibited a relative co-continuity. However, that type of morphology was difficult to characterize because the phases could not be clearly identified. The diameter estimation was done without any correction to take into account the low probability that inclusions are cut at the equator[11]. This correction is relatively small and cannot explain the relatively small diameter of the dispersed phase compared to the results of Lacroix et al. [8, 12]. For 90/10, 80/20 and 70/30 blends, the values of d_v were 0.9 μm, 1.8 μm and 3.8 μm, respectively. At 200 °C, the η_0 of the elastomeric phase used by Lacroix et al. was 1391 Pa.s against 2065 Pa.s in our study. The values of η_0 were estimated using the model of Carreau-Yasuda. In Lacroix et al., the viscosity ratio of the dispersed phase over the matrix, $k = \eta_{0I}/\eta_{0M}$, was then 0.098 against 0.15 with the EMA Lotryl 29MA03 used here. The greater value of k in our study corresponds to a more favorable condition for a finer dispersion[13].

The usual linear viscoelastic models can not be used anymore to describe the viscoelastic behavior of the blends since they exhibit an elasticity increase at low frequencies. They have an additional characteristic time, in the low frequency region[9, 14, 15, 16]. At high frequencies, the behavior is controlled by the properties of the bulk phases through a mixing rule while, in the low frequency region, the viscoelastic behavior is due to the droplet deformability. Figure 3-3 shows that

the complex viscosity of the blends is between the values of η^* for the phases. For the dynamic moduli, the time-temperature superposition principle is approximately valid and the shift factors for the blends are close to those obtained for the pure components. Figure 3-4 shows that the slope of the elastic modulus of the blends in the low frequency region is lower than 2, as expected for immiscible blends, for which the terminal zone is shifted towards lower frequencies, outside the experimental window of the rheometer. This phenomenon has been observed by many authors[8, 12, 15, 17] and was attributed to the deformability of the inclusions. At high frequencies, however, the behavior of blends is clearly dominated by the behavior of the matrix. The Cole-Cole plots of Figure 3-5 confirm that, for blends containing less than 80% of PP, another relaxation mechanism appears with much longer relaxation times compared to those of the phases[18]. Note in Figure 3-5a the totally different behavior when the structure is co-continuous as in the 50/50 blend. The imaginary part of the complex viscosity appears to be unbounded at low frequencies, corresponding to a plateau for G'.

The Palierne model[19] was used to model the viscoelastic behavior of blends[8, 12], assuming a monodisperse distribution in size of the inclusions[15]. Figure 3-6 compares the viscoelastic behavior at 200 °C of the 70/30 blend with the results obtained by Lacroix et al.[8]. The Palierne model was used in both cases with the same value for α/R. The small differences observed are certainly caused by the variations in the elastomer behavior as seen in Figure 3-2b. However, the estimated values of α are different, 1.2 mN/m in their study against 0.7 mN/m here, although the differences in the model predictions are quite small and probably not significant in light of the experimental accuracy. The Palierne model is especially effective in the cases of a polypropylene matrix (Figure 3-7a). Even close to the zone of co-continuity (between 40 and 50% of PP), the model could describe very well the viscoelastic behavior eventhough the morphology showed

that the inclusions were not spherical anymore (results not shown here). In the cases where EVA-EMA forms the matrix, the model overpredicts both G' and G'' at all temperatures, as shown in Figure 3-7b for data obtained at 200 °C. The morphology of these blends was not clearly defined since extraction with toluene was not possible and the phases could not be clearly identified. Extraction of the PP phase should be considered to elucidate that point.

3-3.2 Kinetics

The kinetics of the transesterification between EVA and EMA had already been determined by Cassagnau et al.[5] with a slightly different quantity of catalyst using both a chemical and a rheological method. Time sweeps were done at a given frequency and at various temperatures. The curves generated showed an increase of the complex viscosity, η^*, and of the dynamic moduli, G' and G'', with time and temperature, due to the formation of a three-dimensional network in the bulk. Both the gel point, defined as $G' = G''$, and the initial slope of the elastic modulus G' followed an Arrhenius law and the activation energy was determined to be 66 kJ/mol. A chemical method was also used by titration of the methyl acetate formed during the transesterification reaction and the corresponding activation energy was 70 kJ/mol. However, in this case, the reaction studied was the transesterification alone while, with a rheological method, the viscosity increase was the sum of the two crosslinking reactions. The same rheological method was applied here and we have obtained a similar result (76 kJ/mol) in the case of the elastomeric phase alone. In the case of blends, the activation energy obtained with the rheological method is not the activation energy of the crosslinking reactions but instead the activation energy of the blend moduli, accounting not only for the crosslinking but also for the deformation

characteristics of the inclusions. For blends, reproducibility problems occurred, probably due to the sample preparation at 180 °C. Figure 3-8 shows, for a reactive EVA-EMA blend prepared at 130 °C (at that temperature, the rate of reaction was very limited), that, in the first 10 min in the rheometer at 180 °C, η^* already increased by almost 50%. In the same time interval, the gel point was reached when $G' = G''$. The time required for the sample preparation was at least 10 min (3 min in the Brabender and 7 min for compression molding). Then, in case of the PP blends, at the beginning of a rheological test, the gel point was already reached while, in PE-based blends, it was reached during rheological measurements. Also, from batch to batch, at the same composition, slightly different preparation times and therefore different extents of crosslinking may cause significant variations in the rheological measurements.

To obtain reproducible results, as well as to "quantify" the extent of crosslinking of a sample, another approach was chosen. The values of η^*, G' and G'' for non reactive blends are independent of time by definition and were obtained from temperature sweeps. These values will be noted η^*_{NR}, G'_{NR} and G''_{NR}. The curves generated previously of the evolution of η^*, G' and G'' as functions of time for the reactive blend of the corresponding composition can now be presented as $\eta^*(t)/\eta^*_{NR}$, $G'(t)/G'_{NR}$ and $G''(t)/G''_{NR}$. In theory, as long as the extent of reaction is negligible, at temperatures below 150 °C, all ratios should be equal to 1. In practice, they were all above 1, depending on their composition and the temperature of the rheological test, showing that crosslinking had already started. The batches of a same composition can be compared using values of the ratios at the beginning of a test at the same temperature. The higher the starting value, the higher the extent of crosslinking that occurred during blending and molding. The time required to reach a selected ratio value could be determined at different temperatures and was found to follow an Arrhenius law. The activation energy of the overall crosslinking was found to be 50 kJ/mol for the pure elastomer,

compared to the initial 76 kJ/mol using the rheological method of Cassagnau et al.[5]. The value determined using the ratio method is believed to be more accurate.

For each blend, three ratio values of $\eta^*(t)/\eta^*_{NR}$ at 0.1 Hz reachable in at least 120 s (to limit the effect of the installation time in the rheometer) were selected. Any of the three ratios could be used, the E_a estimated varied by 5%. However, the frequency plays an important role. At high frequency (1 Hz), the values of E_a obtained with each ratio were very similar. Small variations (5%) were obtained at 0.1 Hz. At low frequencies, the deformability of the droplets started to influence the results (this is the beginning of the shoulder in G' observed in Figure 3-6). The activation energy values obtained at low frequencies were lower by 10% than the average E_a estimated at higher frequencies. The selected frequency, 0.1 Hz, offers a good compromise. The time necessary to reach the chosen value at each temperature T is noted t^*x, with x the value of the ratio. Linear plots of $\ln(1/t^*x)$ against $1/T$ were generated. The slopes of the lines are proportional to the activation energy E_a, following an Arrhenius plot. The final estimate of E_a was obtained by taking the average of the slopes obtained for each ratio value. To compare the activation energy of crosslinking to the activation energy of the viscosity increase in blends, the method was applied to blends of various compositions. Figure 3-9 reports the activation energies determined with this method as a function of the elastomeric content of the blend. There are no data for blends containing more than 80% PP because no apparent viscosity increases were visible during the measurements. This was verified also at lower frequencies (0.01 Hz). This seems to indicate that the reactive dispersed phase had a negligible effect on the overall viscosity at small volume fractions. One would expect for blends a value close to the 50 kJ/mol obtained for the crosslinking of the pure elastomeric phase, based on data obtained at

various temperatures. However, much higher values were obtained, between 100 and 130 kJ/mol. These are explained by the following.

The activation energy of the viscosity increase in blends was calculated using the Palierne blending rule[19] starting from the EVA-EMA time sweeps used to determine the activation energy of the crosslinking and the constant viscosities of PP at various temperatures. The complex viscosity of the blend is given by:

$$\eta_B^* = \eta_M^* \left(\frac{1 + \frac{3}{2} H}{1 - H} \right) \qquad (3\text{-}3.1)$$

where H is expressed, for negligible interfacial effects, as:

$$H = \phi \frac{2(\eta_I^* - \eta_M^*)}{2\eta_I^* + 3\eta_M^*} \qquad (3\text{-}3.2)$$

with ϕ, the volume fraction of the inclusions, η^*_I, the complex viscosity of the dispersed phase, η^*_M, the complex viscosity of the matrix and η^*_B, the complex viscosity of the blend. The same approach used for the experimental curves was applied: three ratio values of η^*_B / η^*_{NR} were selected, Arrhenius plots were generated and the activation energy was taken to be the average of the three results. In practice, over the whole range of compositions, E_a varied from 99 kJ/mol to 104 kJ/mol. Those last results are also reported in Figure 3-9. Via the Palierne blending rule we can account for the larger activation energy, but the model seems to lack sensitivity since the effect of the volume fraction, ϕ, is negligible. Relatively high experimental values of E_a were obtained for blends containing more than 50% of PP. It was observed by time sweeps at 210 °C of PP with 1% Bu_2SnO that the thermal stability time interval was reduced to

roughly 30 min, as opposed to 45 min for PP alone. This may be the result of break-up of PP polymer chains by free radicals generated from catalyst degradation[20]. This will cause a viscosity decrease while the crosslinking has the opposite effect. The apparent viscosity increase is the sum of those two phenomena, and not only the result of the crosslinking of the elastomeric phase.

3-3.3 Reactive blends

The first characteristic of reactive blends in opposition to the non-reactive is their morphology just after molding. Only blends based on a PP matrix (at least 50% of PP) could be observed under the microscope because extraction of the elastomeric phase was necessary to identify clearly the morphology. Two types of morphology could be observed, depending on the concentration. For blends containing more than 75% by weight of PP, the morphologies of reactive and non reactive blends were quite similar. For instance, for the 80/20 PP/EVA-EMA blends, the diameters were estimated to be 1.8 μm for non reactive and 1.6 μm for the reactive case. However, when the PP content was between 50 to 75%, the influence of the catalyst addition was clearly visible. For example, the 70/30 PP/EVA-EMA blends illustrated in Figure 3-10 has a d_v of 3.8 μm without catalyst while the reactive blend has a d_v of 1.85 μm. In Figures 3-11 a and b, the difference is clearly visible with a co-continuity-type structure. In both cases, the morphology is co-continuous but is very coarse for the non reactive blend. For the reactive blend, the same kind of morphology is observed at a much finer scale, as evidenced by comparing Figures 3-11 a and c, obtained for different magnifications. The finer morphology for the reactive blends may be explained by the following. First, as crosslinking proceeds, some PP chains may be trapped in the gel-type structure. The inclusions will now have "hairs" made of PP chains. Those hairs will improve the interfacial adhesion to some extent. As in the case

of compatibilization[21], this enhanced adhesion will promote a finer morphology. Also, Figure 3-12 shows that the reactive phase has a much higher complex viscosity than the non reactive elastomer. Here, both samples were prepared via the internal mixer at 120 °C to limit crosslinking during preparation. However, the sample containing the catalyst was extruded at 160 °C. The rheological measurements were made also at 120 °C. The viscosity ratios of the reactive and the non reactive blends are very different: with a PP matrix, the reactive blends have a viscosity ratio $k = \eta_{0I}/\eta_{0M} = 2.15$ compared to 0.15 for the non reactive case. So, during blending, as crosslinking proceeds, the viscosity ratio of the reactive blends increased from 0.15 to 2.15. At some point, more favorable conditions for a finer morphology[13] were reached. As crosslinking proceeded, the conditions became less favorable, but the gel-type behavior of the inclusions probably did prevent coalescence.

