

# Compatibilité des matières plastiques

*Etat de l'art*



C4H5O2\_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000 1392.000 1  
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2



**ETUDE N° 00-0904/1A**

**ÉTAT DE L'ART CONCERNANT LA COMPATIBILITE  
DES MATIERES PLASTIQUES**

**RAPPORT FINAL**

**septembre 2001**

**V. MASSARDIER - Laboratoire de Matériaux Macromoléculaires INSA de LYON**

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégialement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :  
**RECORD**, Etat de l'art concernant la compatibilité des matières plastiques, 2001, 169 p, n°00-0904/1A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)  
[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

© RECORD, 2001

<b>Synthèse</b>	<b>6</b>
<b>Summary</b>	<b>7</b>
<b>Introduction</b>	
<b>I- Polymères et mélanges</b>	<b>9</b>
I-1- Définitions	9
I-2- Propriétés de quelques grandes familles de polymères	13
I-3- Applications et prix de quelques compatibilisants commerciaux	26
<b>II- Objectifs de l'étude</b>	<b>28</b>
<b>III- Stratégie de la recherche documentaire</b>	<b>28</b>
III-1- Recherche Internet	29
III-2- Mots-clefs	29
III-3- Bases de données	29
<b>A - Les mélanges de polymères – Approches générales</b>	<b>30</b>
<b>I- Aspects fondamentaux liés aux mélanges de polymères</b>	<b>31</b>
I-1- Introduction	32
I-2- Prévion de la miscibilité à partir du calcul de l'Enthalpie libre de mélange $\Delta G$	33
I-2-1- Modèle de réseau de Flory-Huggins	34
<b>II- Equilibres de phases</b>	<b>38</b>
II-1- Courbe de coexistence (ou de démixtion) d'un mélange	39
II-2- Courbes binodales et spinodales – Evolution de la miscibilité avec la température	41
II-3- Prévion de la miscibilité à l'aide des paramètres de solubilité $\delta$ des polymères	44
II-3-1- Mesures de gonflement	44
II-3-2- Mesures viscosimétriques	45
II-3-3- Tables de valeurs de paramètres de solubilité	45
II-4- Logiciels de prévion de la missibilité	48
II-5- Relations entre interactions moléculaires et miscibilité	49
II-6- Conclusion	50
<b>III- Caractéristiques physico-chimiques des mélanges de polymères</b>	<b>51</b>
III-1- Mélanges miscibles	52
III-1-1- Calcul du $T_g$	52
III-1-2- Variations de $T_f$ dans les mélanges miscibles	53
III-2- Mélanges non miscibles	54
III-2-1- Température de transition vitreuse et de fusion	54
III-2-2- Phénomènes interfaciaux dans les mélanges hétérogènes	54
III-3- Conclusion	55

<b>IV- Compatibilisation des polymères</b>	<b>56</b>
IV-1-Définition	57
IV-2-Les différentes méthodes de compatibilisation	58
IV-2-1-Compatibilisation par création de liaisons chimiques	59
IV-2-2-Compatibilisation par création de liaisons physiques	60
<b>V- Mise en œuvre des mélanges</b>	<b>62</b>
V-1- Outils et caractéristiques des mélanges	63
V-2- Conclusion	64
<b>VI- Techniques d'évaluation de la qualité d'une dispersion</b>	<b>65</b>
VI-1- Transparence des films	66
VI-2- Unicité de la température de transition vitreuse	66
VI-3- Point de fusion	67
VI-4- Observations microscopiques	70
VI-5- Conclusions	70
<b>B- Mélanges de polymères étudiés</b>	<b>71</b>
<b>I- Les mélanges PE/PP</b>	<b>72</b>
I-1- Les mélanges PE/PP sans compatibilisant	73
I-1-1- Compatibilité et Miscibilité du polyéthylène et du polypropylène.	73
I-1-2- Morphologie des mélanges Polyéthylène - Polypropylène	73
I-1-3- Cinétique de cristallisation	73
I-1-4-Comportement mécanique	73
I-2- Les mélanges PE/PP et leurs compatibilisants	74
I-2-1- Addition de peroxyde	74
II-2-2- Addition d'EPR (Ethylène-Propylène Rubbers)	75
II-2-3- Addition d'EPDM et d'EVA	75
I-3- Effet de recyclages successifs sur les propriétés	77
I-4- Exemples de recyclages industriels	80
I-4-1- Recyclage de pare-chocs en PP-EP	80
I-4-2- Recyclage de PE et PP pour la fabrication de piscines	81
I-4-3- Recyclage de PE, PP et PS en pieds de tables	82
I-4-4- Recyclage de PE, PP, PVC, PC en poteaux, bacs a fleurs...	82
<b><u>I-5- Conclusion</u></b>	84
<b>II- Les Mélanges PA/ABS</b>	<b>85</b>
II-1- Introduction	86
II-2- Etude des propriétés d'un mélange PA6/ABS compatibilisé par l'ABS greffé anhydride maléique	86
II-3- Conclusion	89
<b>III- Les Mélanges PP/PA</b>	<b>90</b>
III-1- Mélanges PA/PP sans compatibilisant	91
III-2- Compatibilisation du mélange PA/PP	92
III-2-1- Différents compatibilisants envisageables	92
	95

III-2-2- Effet des compatibilisants	100
III-3- Conclusion	
	<b>101</b>
<b>IV- Les Mélanges PE/PA</b>	
	101
IV-1- Introduction	
IV-2- Mélanges PA/PE en présence d'un compatibilisant (terpolymère 80% éthylène – 20% acide méthacrylique et acrylate d'isobutyl)	101 103
IV-3- Elaboration de Mélanges PE/PA en présence de peroxyde	103
IV-3-1- Produits, mise en œuvre	104
IV-3-2- Caractéristiques des matériaux	105
IV-4- Conclusion	
	<b>106</b>
<b>V- Les Mélanges à base de PVC et PE</b>	
	107
V-1- Cas particulier des mélanges PVC / HDPE	109
V-2- Conclusion	
	<b>110</b>
<b>VI- Les Mélanges PVC / PU</b>	
	<b>115</b>
<b>VII- Les Mélanges PC/PP</b>	
	116
VII-1- Caractéristiques des mélanges PP/PC	116
VII-1-1- Viscosité	116
VII-1-2- Propriétés mécaniques	116
VII-1-3- Résistance chimique	117
VII-2- Effets du compatibilisant PP-g-GMA	117
VII-2-1- Action du compatibilisant	117
VII-2-2- Effets sur le comportement thermique et les propriétés rhéologiques	117
VII-2-3- Propriétés mécaniques	117
VII-3- Propriétés des mélanges ternaires et binaires de PP/PC/LCP semi-aromatique	118
VII-4- Conclusion	
	<b>119</b>
<b>VIII- Les Mélanges PA6/PC</b>	
	120
VIII-1- Conditions expérimentales	120
VIII-2- Résultats	124
VIII-3- Conclusion	
	<b>125</b>
<b>IX- Recyclage d'un mélange de polymères complexes en présence de peroxydes</b>	
	126
IX-1- Matériaux et conditions expérimentales	126
IX-1-1- Composition du mélange	126
IX-1-2- Procédé	127
IX-1-3- Caractérisation	127
IX-2- Résultats et discussion	128
IX-3- Conclusion	
	<b>129</b>
<b>X- Recyclage de mélanges divers – Cas industriels</b>	
X-1- Comportement du polypropylène (PP) en présence d'un faible % d'impureté organique ou inorganique	130
X-2- Recyclage de polypropylène (PP) et copolymère Polypropylene-Polyéthylène	131

(PP-PE) avecEPDM	133
X-3- Recyclage de Polyéthylène haute densité (PEhd)	133
X-4- Recyclage du Noryl	133
X-5- Recyclage de mélanges d'ABS et PMMA	133
X-6- Recyclage de mélanges PVC et PMMA	133
X-7- Les mélanges PS/PPE ou PS/PPO	134
X-8- Recyclage des polyuréthanes	
X-9- Recyclage des plastiques issus de résidus de broyage. Le cas de GALLOO Plastics	134
X-10- Recyclage de toutes sortes de plastiques, éventuellement mélangés à d'autres impuretés (aluminium...)	135 144
X-11- Recyclage de plastiques souillés	144
X-12- Conclusion	145
<b>XI- Tableau récapitulatif</b>	<b>149</b>
<b>C- Recyclage des mélanges contenant des polymères réticulés</b>	<b>154</b>
<b>D- Perspectives</b>	<b>160</b>
<b>Références Bibliographiques</b>	

## Synthèse

Les polymères conduisent rarement à des mélanges miscibles et leur miscibilité dépend à la fois de leur structure et de leur masse molaire. Une première approche de leur miscibilité peut se faire à partir de la thermodynamique et du calcul de l'enthalpie libre de mélange  $\Delta G_m$ . Une valeur négative de  $\Delta G_m$  est un critère nécessaire mais non suffisant pour avoir miscibilité. On peut aussi estimer la miscibilité à partir de calculs plus ou moins empiriques de paramètres de solubilité  $\delta$ . Plus ces paramètres, propres à un type de molécule, seront proches, plus la probabilité d'avoir miscibilité des espèces considérées sera forte. En particulier, les macromolécules pouvant développer des interactions chimiques (liaisons H...) auront une plus forte probabilité d'être miscibles. Il existe également des logiciels de prévision de la miscibilité.

Pour les polymères non miscibles, on a souvent une phase dispersée dans une autre.

Pour améliorer la dispersion et les propriétés mécaniques, on peut avoir recours à des compatibilisants qui sont généralement des copolymères synthétisés indépendamment du mélange ou générés in situ au cours du mélange.

La dispersion peut aussi être améliorée par un choix judicieux des outils de mélange (profil de vis d'extrudeuse...).

La qualité des dispersions peut être évaluée en réalisant des films. Si ceux-ci sont transparents, ce peut être une indication que les polymères en présence sont miscibles. Cette première approche pourra être complétée par des analyses plus poussées : mesures des températures de transition vitreuse, de fusion, observations microscopiques...

Les mélanges de polymères doivent être considérés au cas par cas. Les propriétés des mélanges recyclés vont dépendre des caractéristiques des polymères à recycler (masses molaires, additifs, charges minérales, pureté...), du mode de mise en œuvre choisi, des compatibilisants et additifs utilisés...

A l'échelle industrielle, le recyclage passe très souvent par des chaînes de tri avec pour objectif d'obtenir la matière la plus pure possible. On trouve des exemples de polymères recyclés en mélange mais souvent pour fabriquer des pièces massives. A ce stade où les polymères sont généralement recyclés pour la première fois, les dégradations qu'ils ont pu subir au cours de leur première utilisation leur permettent de satisfaire des cahiers des charges. Pour pallier aux problèmes de dégradation, le « remède » est généralement la dilution dans de la matière vierge et, dans le contexte industriel, on ne cherche quasiment jamais à « restaurer » les chaînes.

Deux sociétés, Galloo Plastic et C2P, se démarquent et font du recyclage de mélanges PP + copolymère PP-PE + EPDM + talc. Les granulés correspondent à de la matière recyclée à 100%. Le procédé semble bien marcher et les formulations sont faites à la demande des clients.

Alors que les potentiels des mélanges sont largement exploités pour la « 1<sup>ère</sup> vie » des matériaux, la notion de mélange semble devenir un « handicap » lorsqu'il s'agit de recycler. L'utilisation des compatibilisants (qui font l'objet de nombreuses publications scientifiques) est loin d'être suffisamment exploitée pour améliorer les propriétés et diversifier largement les applications des matériaux recyclés. Des sociétés comme Atofina vendent des compatibilisants de façon significative pour le recyclage des mélanges outre-Atlantique. En Europe, ce type de marché se développe très lentement et reste à un niveau relativement faible.

Les problèmes de valorisation des mélanges de thermoplastiques semblent provenir d'un manque de transfert Université-Industrie. Les chercheurs ont étudié de nombreux mélanges en montrant qu'un bon choix du couple « formulation + procédé » était fondamental pour les propriétés. Les études sont généralement faites à partir de résines vierges sans tenir compte des impuretés contenues dans les déchets (additifs, souillures avec huiles...). Au niveau industriel, on cherche à isoler à tout prix chaque polymère alors que certains mélanges ont des potentiels supérieurs à ceux des polymères seuls.



Les problèmes (dégradations des chaînes, pollutions...) qui se poseront pour les « n vies » des polymères recyclés sont mal anticipés.

Face à ces constats, il semble nécessaire de définir de nouveaux modèles d'études, prenant davantage en compte les réalités industrielles.

## **Summary**

Most of the time, polymers do not lead to miscible mixtures and their miscibility depends on their structure and on their molar mass. A first approach of their miscibility can be done from the thermodynamics with the calculation of their enthalpies of mixture. A negative value of  $\Delta G_m$  is a criterion to have miscibility. The miscibility can also be estimated from more or less empirical calculations of solubility parameters  $\delta$ . The closer these parameters, the stronger the probability of having miscibility. In particular, macromolecules being able to develop chemical interactions (H bonds) will have a stronger probability of miscibility. There are also software for the prediction of miscibility.

For nonmiscible polymers, there is often a phase dispersed in another. To improve dispersion and the mechanical properties, it is possible to use compatibilisers which are generally copolymers synthesized independently of the mixture or generated in situ during the mixture. Dispersion can also be improved by a judicious choice of the tools of mixture (kind of extruder, screw...). The quality of dispersions can be evaluated by carrying out films whose transparency is an indication of miscibility. Additional analyses can be carried out : measurements of the temperatures of glass transition, of fusion, microscopical observations...

The mixtures of polymers must be considered individually. Indeed, the properties of the recycled mixtures will depend on the characteristics of polymers to recycle (masses molar, additive, mineral loads, purity), process, compatibilisers and additives used.

In the industry, there are examples of polymers recycled in mixture but often to manufacture massive parts. It seems that the use of compatibilisers (which are mentioned in many scientific publications) is far from being sufficiently exploited to improve the properties and to widen the applications of recycled materials. Companies as Atofina sell compatibilisers on the other side of the Atlantic to a significant degree for recycling of the mixtures. In Europe, this type of market develops very slowly and remains on a relatively low level.

The problems of valorization of the mixtures of thermoplastics seem to come from a lack University-Industry transfer. The researchers studied many mixtures and showed that a good choice of the pair " formulation + process " was fundamental for the properties. The studies are generally made starting from virgin resins without taking account of the impurities contained in waste (additive, oils...). At the industrial level, the objective is to isolate each polymer whereas certain mixtures have potentials higher than those of polymers alone. The problems (degradations of the chains, pollutants...) that will occur for the " n<sup>th</sup> life " of recycled polymers are badly anticipated. As a consequence, it seems necessary to define new kinds of studies taking into account industrial realities.

# **INTRODUCTION**

Le recyclage de mélanges de polymères correspond à une problématique relativement complexe. En particulier, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance des matériaux à recycler qui correspondent à des formulations plus ou moins compliquées.