The main problem with reactive blends containing PP is that, under 180 °C, PP is not in the molten state yet. Above 180 °C, crosslinking proceeds at a significant rate. It is impossible to compare the viscoelastic properties of a sample before and after a chosen reaction time. Because of this, two different PE-based blends were used and their corresponding morphologies are presented in Figures 3-13 and 3-14. The evolution of the morphology with the reaction time could be followed by observing samples after different residence times at the fixed temperature of 200 °C in the rheometer. However, practical problems arose: as crosslinking proceeded, the gel point was reached so the extraction step became useless. Figure 3-13 reports the morphology evolution during rheological measurements at 200 °C for a 80/20 PE/EVA-EMA blend prepared at 140 °C. The initial morphology is shown in Figure 3-13a. The subsequent figures show that the diameter of the inclusions appear to decrease and eventually disappear. This is due to the crosslinking and results in a less and less extractable elastomeric phase. In Figure 3-14a, for the 50/50 PE/EVA-EMA blend, initially, a

co-continuous structure is observed with a rather fine morphology. As the reaction proceeds, coalescence seems to be of importance, domains are found to be larger, at up to 20 min. After 60 min, the extent of the crosslinking reaction is large enough so the phases are no longer distinguishable. After 20 to 30 min of reaction, the behavior of the crosslinked 80/20 PE-based blend, shown in Figure 3-15 a, is still typical of a viscoelastic liquid, i.e. at low frequencies, η^* tends to reach a Newtonian plateau. We note that 10 to 20 min of additional reaction time did not make large differences in the increase of viscosity (approximately 15 min are required to carry a frequency sweep experiment, from low to high frequency). However, for the 50/50 blend, as shown in Figure 3-15 b, after only 10 min, η^* can be described by a power law, typical of a gel-type material. The gel point has been reached as confirmed by Figure 3-15 c. G' is relatively constant and greater than G'' over the whole frequency range.

Reactive blends were also modeled using the Palierne model. However, one must remember that, during the 25 min needed for a frequency sweep, the elastomeric phase is crosslinking. At low frequencies, the time for a single measurement is relatively long. The temperature has a major influence: during the 12 min required to obtain the first point, the extent of crosslinking is much greater at 210 °C than at 180 °C. The kinetic studies showed that, for blends with 80% PP or more, the complex viscosity increase was very slow so the evolution during the 25 min of the test may be neglected. However, the extent of crosslinking is difficult to assess and the interpretation of frequency sweeps is not trivial.

Three major composition regions can be identified: first, for samples containing less than 50% of PP, the reaction was very fast, major morphological changes occurred. The Palierne model fails, as in the case of the non reactive blends, to take into account those rapid variations. However, as shown in Figure 3-16 a,

The Palierne model predicts surprisingly well the rheological behavior of blends containing more than 80% PP. In this case, the inclusions are quite rigid, and the properties of the blends are not much affected by the deformation of the droplets, at low frequencies. The predictions are controlled by the blending law in the Palierne model and, as shown in figure 3-16a, G' of the blends is very close to that of the matrix. Those blends were also a special case in the previous section. Their viscosity increased very slowly and there was no visible increase of the moduli on the experimental time interval. They are characterized by spherical inclusions that are relatively far apart, limiting the extent of coalescence. The Palierne model does not take into account coalescence or break-down of inclusions. Figure 3-13 confirms also that morphological changes in this type of blends are very limited. Even after the gel point, spherical particles are visible. For compositions between 50 to 75% of PP, the model underpredicts for any value of the interfacial tension the evolution of the moduli caused by the crosslinking (Figure 3-16 b). However, in those blends, the morphological changes are very important, as illustrated in Figure 3-14.

3-4 **Conclusions**

The kinetics of the transesterification reaction in EVA-EMA and its blends with PP can be adequately characterized using rheological measurements. The activation energy obtained for EVA-EMA is close to the result obtained by Cassagnau et al.[5]. Using the ratio method to take into account the crosslinking started during the blending step, the activation energy was found to be 50 kJ/mol.

Non reactive blends of PP and EVA-EMA have a typical rheological behavior adequately described by models such as Palierne when PP forms the matrix. An interfacial tension of 0.7 mN/m was estimated using the Palierne model. The model overpredicts the properties of the blends for which the elastomer is matrix.

The reactive blends were found in general to have a finer morphology than the non reactive blends. Striking differences were observed for PP-based blends in the continuity region. Trapped chains of PP in the inclusions during crosslinking and major variations in the viscosity ratio are possible explanations. Reactive blends containing 20% or less elastomer are well described by the Palierne model. The inclusions are less deformable and the properties are correctly predicted by the blending law included in the model. In the case of PE-based blends close to the zone of co-continuity, major morphological changes occurred during reaction, probably due to coalescence. The gel point was reached within minutes in the samples, which prevented a clear identification of the phases for long reaction time.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge financial support received from the FCAR program of the Province of Québec and from the France-Québec cooperation.

3-5 References

1- FAVIS, B.D., WILLIS, J.M. (1990). J. Pol. Sci., Part B, Pol. Phys., 28, 2259.

2- BOUILLOUX, A., ERNST, B., LOBBRECHT, A., MULLER, R. (1997). Polymer, 38, 4775

3- DEVAUX, J., GODARD, P., MERCIER J.P. (1982). Pol. Eng. Sci., 22, 229.

4- CASSAGNAU, P., BERT, M., VERNEY, V., MICHEL, A., (1992). Pol. Eng. Sci, 32, 998.

5- CASSAGNAU, P., BERT, M., VERNEY, V., MICHEL, A., (1993). Polymer, 34, 124.

6- BONETTI, J., GONDARD, C., PETIAUD, R., LLAURO, M.F., MICHEL, A., (1994). J. Organomet. Chem., 481, 7.

7- ESPINASSE, I., PETIAUD, R., LLAURO, M.F., MICHEL, A., (1995). Int. J. Polym. Analysis and Characterization, 1.

8- LACROIX, C., GRMELA, M., CARREAU, P.J., (1998). J. Rheol., 42, 41.

9- CARREAU, P.J., DE KEE, D., CHHABRA, R.J., (1997). 'Rheology of polymeric Systems: Principles and Applications', Hanser Publishers.

10- FERRY, J.D., (1980). 'Viscoelastic Properties of Polymers', John Wiley & Sons, 3rd edition.

11- LAVALLÉE, C., (1990). 'Stéréologie appliquée aux alliages polymères', CNRC, IMI, Boucherville, Canada.

12- LACROIX, C., ARESSY, M., CARREAU, P.J., (1997). Rheol. Acta, 36, 416.

13- FAVIS, B.D., CHALIFOUX, J.P., (1987). Pol. Eng. Sci., 27, 1591.

14- BOUSMINA, M., MULLER, R., (1993). J. Rheol, 37, 663.

15- BOUSMINA, M., BATAILLE, P., SAPIEHA, S., SCHREIBER, H.P., (1995). J. Rheol, 39, 499.

16- CARREAU, P.J., BOUSMINA, M., AJJI, A. in 'Progress in Pacific Polymer Science 3' (Ed. K. P. Ghiggin), Springer-Verlag, New York, 1991, p.25.

17- SCHOLZ, P., FROELICH, D., MULLER, R., (1989). J. Rheol, 33, 481.

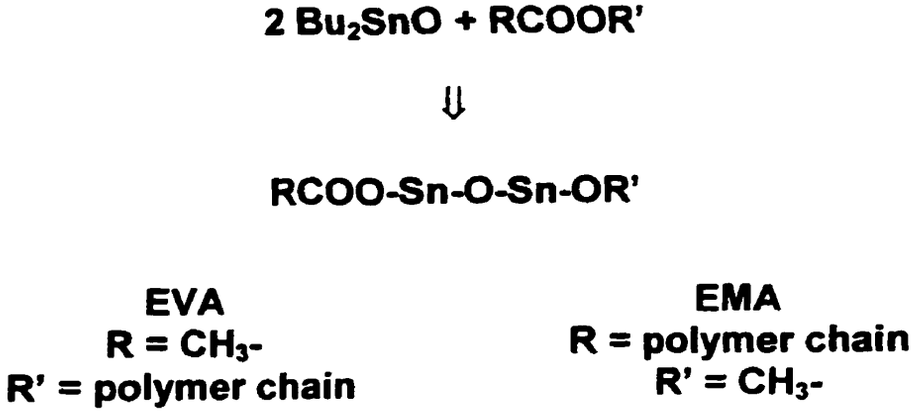
18- UTRACKI, L.A., (1989). 'Polymer Alloys and Blends – Thermodynamics and Rheology', Hanser Publishers.

19- PALIERNE, J.F., (1990). Rheol. Acta, 29, 204.

20- LACROIX, C., (1994). *'Propriétés des mélanges PETG/EVA en présence de composé organométallique'*, M.Sc.A, École Polytechnique de Montréal.

21- XANTHOS, M., DAGLI, S.S., (1991). Polym. Eng. Sci., 31, 935.

a)



b)

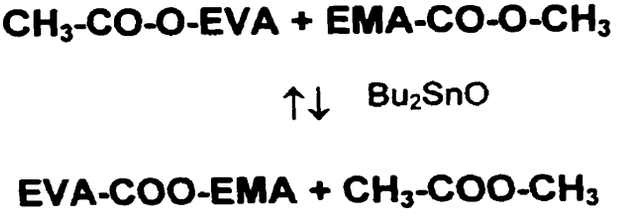


Figure 3-1 Mechanisms of co-crosslinking between EVA and EMA copolymers

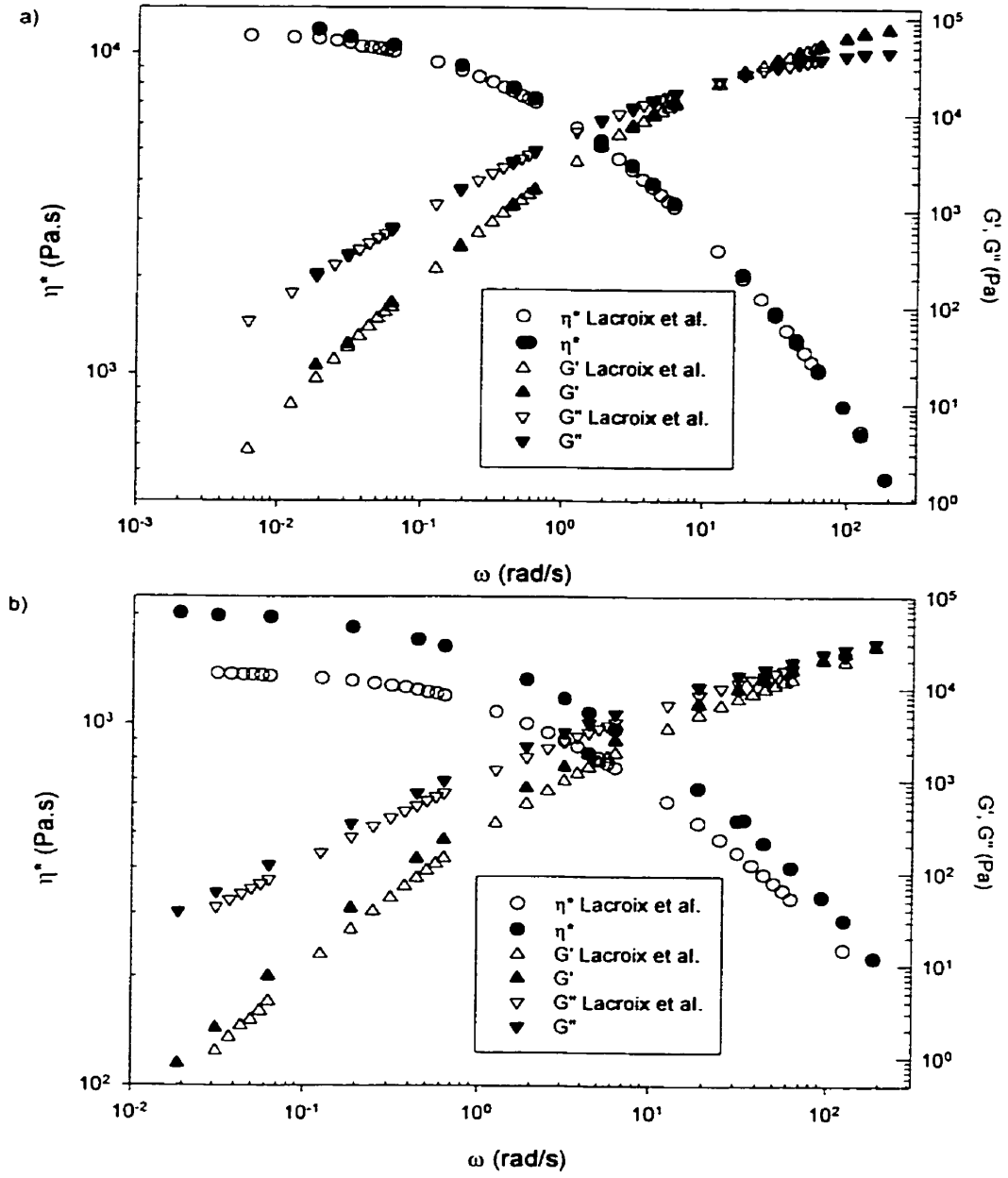


Figure 3-2 Comparison of the viscoelastic behavior of the phases with results from Lacroix et al. (1998) and the present study at 200 °C: (a) PP and (b) EVA-EMA

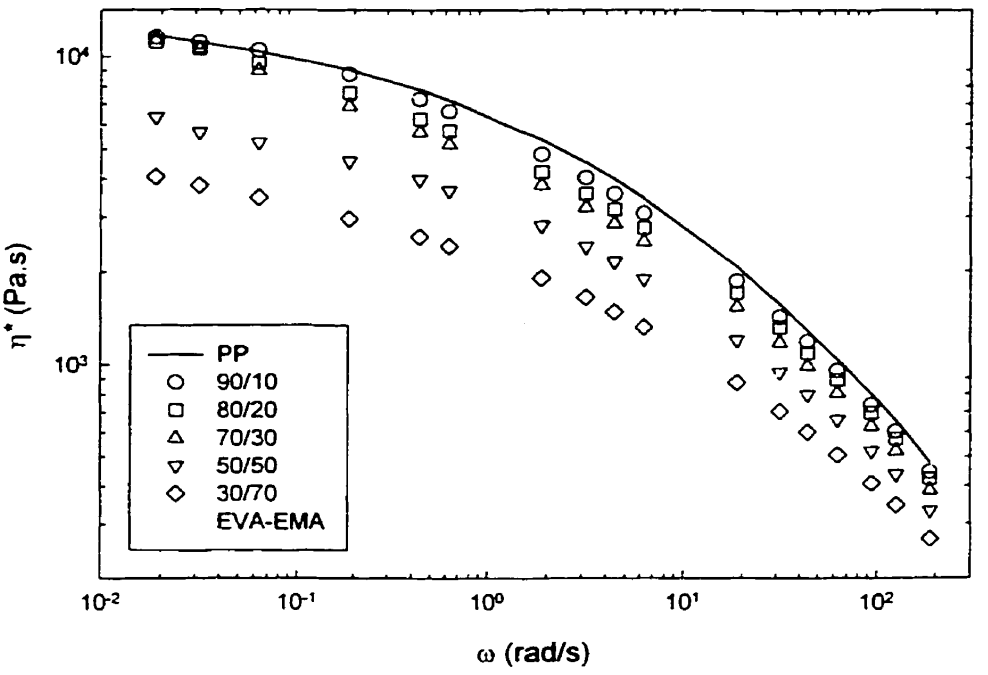


Figure 3-3 Complex viscosities of PP, EVA-EMA and non reactive PP/EVA-EMA blends at 200 °C

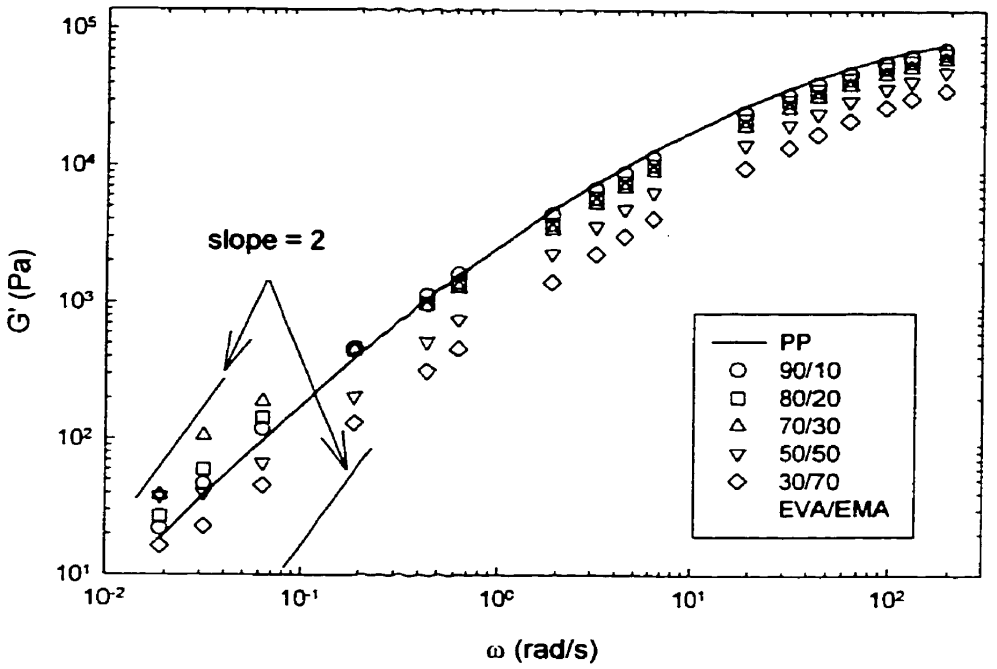


Figure 3-4 Elastic moduli of PP, EVA-EMA and non reactive PP/EVA-EMA blends at 200 °C

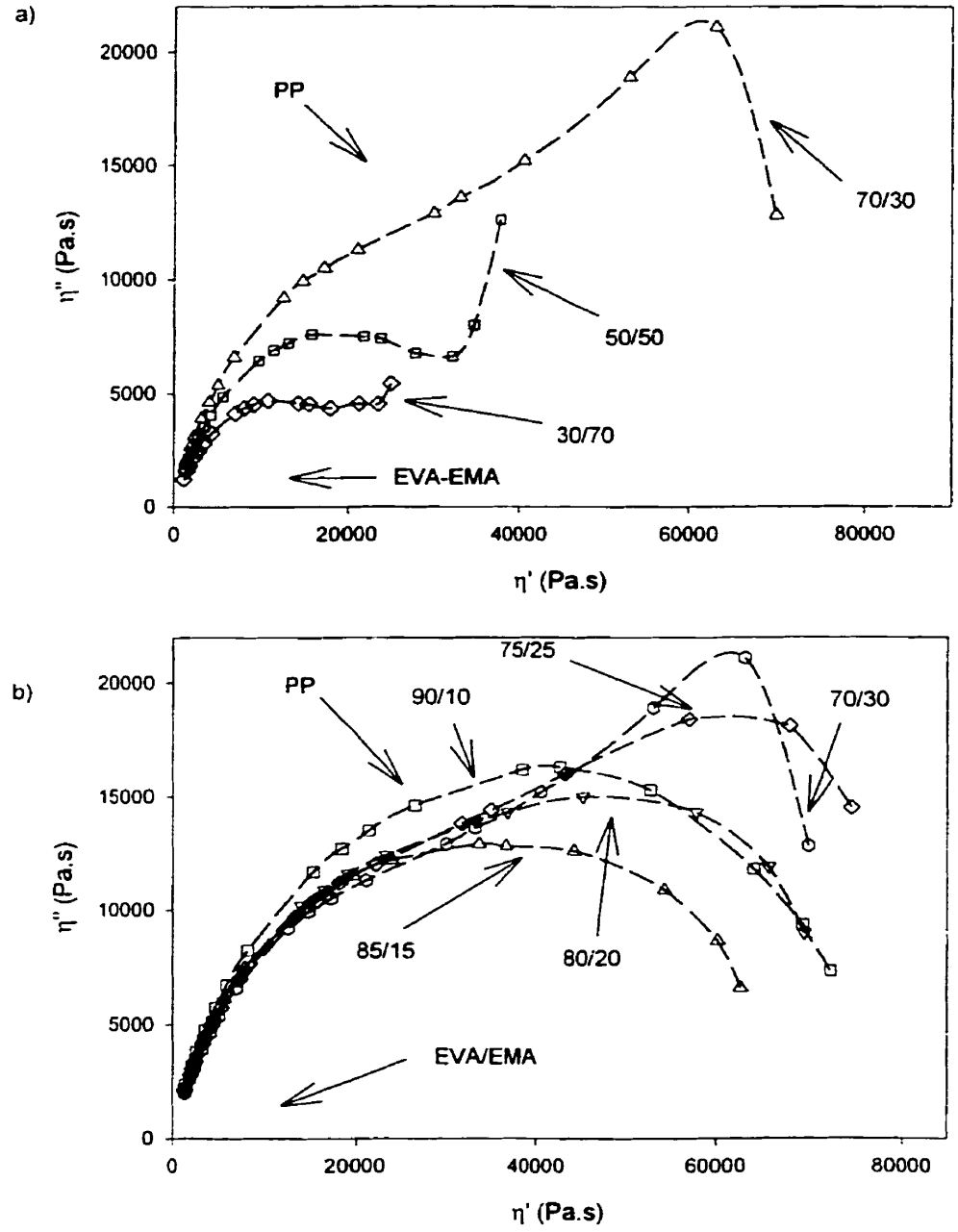


Figure 3-5 Cole-Cole plots for PP, EVA-EMA and non reactive PP/EVA-EMA blends at 200 °C: (a) General behavior, (b) Close-up of the behavior with a PP matrix

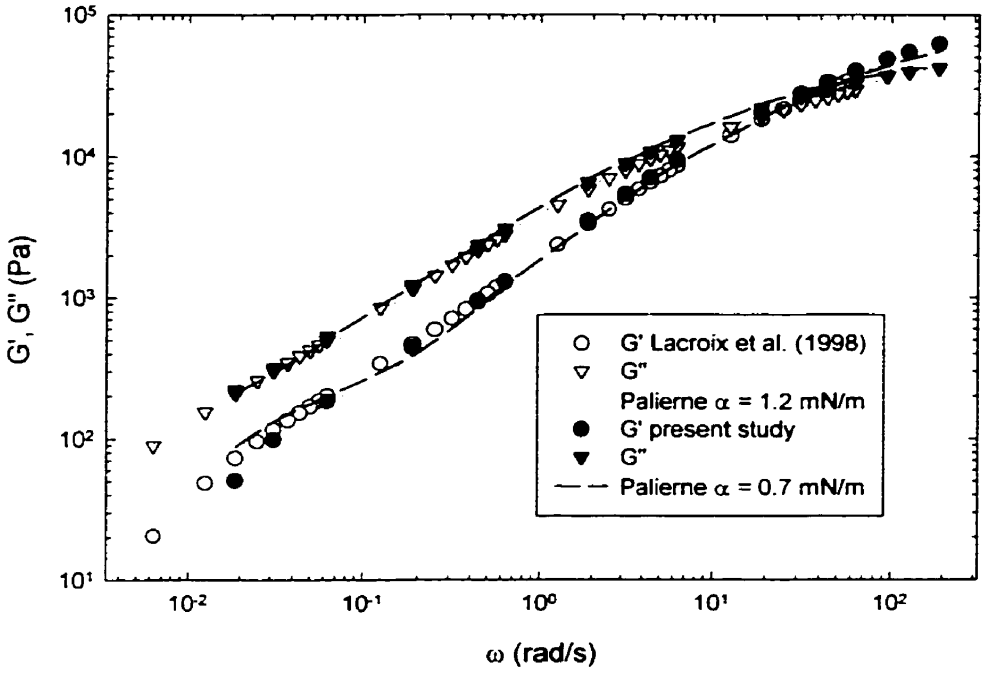


Figure 3-6 Comparison between the behavior and the modeling of a 70/30 PP/EVA-EMA blend at 200 °C: results of Lacroix et al. (1998) and the present study