La première partie (A) du rapport donne des principes généraux aux mélanges de polymères. La seconde (B) traite différents mélanges binaires de thermoplastiques au cas par cas. Certains binaires ont été qualifiés de prioritaires et l'importance des paragraphes peut être liée à ce critère.

Dans le paragraphe suivant, nous essayerons de définir les notions nécessaires à la problématique du recyclage de mélanges de polymères.

## **I- POLYMERES ET MELANGES**

### **I-1- DEFINITIONS**

Dans cette partie, nous souhaitons rappeler quelques définitions relatives aux polymères et introduire les questions liées à leur mélange.

Polymère : Substance composée de molécules caractérisées par la répétition d'un ou plusieurs atomes ou groupes d'atomes (unités constitutives), liés les uns aux autres en nombre suffisant pour entraîner une série de propriétés qui ne varient pas d'une façon significative par addition ou suppression d'une ou plusieurs unités constitutives.

Les polymères sont rarement miscibles mais sont souvent associés pour conférer des propriétés spécifiques (tenue mécanique...) [SFIP-SIA, 1999], [SFIP-SIA, 2000], aux pièces qu'ils vont former.

Par exemple :

- les boucliers « polypropylène (PP) » sont en fait des mélanges copolymère PP-PE + élastomère (EPDM) + talc.

- le PP associé à de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) est utilisé dans les tableaux de bords.

- les polycarbonates (PC) sont associés à des copolymères Acrylonitriles Butadiène Styrène (ABS) pour former des tableaux de bord.

Les mélanges polychlorure de vinyle (PVC)/ABS sont utilisés dans les peaux de planches de bord.

- le polystyrène (PS) est associé au polyphénylène ether (PPE ou PPO) et au polyamide (PA) pour former du noryl utilisé en carrosserie automobile.

- les Thermoplastiques Oléfiniques (TPO) sont des matériaux oléfiniques biphasiques comportant une phase rigide et une phase souple. Les TPO font partie de la famille des Elastomères Thermoplastiques (TPE).

Les TPO se divisent en deux catégories :

les grades à phase souple plus ou moins réticulée (ou vulcanisée) appelés Thermoplastiques Vulcanisés (TPV)

les grades à phase souple non vulcanisée appelés Thermoplastiques Non Vulcanisés (TPNV), restrictivement dénommés TPO dans de nombreuses publications

Les TPO sont utilisés dans les habitacles automobiles (panneaux de portes, planches de bord, portillons de boîtes à gants, sol...) et sont en concurrence avec d'autres matériaux tels que PVC, PP, textiles...

- les Elastomères Thermoplastiques (TPE) présentent deux phases :
  - une phase plastique constituée de polypropylène, d'éthylène ou d'un copolymère éthylène-propylène.
  - une phase élastomère constituée d'EPR ou d'EPDM plus ou moins réticulés.

**Certaines dénominations commerciales correspondent donc à des mélanges de polymères sans que ce soit clairement précisé.**

Pour améliorer la rigidité des polymères recyclés, il est fréquent d'ajouter des charges minérales, telles que  $\text{CaCO}_3$ , (jusqu'à 50% en masse) (par exemple, le module du PP vierge peut passer de 1100 MPa à 1739 MPa avec 40% de charges minérales).

La résistance en traction peut être améliorée par des fibres si l'adhésion est suffisante. La rigidité peut être améliorée par des charges sous forme de feuilles. La résistance à l'impact ne peut normalement pas être augmentée avec des charges minérales, [P. K. Järvelä, 1996], [L. Jilken, 1991], sauf dans le cas du PVC chargé avec du carbonate de calcium [G. Forger, 1982].

Comme on vient de le voir, l'inclusion de charges minérales dans les thermoplastiques améliore certaines propriétés mécaniques mais en détériore d'autres comme la résistance aux chocs. L'utilisation de charges ultrafines, telles que le kaolin (phyllosilicate) [P. Mareri, 1998] ayant subi un traitement de surface avec un sel d'ammonium quaternaire, limite ce type de détérioration. Ce type de traitement permet d'améliorer la résistance à l'impact de 240% par rapport à du kaolin non traité. La formation d'une interface molle autour des particules traitées pourrait jouer le rôle d'amortisseur lors des impacts.

Oligomère : Substance composée de molécules contenant un nombre limité d'un ou plusieurs atomes ou groupes d'atomes (unités constitutives), liés les uns aux autres de façon répétitive. Les propriétés d'un oligomère varient par addition ou suppression d'une ou plusieurs unités constitutives.

Unité constitutive : atomes ou groupes d'atomes présents dans la chaîne d'une molécule de polymère ou oligomère.

Degré de polymérisation : Rapport du nombre total de molécules monomères présentes au nombre total de macromolécules

Le grade ou Melt Flow Index d'un polymère est le poids de matière extrudée en 600s à travers une filière normalisée (AFNOR). C'est donc une valeur qui diminue lorsque la masse molaire augmente.

Courbe binodale), Courbe spinodale (et décomposition spinodale) : Cf II-4-2

Rupture cohésive : Cf IV-1

Comme l'avons dit précédemment, la miscibilité est reliée aux forces d'interaction entre macromolécules.

Forces secondaires, interactions moléculaires entre atomes non liés

Forces dispersives :

Liaisons de Van de Waals : forces d'attraction et de répulsion électrostatiques

Attractions entre dipôles permanents tels que



Attractions entre dipôles et molécules polarisables

Forces « spécifiques »

- Liaisons hydrogène

Liaisons entre des doublets d' hétéroatome et les hydrogènes portés par cet hétéroatome.

- Liaisons ioniques



Un mélange de deux polymères peut être homogène (1 phase) ou hétérogène (2 phases).

Deux polymères A et B sont miscibles quand ils donnent un mélange homogène ou non miscibles quand ils donnent un mélange hétérogène.

Un polymère semi-cristallin A, qui contient des zones amorphes et cristallines, et un polymère amorphe B, peuvent éventuellement conduire à un mélange hétérogène constitué d'une phase homogène (A + B) amorphe et d'une phase A cristalline.

Certains mélanges de polymères peuvent être non miscibles ou miscibles selon les conditions de température et de concentration.

La compatibilisation de deux polymères non miscibles est l'action de stabiliser la dispersion d'une phase A dans une phase B (séquençage, greffage, introduction d'émulsifiants, réseaux interpénétrés...).

La notion de compatibilité repose plus sur l'homogénéité, au niveau macroscopique, des propriétés globales du matériau résultant du mélange, alors que la miscibilité implique forcément interpénétration des chaînes macromoléculaires au niveau microscopique. Dans une application industrielle, c'est effectivement la compatibilité qui sera un critère déterminant, puisqu'on cherchera à mettre en adéquation les propriétés d'un matériau -éventuellement multiphasé- et un cahier des charges, sans forcément se soucier de la morphologie.

Quand deux polymères de natures différentes sont miscibles, on obtient un mélange homogène qui se comporte comme un seul polymère dont les caractéristiques dépendent de celles des polymères « parents ». Certaines d'entre elles répondent à des lois des mélanges diverses [J. Furukawa, 1994], dont on peut citer la plus simple :

$$C_m = \Phi_a \cdot C_a + \Phi_b \cdot C_b$$

- Avec
- $C_m$  : caractéristique du mélange
  - $C_a$  : caractéristique du polymère A
  - $C_b$  : caractéristique du polymère B
  - $\Phi_a$  : fraction volumique du polymère A
  - $\Phi_b$  : fraction volumique du polymère B
  - et bien sûr :  $\Phi_a + \Phi_b = 1$

Les véritables mélanges -ceux qui conduisent à des matériaux homogènes-, sont des cas d'espèce. Souvent, les deux polymères ne sont pas miscibles (on parlera quand même encore de mélange) et, au niveau microscopique, on distingue plusieurs phases.

NB : quand on dit « plusieurs », cela peut signifier deux ou plus ; en effet, si on mélange deux polymères semi-cristallins A et B, on peut obtenir en théorie :

1 phase (A+B) amorphe

1 phase (A+B) amorphe

+ 1 phase A semi-cristalline  
+ 1 phase B semi-cristalline

ou

+ 1 phase (A+B) cristalline  
+ 1 phase B semi-cristalline, etc...

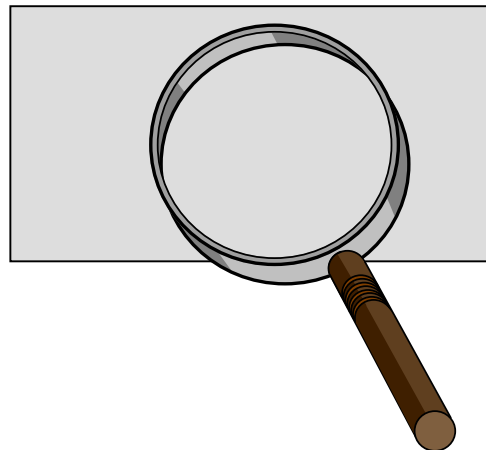
tout cela dépendant de la forme des cristaux, des mailles cristallines respectives, des interactions entre chaînes...

Dans un mélange de deux polymères non miscibles, des structures chimiques trop différentes peuvent empêcher les chaînes de s'entrelacer. En ce qui concerne les phases cristallines, on conçoit aisément qu'il existe peu d'espèces dont les mailles seraient complémentaires et pourraient permettre une cocrystallisation. Il peut aussi exister des polymères dont les structures chimiques sont identiques mais ne sont pas miscibles. C'est par exemple le cas des polyéthylènes haute et basse densité (PEhd et PEbd).

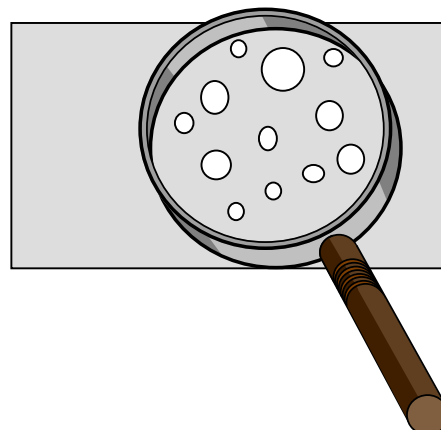
Le mélange de deux polymères non miscibles n'est cependant pas toujours sans intérêt. Dans l'hypothèse où l'un des polymères forme des nodules noyés dans la matrice constituée par l'autre polymère, et que les nodules sont suffisamment solidaires de cette matrice, on obtient un mélange aux propriétés mécaniques à priori nouvelles, certaines pouvant même être meilleures que celles correspondant à chacun des polymères pris séparément.

**Figure I-1**

Mélange homogène  
une phase  
polymères miscibles



Mélange hétérogène  
plusieurs phases  
polymères immiscibles



La miscibilité dépend de la nature des chaînes, de leur longueur, de leur concentration et de la température.

## I-2- PROPRIETES DE QUELQUES GRANDES FAMILLES DE POLYMERES

Les données exposées ci-dessous sont principalement issues de bases de données accessibles par Internet (Campus...) et de l'ouvrage « Matériaux industriels – Matériaux polymères » de M. Carrega [Carrega, 2000].

### LE POLYETHYLENE

#### *Propriétés mécaniques des polyéthylènes*

Propriétés	Unités	PEbdr	PEbdl			PEhd
Masse volumique	g/cm <sup>3</sup>	0,918-0,935	0,918-0,935	0,918-0,935	0,918-0,935	> 0,955
Indice de fluidité (190°C)	g/10 min	0,2-6	2-70	0,9-4	4-50	0,3-18
Contrainte au seuil d'écoulement (traction)	MPa	8-15,5	7-10	9-20 <sup>(a)</sup>	10-20 <sup>(b)</sup>	25-30
Résistance rupture	MPa	9-23	8-10	20-30 <sup>(a)</sup>	10-13 <sup>(b)</sup>	30-35
Allongement rupture	%	150-1000	300-800	600-1200 <sup>(a)</sup>	500-700 <sup>(b)</sup>	500-1100
Module d'élasticité en traction	MPa	200-500	190-280	200-600	210-550 <sup>(c)</sup>	800-1100 <sup>(c)</sup>
Dureté shore D	-	40-47	40-47	46-63	46-63	66

(a) Film 50 microns ; (b) Plaquette injectée ; (c) Module en flexion

Les propriétés mécaniques sont améliorées si les macromolécules sont orientées dans le sens de l'effort soit par la technique de mise en œuvre, soit par le post-étirage pour des films, fils ou bandelettes.

#### *Dégradation des propriétés mécaniques de polyéthylènes (PE) recyclés*

Composition	Contrainte rupture (MPa)	Elongation à la rupture (%)
PE vierge	24	185
PE recyclé	21	133
PE recyclé + 1% stab.	22	191
PE + 5 % PVC	17	103
PE + 5% PVC + stab.	11	197

### **Propriétés électriques**

Les polyéthylènes sont d'excellents isolants électriques pour des conditions variées d'ambiance. Ils ont une résistivité et une rigidité diélectrique élevées.

#### *Propriétés électriques des polyéthylènes*

Propriétés	Unités	PEbdr (réticulé)	PEbdl (linéaire)	PEhd
Masse volumique	g/cm <sup>3</sup>	0,918-0,937	0,915-0,940	≥ 0,955
Permittivité relative – 10 <sup>6</sup> Hz –	–	2,28-2,3		
Facteur de pertes diélectriques – 10 <sup>6</sup> Hz –	–	2.10 <sup>-4</sup>		
Rigidité diélectrique	KV/mm	≥ 65 pour épaisseur de 0,4 mm		
Résistivité transversale	Ω.cm	1.10 <sup>18</sup>		

## TABLEAUX COMPARATIFS POUR DIFFERENTES FAMILLES

Les tableaux suivants donnent les propriétés :

- module de traction,
- résistance à la rupture en allongement,
- résistance au choc,
- température Vicat ou de déformation sous charge HDT,
- niveau d'inflammabilité.

La norme appliquée pour chacun des critères présente un certain caractère arbitraire, pour la résistance au choc ou la résistance thermomécanique, mais cela permet une première comparaison et donc un premier choix.

On choisit pour les essais en traction les tests ISO R 527 qui définissent la forme des éprouvettes et les vitesses de traction (1 mm/min par exemple pour la mesure du module).

La résistance au choc sera définie par l'énergie nécessaire à la rupture d'une éprouvette Izod selon ISO 180, avec ses variantes, entaillée ou pas, et son mode de serrage.

La température Vicat (ISO 306) sera par exemple obtenue à 120 K/h sous une charge de 50 N, et la température de déformation sous charge HDT/A (selon ISO 75) sous 1,8 MPa.

Le niveau d'inflammabilité sera celui des essais Underwriter Laboratories (UL) de HB à 5VA pour une épaisseur donnée de l'éprouvette, le test étant d'autant plus sévère que l'épaisseur est plus faible.