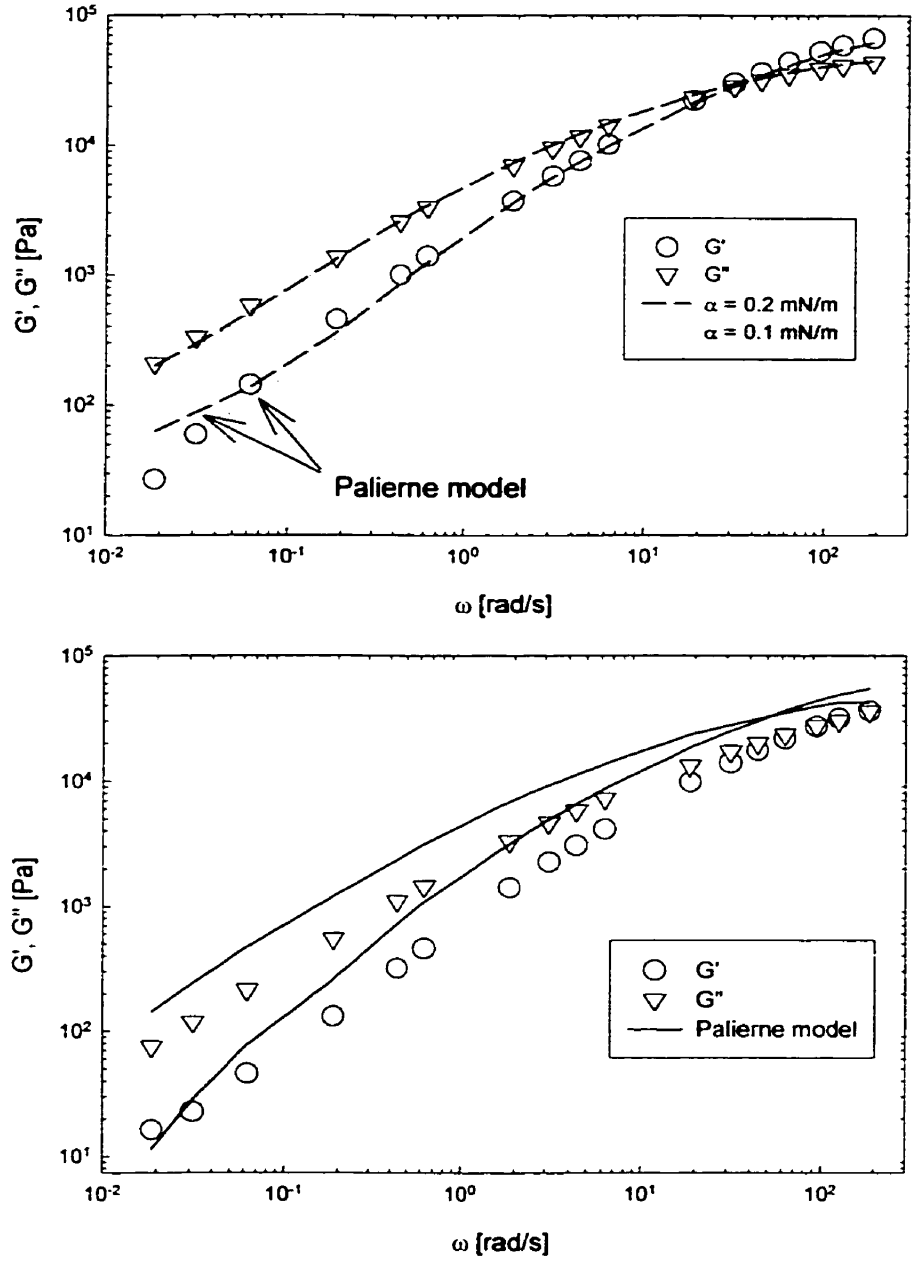


Figure 3-7 Comparison between experimental dynamic moduli and Palierne model for non reactive blends at 200 °C: (a) 80/20 PP/EVA-EMA blend and (b) 20/80 PP/EVA-EMA blend.

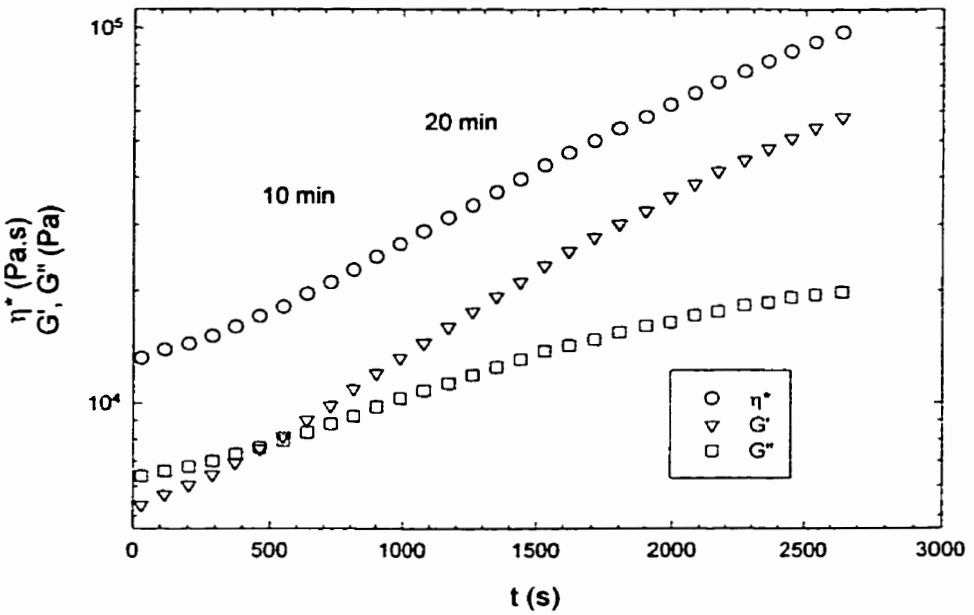


Figure 3-8 Evolution of the complex viscosity and the dynamic moduli of reactive EVA-EMA at 180 °C and 0.1 Hz (strain = 0.05)

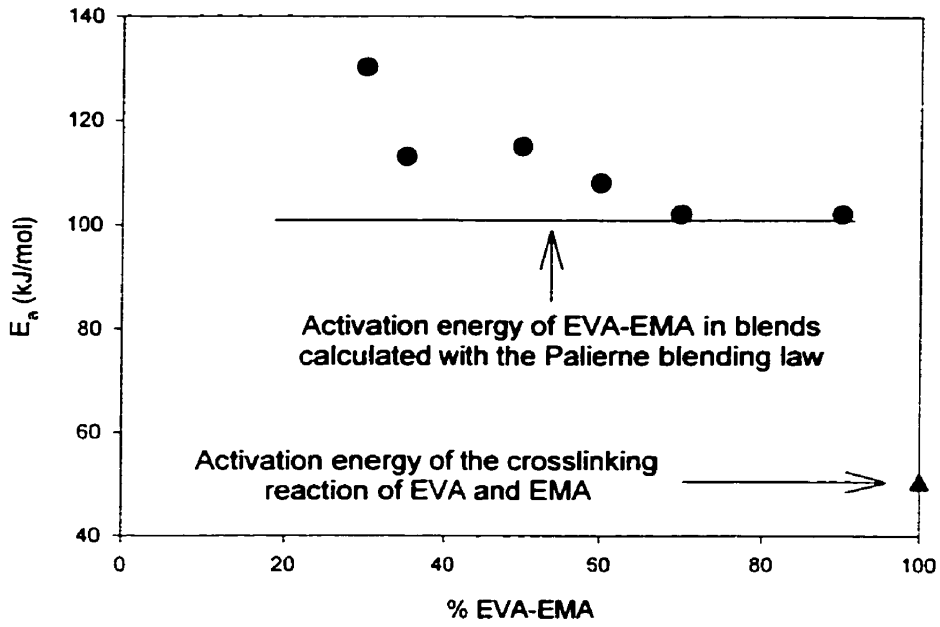


Figure 3-9 Activation energy of the crosslinking reaction for the elastomeric phase and for blends. Calculation of the activation energy for blends starting from data from the determination of the activation energy of the EVA-EMA using the Palierne blending law.

(a)

(b)

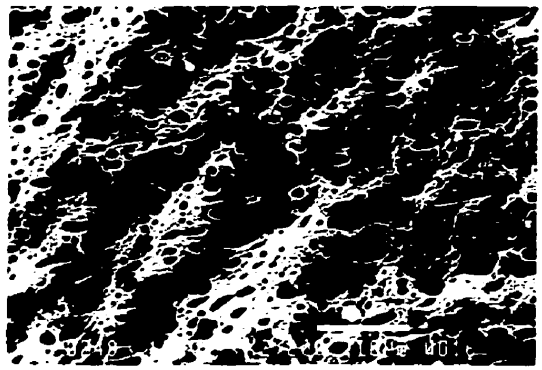
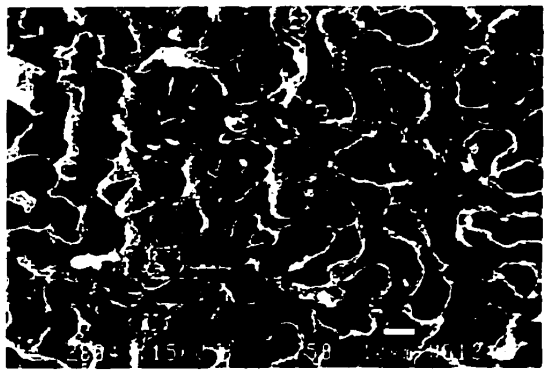
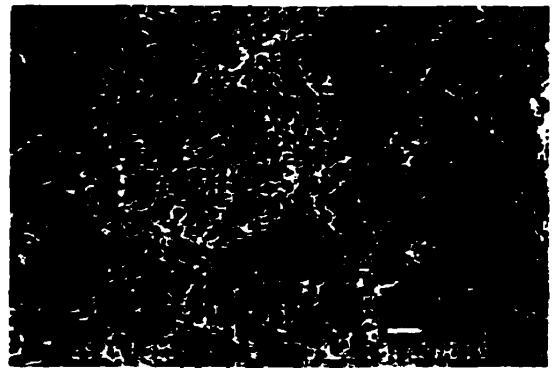


Figure 3-10 Morphology of non reactive and reactive 70/30 PP/EVA-EMA blends after blending and molding (x2200): (a) non reactive blend and (b) reactive blend.

(a)



(b)



(c)

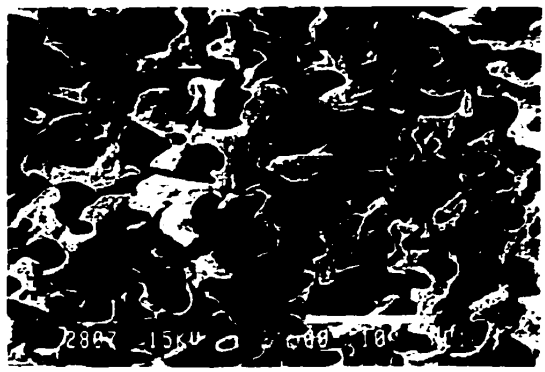


Figure 3-11 Morphology of non reactive and non reactive 50/50 PP/EVA-EMA blends after blending and molding: (a) non reactive blend (x750) and reactive blend, (b) x750 and (c) x2500.

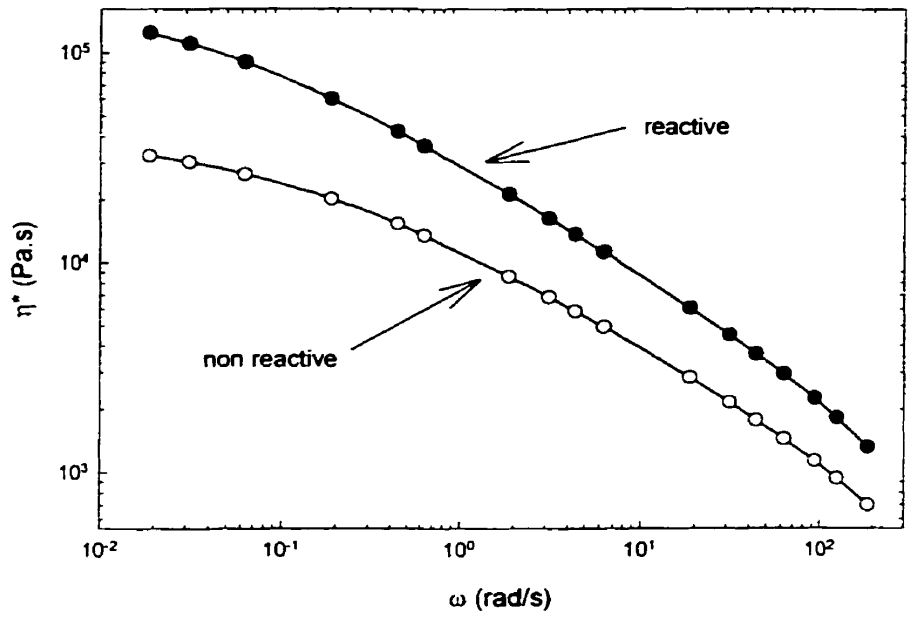


Figure 3-12 Comparison between the viscoelastic behavior of non reactive and reactive EVA-EMA at 120 °C