	Polyéthylènes					Polystyrènes				Résines thermodurcissables					
	PEbd	PEbdl	PEhd	PP	PVC /PVCC	PS/HIPS PS chaleur	ABS		PMMA	UP		PF	Amino plastés	Epoxy	
Semi-cristallin (°C)	125	130	135	165/140											
Amorphe (°C)					75/105	100, 105	120		105	> 100				100/200	
Module (GPa)	0,2/0,5	0,2/0,6	0,8/1,1	1,2	2,4/2,8	3,3	2,1/2,6	5,1	2,5	2,8/3,5		7/15	5/10	3,5	
Résist. Rupt. (MPa)	9/23	20/30	30/35	32	50/60		40	60	70	50/60	50/100	25/50	40/80	15/70	70/200
Choc				6-25		<2/20	5-24		2,5	1	35/100	1/2,5	1,5/12	1-5	50
HDT/A (°C)					60/70	*70-80/75-95, 90	75/85	99	*128	130		130/200	180	100/200	
UL	HB	HB	HB	HB	V-0	HB	HB/V-0		HB	HB/V-1		V-0		HB/V-0	

	Polyamides										Polyesters					
	PA 6/PA 66		PA11/PA 12		PA semi-aromatiques		PA transparent	PA 46		PEBA	POM		PC		mPPO	
Semi-cristallin (°C)	22/260		186/175		236/330			295		120/210	177					
Amorphe (°C)	(20/40)		(45/35)		(90/135)		150	(78)		(-60)			148		150	
Module (GPa)	3,2	16	1,5	8		18,5	10	3,3	17	0,1/0,4	3	8	2,4	6	2,3	9
Résistance rupture (MPa)	140	250	50		110	240	> 100	150	300	30/50	70		65	100	50	110
Choc Izod (kJ/m2)	nr*	18	nr*	20	12	18	20	12	nr*	nr*	12-80	5	90	10	15-30	8
HDT/A (°C)	75	255	55	170	100	285	140	290		50/100	115	160	130	140	110	185
UL	HB	V-0	HB	V-2	HB	V-0	V-2	HB	V-0		HB		HB	V-0	HB	V-0

## LE POLYPROPYLENE

### Propriétés mécaniques

#### *Propriétés mécaniques des polypropylènes*

Propriétés	Unités	PP homopolymère		PP copolymère séquencé		PP copolymère statistique
Masse volumique	G/cm <sup>3</sup>	0,905	0,900	0,900	0,900	0,900
Indice de fluidité -230°C 2,16 kg-	G/10 min	2,5	50	3	40	5
Contrainte à la traction au seuil d'écoulement	MPa	32	-	24	24	24
Allongement à la rupture	%	800-1000	-	800-1000	-	-
Module d'élasticité en traction	MPa	1200-1000	-	1000	-	-
Rigidité en torsion à 100°C	MPa	-	80	48	70	29
Température de fragilité à froid	°C	20	20	-35	-2	0

#### ■ Rigidité

Les polypropylènes homopolymères présentent une rigidité élevée à la température ambiante. La rigidité du polypropylène homopolymère à 100°C est comparable à celle d'un polyéthylène basse densité à température ambiante.

#### ■ Résistance au choc

Le comportement au choc du polypropylène dépend de sa composition, de sa masse moléculaire, de l'orientation moléculaire et du degré de cristallinité.

La résistance au choc d'un polypropylène augmente avec sa masse moléculaire et varie dans le même sens que la température. La tendance à la fragilité apparaît d'autant plus vite que la masse moléculaire est faible.

Dans le cas d'applications à basse température, il y a lieu d'utiliser des copolymères séquencés qui conservent de bonnes propriétés à des températures inférieures à 0°C.

#### ■ Caractéristiques en traction et en flexion répétée

La cristallinité élevée du polypropylène lui confère de bonnes propriétés en traction. Le comportement du polypropylène est fortement influencé par la vitesse d'étirage, de la façon suivante :

### Propriétés chimiques – corrosion

. Les polypropylènes possèdent une très grande stabilité chimique. A des températures inférieures à 60°C, ils sont pratiquement insolubles. Ils ne sont attaqués ni par les acides, ni par les bases, ni par les solutions de sels. Ils sont insolubles dans l'eau et sont reconnus utilisables pour des applications alimentaires : attention à l'introduction de substances non autorisées par la réglementation.

. Les polypropylènes présentent une excellente résistance à la fissuration sous contrainte en présence de savons, détergents, alcools.

. La bonne résistance à l'oxydation est réduite au contact du cuivre et de ses alliages.

. Les polypropylènes à l'état naturel sont sensibles à la dégradation par les rayons ultraviolets. Les producteurs proposent ou réalisent à la demande des produits stabilisés.

## Propriétés électriques

Les polypropylènes sont d'excellents isolants électriques pour des conditions variées d'ambiance.

### *Propriétés électriques du polypropylène*

Propriétés	Unités	Polypropylène homo et copolymère
Permittivité relative à $10^6$ Hz	-	2,2 – 2,3
Facteur de pertes diélectriques à $10^6$ Hz	-	$3 \cdot 10^{-4}$
Rigidité diélectrique	kV/mm	40
Résistivité transversale	$\Omega \cdot \text{cm}$	$> 10^{16}$

## Propriétés thermiques

La température de fusion théorique d'un polypropylène homopolymère 100% isotactique est de 176°C. En pratique, les fractions inévitables de polypropylène atactique ramènent cette température à 165-170°C pour les polypropylènes homopolymères et copolymères séquencés commerciaux.

Dans le cas des copolymères statistiques, la diminution de la cristallinité par l'incorporation du comonomère se traduit par une température de fusion encore plus faible, de l'ordre de 140°C.

## LE POLYCHLORURE DE VINYLE

### *Propriétés mécaniques du PVC*

Propriétés	Unités	PVC rigide	PVC souple	PVCC
Contrainte à la rupture	MPa	50	10-20	60
Allongement à la rupture	%	10-50	200 à 500	4,5
Résistance à la flexion	MPa	70-80	-	-
Module de traction	MPa	2 400	-	2 800
Module de flexion	MPa	2 000	-	2 800
Dureté shore D	-	70-80	20-40	-

## Propriétés électriques

Le PVC présente de bonnes qualités d'isolation électrique. Les pertes diélectriques restent néanmoins suffisantes pour permettre le soudage par haute fréquence.

### *Propriétés électriques du PVC*

Propriétés	Unités	PVC rigide	PVC souple	PVCC
Résistivité transversale	$\Omega.cm$	1016	1011	1014
Permittivité relative (de 50 Hz à $10^5$ Hz)	-	3,4	3 à 5	3,5 à 6
Facteur de pertes diélectriques (de 50 Hz à $10^4$ Hz)	-	$70.10^{-4}$	0,1 à 0,15	$2.10^{-2}$

## LES POLYAMIDES

### Propriétés chimiques

Le comportement des polyamides 6 et 66 est bon vis-à-vis des fluides utilisés dans l'automobile qu'il s'agisse des carburants, des fluides hydrauliques, des graisses et huiles et des liquides de refroidissement à leur température d'utilisation.

### Propriétés électriques

Les propriétés électriques des polyamides sont adaptées à une utilisation électromécanique. Les propriétés mécaniques s'allient à une bonne capacité d'isolation, une ignifugation de bonne qualité pour les formulations appropriées.

La reprise d'humidité est l'une des propriétés les plus importantes. On distingue :

- . les valeurs à saturation dans l'eau à la température ambiante,
- . les valeurs à saturation dans l'air d'humidité relative (HR) en général de 50%,
- . les valeurs dans l'eau à 23°C après 24h.

Ces dernières dépendent de la géométrie de l'éprouvette. On peut aussi tremper dans l'eau l'éprouvette à 100°C pendant 30 minutes. Ces méthodes sont décrites dans la norme ISO 62. Les échantillons qui reprennent le plus d'humidité sont ceux qui ne contiennent pas de charges minérales (peu hygroscopiques). Le tableau 12.2 donne les valeurs de reprise d'humidité pour les produits non chargés.

#### *Reprise d'humidité en pourcentage pour des PA 6 et PA 66 non chargés*

	PA 6	PA 66	CoPA 66/6	PA 66 super choc	PA 610 et 612
23°C HR 50% saturation	2,6-3,4	2,5-3,1	2,9-3,5	2,2	1,4 et 1,3
23°C eau liquide saturation	9-10	8-9	8,8-9,8	6,7	3,0
23°C eau liquide 24h	1,3	1,2			
100°C eau liquide 30 min		1,95			

***Dégradation des propriétés d'un polyamide 66 et technique renforcé  
par 30% de fibres de verre***

Nature	Module (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Résilience (kJ/m <sup>2</sup> )
1 <sup>ère</sup> injection	10 000	180	45
Recyclé 1 fois	8 400	158	35

**Propriétés de PA 6 et PA 66 sans charges ni renforts<sup>(1)</sup>**

	ISO	6 basse viscosité	6 haute viscosité	66 basse viscosité	66 haute viscosité	6/66	66/6	6 à couler
Masse volumique (gcm <sup>3</sup> )	1 183	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,135-1,155
Point de fusion DSC (°C)	3 146 C	220	220	260	260	195	140	220
Module de traction (MPa)	527-2	3 200/1 000	3 200/1 200	3 200/1 100	3 200/1 600	2 200/1 000	3 200/1 100	4 000/1 500
Contrainte au seuil (MPa)		85/40	90/45	85/50		80/45	85/45	95/55
Allongement (%)		4,5/20	4/20	5/20		>50/>50	4/20	4/20
Contrainte de rupture (MPa)								
Allongement (%)								
Module de flexion (MPa)	178	2 800		3 100				
Choc Izod entaillé (kJ/m <sup>2</sup> )	180/1A							
- à 23°C		5,5/NB	7,5/10	5,5/NB	6/NB	6/NB	6/NB	
- à -30°C		5/		6/				
HDT/B à 0,45 MPa (°C)	75	> 160	> 160	220	220	140	160	
HDT/A à 1,80 MPa (°C)		65	65	75	75	57	50	

(1) Produits Ultramid<sup>®</sup>. Propriétés mécaniques présentées sous deux conditionnements : sec/HR 50.

NB : absence de rupture

**Propriétés de PA 6 et PA 66 chargés de fibres de verre<sup>(1)</sup> ou de carbone**

	<b>Norme ISO</b>	<b>6 (18%)</b>	<b>6 (50%)</b>	<b>66 (20%)</b>	<b>66 (50%)</b>	<b>66/6 (20%)</b>	<b>66 (C<sup>(2)</sup> 20%)</b>
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1 183	1,24	1,56	1,29	1,57	1,29	1,22
Point de fusion DSC (°C)	3 146	222	222	260	260	242	260
Module de traction (MPa)	527-2				7300/12500	7000/4500	17000/12000
Contrainte de rupture (MPa)		140/75	225/150	145/100	250/170	140/85	230/160
Allongement (%)		4/5,5	2/3	4/5	2/2,5	4/8	2,5/6
Module de flexion (MPa)	178	6800/3300	14500/8500	6400/4200	13000/9300	5800/3500	14000/11000
Choc Izod entaillé à 23°C (kJ/m <sup>2</sup> )	180/1A	8/16	17/29	7/13	14,5/18	8/15	13/23
HDT/B à 0,45 MPa (°C)	75	210	220	255	255	235	250
HDT/A à 1,80 MPa (°C)		180	215	255	255	230	245

(1) Produits Sniamid<sup>®</sup> et Technyl<sup>®</sup>. (2) Fibres de carbone, Ultramid<sup>®</sup>.

Propriétés mécaniques présentées sous deux conditionnements : sec/HR 50.

**Propriétés de PA6 et PA66 avec charges minérales ou fibres de verre**

	<b>Norme ISO</b>	<b>6 VT<sup>1</sup></b>	<b>66 VT<sup>2</sup></b>	<b>66 ST<sup>3</sup></b>	<b>6 M<sup>4</sup></b>	<b>66 M<sup>4</sup></b>	<b>66 M, V<sup>4</sup></b>
Charge : nature et pourcentage		V 30	V 33	-	M 40	M 40	M 16 + V 24
Masse volumique (gcm <sup>3</sup> )	1183	1,32	1,39	1,08	1,46	1,5	1,41
Point de fusion DSC (°C)	3146 C	222	260	263	220	255	255
Module de traction (MPa)	527-2			2000/1200		7000/4500	
Contrainte de rupture (MPa)		140/75	130/100	68/40 <sup>(5)</sup>	85/58	140/85	115/74
Allongement (%)		4/6,5	4/8	60/>100	10/32	4/8	4/10
Module de flexion (MPa)	178		7800/5500			5800/3500	
Choc Izod entaillé (kJ/m <sup>2</sup> ) - à 23°C - à -30°C	180/1A	17/29	15/18	80/100 20/20	135/NB	8/15	50/65
HDT/B à 0,45 MPa (°C)	75	210	255	255	196	235	240
HDT/A à 1,80 MPa (°C)		195	248	255	172	230	

(1) Produit Sniamid<sup>®</sup>

(3) Produit Zytel<sup>®</sup>

(5) Contrainte au seuil

(2) Produit Technyl<sup>®</sup>

(4) Produit Minlon<sup>®</sup>



**Propriétés de PA 6 et PA 66 ignifugés**

	<b>Norme ISO</b>	<b>6 H<sup>1</sup></b>	<b>6 N<sup>1</sup></b>	<b>66 P<sup>1</sup></b>	<b>66 P<sup>2</sup></b>	<b>66/6 N<sup>2</sup></b>
Charge : nature et pourcentage		M 30	V 10 + M 50	V 25	V 25	-
Classe d'ignifugation UL 94		V0/1,6 mm	V0/1,6 mm	V0/1,6 mm	V0/0,8 mm	V0/0,4 mm
Masse volumique (gcm <sup>3</sup> )	1183	1,51	1,67	1,34	1,38	1,16
Point de fusion DSC (°C)	3146 C	220	220	260	260	242
Module de traction (MPa)	527-2	6000/3500	11000/7000	8500/6000	9000/6000	3700/2200
Contrainte de rupture (MPa)		50/30	110/80	140/100	145/90	80/60
Allongement (%)		3/8	1,8/2,5	3/4,5	2,5/3,5	5/20
Module de flexion (MPa)	178	5200	1000/	7100	8000/5000	3500/2000
Choc Izod entaillé (kJ/m <sup>2</sup> ) - à 23°C - à -30°C	180/1A	2/2,5 2/	2,5/4,5	11/7	6/8	3/10
HDT/B à 0,45 MPa (°C)	75	200	215	250	255	225
HDT/A à 1,80 MPa (°C)		100	195	250	250	85

(1) Produit Ultramid<sup>®</sup>

(2) Produit Technyl<sup>®</sup>

Propriétés mécaniques présentées sous deux conditionnements : sec/HR 50.