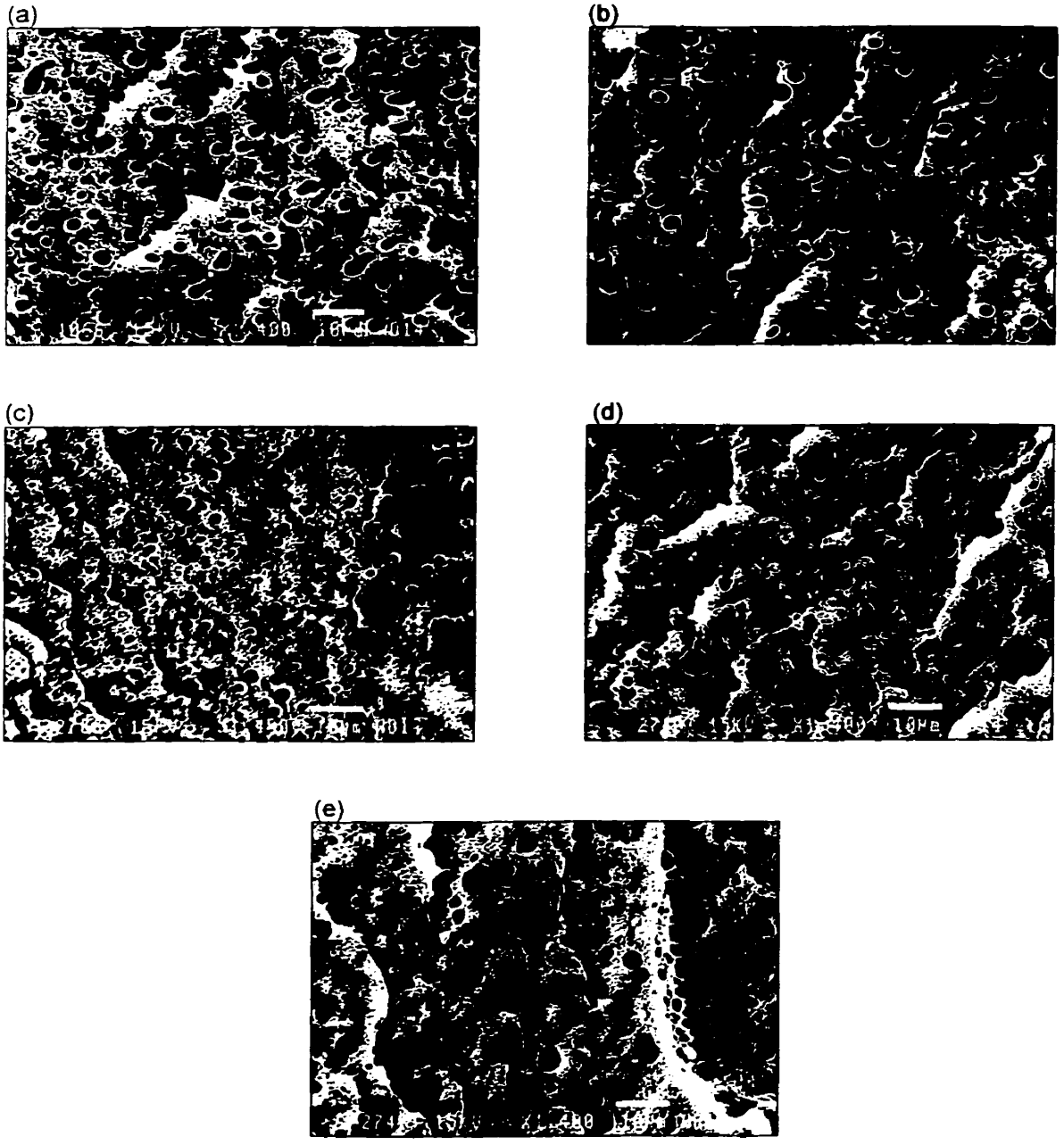


Figure 3-13 Evolution of the morphology for a 80/20 blend of PE/EVA-EMA with the crosslinking reaction at 200 °C (x1400): (a) Before reaction; (b) After 10 min; (c) After 20 min; (d) After 30 min and (e) After 60 min.

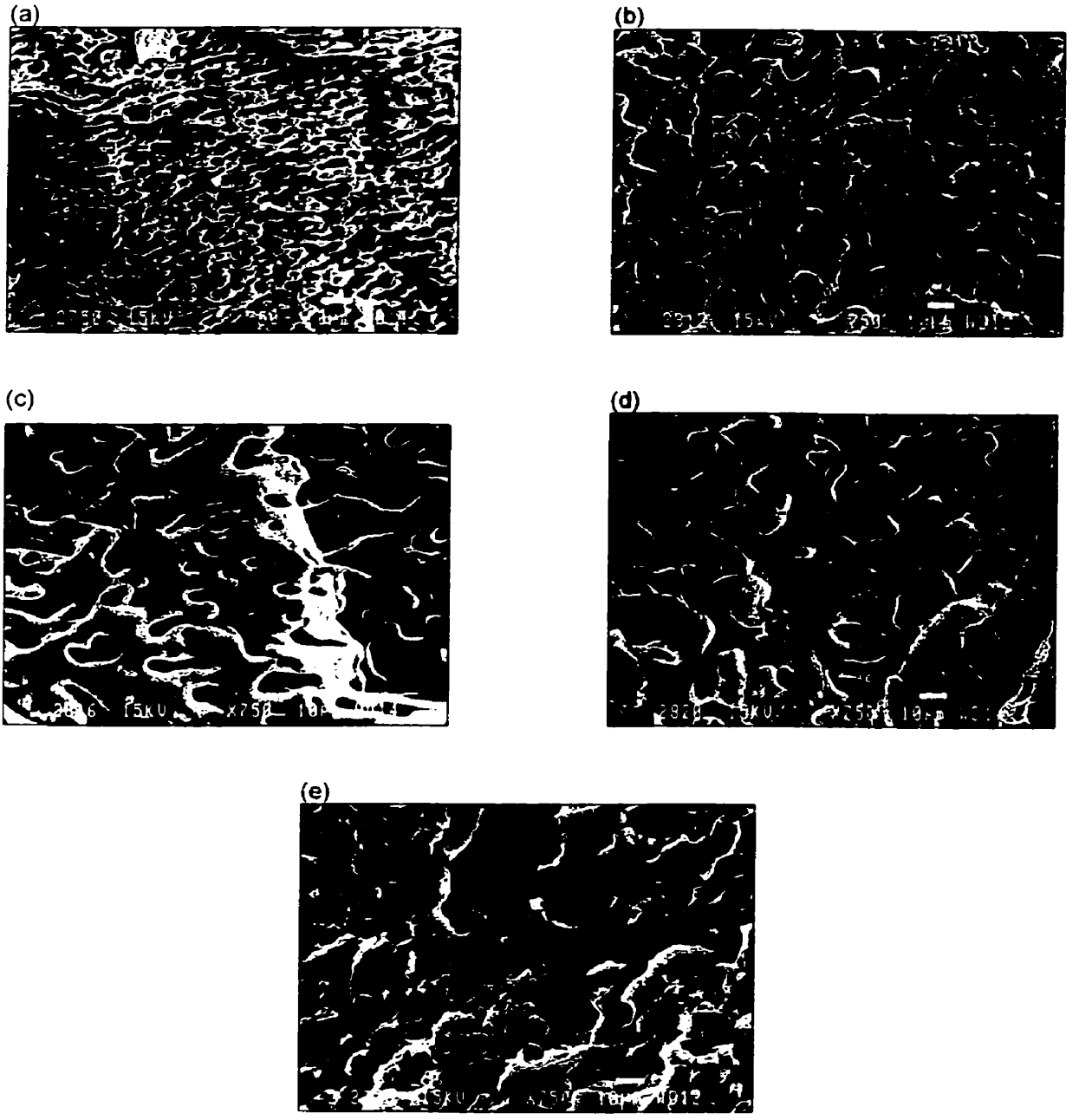
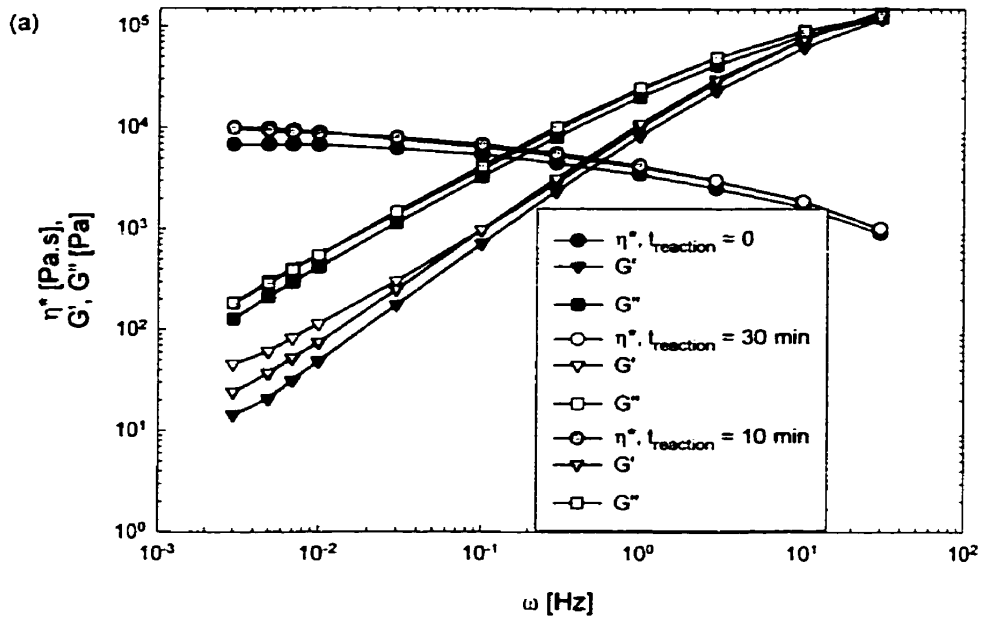
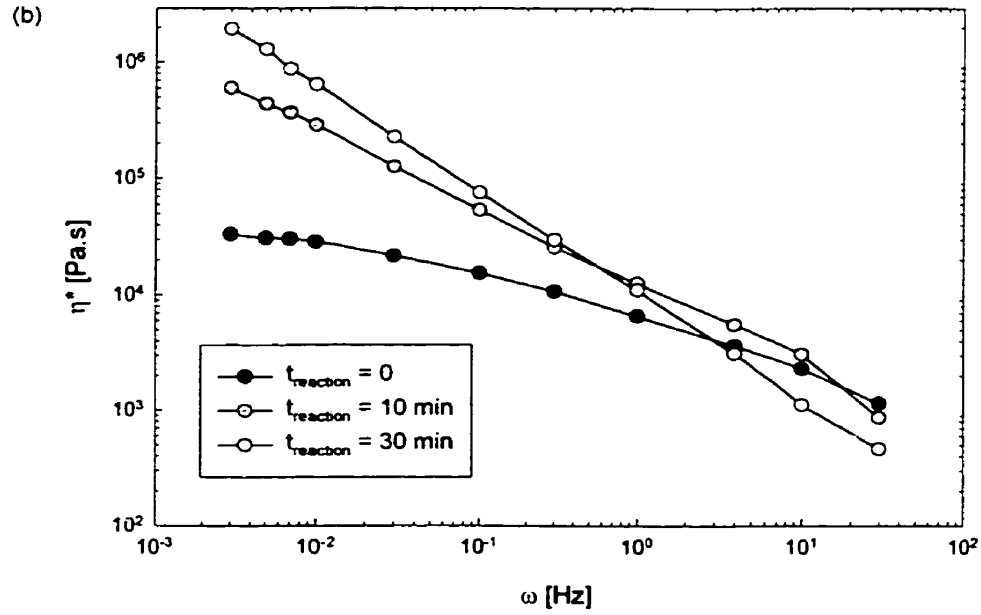


Figure 3-14 Evolution of the morphology for a 50/50 blend of PE/EVA-EMA with the crosslinking reaction at 200 °C (x1400): (a) Before reaction; (b) After 5 min; (c) After 10 min; (d) After 20 min and (e) After 60 min.


(a)
η*, t_reaction = 0
G'
G"
η*, t_reaction = 30 min
G'
G"
η*, t_reaction = 10 min
G'
G"
η* [Pa.s], G', G" [Pa]
ω [Hz]


(b)
t_reaction = 0
t_reaction = 10 min
t_reaction = 30 min
η* [Pa.s]
ω [Hz]

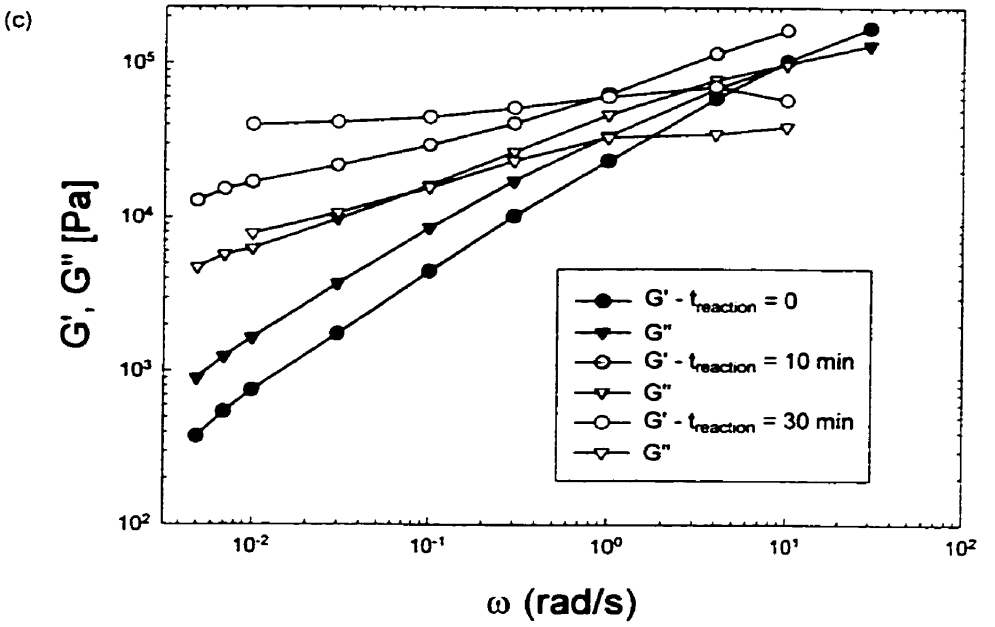


Figure 3-15 Viscoelastic behavior of samples before the reaction and different reaction times at 200 °C: (a) 80/20 PE/EVA-EMA; 50/50 PE/EVA-EMA, (b) η^* and (c) G' and G''

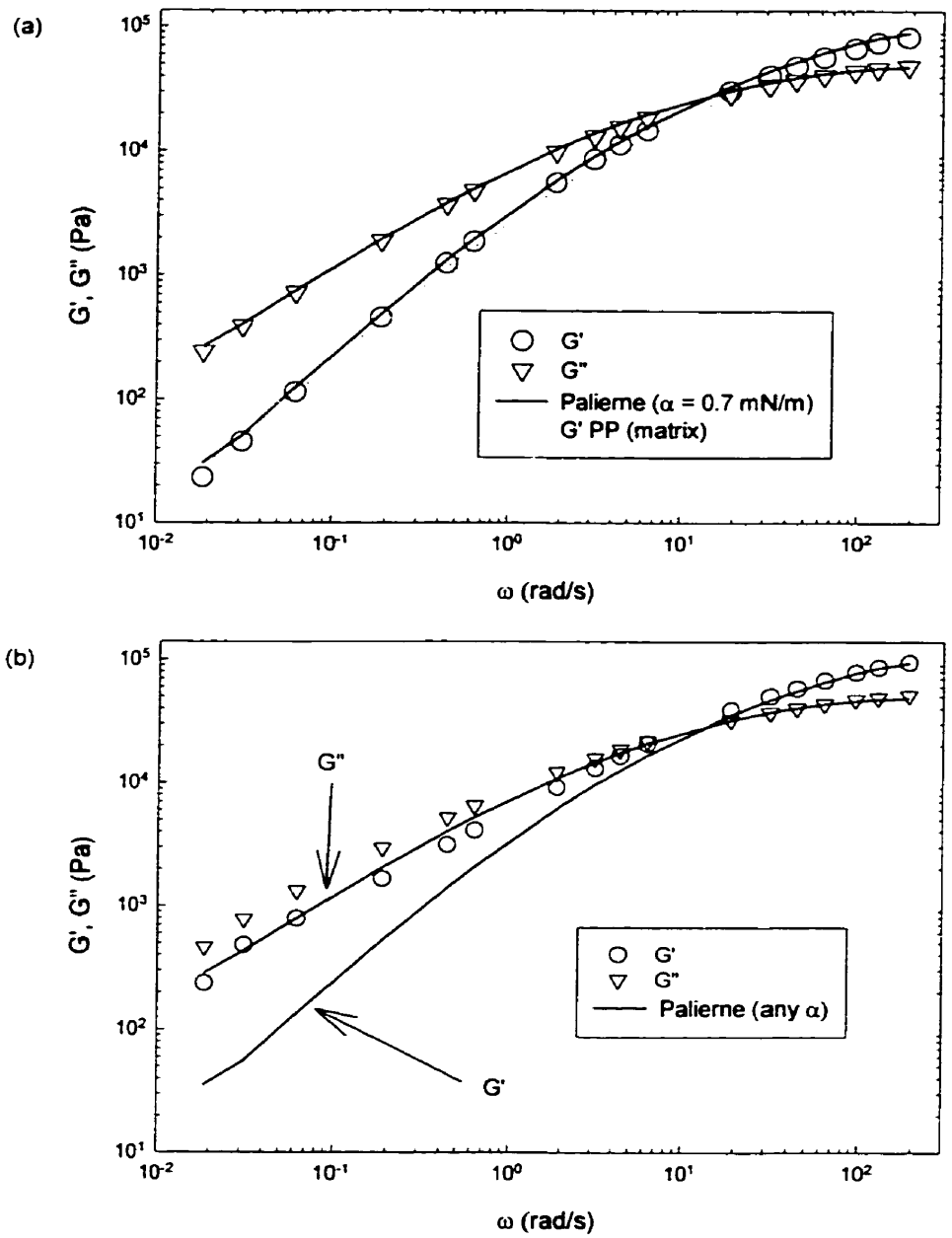


Figure 3-16 Comparison between experimental dynamic moduli and Palierne model for reactive blends at 200 °C: (a) 85/15 PP/EVA-EMA blend and (b) 75/25 PP/EVA-EMA blend.

CHAPITRE 4

Synthèse

Ce chapitre reprend en français la discussion de l'article présenté au chapitre 3. Tout d'abord, le comportement viscoélastique et la morphologie des mélanges non réactifs sont mis en évidence. Dans un deuxième temps, la cinétique des réactions de réticulation de l'EVA et l'EMA est étudiée pour ensuite passer à la caractérisation des mélanges réactifs en comparaison avec les mélanges non réactifs correspondants.

4-1 Mélanges non réactifs

Tel qu'illustré à la figure 3-2, le comportement viscoélastique des deux phases en présence, le PP et le mélange EVA-EMA, est classique. La viscosité complexe, dans les 2 cas, tend vers un plateau η_0 à basses fréquences alors qu'à hautes fréquences, elle peut être représentée par une loi de puissance. Ce comportement typique peut être décrit par de nombreux modèles, comme indiqué par Carreau et al. (1997). Dans cette étude, le modèle de Carreau-Yasuda a été choisi pour représenter la viscosité complexe:

$$\eta^* = \frac{\eta_0}{\left[1 + (\lambda_1 \omega)^a\right]^{\frac{(1-n)}{a}}} \qquad (4\text{-}1.1)$$

Il a également été utilisé pour obtenir les viscosités limites, η_0. La figure 3-2 permet d'observer que, sur l'intervalle de température étudié (de 180 à 210 °C), la viscosité complexe du PP est plus élevée que celle de l'EVA-EMA sur toutes la gamme de fréquences. Les modules complexes des phases suivent exactement le comportement d'un fluide de Maxwell. À basses fréquences, les modules élastiques G' et les modules visqueux G'' tendent vers des pentes de 2 et 1, respectivement. Le principe de superposition temps-température (Ferry, 1980) a été appliqué pour obtenir des courbes maîtresses à 200 °C.

Le système PP/EVA-EMA non réactif a déjà été étudié par Lacroix et al. (1998). Leurs résultats sont comparés à ceux de cette étude dans la figure 3-2. La figure 3-2a montre que les données pour le PP sont tout à fait comparables alors que le mélange EVA-EMA utilisé ici a des valeurs de η^*, G' et G'' plus élevées que dans l'étude de Lacroix et al., tel qu'illustré dans la figure 3-2b. En fait, Lacroix et al. ont utilisé un EMA différent (Lotryl 29MA07) de masse moléculaire légèrement plus basse ce qui peut expliquer les différences observées.

L'étude de la morphologie a montré que, pour des mélanges contenant plus de 55% (massique) de PP, l'élastomère est présent sous forme de particules plutôt sphériques dans une matrice PP. La figure 3-10a présente cette morphologie pour une composition de 70/30 PP/EVA-EMA. Dans le cas des mélanges contenant moins de 40% de PP, la morphologie est inversée: des inclusions de PP dans une matrice élastomérique. L'extraction de l'élastomère par le toluène cause la désagrégation des échantillons de mélange. L'extraction ne peut donc être utilisé pour l'observation des échantillons à matrice élastomérique. Entre 40 et 55% de PP, la morphologie est de type co-continue à des degrés divers, tel qu'illustré par la figure 3-11a pour un mélange 50/50 EVA-EMA. Les diamètres moyens en volume d_v et en nombre d_n ont été estimés sans

tenir compte de la probabilité que le plan de coupe ne soit pas le plan équatorial des particules (Lavallée, 1990). Il faut noter également que les échantillons n'ont pas été coupés au microtome, le plan d'observation a donc un relief plus ou moins prononcé qui ajoute de l'imprécision pour l'estimation des diamètres. La polydispersité, définie comme d_v / d_n, sur l'ensemble des échantillons, est comprise entre 1,5 et 1,8. Pour des mélanges de composition 90/10, 80/20 et 70/30 de PP/EVA-EMA, le d_v est égal à 0,9 µm, 1.8 µm et 3.8 µm, respectivement. Ces valeurs sont nettement plus faibles que celles obtenues par Lacroix et al. (1998). À la température de référence de 200 °C, la valeur de η_0 de leur phase élastomérique est de 1391 Pa.s alors qu'elle est de 2065 Pa.s dans le cas présent. Par contre, dans les 2 cas, les valeurs de η_0 (13766 et 14193 Pa.s) pour le PP sont tout à fait comparables. Le rapport de la viscosité de la phase dispersée sur celle de la matrice, noté k, est donc de 0,098 pour Lacroix et al. alors qu'il est égale à 0,15 dans cette étude. Ce k plus élevé favorise une dispersion plus fine selon Favis et Chalifoux (1987) et explique donc la diminution de la taille des inclusions par rapport aux résultats de Lacroix et al.

Le comportement viscoélastique des mélanges ne peut plus être caractérisé par les modèles rhéologiques habituels puisqu'ils sont caractérisés par une augmentation d'élasticité et un deuxième temps caractéristique dans la zone des basses fréquences. Ce phénomène est attribué à la déformabilité des gouttelettes et a été observé par de nombreux auteurs (voir section 1-2). Par contre, dans les hautes fréquences, le comportement du mélange est contrôlé directement par les propriétés des phases selon une règle de mélange. La figure 3-3 montre que la viscosité complexe des mélanges est comprise entre les viscosités complexes des phases sur toute la gamme de fréquences. La figure 3-4 permet d'observer que la pente du module élastique G' est inférieure à 2 dans la zone de basses fréquences. La zone terminale des mélanges est déplace vers les basses fréquences et se situe, dans le cas présent, en dehors

des capacités expérimentales du rhéomètre. Les diagrammes Cole-Cole de la figure 3-5 confirment que, pour des mélanges contenant moins de 80% de PP, un nouveau mécanisme de relaxation apparaît avec des temps caractéristiques beaucoup plus long que ceux des phases. Par contre, le comportement des structures co-continues, illustré dans la figure 3-5a pour un mélange 50/50 de PP/EVA-EMA, est différent. La partie imaginaire de la viscosité complexe semble tendre vers l'infini à basses fréquences, ce qui correspond à un plateau de G'. Dans la même figure, le comportement du mélange 30/70 reste à vérifier. Il faudrait s'attendre à l'apparition d'un autre pic, comme dans le cas du 70/30, qui est peut-être situé à très basses fréquences, en dehors de la fenêtre expérimentale du rhéomètre. Il est à noter que le principe de superposition temps-température est encore approximativement valable et que les valeurs du facteur de glissement a_t pour les mélanges sont comparables à celles obtenues pour les phases.

Le modèle de Palierne (1990) a été utilisé pour décrire le comportement des mélanges et pour estimer la tension interfaciale du système PP/EVA-EMA. La distribution de la taille des inclusions est supposée monodisperse et les expressions de G' et G'' développées par Bousmina et al. (1994) ont été utilisées. La figure 3-6 compare le comportement et la modélisation avec Palierne d'un mélange 70/30 PP/EVA-EMA avec les résultats de Lacroix et al. (1998). Le modèle de Palierne a été utilisé dans les 2 cas avec la même valeur de α/R, R étant le rayon moyen des inclusions. Les légères variations sont très certainement causées par les différences déjà observées sur la figure 3-2b. Les valeurs de α obtenues sont de 1,2 mN/m dans leur cas et 0.7 mN/m ici, la différence n'est probablement pas significative au vu de 'incertitude expérimentale. Le modèle est particulièrement performant pour les mélanges à matrice PP comme dans la figure 3-7a. Même dans la zone de co-continuité (entre 40 et 55% de PP)), le modèle décrit fidèlement le comportement

viscoélastique alors que les inclusions ne sont plus sphériques. Par contre, dans le cas d'une matrice élastomérique, le modèle prédit des valeurs de G' et G" nettement supérieures aux résultats expérimentaux à toutes les températures, tel qu'illustré à la figure 3-7b à 200 °C. La morphologie de ce type de mélange n'a pu être bien définie dans tous les cas puisque l'extraction par le toluène devenait impossible. L'extraction sélective du PP à des températures relativement modérées serait à considérer.