**Propriétés de PA 612 chargés ou non chargés**

	<b>Norme ISO</b>	<b>Non chargé<sup>1</sup></b>	<b>Chargé<sup>1</sup></b>	<b>Basse viscosité<sup>1</sup></b>	<b>Haute viscosité<sup>2</sup></b>	<b>Chargé<sup>2</sup></b>	<b>Chargé<sup>2</sup></b>
Fibre de verre (%)		-	33	-	-	30	50
Masse volumique (gcm <sup>3</sup> )	1183	1,06	1,32	1,07	1,07	1,31	1,49
Reprise d'eau saturation à 23°C et HR 50 (%)	62	1,3	0,9				
- liquidation à saturation (%)		3	2	2,5	2,7	1,9	1,2
Point de fusion DSC (°C)	3146 C	217	217				
Module de traction (MPa)	527-2	2700/1750	9700/7500	/2100	/2100	/7600	/14000
Contrainte de rupture (MPa)		140/75	130/100			/130	/200
Allongement (%)		4/6,5	4/8			/3	/3
Choc Izod entaillé (kJ/m <sup>2</sup> ) - à 23°C - à -30°C	180/1A	4/6 4,9/4,3	15/15 13/14	/5 /5	/6 /7	/6 /6	/15 /15
HDT/B à 0,45 MPa (°C)	75	181	215	140	140	215	215
HDT/A à 1,80 MPa (°C)		90	200	60	60	200	205

(1) Produit Zytel<sup>®</sup>

(2) Produit Vestamid<sup>®</sup>

Propriétés mécaniques présentées sous deux conditionnements : sec/HR 50.

**Propriétés de PA 6 et PA 66 recyclés**

	<b>Norme ASTM</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>66</b>	<b>66</b>
Fibre de verre (%)		-	30	-	30
Reprise d'eau saturation à 23°C en 24h (%)	D 570	1,3			
Masse volumique (gcm <sup>3</sup> )	D792	1,13	1,35	1,14	1,35
Point de fusion DSC (°C)		220			
Module de traction (MPa)	D 638	2700/1200	7000/4500	2600/1300	7500/5500
Contrainte de rupture (MPa)	D 790	70/40			
Allongement (%)		3/8	1,8/2,5	3/4,5	2,5/3,5
Module de flexion (MPa)		2600/900			
Choc Izod entaillé à 23°C (kJ/m <sup>2</sup> )	D 256	100	80	80	30
HDT/A à 1,80 MPa (°C)	D 648	70			

(1) Produits Oromid<sup>®</sup>

Propriétés mécaniques présentées sous deux conditionnements : sec/HR50

**Propriétés électriques**

<b>PA non chargés</b>	<b>Norme CEI</b>	<b>6 basse viscosité<sup>(1)</sup></b>	<b>66 basse viscosité<sup>(1)</sup></b>
Permittivité relative à 1 MHz	250	3,5/7	3,2/5
Facteur de pertes diélectriques à 1 MHz	250	0,0023/0,3	0,025/0,2
Résistivité volumique (Ω.cm)	93	10 <sup>15</sup> /10 <sup>12</sup>	10 <sup>15</sup> /10 <sup>12</sup>
Résistivité superficielle (Ω)	93	10 <sup>13</sup> /10 <sup>10</sup>	10 <sup>13</sup> /10 <sup>10</sup>
Rigidité diélectrique (kV/mm)	243/1	100/60	120/80
IRC <sup>4</sup> solution A	112/A	600	600
IRC <sup>4</sup> solution B		600 M	550M

(suite)

<b>PA ignifugés</b>	<b>Norme CEI</b>	<b>6 H<sup>(1)</sup></b>	<b>6 N<sup>(1)</sup></b>	<b>66 P<sup>(1)</sup></b>	<b>66 P<sup>(2)</sup></b>	<b>66/6 N<sup>(2)</sup></b>
Permittivité relative à 1 MHz	250	3,6/6	4,5/5	3,7/5	3,4/	3,6/4
Facteur de pertes diélectriques à 1 MHz	250	0,02/0,3		0,02/0,1	0,02/0,05	0,02/0,06
Résistivité volumique (Ω.cm)	93	10 <sup>15</sup> /10 <sup>12</sup>	10 <sup>15</sup> /10 <sup>12</sup>	10 <sup>15</sup> /10 <sup>12</sup>	10 <sup>15</sup> /10 <sup>13</sup>	10 <sup>15</sup>
Résistivité superficielle (Ω)	93	10 <sup>13</sup> /10 <sup>10</sup>	10 <sup>14</sup> /10 <sup>13</sup>	>10 <sup>13</sup> /10 <sup>10</sup>	10 <sup>13</sup> /	10 <sup>15</sup> /10 <sup>12</sup>
Rigidité diélectrique (kV/mm)	243/1	95/70	35/35	80/65		34/
IRC <sup>(4)</sup> solution A	112/A	375	600	500	450	600 575
IRC <sup>(4)</sup> solution B		225 M	600 M	525 M		
<b>PA 612</b>	<b>Norme CEI</b>	<b>Basse viscosité<sup>(3)</sup></b>			<b>Chargé<sup>(3)</sup> V50</b>	
Permittivité relative à 1 MHz	250	3,1			4,0	
Facteur de pertes diélectriques à 1 MHz	250	0,028			0,027	
Résistivité volumique (Ω.cm)	93	10 <sup>15</sup>			10 <sup>14</sup>	
Résistivité superficielle (Ω)	93	10 <sup>15</sup>			10 <sup>15</sup>	
Rigidité diélectrique (kV/mm)	243/1	27			33	
IRC <sup>(4)</sup> solution A	112/A	600			600	
IRC <sup>(4)</sup> solution B		600 M			575 M	

\* Selon CEI 286 (épaisseur 1 mm)

\*\* A 1 kHz.

(1) Produit Ultramid<sup>®</sup>

(3) Produit Vestamid<sup>®</sup>

(2) Produit Technyl<sup>®</sup>

(4) IRC : indice de résistance au cheminement

Propriétés présentées sous deux conditionnements : sec/HR 50.

### I-3- APPLICATIONS ET PRIX DE QUELQUES COMPATIBILISANTS COMMERCIAUX

<u>Nom</u>	<u>Mélanges compatibilisés/ Autres applications</u>	<u>Nom commercial</u>	<u>Fournisseur</u>	<u>Prix indicatifs en Euros / kg en Juillet 2001</u>
PP greffé Anhydride Maléique (PP-g-MA) PE greffé Anhydride Maléique (PE-g-MA)	PA6/PP...	Orevac CA 100	Atofina	3,0
Polyéthylène greffé glycidyl méthacrylate	PE/PET, PE/PBT, plus généralement PE/polyesters ou PE/polymères avec groupes fonctionnels : amine, acide...	Lotader GMA	Atofina	2,3
Terpolymère Ethylene/acrylate/MAH	PE/PA	Lotader 3210	Atofina	2,3
Terpolymère Ethylene/acrylate/MAH	PE/PA Renforçant choc	Lotader 4700 ou 4720	Atofina	2,3
Copolymère Ethylene/Metacrylate de Glycidyle (GMA)	PE/PET, PE/PBT, PC/PBT,PC/ABS	Lotader AX8840	Atofina	3
Terpolymère E/Acrylate/GMA	PE/PET, PE/PBT, PC/PBT,PC/ABS	Lotader AX8900	Atofina	3
Copolymère Ethylène-acide acrylique		Escor	Exxon	
Copolymère MAH-g-EP (Ethylène-propylène greffé Anydride Maléique),	PE/PP	Exxelor VA 1801	Exxon	
Copolymère Ethylène-Acétate de Vinyle (EVA)	Mélanges de polyoléfines	Evatam	Atofina	1,5

<u>Nom</u>	<u>Mélanges compatibilisés/ Autres applications</u>	<u>Nom commercial</u>	<u>Fournisseur</u>	<u>Prix indicatifs en Euros / kg en Juillet 2001</u>
Copolymère Ethylène-dérivé acrylique	Mélanges de polyoléfinés	Lotryl	Atofina	1,5
Copolymère Styrène-Ethylène Butylène-Styrène greffé Anhydride Maléique (SEBS-g-MA)	PE/PS, de certains Noryl Renforçant choc	Kraton G	Ripplewood	4,5
Copolymère Styrène-Butylène-Styrène	PE/PS, PA/PP Renforçant choc	Kraton D	Ripplewood	1,35 à 2,25
Copolymère statistique Ethylène-Styrène	Mélanges oléfiniques/styréniques Renforçant choc		Dow	

Des sociétés comme Atofina vendent des compatibilisants de façon significative pour le recyclage des mélanges outre-Atlantique. En Europe, ce type de marché se développe très lentement et reste à un niveau relativement faible.

## **II- OBJECTIFS DE L'ETUDE**

Les polymères étant rarement miscibles, lorsqu'on veut faire un mélange, on essaye de disperser au mieux une phase dans l'autre. Pour cela, on est parfois amené à utiliser un composé supplémentaire qui permettra de compatibiliser le mélange en améliorant ses propriétés.

L'objectif de la présente étude est de connaître les possibilités de compatibilisation / mélangeage des principales familles de polymères suivants : Acrylonitrile Butadiène Styène (ABS), polypropylène (PP), polyéthylène (PE), polyamide (PA), polyuréthane (PU), polycarbonate (PC), polychlorure de vinyle (PVC) en vue de mélanges binaires ou ternaires (éventuellement chargés) à performances notamment mécaniques intéressantes.

La connaissance des 'compatibilités' des matières plastiques doit permettre d'effectuer, durant la conception de produits (automobiles, appareils électriques, ...) des choix de matières intégrant leur cycle de vie complet (particulièrement leur recyclage en fin de vie).

On étudiera aussi les possibilités de recyclage de thermodurcissables SMC/BMC.

L'étude débutera par les aspects thermodynamiques des mélanges de thermoplastiques qui permettent d'établir une première approche de la miscibilité.

Pour les polymères thermoplastiques, les miscibilités et les propriétés (en particulier mécaniques) des mélanges envisagés, pris au cas par cas (dans la liste ci-dessus), vont dépendre de la nature des polymères considérés mais aussi

- de leur concentration (quelles sont les limites de miscibilité ? dispose-t-on d'un diagramme de phases ?)
- de leur aptitude à une modification chimique (greffage de fonctions...)
- des agents compatibilisants utilisés (en précisant s'ils sont commerciaux)
- des conditions de mise en œuvre...
- du rôle que peuvent avoir des charges minérales (par ex carbonate de calcium, talc, silice, dioxyde de titane), des additifs (plastifiants...), des résidus d'un autre polymère.

On décrira donc l'influence des paramètres listés ci-dessus. On essayera aussi d'avoir des informations sur le recyclage des mélanges dans l'optique de la « 3<sup>ème</sup> vie des polymères ».

On s'interrogera aussi sur l'intérêt de recycler ensemble différents grades d'un thermoplastique. Ceci peut-il présenter un réel avantage ?

L'autre objectif de l'étude est de décrire l'état des connaissances pour le recyclage des SMC/BMC.

Sur les points où l'état actuel des connaissances paraîtra trop limité, on fera des suggestions de sujets de recherche.

## **III- STRATEGIE DE LA RECHERCHE DOCUMENTAIRE**

La recherche documentaire a été menée à partir des différents sites et mots clefs indiqués ci-dessous. On a également consulté des ouvrages de références et des revues scientifiques « en papier » sur les polymères.

### **III-1- RECHERCHE INTERNET**

Yahoo, Alta Vista, Metacrawler, INIST.fr, General-industries.com, Earthsystems.org, dechets.ch, plasticsresource.com

### **III-2- MOTS CLEFS**

Blends, Alloys, Recycling, Phase separation, PE-Polyethylene, PP-Polypropylene, PA-Polyamide, PU-Polyurethane, PC-Polycarbonate, PVC-Polychlorure de vinyle, ABS-Acrylonitrile-Butadiene-Styrene

### **III-3- BASES DE DONNEES – OUVRAGES DE REFERENCES**

Pascal, Compendex, Science direct...

D'ici début 2002, devrait apparaître une base de données, Sigma, élaborée à l'initiative de la Fédération de la Plasturgie (qui rassemble douze des principaux équipementiers plasturgistes français (Sommer-Allibert, Plastic Omnium, MGI Coutier, Neyr Holding,...)) dans le programme Edit (Eco Design Interactive Tools).

Cette banque de données a pour objectif de favoriser les démarches d'écoconception. Elle devrait faciliter les études de recyclabilité en intégrant les problèmes de compatibilité des matériaux, de choix des procédés de production et de démontage des pièces.

Il est ensuite prévu d'introduire les aciers et les métaux non ferreux dans la base de données.

Parallèlement à cette approche franco-française, la filière de l'automobile allemande développe son propre programme, IMDS (International Material Data Sheet).

En ce qui concerne les ouvrages de référence sur les polymères et leurs mélanges, on peut se reporter au livre « Commercial Polymer Blends » d'[Utracki, 1998] et à « Matériaux Industriels, Matériaux polymères » de [Carrega, 2000].

**A-**

**LES MELANGES DE POLYMERES**

**APPROCHES GENERALES**



**I-**

**ASPECTS FONDAMENTAUX**

**LIES**

**AUX MELANGES DE POLYMERES**

## I-1-INTRODUCTION

Pour prévoir la miscibilité, on fait généralement appel à la thermodynamique des mélanges qui permet de prévoir :

- si un mélange de composition fixée peut être miscible à une température donnée

Selon la température et la composition des mélanges, la miscibilité peut être totale, partielle ou nulle et l'on est généralement amené à construire des diagrammes de phases qui sont basés sur l'étude expérimentale de mélanges.

- les propriétés interfaciales (adhésion)

La miscibilité est liée:

- ⇨ aux forces dispersives    Van der Waals  
   interactions dipôle/dipôle  
   interactions dipôle / molécules polarisables
- ⇨ aux forces spécifiques    liaisons hydrogène  
   liaisons ioniques

La miscibilité des polymères peut-être totale, nulle ou partielle et il sera souvent nécessaire d'établir, de manière expérimentale, le diagramme de phases des polymères à étudier.

La tension interfaciale entre les différents constituants des mélanges jouera sur la dispersion moléculaire, les morphologies des mélanges, l'adhésion entre les phases.

Il peut y avoir **différents types de mélanges possibles** :

- thermoplastique / thermoplastique
- thermoplastique / élastomère
- thermoplastique / thermodurcissable
- thermodurcissable / thermodurcissable

Les propriétés des mélanges vont dépendre de différents paramètres tels que :

- Proportion des constituants
- Caractère amorphe ou cristallin des polymères considérés
- Tenue en température ( $T_g$ ,  $T_f$ )
- Caractéristiques mécaniques des phases (souplesse, rigidité, caractère élastomère, ...)
- Viscosité des constituants en fonction de la température et du cisaillement

Pour prévoir la miscibilité « a priori », on se basera donc sur la thermodynamique des mélanges qui permet de prévoir la miscibilité de polymères « purs » sans additifs minéraux, organiques...  
La prise en compte de corps étrangers (additifs minéraux, organiques, polluants divers) ne pourra être faite qu'à partir de travaux expérimentaux.