4-2 Cinétique

La cinétique de la réaction de transestérification entre l'EVA et l'EMA a déjà été caractérisée par Cassagnau et al. (1993) avec une quantité de catalyseur légèrement inférieure en utilisant à la fois une méthode rhéologique et une méthode chimique. La méthode rhéologique consiste en des balayages en temps à une fréquence donnée à différentes températures. Les courbes obtenues montrent une augmentation de la viscosité complexe et des modules dynamiques avec le temps et la température causée par la mise en place du réseau de réticulation. Un exemple de ce type de courbes est illustré à la figure 3-8. Le point de gel, défini comme le temps nécessaire pour arriver à G' et G", et la pente initiale de G' suivent une équation de type Arrhénius avec une énergie d'activation moyenne E_a de 66 kJ/mol. La méthode chimique consiste en la titration de l'acétate de méthyle formé pendant la transestérification (figure 3-1b) pour une E_a de 70 kJ/mol. Il faut néanmoins noter, en partant de la figure 3-1, que la méthode chimique détermine la cinétique de la réaction de transestérification seulement qui dépend de la cinétique de formation de la structure distannoxane. La méthode rhéologique rend compte de l'augmentation de viscosité causée par les 2 étapes de réticulation indiquées dans la figure 3-1.

La méthode rhéologique a été appliquée et, dans le cas de la phase élastomère pure, une E_a similaire (76 kJ/mol) a été obtenue. Dans le cas des mélanges, la valeur de E_a obtenue par la méthode rhéologique n'est pas l'énergie d'activation de la réticulation mais plutôt celle de l'augmentation de la viscosité complexe et des modules. Cette augmentation tient compte non seulement des effets de la réticulation mais aussi de la déformabilité des inclusions. Lors de l'application de la méthode rhéologique aux mélanges, des problèmes de reproductibilité ont été rencontrés. La figure 3-8 montre, pour un mélange réactif EVA-EMA préparé à 130 °C (en dessous de 150 °C, le taux de réticulation est quasi nul), qu'après 10 minutes dans le rhéomètre à 180 °C, η^* a déjà augmenté d'environ 50%. Dans le même intervalle, le point de gel (à $G' = G''$) est atteint. La préparation des échantillons comprend au minimum 3 minimum dans le mélangeur interne et 7 minutes de moulage à 180 °C pour le PP. Au début des tests rhéologiques, le point de gel des mélanges à base de PP est donc déjà dépassé. Dans le cas des mélanges à base de PE (préparés à 140 °C), le point de gel sera atteint pendant les mesures. De plus, d'une plaque d'échantillons à l'autre, pour une même composition, les temps de préparation peuvent varier tout comme le délai requis pour l'installation des échantillons dans le rhéomètre. À ces variations correspondent différents avancements de réticulation qui causent les problèmes de reproductibilité lors des mesures rhéologiques.

Pour régler ce problème et, en même temps avoir un moyen de "quantifier" l'avancement de la réticulation d'un échantillon à l'autre, une autre approche a été développée. Les valeurs de η^*, G' et G'' pour un mélange non réactif sont, par définition, indépendantes du temps. Ces valeurs sont obtenues par balayages en températures et sont notées η^*_{NR}, G'_{NR} et G''_{NR}. Les courbes de η^*, G' et G'' en fonction du temps obtenues précédemment sont ensuite présentées sous la forme $\eta^*(t)/\eta^*_{NR}$, $G'(t)/G'_{NR}$ et $G''(t)/G''_{NR}$. En théorie, tant que la réticulation est négligeable, c'est-à-dire en dessous de 150 °C, chaque rapport

devrait être égal à 1. En pratique, ils sont tous nettement supérieurs à 1 dans une mesure qui dépend de la composition et de la température du test, indiquant clairement que la réticulation a déjà démarré. Les rapports initiaux peuvent être utilisés pour comparer l'histoire thermique aux mêmes conditions de température et de fréquence pour des échantillons d'une composition donnée. Le temps requis pour atteindre une valeur donnée des rapports peut être obtenu à différentes températures et suit la loi d'Arrhénius. L'énergie d'activation de la réticulation obtenue selon cette méthode est de 50 kJ/mol contre 76 kJ/mol avec la méthode rhéologique de Cassagnau et al. (1993). Toutefois, suivant les considérations précédentes, la méthode des rapports est supposée être plus précise.

En pratique, la méthode des rapports est appliquée de la façon suivante. Pour une composition donnée, 3 valeurs du rapport $\eta^*(t)/\eta^*_{NR}$, à 0,1 Hz, sont sélectionnées pour être atteintes en au moins 120 secondes à la plus haute température, pour limiter les erreurs causées par les délais d'installation variables dans le rhéomètre. Dans un premier temps, les 3 rapports ont été utilisés et les valeurs de E_a obtenues variaient d'au plus 5% de la valeur moyenne. Par contre, la fréquence sélectionnée joue un rôle important du fait de la déformabilité des inclusions. Les E_a obtenues à 1 Hz étaient très reproductibles. Celles obtenues à 0.1 Hz variaient d'environ 5% suivant le rapport utilisé. La figure 3-6 montre que l'épaulement de G' commence vers 0,01 Hz. À cette fréquence, les valeurs de E_a sont 10 à 15% inférieures à celles obtenues à des fréquences plus élevées. Par contre, l'intervalle de temps entre chaque point expérimental est assez long. La fréquence sélectionnée, 0,1 Hz, offre un bon compromis en tenant compte dans une moindre mesure des effets de la déformabilité et en permettant d'obtenir un point expérimental toutes les 25 secondes.

Les temps nécessaires pour atteindre un rapport donné sont notés t^*x, x étant la valeur du rapport. Les pentes des droites $\ln(1/t^*x)$ par rapport à 1/T, T étant la température du test, sont proportionnelles à l'énergie d'activation suivant la loi d'Arrhénius. La valeur moyenne de E_a est la moyenne des valeurs obtenues pour les 3 rapports. La figure 3-9 rapporte les énergies d'activation calculées en pourcentage d'EVA-EMA dans le mélange. L'énergie d'activation des mélanges contenant au moins 80% de PP n'a pu être calculée car aucune augmentation des modules n'était visible sur la durée des expériences. Les expériences ont été répétées à 0,01 Hz toujours sans augmentation visible. Cela semble indiquer que pour des fractions d'EVA-EMA relativement faibles, la phase dispersée réactive n'a qu'un effet négligeable sur la viscosité globale. Pour les mélanges, les valeurs de E_a de l'augmentation de viscosité se situent entre 100 et 130 kJ/mol et sont beaucoup plus élevées que la valeur de 50 kJ/mol obtenue pour la réticulation de la phase élastomérique. L'énergie d'activation théorique de l'augmentation de viscosité des mélanges est calculée avec la règle de mélange du modèle de Palierne à partir des balayages en temps de la phase élastomère et des viscosités constantes du PP à différentes températures. La viscosité complexe du mélange est donnée par:

$$\eta_B^* = \eta_M^* \left(\frac{1 + \frac{3}{2} H}{1 - H} \right) \qquad (3\text{-}3.1)$$

où H est:

$$H = \phi \frac{2(\eta_I^* - \eta_M^*)}{2\eta_I^* + 3\eta_M^*} \qquad (3\text{-}3.2)$$

avec ϕ, la fraction volumique des inclusions, η^*_I, la viscosité complexe de la phase dispersée, η^*_M, la viscosité complexe de la matrice et η^*_B, la viscosité complexe du mélange. Ici encore, 3 valeurs du rapport $\eta^*_B/\ \eta^*_{NR}$ sont choisies pour obtenir les pentes selon la loi d'Arrhénius. Cette fois, les valeurs de E_a ont été reportées sur la figure 3-9 et sont entre 99 et 104 kJ/mol. La règle de Palierne permet de confirmer les valeurs relativement hautes de E_a pour les mélanges par rapport au E_a de réticulation. Par contre, la règle de mélange semble manquer de sensibilité puisque la fraction volumique ne semble avoir qu'un effet négligeable. Les valeurs expérimentales de E_a sont encore plus élevées dans les cas des mélanges contenant plus de 50% de PP. Des balayages en temps du PP avec 1% de Bu_2SnO à 210 °C montrent que le temps de stabilité est réduit à 30 minutes contre 45 minutes pour le PP. Il s'agit du résultat probable des coupures de chaînes du PP par les radicaux libres produits lors de la dégradation du catalyseur (Lacroix, 1995). Ceci cause une diminution de viscosité alors que la réticulation a l'effet inverse. L'augmentation de viscosité apparente est la somme de ces deux effets, et non seulement le résultat de la réticulation de la phase élastomérique ce qui peut expliquer les énergies d'activation plus élevées.

4-3 Mélanges réactifs

Les mélanges réactifs sont distincts des mélanges non réactifs par leur morphologie juste après le moulage. Dans le cas des mélanges réactifs, l'extraction de la phase élastomérique est essentielle sinon l'observation au microscope ne semble montrer qu'une phase unique. L'étude morphologique est donc limitée aux mélanges contenant 50% et plus de PP. Pour étendre l'étude de la morphologie à toute la gamme de compositions, l'utilisation d'un

microscope à transmission, l'extraction du PP ou encore le marquage des phases seraient à considérer. Deux cas peuvent être observés, selon la composition. Les mélanges réactifs et non réactifs contenant plus de 75% de PP ont des morphologies très semblables. Par exemple, pour une composition 80/20 de PP/EVA-EMA, les d_v estimés sont 1,8 μm et 1,6 μm pour les mélanges non réactif et réactif, respectivement. Par contre, pour un contenu de PP entre 50 et 75%, l'influence de l'ajout du catalyseur est visible. Le cas des mélanges contenant 70% de PP est illustré dans la figure 3-10, montre un d_v de 3,8 μm sans catalyseur contre 1,85 μm dans le cas réactif. La figure 3-11 montre le même type de différence pour un mélange 50/50 PP/EVA-EMA. Dans les 2 cas, la morphologie est de type co-continue mais elle est beaucoup plus grossière dans le cas non réactif que pour le mélange réactif comme le montre les figures 3-11a et b. La comparaison entre les figures 3-11a et 3-11c semble montrer la même morphologie dans les cas non réactif et réactif à des échelles très différentes, x750 et x2500, respectivement.

Cette morphologie plus fine a plusieurs explications. Premièrement, à mesure que la réticulation progresse, des chaînes de PP peuvent être emprisonnées dans le gel en formation. Les inclusions peuvent donc avoir des "cheveux" faits de chaînes de PP qui améliorent l'adhésion interfaciale. Comme dans le cas de la compatibilisation classique (Xanthos et Dagli, 1991), cette augmentation d'adhésion favorise une morphologie plus fine. Cette explication serait à confirmer par l'observation visuelle de ces cheveux de PP. De plus, la figure 3-12 montre par un balayage en fréquence à 120 °C que la phase réactive a une viscosité complexe nettement plus élevée que celle de l'élastomère non réactif. Pour cette dernière figure, les échantillons ont été mélangés et moulés à 120 °C également ce qui permet de limiter au minimum la réticulation pendant la préparation et les mesures rhéologiques. Par contre, comme la co-extrusion des mélanges réactifs a été faite à 160 °C, la figure montre que la réticulation a

certainement commencé à cette étape. Les rapports de viscosité *k* sont donc très différents dans le cas réactif ou non. Pour les mélanges à matrice PP, *k* est égal à 0,15 sans catalyseur mais à 2,15 pour les mélanges réactifs. Pendant la préparation des mélanges réactifs, à mesure que la réticulation progresse, *k* passe de 0,15 à 2,15. Entre les deux, le mélange atteint une valeur de *k* qui favorise une morphologie plus fine (Favis et Chalifoux, 1987). Comme la réticulation continue, les conditions deviennent moins favorables mais le comportement de type gel des inclusions empêche probablement la coalescence des particules qui donnerait de nouveau une morphologie plus grossière.

Le principal problème posé par les mélanges à base de PP est que, sous 180 °C, le PP n'est pas à l'état fondu alors qu'au dessus de 180 °C, la réticulation est loin d'être négligeable. Il est donc impossible de comparer les propriétés viscoélastiques d'un mélange à différents temps de réaction puisque les mesures rhéologiques devraient se faire sous 150 °C. Deux mélanges à base de PE dont les figures 3-13 et 3-14 montrent la morphologie ont donc été utilisés. L'évolution de la morphologie en fonction du temps de réaction à 200 °C est donc suivie par l'observation d'échantillons après différents temps de résidence dans le rhéomètre. Toutefois, sur le plan pratique, alors que la réticulation progresse, le point de gel est dépassé, l'extraction de la phase élastomérique devient inutile et les phases ne peuvent plus être identifiées.

La figure 3-13 montre l'évolution de la morphologie pendant la réticulation à 200 °C pour un mélange 80/20 PE/EVA-EMA préparé à 140 °C. La morphologie initiale, juste après le moulage, est montré dans la figure 3-13a. Les figures suivantes montrent au cours du temps que les inclusions semblent diminuer jusqu'à leur apparente disparition. En fait, il s'agit de l'extraction qui devient de moins en moins efficace à mesure que le point de gel est atteint et que le taux de particules insolubles dans la phase élastomérique augmente.

Dans la figure 3-14a, pour un mélange 50/50 PE/EVA-EMA, initialement, la microstructure est co-continue et assez fine. Alors que la réaction commence, la coalescence semble intervenir car les domaines élastomériques semble augmenter en taille jusqu'à 20 minutes. Après une heure, le point de gel est largement dépassé dans l'échantillon, l'extraction est complètement inutile et les phases ne sont plus identifiables. Sur le plan rhéologique, les mesures rhéologiques sont effectuées à 140 °C et durent environ 15 minutes. Le comportement illustré dans la figure 3-15a des mélanges réticulés 80/20 PE/EVA-EMA, après 20 à 30 minutes à 200 °C, reste typique d'un liquide viscoélastique: à basses fréquences, la viscosité complexe tend vers un plateau newtonien. Il est à noter que la viscosité complexe n'augmente pas sensiblement entre 20 et 30 minutes de réaction. Par contre, dans le cas des mélanges 50/50 PE/EVA-EMA, après seulement 10 minutes, la figure 3-15b montre que la viscosité complexe peut être décrite par une loi de puissance, le plateau newtonien a disparu, ce qui est caractéristique d'un matériau de type gel. Le point de gel est largement dépassé comme montré à la figure 3-15c. Après 30 minutes, le module élastique G' devient relativement constant et est plus grand que le module de perte G" sur toute la gamme de fréquences, le comportement tend à devenir celui d'un solide viscoélastique.

Le modèle de Palierne a également été utilisé pour tenter de décrire le comportement viscoélastique des mélanges réactifs. Toutefois, il faut bien noter qu'au cours d'un balayage en fréquence qui dure 25 minutes, la réticulation progresse. Dans la zone de basses fréquences, le temps requis pour obtenir une mesure est relativement long. Par exemple, pour le premier point à 0,003 Hz, il faut 12 minutes au cours desquelles le comportement et la morphologie évoluent à cause de la réticulation. Cette évolution est plus ou moins grande suivant la température du test. Dans tous les cas, l'avancement de la réticulation

est difficile à quantifier ce qui complique l'interprétation des balayages en fréquence.

Il est possible de distinguer 3 cas distincts suivant la composition des mélanges. Premièrement, pour les échantillons contenant moins de 50% de PP, l'augmentation des modules est très rapide et des changements morphologiques majeures interviennent. Comme dans le cas non réactif, le modèle de Palierne n'est pas capable de tenir compte de ces variations soudaines. Par contre, la figure 3-16a montre que le modèle prédit étonnamment bien le comportement des mélanges contenant plus de 80% de PP. Il s'agit du 2ème cas, les inclusions sont relativement rigides et, à basses fréquences, les propriétés des mélanges sont peu affectées par la déformation des gouttelettes. Les prédictions sont contrôlées par la règle de mélange incluse dans le modèle et, tel qu'illustré dans la figure 3-16a, le module élastique des mélanges est presque identique à celui de la matrice PP. Ces mélanges constituent également un cas à part dans la section 4-2: l'augmentation de la viscosité complexe et des modules est très limitée (invisible sur les 45 à 60 minutes de temps expérimental). Morphologiquement, ces mélanges sont caractérisés par des inclusions sphériques, relativement éloignées les unes des autres, ce qui limite la coalescence. Le modèle de Palierne ne tient en aucun cas compte des effets de coalescence ou de rupture des inclusions au cours des balayages. La figure 3-13 confirme également que la morphologie de ce type de mélange évolue peu. Le 3ème cas concerne les mélanges contenant de 50 à 75% de PP. Comme le montre la figure 3-16b, le modèle prédit des G' et G'' nettement inférieurs aux données expérimentales, pour n'importe quelle valeur de la tension interfaciale. Toutefois, la figure 3-14 montre que les changements morphologiques sont majeurs au cours d'un balayage et le modèle ne peut en rendre compte.

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Le comportement des mélanges non réactifs PP/EVA-EMA est bien caractérisé et est en accord avec la littérature sur le sujet. Du point de vue modélisation, le modèle de Palierne est efficace pour les mélanges à matrice PP mais n'est pas du tout performant dans le cas inverse. La stabilité de la morphologie de ce dernier type de mélange devrait être vérifiée. Le modèle de Lee et Park (1994) pourrait également être utilisé, comme l'ont fait Lacroix et al. (1997, 1998). Il permettrait de tenir compte des éventuelles évolutions de morphologies qu'elles soient causées par la coalescence ou la rupture des inclusions. Pour augmenter la précision dans la détermination du diamètre des particules, et donc de la tension interfaciale, des coupes au microtome seraient à envisager. Également, l'évolution de la morphologie des mélanges non réactifs devrait être vérifiée au cours des mesures rhéologiques pour comparaison avec les mélanges réactifs.

La cinétique de la réticulation de l'EVA et l'EMA a été déterminée en utilisant la méthode des rapports qui permet de tenir compte quantitativement de différents avancements de réticulation en comparant les augmentations de viscosité et de modules au cas non réactif. Des études plus poussées sur la stabilité du PP face aux radicaux libres libérés par le catalyseur sont à envisager pour déterminer dans quelle mesure l'augmentation des modules est le résultat de la réticulation ou un effet combiné de celle-ci et de la dégradation du PP. Une autre méthode de préparation des échantillons pourrait également être utilisées: le PP, le mélange EVA-EMA et le catalyseur pourraient être mélangés ensemble dans un mélangeur interne pour limiter la réticulation causée par la co-extrusion. Le dépassement du point de gel pendant la préparation pourrait ainsi être éviter.

Toutefois, il serait nécessaire d'étudier la qualité de la dispersion du catalyseur dans les échantillons en utilisant cette dernière méthode.

Les mélanges réactifs ont généralement une morphologie plus fine que celle des mélanges non réactifs correspondants. L'augmentation de la viscosité de leur phase élastomérique leur permet d'atteindre des conditions favorables au développement d'une morphologie fine. Le dépassement du point de gel rigidifie ensuite les inclusions et limite la coalescence. Les mesures rhéologiques à différents temps de réaction sur les mélanges à base de PE montrent que le matériau tend vers le comportement typique d'un gel. Par contre, du fait de l'évolution causée par la réticulation au cours des mesures rhéologiques pour les mélanges de PP, le comportement ne peut généralement être adéquatement décrit par le modèle de Palierne, qui ne tient pas compte des interactions entre inclusions. À ce niveau, le modèle de Lee et Park pourrait être testé puisqu'il devrait pouvoir inclure l'effet de ces interactions. L'étude de la morphologie des mélanges à matrice élastomérique peut être envisagée par plusieurs méthodes: l'extraction du PP dans des conditions modérées, l'utilisation du microscope à transmission ou encore le marquage des phases. Pour atteindre l'objectif à long terme de cette étude, l'étude de la rhéologie à hautes déformations devra être effectuée. En effet, le domaine de viscoélasticité linéaire et ses petites déformations ne permettent pas des modifications morphologiques aussi importantes que l'inversion des phases. De toute façon, d'un point de vue industriel, la mise en œuvre de ce type de matériau mettra en jeu des déformations beaucoup plus importantes, il faut donc s'assurer de la stabilité de la morphologie dans ce type de conditions.

BIBLIOGRAPHIE

BONETTI, J., GONDARD, C., PETIAUD, R., LLAURO, M.F. et MICHEL, A., (1994). J. Organomet. Chem., **481**, 7

BOUILLOUX, A., ERNST, B., LOBBRECHT, A., MULLER, R., (1997) Polymer, **38**, 4775

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.

BOUSMINA, M., BATAILLE, P., SAPIEHA, S. et SCHREIBER, H.P., (1995). "Comparing the Effect of Corona Treatment and Block Copolymer Addition on Rheological properties of PS/PE Blends". J. Rheol, **39**, 499.

CARREAU, P.J., BOUSMINA, M., et AJJI, A., (1993). "Rheological Properties of Blends: Facts and Challenges", PPC-3, Gold-Coast, Australie.

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

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

CASSAGNAU, P., BERT, M., VERNEY, V. and 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.

DEVAUX, J., GODARD, P., et MERCIER J.P., (1982). "The transesterification of Bisphenol-A Polycarbonate and Polybutylene Terephtalate: a New Route to Block Polycondensates", Pol. Eng. Sci., **22**, 229.

ESPINASSE, I., PETIAUD, R., LLAURO, M.F. et MICHEL, A., (1995). "Co-Crosslinking by Redistributive Transesterification of Ethylene-Co-Vinyl Acetate and Ethylene-Co-Methyl Acrylate Polymer blends in the presence of Dibutyltin Oxide", Int. J. Polym. Analysis and Characterization, **1**.

FAVIS, B.D., WILLIS, J.M., (1990). J. Pol. Sci., Part B, Pol. Phys., **28**, 2259.

FERRY, J.D., (1980). 'Viscoelastic Properties of Polymers', John Wiley & Sons, 3rd edition.

FROHLICH, H. et SACK, R, (1946). "Theory of the Rheological Properties of Dispersions", Proc. Roy. Soc., **185**, 415-430.

GONDARD, C., (1990). Thèse de doctorat, Université de Lyon.

GONDARD, C., MICHEL, A., (1990). 33rd IUPAC International Symposium on Macromolecules, Canada.

LACROIX, C., (1994). 'Propriétés des mélanges PETG/EVA en présence de composé organométallique', M.Sc.A, École Polytechnique de Montréal.

LACROIX, C., (1995). 'Rhéologie et inversion de phase dans les mélanges de polymères', rapport interne, École Polytechnique, Canada.

LACROIX, C., ARESSY, M., CARREAU, P.J., (1997). Rheol. Acta, **36**, 416.

LACROIX, C., GRMELA, M., CARREAU, P.J., (1998). J. Rheol., **42**, 41.

LAVALLÉE, C., (1990). "Stéréologie appliquée aux alliages polymères", Conseil national de recherche du Canada, Institut des matériaux industriels, Boucherville, Québec

LEGROS, A., CARREAU, P.J., FAVIS, B.D. et MICHEL, A., (1994). "Reactive Compatibilization of polyester/vinyl acetate copolymer blends: rheological, morphological and mechanical properties", Polymer, **35**, 4, 758-764.

LEE, H.M., PARK, O., (1994). J. Rheol., **38**, 1405.

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

PILATI, F., (1983). "Poly(butylene terephtalate)/Ethylene Vinyl Acetate Polymer Blends", Polym. Eng. Sci., **23**, 13, 750-755.

PILATI, F., MARIANUCCI, E. et BERTI, C., (1985). "Study of the Reactions Occurring during Melt Mixing of Poly(ethylene terephtalate) and Polycarbonate", J. Appl. Polym. Sci., 30, 1267-1275.

SCHOLZ, P., FROELICH, D. et MULLER, R., (1989). "Viscoelastic Properties and Morphology of Two-Phase Polypropylene/Polyamide 6 Blends in the Melt. Interpretation of Results with an Emulsion Model", J. Rheol, **33**, 481.

UTRACKI, L.A., (1988). Pol. Eng. Sci., **28**, 1401.

UTRACKI, L.A., (1989). "Polymer Alloys and Blends – Thermodynamics and Rheology", Hanser Publishers.

WANG, L.H., HUANG, Z. et HONG, T., (1990). "The Compatibility and Transesterification for Blends of Poly(ethylene terephtalate)/Poly(bisphenol-A-Carbonate", J. Macrom. Sci.-Phys., B, **29**, 23, 155-169.

WILLIS, J.M. et FAVIS, B.D., (1988). "Processing-Morphology Relationships of Compatibilized Polyolefin/Polyamide Blends. Part I: The Effect of an Ionomer Compatibilizer on Blend Morphology", Polym. Eng. Sci., **28**, 21, 1416-1426.

WINTER, H.H. et CHAMBON, F., "Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point", J. Rheol., **30**, 2, 367-382

WU, S., "Polymer Interface and Adhesion", Dekker, New-York.

XANTHOS, M. et DAGLI, S.S., (1991). "Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing", Polym. Eng. Sci., **31**, 929-935.