## I-2- PREVISION DE LA MISCIBILITE A PARTIR DU CALCUL DE L'ENTHALPIE LIBRE DE MELANGE $\Delta G$

D'une façon générale, la thermodynamique donne

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Partie énergétique  
liée aux interactions

Partie liée aux  
conformations et au désordre

$\Delta H$ : enthalpie ou chaleur de mélange

$\Delta S$ : entropie de mélange

Pour que le mélange ait une chance d'être miscible, il faut que  $\Delta G < 0$

C'est une condition nécessaire mais pas suffisante car le mélange peut être immiscible (séparation de phase) bien que  $\Delta G < 0$  dans tout le domaine de composition.

L'enthalpie libre  $\Delta G$  est une fonction d'état thermodynamique qui, en tant que telle, rend compte de l'état dans lequel se trouve le système constitué par les deux polymères mélangés.

D'après les principes de la thermodynamique, c'est la valeur de  $\Delta G$  qui nous renseigne sur la stabilité du mélange ([Van Krevelen, 1975], [FS. Bates, 1991]). Si  $\Delta G < 0$ , le mélange est stable. Les cas où cette condition est satisfaite sont rares. On peut les rencontrer lorsqu'il existe entre les polymères mélangés des interactions préférentielles qui rendent la dispersion de l'un dans l'autre stable ; ce peut être par exemple des liaisons hydrogènes, qui permettent aux chaînes macromoléculaires en présence de s'organiser dans un pseudo-réseau.

Dans les autres cas, il faut essayer de rendre  $\Delta G$  aussi faible que possible, voire négatif. C'est en général difficile, car  $\Delta G$  étant lié à la structure chimique ([Fleisher, 1993],[Schultz, 1986]), comme d'ailleurs d'autres propriétés thermiques ou mécaniques ([Van Krevelen, 1975], [Seitz, 1993]), les polymères de nature différente ont plus souvent tendance à se repousser qu'à s'attirer.

On peut aussi placer les polymères dans un état hors équilibre. Pour cela, on peut procéder à un mélange mécanique. On peut ainsi parvenir à disperser des polymères et on peut figer la dispersion par trempe du matériau.

On peut aussi jouer sur la valeur de l'enthalpie  $\Delta H$  qui regroupe l'ensemble des forces internes d'attraction ou de répulsion qui peuvent exister, liées à la structure chimique et la polarité des chaînes.

Pour calculer  $\Delta G$  en fonction de la composition, on peut s'appuyer sur le modèle de réseau de Flory Huggins

## I-2-1- MODELE DE RESEAU DE FLORY HUGGINS

Ce modèle permet d'apporter des éléments de réponse, en exprimant  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  et surtout  $\Delta H$  d'une manière plus tangible. Il est fréquemment utilisé pour expliquer les phénomènes de dispersion dans les mélanges de polymères [HW. Kammer, 1990], [FS. Bates, 1991], [T. Hino, 1993].

Si on se réfère à la formule générale  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ , on voit bien qu'on a intérêt à avoir un fort  $\Delta S$  pour avoir  $\Delta G < 0$ , donc possibilité de miscibilité.

$\Delta S$  étant lié au désordre dans le mélange considéré, on peut le calculer à partir du nombre possible d'arrangements dans le mélange. (Figure I-2-1)

Par rapport à un volume de référence, plus les molécules seront petites, plus le nombre d'arrangements possibles sera grand et plus  $\Delta S$  sera élevé. Donc, plus la longueur des chaînes sera grande, plus  $\Delta S$  sera faible et plus la possibilité d'avoir  $\Delta G < 0$  sera faible. On trouve donc ici l'explication thermodynamique aux problèmes d'immiscibilité de nombreux polymères.

A partir du modèle de réseau ci-après et de certaines hypothèses, Flory-Huggins ont établi une formule permettant de calculer  $\Delta G$  dans le cas de mélanges de polymères.

### Hypothèses de Flory-Huggins :

- i) les chaînes sont isomoléculaires  
Hypothèse de champ moyen (sans solvant et degré de polymérisation de A ( $N_A$ ) égal à celui de B ( $N_B$ ))
- ii) les chaînes sont idéales. Elles sont placées dans le réseau selon une marche au hasard et on considère qu'il n'y a pas de volume exclu.
- iii) les fluctuations de concentrations sont négligeables.  
La probabilité d'avoir un motif A à côté d'un B correspond à la composition globale.
- iv) la compressibilité est négligeable ( $\Delta V = 0$ )  
(la fraction volumique de motif  $\phi_i$  est égale à la fraction molaire)
- v) l'interaction effective  $kT\chi = \frac{\Delta H}{\phi_A \phi_B}$  est constante  
 $\chi$  : paramètre d'interaction de Flory.  
C'est une bonne approximation quand il n'y a que des forces de Van der Waals.

A partir de ces hypothèses, qui ne sont pas toujours vérifiées, on peut calculer  $\Delta S$ .

$\Delta S$  est l'entropie de mélange, liée au nombre de complexions possibles  $W$  pour un mélange contenant  $n_A$  ( $n_B$ ) molécules d'un polymère de degré de polymérisation  $N_A$  ( $N_B$ ). Si les monomères n'étaient pas liés,  $W$  s'exprimerait par :

$$W = \frac{(n_A N_A + n_B N_B)!}{(n_A N_A)!(n_B N_B)!}$$

Mais la probabilité d'occupation d'une case voisine d'une case déjà occupée dépendant notamment de la longueur des chaînes,  $W$  s'exprime alors de manière beaucoup plus complexe. On aboutit alors à une entropie de mélange qui s'exprime par :

$$\Delta S = k \ln W = k(n_A \ln \Phi_A + n_B \ln \Phi_B), \text{ avec :}$$

$k$  : constante de Boltzmann,

$$\text{et } \Phi_i = \frac{n_i N_i}{n_A N_A + n_B N_B}$$

Dans le cas de mélanges de polymères,  $\Delta S$  est très faible.

- Pour  $\Delta H$ , on peut admettre que seuls les motifs voisins interagissent.

$\Delta H$  représente l'ensemble des forces internes du mélange, et est liée aux énergies d'interaction entre les monomères A et B, notées  $\varepsilon_{AB}$ .

La chaleur de mélange peut être considérée comme une énergie d'échange pour défaire A-A et B-B et former 2 contacts A-B

$$\Delta H = \Delta E = \left[ \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right] \Phi_A \Phi_B$$

- $\varepsilon_{ij}$  caractérise l'énergie élémentaire d'interaction motif A – motif B
- $\Phi_A \Phi_B$  représente la probabilité de contact entre les motifs A et B

$$\Delta H = k T \chi \Phi_A \Phi_B$$

C'est le signe de  $\chi$  qui détermine si le mélange est endothermique ou exothermique et donc s'il y a démixtion.

Pour un mélange donné, l'entropie étant fixée, l'enthalpie, liée au paramètre d'interaction, peut être minimisée en agissant sur les énergies d'interaction, paramètres propres à chacun des polymères en présence. A défaut d'agir sur ces paramètres, et c'est le cas le plus fréquent lorsque l'on cherche à mélanger deux polymères bien précis, on pourra au moins, grâce à la connaissance de leurs valeurs, prévoir le comportement du mélange : Pour des valeurs de  $\varepsilon_{AA}$  et  $\varepsilon_{BB}$  proches, on peut s'attendre à un mélange à peu près homogène ; dans le cas contraire, le mélange risque de présenter des propriétés médiocres.

$$\Delta G = k T \left( \frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B + \chi \Phi_A \Phi_B \right)$$

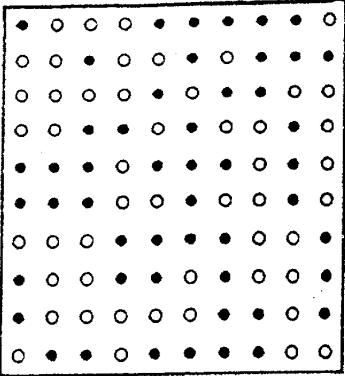
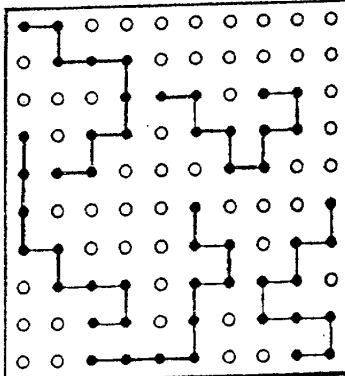
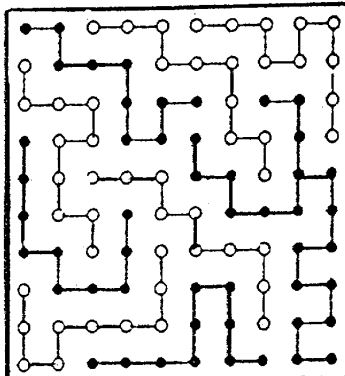
*Avec la formule de Flory-Huggins, il faut  $\chi < 0$  ou très faible pour avoir  $\Delta G < 0$*

De la théorie de Flory-Huggins, on peut tirer des paramètres recouvrant différentes notions cependant relativement voisines. Ces différents paramètres permettent d'aboutir à l'expression de tensions de surface propres à chaque polymère en présence, à partir desquelles on se ramènera à l'expression de tensions interfaciales responsables de la morphologie et de la cohésion du mélange final.

Le paramètre d'interaction  $\chi$  intervient dans l'expression de l'enthalpie  $\Delta H$ . L'estimation de la valeur de ce paramètre pour un mélange de deux polymères pourrait donner une idée de l'affinité entre ces deux polymères : des interactions faibles entraînent une augmentation de  $\chi$ . A l'inverse, une valeur de  $\chi$  faible indique que les deux polymères présentent des interactions préférentielles favorisant la miscibilité.

**Figure I-2-1 - Représentation schématique du nombre possible d'arrangements.**

*Du cas a) à c) la solubilisation devient de plus en plus difficile*

	<p>a) solvant(1) solvant(2)</p> $\Delta S = -k(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$ <p><math>n_i</math> = nbre de molécules i  <math>x_i</math> = fraction molaire  <math>k</math> = cste de Boltzmann            Nbre de complexions <math>2^{100}</math></p>
 <p><math>N_2 = 10</math></p>	<p>b) Solvant (1) Polymère (2)</p> $\Delta S = -k(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$ <p><math>\phi_i</math> = fraction volumique  <math>N</math> = nbre de motifs            Nbre de complexions <math>2^{55}</math></p>
 <p><math>N_A = N_B = 10</math></p>	<p>c) Polymère (A) Polymère (B)</p> $\Delta S = -k(n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B)$ <p><math>N_i</math> = nbre de motifs par rapport à un volume de référence.</p> $\phi_i = \frac{n_i N_i}{n_A N_A + n_B N_B}$ <p>Nbre de complexions <math>2^{10}</math></p> <p><math>N_i \rightarrow \infty \quad n_i \rightarrow 0</math>  <math>\Delta S \rightarrow 0</math></p>

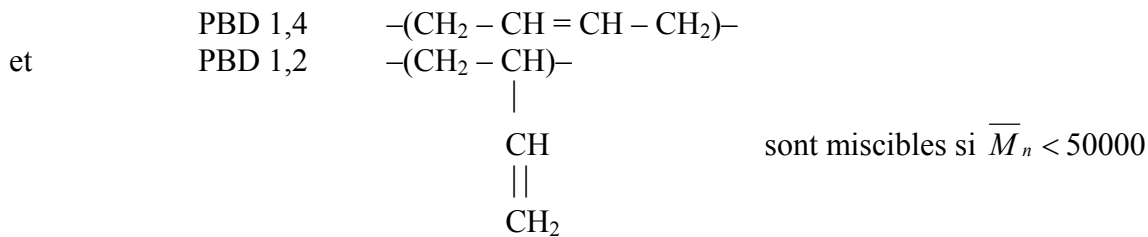
Le schéma ci-dessus fait bien apparaître que plus la taille des espèces à mélanger augmente, plus le nombre de complexions possibles diminue. La miscibilité devient alors de moins en moins probable.

A partir des considérations ci-dessus, on voit bien qu'une miscibilité complète ou partielle peut être observée dans 3 cas particuliers :

1) L'entropie  $\Delta S$  est importante dans le cas des petites molécules, oligomères

2) L'entropie  $\Delta S$  peut être faible, ce qui implique  $\Delta H \sim 0$

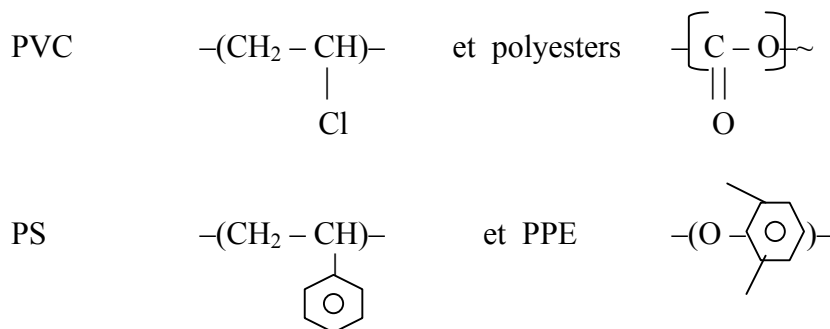
C'est un cas limite comme, par exemple celui du mélange des isomères 1,2 et 1,4 du polybutadiène, PBD.



C'est aussi le cas des mélanges polyéthylène, polypropylène, PE, PP, etc...

3)  $\Delta H < 0$

Ce qui correspond au cas d'interactions spécifiques comme par exemple le cas des mélanges :



qui conduit au Noryl, utilisé en carrosserie automobile.

**II-**

**EQUILIBRES DE PHASES**



## II-1- COURBE DE COEXISTENCE (OU DE DEMIXTION) D'UN MELANGE

La solubilité d'un polymère dans un autre dépend de la longueur des chaînes (qui va jouer sur  $\Delta S$ ), de sa concentration et de la température. On va donc souvent être amené à tracer des diagrammes de phase pour connaître l'état de mélanges de polymères (de masses molaires connues) en fonction de leur concentration et de la température.

La courbe de coexistence d'un mélange à une ou deux phases (ou courbe de démixtion) est donnée par la formule :

$$\Delta G = RT \left\{ \frac{\varphi_A}{V_A} \ln \varphi_A + \frac{1-\varphi_A}{V_B} \ln (1-\varphi_A) + \Lambda \varphi_A (1-\varphi_A) \right\}$$
$$\Lambda = \frac{RT}{V_{\text{ref}}} \chi$$

Sur la courbe  $\Delta G = f(\varphi)$  (figure II-4-1), les potentiels chimiques des deux constituants sont égaux :

$$\mu_A(p, T, \varphi_A') = \mu_A(p, T, \varphi_A'')$$
$$\mu_B(p, T, \varphi_B') = \mu_B(p, T, \varphi_B'')$$

$\Lambda$  étant dépendant de la température, l'allure des courbes  $\Delta G = f(\varphi)$  va varier avec celle-ci. On distingue trois cas particuliers a) b) c).

Dans le cas a), le mélange correspondant au point Q pourrait a priori démixer en deux phases représentées par les points  $Q_1$  et  $Q_2$ . Comme  $\Delta G_{Q_1} > \Delta G_Q$  et  $\Delta G_{Q_2} > \Delta G_Q$ , il ne démixe pas et le mélange Q reste homogène.

Si l'on fait varier la température, on peut obtenir un diagramme du type b).

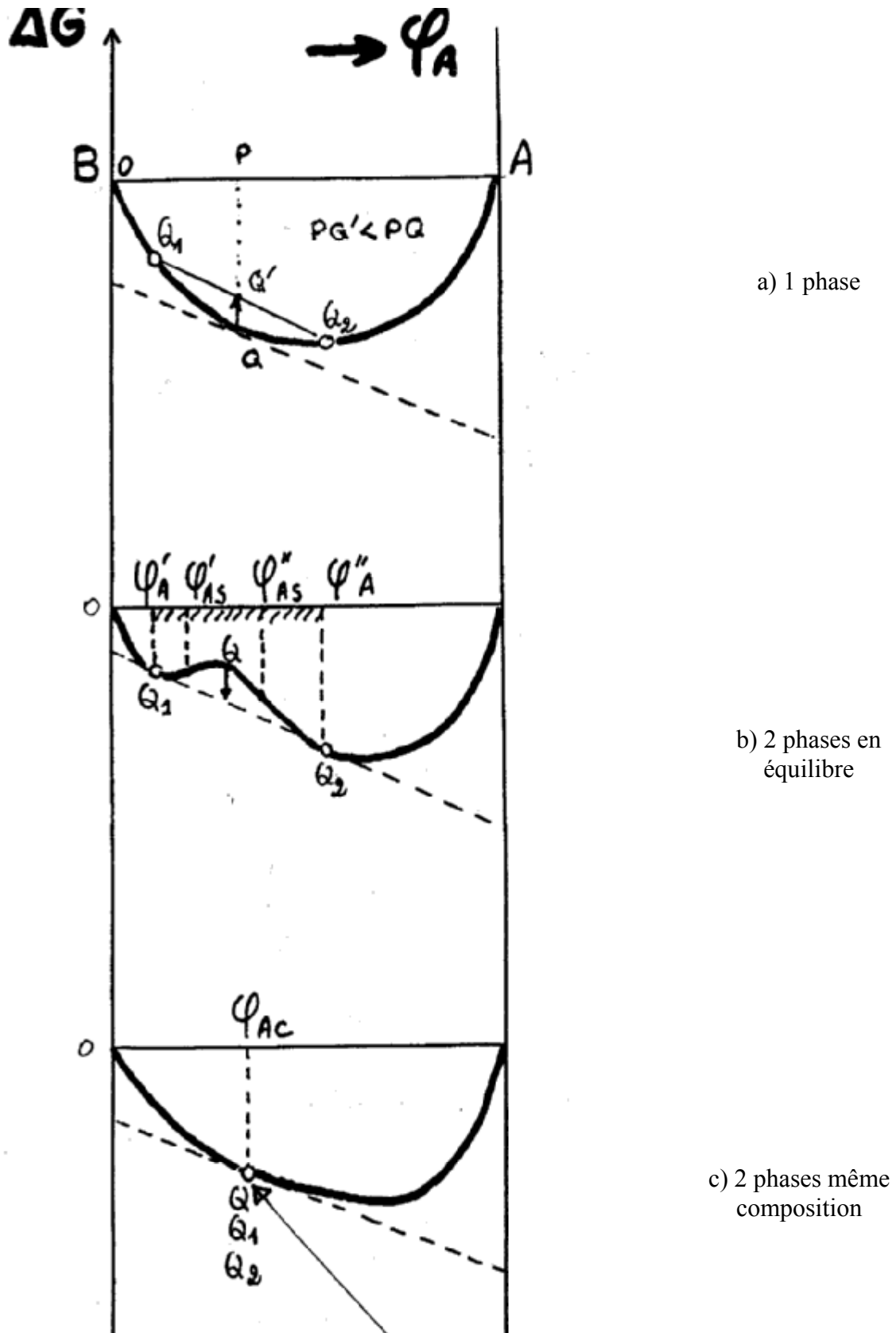
Dans le cas b), à la température considérée, le mélange Q peut démixer en deux phases  $Q_1$  et  $Q_2$  car  $\Delta G_{Q_1} < \Delta G_Q$  et  $\Delta G_{Q_2} < \Delta G_Q$ .

Dans le cas c), on se trouve à la température critique  $T_c$  et on a deux phases  $Q_1$  et  $Q_2$  de même composition en équilibre.

Pour définir la miscibilité, il conviendra donc de considérer le type de mélange (nature et composition) et la température.

$$\Delta G = RT \left\{ \frac{\varphi_A}{V_A} \ln \varphi_A + \frac{1-\varphi_A}{V_B} \ln(1-\varphi_A) \right\} + \Lambda \varphi_A (1-\varphi_A)$$

Figure II-1



$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \phi_A^2} = \frac{\partial^3 \Delta G}{\partial \phi_A^3} = 0 \quad \text{correspond au point critique de démixtion.}$$

## **II-2- COURBES BINODALES ET SPINODALES - ÉVOLUTION DE LA MISCIBILITE AVEC LA TEMPERATURE**

Il existe des équilibres métastables entre deux courbes limites : binodale et spinodale.

Courbe binodale : Dans le diagramme de phases, c'est la courbe qui sépare la région où l'on a une phase de celle où l'on a deux phases en équilibre. Elle représente donc la limite de stabilité d'un système à deux phases. Si la miscibilité augmente avec la température, la courbe binodale présente un maximum : la température critique supérieure de miscibilité ou "upper critical solution temperature (UCST)" au-dessus de laquelle les deux composés sont miscibles en toutes proportions.

Si on refroidit un mélange en partant d'un point au-dessus de la binodale à un point en dessous, il y a séparation de phase avec un mécanisme de nucléation croissance.

La température critique inférieure de miscibilité ou "lower critical solution temperature (LCST)" est la température au dessous de laquelle un mélange binaire ne présente qu'une seule phase, quelle que soit la composition du mélange.

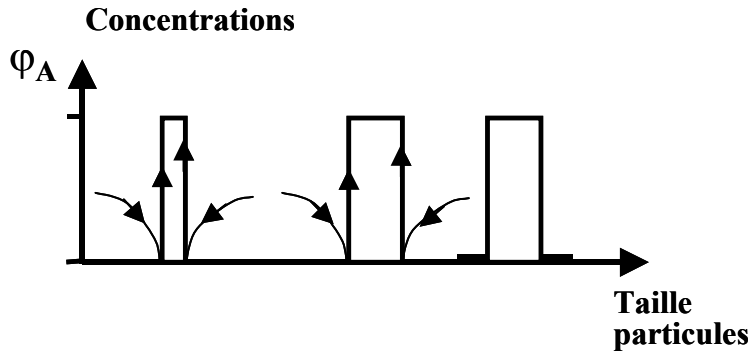
Courbe spinodale : Dans le diagramme de phases, c'est la courbe qui sépare la région où l'on a deux phases en équilibre d'une région à une phase en équilibre métastable, donc région entre la binodale et la spinodale.

La partie c) de la figure II-2-a fait bien apparaître l'importance de la composition sur les morphologies des mélanges.

**Figure II-2-a**

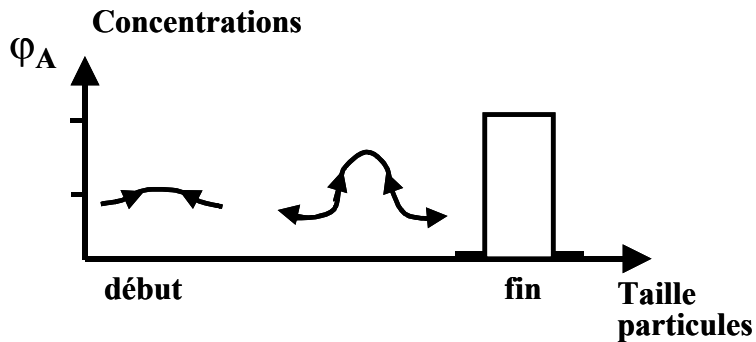
Le schéma ci-dessus montre l'intérêt de connaître la composition au point critique ( $\phi_{crit.}$ ) puisque que c'est à ce point qu'on a des phases bi-continues.

a)  
binodale  
(nucléation–  
croissance)



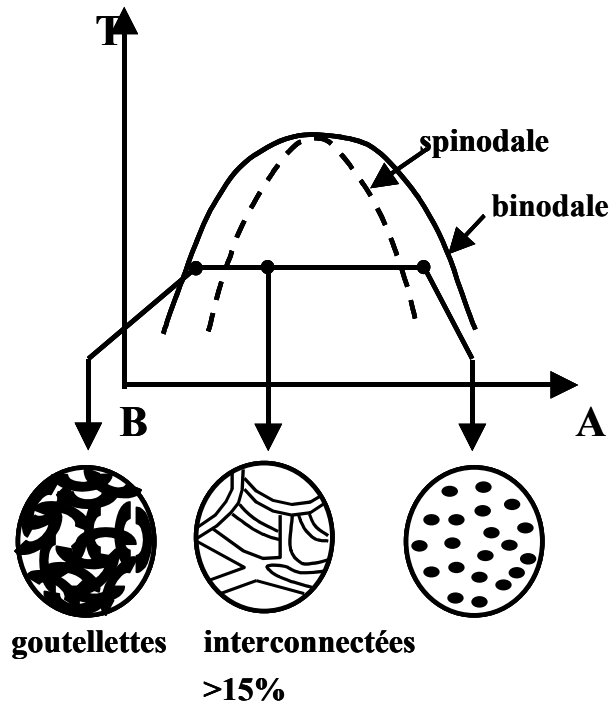
La concentration des particules est fixée dès le début et c'est leur taille qui augmente au cours du temps. On a un phénomène de barrière énergétique qui s'oppose à la démixtion

b)  
spinodale  
(SD)



La taille des particules est stable dès le début et c'est leur concentration qui augmente.

c)



### Evolution de la miscibilité avec la température

La miscibilité varie avec la température et il est souvent nécessaire de tracer les diagrammes de phases expérimentaux des mélanges que l'on veut étudier.

### Courbes binodale (ou de coexistence) et spinodale

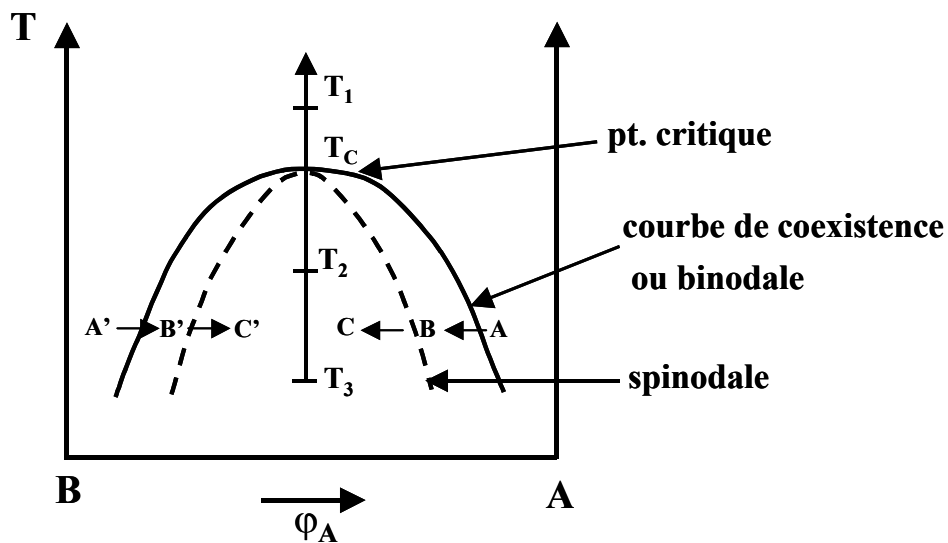
Dans le type de diagramme suivant, lors de la démixtion, on distingue deux étapes :

1- Franchissement de la courbe binodale (par exemple, trajets  $A \rightarrow B$  ou  $A' \rightarrow B'$ ) qui s'accompagne de phénomènes de nucléation – croissance correspondant à un équilibre métastable.

La concentration des différentes particules ( $\varphi_A, \varphi_B$ ) est très vite établie et c'est leur taille qui croît au cours du temps.

2- Franchissement de la courbe spinodale (par exemple trajets  $B \rightarrow C$  ou  $B' \rightarrow C'$ ). Les tailles des particules sont fixées très vite et ce sont les concentrations dans les deux phases qui évoluent.

Figure II-2-b



### II-3- PREVISION DE LA MISCIBILITE A L'AIDE DES PARAMETRES DE SOLUBILITE DES POLYMERES

Une méthode très utilisée pour évaluer a priori la miscibilité d'un polymère et d'un solvant ou de deux polymères est celle des paramètres de solubilité [J. Roire, 1989]. Dans des conditions de température et de pression fixées, dans le cas où  $\Delta H \geq 0$ , plus les paramètres de solubilité  $\delta$  sont proches, plus la miscibilité est probable.

Pour les solvants qui ont une tension de vapeur, on calcule  $\delta$  avec la formule

$$\delta = \left( \frac{E}{V} \right)^{0.5} \quad \text{où } E = \Delta H_{(\text{vap})} - RT$$

Pour les polymères qui ne peuvent pas être vaporisés, il faut procéder à des déterminations expérimentales de  $\delta$  par mesures de gonflement, viscosimétrie, calorimétrie, osmométrie...

#### II-3-1- MESURES DE GONFLEMENT

On prépare des solvants ou mélanges de solvants de différents paramètres de solubilité ( $\delta_s$ ) et on pèse le polymère gonflé.

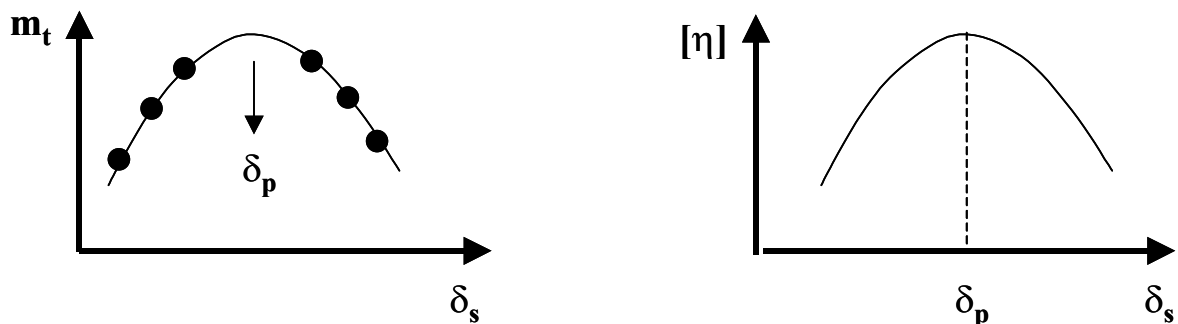
On mesure donc  $m_t = (m_{\text{polymère}} + m_{\text{solvant gonflant le polymère}})$ .

Le maximum de la courbe  $m_t = f(\delta_s)$  donnera le paramètre de solubilité du polymère ( $\delta_p$ ).

### II-3-2- MESURES VISCOSIMETRIQUES

On prépare des solvants ou des mélanges de solvants de différents paramètres de solubilité ( $\delta_s$ ) et on mesure leur viscosité intrinsèque  $[\eta]$ . Le maximum de la courbe correspond au mélange où l'affinité polymère-solvant est la meilleure et donne donc le paramètre de solubilité du polymère  $\delta_p$ .

Figure II-3-2



Gonflement d'un réseau faiblement réticulé

Viscosité dans différents solvants

### II-3-3-TABLES DE VALEURS DE PARAMETRES DE SOLUBILITE

On peut trouver des valeurs de  $\delta_p$  dans des tables pour les homopolymères courants.

Par contre, il y a peu de données sur les copolymères.

On peut aussi calculer les  $\delta_p$  à partir des contributions des atomes ou groupes d'atomes.

$$\text{ou } \left. \begin{aligned} \delta &= \frac{\sum F_i}{V} \\ \delta &= \frac{\rho}{M_1} \sum F_i \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \cdot \rho \text{ est la masse volumique du polymère} \\ \cdot M_1 \text{ est la masse du motif} \\ \cdot \sum F_i \text{ est la somme de toutes les constantes d'attraction} \\ \text{molaires des atomes ou groupes du motif} \end{array}$$

Tables donnant des valeurs de paramètres de solubilité : [Small, 1953], [Hoy, 1970], [Van Krevelen, 1975]. Ces tables donnent parfois des résultats assez imprécis.

Les  $\delta$  varient avec la température et la pression mais les tables ne donnent généralement que des valeurs correspondant à la T° ambiante et à la pression atmosphérique

Ces tables sont obtenues à partir d'un certain nombre de composés :

- . hydrocarbures aliphatiques, Ar
- . éthers, cétones, amines tertiaires
- . mais aussi alcools, acides, amides... composés qui peuvent s'associer et former des interactions fortes.

Les valeurs des tableaux II-3-3-a à II-3-3-c sont tirées des travaux de Coleman [Coleman, 1990].

### Tableau II-3-3-a - Paramètres de solubilité calculés

On peut voir que les valeurs de  $\delta$  varient en fonction des auteurs et de la valeur du volume de référence retenue. Ces valeurs de  $\delta$  sont néanmoins assez proches pour les deux polymères considérés (PEO et PMMA) qui sont miscibles.

Polymère	Volume molaire $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	Paramètre de solubilité calculé $(\text{cal cm}^{-3})^{0.5}$			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -(\text{CH}_2 - \text{C})- : \text{PMMA} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})- : \text{PEO}$
		Small, 1953	Hoy, 1970	Van Krevelen, 1975	
PMMA	$V_{\text{expt}} = 85.6$	9.1	9.2	9.3	
	$V_r = 87.8$	8.9	9.0	9.1	
	$V_g = 86.5$	9.0	9.1	9.2	
PEO	$V_{\text{expt}} = 38.9$	8.6	9.7	10.3	
	$V_r = 41.4$	8.1	9.1	9.6	



**Tableau II-3-3-b - Comparaison entre les valeurs des paramètres de solubilité expérimentales et calculées**

Ce tableau fait bien apparaître que les valeurs expérimentales sont difficilement obtenues avec beaucoup de précision. On voit aussi que les valeurs calculées sont cohérentes avec l'expérience.

Polymère	Paramètres de solubilité (cal cm <sup>-3</sup> ) <sup>0.5</sup>	
	$\delta_{Exp}$ , Van Krevelen, 1975	$\delta_{calc}$ . Coleman, 1990
Polyethylene	7.7-8.4	8.0
Polypropylene	8.2-9.2	7.4
Polyisobutene	7.8-8.1	7.2
1,4-polybutadiene	8.1-8.6	8.1
1,4-polyisoprene	7.9-10.0	8.1
Polystyrene	8.5-9.3	9.5
Poly (vinyl chloride)	9.4-10.8	9.9
Poly (vinyl acetate)	9.4-11.1	9.6
Poly (methyl acrylate)	9.7-10.4	9.6
Poly (ethyl acrylate)	9.25-9.4	9.3
Poly (propyl acrylate)	9.05	9.1
Poly (butyl acrylate)	8.8-9.1	8.9
Poly (isobutyl acrylate)	8.7-11.0	8.7
Poly (methyl methacrylate)	9.1-12.8	9.0
Poly (ethyl methacrylate)	8.9-9.2	8.9
Poly (butyl methacrylate)	8.7-9.0	8.7
Poly (isobutyl methacrylate)	8.2-10.5	8.5
Poly (benzyl methacrylate)	9.8-10.0	9.8
Polyacrylonitrile	12.5-15.4	13.8
Polymethacrylonitrile	(10.7)	11.9
Poly (methylene oxide)	10.2-11.0	10.5
Poly (tetramethylene oxide)	8.6	8.8
Poly (propylene oxide)	7.5-9.9	8.5
Poly (ethylene terephthalate)	9.7-10.7	11.5

**Tableau II-3-3-c - Evolution du paramètre de solubilité du nylon en fonction de son degré de polymérisation**

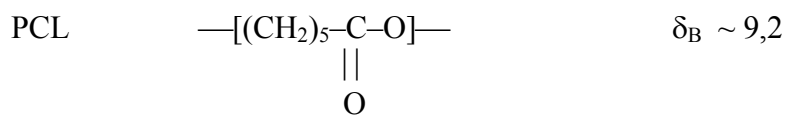
Ce tableau montre que la solubilité d'un oligomère varie de façon non négligeable en fonction de son degré de polymérisation et tend vers une valeur limite quand la chaîne est suffisamment longue.

	DP	$\delta$
Nylon	3	12.8
	4	11.7
	5	11.0
	6	10.5
	7	10.1
	8	9.9
	9	9.7
	10	9.5
	11	9.4
	12	9.3

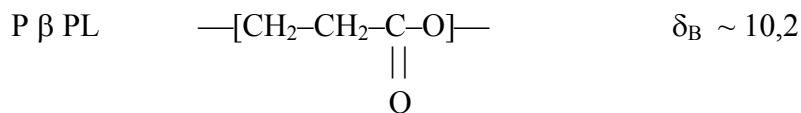
L'utilisation des tables peut être illustrée pour la prévision de la miscibilité du PVC avec différents polymères à partir de valeurs de  $\delta$



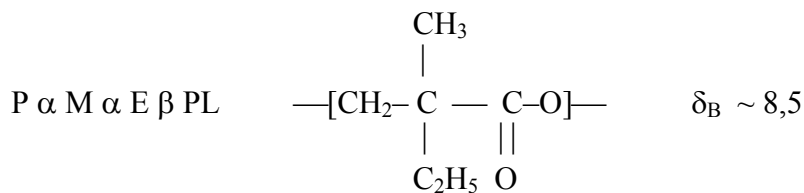
Le PVC est miscible avec la polycaprolactone qui a un  $\delta$  proche du sien.



Le PVC est immiscible avec la polylactone qui a un  $\delta$  trop éloigné du sien.



Le PVC est immiscible avec la poly(méthyl éthyl lactone) qui a un  $\delta$  trop éloigné du sien.



A partir de cet exemple, il apparaît donc que les tables permettent une estimation "a priori" de la miscibilité et que les résultats (assez peu précis) qu'elles donnent doivent être vérifiés par l'expérience.

#### II-4-LOGICIELS DE PREVISION DE LA MISCIBILITE

Depuis quelques temps, on peut aussi utiliser des logiciels tels que INSIGHT, CERIOUS [Molecular simulation (msi)], MISCIBILITY GUIDE AND PHASE

CALCULATOR [JF. Graf, 1991], qui permettent de calculer les paramètres de solubilité des polymères, et de tracer divers diagrammes.

On peut définir les formules des polymères par une méthode de contribution de groupes, à l'aide d'une liste prédéfinie de groupes (méthyl, phényl...). Les programmes calculent alors les paramètres de solubilité  $\delta$  des polymères correspondants. Le module Synthia de CERIUS permet de calculer des paramètres d'interaction mais ne donne pas leur dépendance vis à vis de la température. Grâce aux logiciels, on peut tracer des diagrammes de solubilité d'un copolymère AB dans un homopolymère C en fonction, par exemple, du nombre de motifs de type A. On peut également, tracer des diagrammes de phase, des courbes binodales et spinodales...

Différentes techniques de modélisation sont disponibles, au sein des logiciels commerciaux (par exemple CERIUS2 ou InsightII de Molecular Simulation), pour étudier la thermodynamique des mélanges. Globalement, ces techniques se répartissent de la manière suivante :

- Des méthodes de corrélation, ou QSPR : Quantitative Structure Properties Relationships
- Des modèles atomistiques
- Des approches de mécanique statistique.

La puissance ou les limites de chaque approche sont différentes, la plupart du temps les prévisions les plus réalistes sont obtenues en utilisant une combinaison de différentes approches et en incorporant dans la mesure du possible des valeurs expérimentales.

La méthode la plus rapide et plus facile à utiliser est la suivante (module QSPR d'Insight ou SYNTHIA de Cerius): la structure chimique du polymère est séquencée en différents groupes (méthyl, phényl, éther...) pour lesquels existe une base de donnée de contribution de groupes développée par [Van Krevelen, 1976]. Ainsi, tout un ensemble de propriétés peut être estimé, dont le paramètre de solubilité. Notons que cette méthode peut être utilisée de façon « manuelle » et qu'elle ne prend pas en compte des interactions spécifiques qui peuvent se créer dans le mélange, ni la microstructure de la chaîne macromoléculaire ni l'effet d'adjuvant ou d'impuretés.

Il existe deux autres approches (module amorphous cell ou PRISM d'Insight) qui sont beaucoup plus sophistiquées et coûteuses en temps de calcul, mais peuvent pallier à certaines limites des méthodes de contribution de groupes.

Les logiciels permettent de faire une relation directe entre structure chimique et propriétés intrinsèques. L'utilisateur peut à loisir modifier ses polymères, en voyant immédiatement les conséquences sur la valeur du paramètre de solubilité ; il peut ainsi également formuler des polymères « sur commande ».

Même si les logiciels voient leurs performances augmenter au cours du temps, il vaut mieux considérer leurs résultats comme étant une première approche et les vérifier par des expériences en laboratoire.

## **II-5- RELATIONS ENTRE INTERACTIONS MOLECULAIRES ET MISCIBILITE**

Comme on pouvait en avoir l'intuition, la miscibilité est liée à la structure chimique des molécules. Selon leurs formules chimiques respectives, les molécules ont plus ou moins d'affinités entre elles et sont plus ou moins miscibles.

On peut classer les interactions moléculaires en deux groupes :

a- Forces intermoléculaires très faibles et faibles

Dans ce cas, les forces d'interaction correspondent à des énergies de dissociation (pour séparer les deux entités moléculaires) inférieures à  $3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

La miscibilité est peu probable et peut avoir lieu dans une fenêtre de compositions dont la largeur augmente avec l'intensité des forces intermoléculaires.

b- Forces intermoléculaires fortes

Les énergies de dissociations sont dans la fourchette « 3 à  $7 \text{ kcal.mol}^{-1}$  » et les interactions favorables fortes rendent les mélanges plus miscibles.

Ainsi, les polymères contenant des fonctions amide, uréthane, hydroxy, acide... ont une assez bonne probabilité d'être miscibles avec des polymères contenant des fonctions éther, acrylate, acétate, ester, oxazoline, pyridine...

## II-6-CONCLUSION

1/ La démixtion est un phénomène général dans le cas où seules les forces de Van der Waals sont en présence.

2/ Il est difficile de prévoir la miscibilité car il n'est pas très facile d'obtenir les paramètres de solubilité  $\delta$  avec précision. On a souvent des incertitudes  $\Delta\delta = \pm 0.2 \text{ (cal / cm}^3)^{1/2}$ .

3/ La miscibilité est possible lorsque

$\Delta G < 0$  ce qui implique :

.  $N_A, N_B$  faibles (oligomères) pour que  $\Delta S$  ne soit pas négligeable

Par exemple, comme nous l'avons dit précédemment, le PBD 1,4 et le PBD 1,2 sont miscibles lorsque  $\overline{M}_n < 50000$ . Par contre, si  $\overline{M}_n = 100\ 000$ , ils ne sont plus miscibles.

.  $\Delta H > 0$  mais faible.

**III-**

**CARACTERISTIQUES**

**PHYSICO-CHIMIQUES**

**DES MELANGES DE POLYMERES**

### III-1-MELANGES MISCIBLES

#### III-1-1-CALCUL DE LA Tg

Si on a un mélange miscible, celui-ci sera caractérisé par une seule température de transition vitreuse Tg. Celle-ci peut être évaluée, par exemple, par une des trois lois suivantes :

#### Théorie de Fox (approximation de la loi de Couchmann à utiliser en priorité)

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X_A}{T_{gA}} + \frac{X_B}{T_{gB}}$$

X<sub>A</sub>, X<sub>B</sub> : fractions massiques des constituants

#### Théorie de Couchman

$$\text{Ln}T_g = \frac{X_A \Delta C_{pA} + (1 - X_A) \Delta C_{pB} \text{Ln}T_{gB}}{X_A \Delta C_{pA} + X_B \Delta C_{pB}}$$

X<sub>A,B</sub> : fractions massiques des constituants

ΔC<sub>p</sub> : variation de Cp au passage de Tg (supposé indépendant de T)

T<sub>gA,B</sub> : Tg des constituants

#### Comparaison de la théorie avec l'expérience

L'utilisation des formules précédentes peut être illustrée à l'aide des travaux de Lasz [Lasz et al., 1980] qui ont comparé les Tg obtenues par les lois de Fox et Couchman avec leurs valeurs expérimentales. On voit que malgré sa grande simplicité, la loi de Fox donne des valeurs assez proches de la réalité. On illustre ce phénomène dans le cas des mélanges PS/PPE (Tableau II-1-1).

**Tableau III-1-1 - Comparaison de Tg calculés et expérimentaux dans le cas de mélanges PS/PPE**

Fraction en masse de PPE	Tg(K) calculé Couchman	Tg(K) calculé Fox	Tg(k) expérimental	ΔCp (cal g <sup>-1</sup> ° C <sup>-1</sup> )
0			378 (105°C)	0,0671
0,20	394	396	394	
0,40	413	416	413	
0,60	434	438	431	
0,80	460	462	458	
1,00			489 (216°C)	0,0628

### III-1-2- VARIATIONS DE $T_f$ DANS LES MELANGES MISCIBLES

On peut appliquer la théorie de Flory-Huggins, valable dans le cas d'un polymère + diluant pour déterminer la température  $T'_{f_\infty}$  du polymère cristallisé dans le mélange. Comme dans les cas des binaires "solvant + soluté de petite masse" (loi de Raoult), le point de fusion d'un polymère en mélange est abaissé. On peut évaluer sa nouvelle valeur à l'aide de la formule :

$$\frac{1}{T'_{f_\infty}} - \frac{1}{T_{f_\infty}} = -\frac{R\bar{V}_c}{\Delta H_f \bar{V}_a} \left[ \frac{\ln V_c}{M_c} + \left( \frac{1}{M_c} - \frac{1}{M_a} \right) V_a \right] + \frac{-R\bar{V}_c}{\Delta H_f \bar{V}_a} (\chi V_a^2)$$

$\bar{V}$  volume molaire du motif constitutif

$V$  fraction volumique d'un composant du mélange

$\Delta H_f$  chaleur de fusion du monocristal de polymère

$M$  degré de polymérisation

$T_{f_\infty}$  température de fusion à l'équilibre du composant cristallisé pur. Il ne faut pas confondre  $T_f$  et  $T_{f_\infty}$ . En effet, la température de fusion d'un polymère dépend de la rampe de température qui l'amène à la fusion.  $T_{f_\infty}$  correspond donc à une rampe très faible pour laquelle on a eu le temps d'avoir le matériau à l'équilibre.

$T'_{f_\infty}$  température de fusion à l'équilibre du composant cristallisé dans le mélange

indice a composant amorphe

indice c composant cristallin

$\chi$  paramètre d'interaction

. le 1<sup>er</sup> terme de l'équation représente la contribution de  $\Delta S_m$  à la décroissance de  $T_f$

. le 2<sup>nd</sup> terme, la contribution de  $\Delta H_m$

Si le diluant miscible est un polymère, la contribution de  $\Delta S_m$  est négligeable et on peut écrire :

$$\boxed{\frac{1}{T'_{f_\infty}} - \frac{1}{T_{f_\infty}} = -\frac{R\bar{V}_c}{\Delta H_f \bar{V}_a} (\chi \phi_a^2)}_{V_a^2}$$

La température de fusion d'un polymère diminue en présence d'un diluant.

Si on connaît  $\Delta H_f$  et  $T_{f_\infty}$ , en traçant  $\frac{1}{T'_{f_\infty}} - \frac{1}{T_{f_\infty}} = f(\Phi_a^2)$ , on peut obtenir la valeur de  $\chi$  à partir de la pente.

Cependant, il est important de noter que cette approche est valable pour  $T_{f_\infty}$  et les résultats pourront être relativement imprécis si on détermine  $\chi$  à partir des valeurs expérimentales de  $T_f$ . Les écarts entre valeurs calculées et expérimentales peuvent aussi provenir des variations de morphologie du matériau avec le volume spécifique de la phase amorphe  $V_a$ . On a alors une erreur sur  $V_a$ .

## III-2-MELANGES NON MISCIBLES

### III-2-1-TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE ET DE FUSION

Si les températures de transition vitreuse et de fusion sont suffisamment éloignées, on distingue respectivement deux températures de transition vitreuse et deux températures de fusion.

### III-2-2- PHENOMENES INTERFACIAUX DANS LES MELANGES HETEROGENES

La nature de l'interface dans les polymères immiscibles (compatibilité et adhésion entre les phases) est un paramètre très important qui joue sur

- les propriétés mécaniques
- les propriétés d'écoulement
- l'obtention des mélanges

La tension de surface (d'un liquide ou d'un solide) est « l'excès d'énergie par unité de surface dû à l'existence de la surface libre ». La tension interfaciale est, de la même façon, « l'excès d'énergie dû à la formation d'une interface » [Van Krevelen, 1975]. On exprime ces deux grandeurs en J/m<sup>2</sup>.

Les méthodes de détermination des tensions interfaciales sont diverses. Pour évaluer ces tensions interfaciales, on peut donc mesurer séparément les tensions de surface des deux polymères mélangés, par exemple par mesure de l'angle de contact formé sur leurs surfaces respectives par une goutte d'un même liquide connu [A. Hollander, 1994], mais on peut aussi utiliser la méthode de la goutte pendante [SH. Anastasiadis, 1988] en mesurant les caractéristiques d'une goutte du polymère A dans le polymère B. D'une façon similaire, on peut mesurer le temps qu'il faut à un filament du polymère A, étiré dans le polymère B, pour revenir à un état stable et former des gouttelettes bien sphériques [PHM. Elemans, 1990].

Diminuer au maximum les tensions interfaciales rendra d'autant plus facile la miscibilité de deux corps. Dans le cas des polymères, en appelant  $\gamma_1$  la tension de surface du polymère 1,  $\gamma_2$  celle du polymère 2 et  $\gamma_{12}$  la tension interfaciale, on a :

$$\gamma_{12} = (\gamma_1^{1/2} - \gamma_2^{1/2})^2$$

NB : On peut scinder les tensions interfaciales en deux composantes, l'une correspondant à la contribution des forces de dispersion (repérées d), l'autre à celles des liaisons hydrogène (repérées h). Dans ces conditions, on a :

$$\gamma_{12} = [(\gamma_1^d)^{1/2} - (\gamma_2^d)^{1/2}]^2 + [(\gamma_1^h)^{1/2} - (\gamma_2^h)^{1/2}]^2$$

ce qui peut également permettre, lorsqu'on connaît les valeurs de ces deux paramètres pour chacun des polymères, d'évaluer leur capacité à se mélanger. Le tableau suivant donne les valeurs de  $\gamma$ ,  $\gamma^d$  et  $\gamma^h$  pour quelques polymères.



**Tableau III-2-2 : Tensions de surface de quelques polymères (mJ/m<sup>2</sup>) [Van Krevelen, 1975]**

Polymères	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^h$
Polyéthylène	33,2	33,2	0
Polystyrène	42	41,4	0,6
PVC	41,5	40	1,5
PTFE	19,1	18,6	0,5
PMMA	40,2	35,9	4,3
PET	47,3	43,2	4,1
PA66	47	40,8	6,2

Il est à noter que, dans ce modèle, on ne retrouve pas, comme pour les paramètres de solubilité, la composante liée aux forces polaires. On se basera généralement sur les paramètres globaux.

Enfin, grâce aux tensions de surface  $\gamma_i$  et  $\gamma_j$  et à la tension interfaciale  $\gamma_{ij}$ , on définit le travail d'adhérence  $W_{adh}$ , travail qu'il faut fournir pour séparer les polymères  $i$  et  $j$ , exprimé dans la relation de Dupré :

$$W_{adh} = \gamma_i + \gamma_j - \gamma_{ij}$$

Quand  $W_{adh}$  est positif, les polymères sont probablement miscibles, puisque moins la tension de surface entre deux polymères est élevée, mieux ils se mélangent.

On verra également plus loin que l'on cherche parfois à réduire les tensions interfaciales en utilisant des intermédiaires : des agents émulsifiants ou compatibilisants, par analogie physico-chimique avec l'un ou/et l'autre des composants du mélange, permettent de diminuer les tensions [J. Noolandi, 1991], [M. Xanthos, 1988], [SG. Bucknall, 1992], [A. Adedeji, 1993].

Le Coefficient d'étalement d'une phase  $i$  sur une phase  $j$  peut se calculer à partir de la formule :

$$\lambda_{ij} = \gamma_i - \gamma_j - \gamma_{ij}$$

*Si  $\lambda > 0$   $i$  recouvre  $j$*

*Si  $\lambda < 0$   $i$  isolée de  $j$*

L'étalement est possible si  $\gamma_{ij} > 0$

### **III-3- CONCLUSION**

Dans le cas des mélanges miscibles, on observe une seule température de transition vitreuse de fusion et on peut estimer « a priori » leurs valeurs.

Pour les mélanges non miscibles, on retrouve les valeurs des températures de transition vitreuse de fusion de chaque polymère correspondant à une phase.

Dans les cas d'immiscibilité, on pourra essayer de réduire la tension interfaciale par exemple sur en additionnant des compatibilisants... pour tendre vers une meilleure miscibilité.

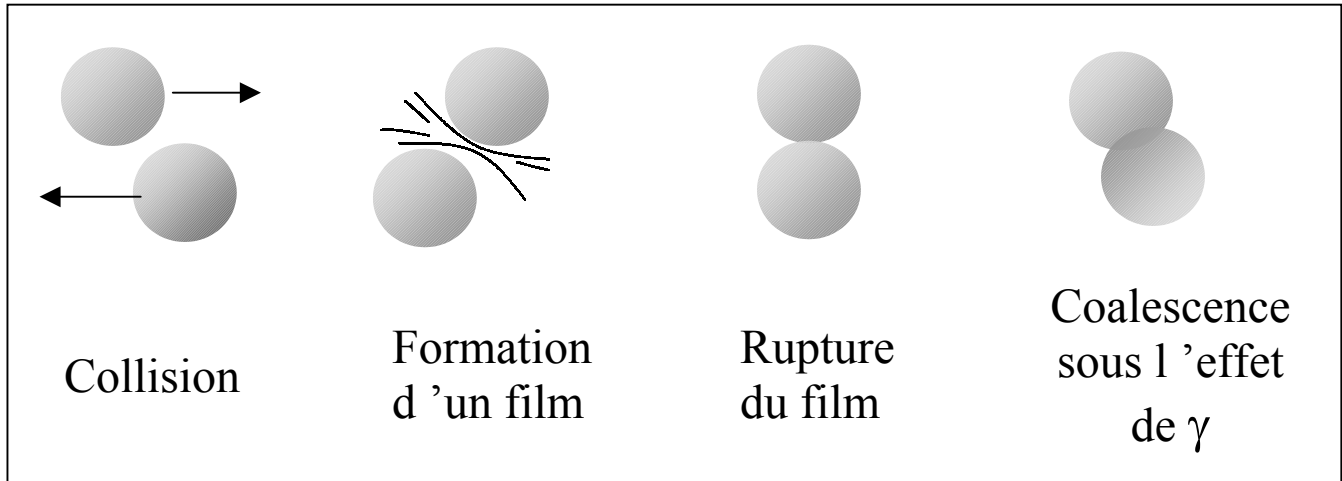
**IV-**  
**COMPATIBILISATION**  
**DES**  
**POLYMERES**

## IV-1- DEFINITION

Dans le cas de mélanges non miscibles, se pose le problème de la coalescence des gouttes de polymères qui augmente la taille des phases.

Lorsque la concentration en particules augmente, la probabilité de rencontre ou de collision devient non nulle.

**Figure IV-1-a- Phénomènes de rupture de goutte et coalescence**



La morphologie du mélange va donc dépendre de l'équilibre dynamique entre rupture de goutte et coalescence.

Pour améliorer la miscibilité des polymères, on peut introduire à l'interface des deux polymères A et B immiscibles un troisième composant C présentant des affinités avec A et/ou B. Le rôle principal de ce composé C est d'empêcher la coalescence et c'est ce qui a été démontré pour des mélanges polyamide 6/poly(méthacrylate de méthyle) PA-6/PMMA en présence d'un copolymère styrène-anhydride maléique SMA [K. Dedecker, 1998 a]. Le compatibilisant permet également d'améliorer la dispersion des phases en présence [K. Dedecker, 1998 b]. Il peut être introduit directement sous sa forme active ou être généré in situ.

Ce troisième constituant appelé compatibilisant va induire :

- . une réduction de la tension interfaciale
- . une meilleure dispersion pendant le mélange
- . une stabilisation de la morphologie
- . une amélioration de l'adhésion interfaciale

Avec les mélanges non miscibles mais compatibles, on arrive à avoir une dispersion très fine et une bonne adhésion entre les phases.

Les types de compatibilisants les plus souvent rencontrés sont des copolymères (blocs, statistiques, greffés). Les compatibilisants sont non réactifs ou réactifs (création de liaisons chimiques avec une phase ou avec les deux). Une compatibilité chimique des segments du copolymère avec les phases à compatibiliser et une masse molaire du compatibilisant pas trop petite sont nécessaires.

Idéalement, les compatibilisants se situent à l'interface des deux polymères. Mais ce n'est pas toujours le cas et il en résulte une moindre efficacité du compatibilisant.

Dans le cas d'un binaire de polymères A et B non miscibles, il y a démixtion en deux phases l'une de A, la matrice, et l'autre de B, la phase dispersée. La morphologie des mélanges sans compatibilisant est très grossière, c'est-à-dire que la taille moyenne des domaines de B dispersés dans la matrice de A peut être assez grande, (de l'ordre de 20 µm dans le cas d'un mélange PE/PET). Ceci est dû à la faible interaction entre les deux polymères et aux fortes énergies de surface des deux polymères qui les poussent à rester séparés.

La forme sphérique des phases provient du fait que c'est la géométrie qui consomme le moins d'énergie pour le matériau. En effet, une sphère est la forme qui a le plus grand volume pour la plus petite surface. De ce fait, la tendance du matériau dispersé dans la matrice est de se regrouper et de former des grands domaines sphériques pour se trouver dans un état de plus faible énergie.

Lorsque l'on ajoute un compatibilisant, la taille des phases diminue. Sur les photographies de faciès de rupture on observe qu'il y a adhésion entre les phases, on remarque que la rupture est cohésive c'est à dire qu'elle traverse les nodules de phase dispersée au lieu de les contourner.

Ce phénomène s'explique par les différents objectifs du compatibilisant :

- éviter la coalescence et diminuer la tension interfaciale entre les deux phases, ce qui entraîne une diminution de la taille des nodules de phase dispersée
- créer des liaisons chimiques ou physiques entre les deux phases, ce qui permet l'augmentation de l'adhésion entre les phases donc de la cohésion du mélange.

#### IV-2- LES DIFFERENTES METHODES DE COMPATIBILISATION

Pour parvenir à une bonne compatibilisation, il faudrait être en mesure d'améliorer l'adhésion entre les phases ainsi que diminuer la taille des nodules. Deux méthodes sont envisageables :

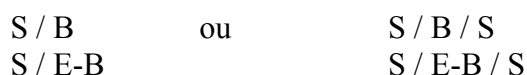
1. compatibilisation par création de liaisons physiques
2. compatibilisation par création de liaisons chimiques

Ces méthodes peuvent faire appel à la synthèse préalable de compatibilisants ou à des modifications de polymères au cours du mélange.

#### **Chimie de l'agent compatibilisant**

On distingue deux grandes voies :

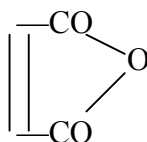
. **Synthèse préalable du compatibilisant.** C'est le cas des copolymères à blocs, greffés, statistiques.



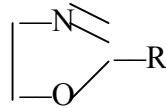
. **Synthèse in situ lors de la mise en œuvre,**

→ on peut utiliser des monomères fonctionnels

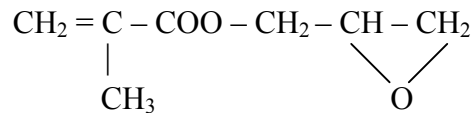
. **anhydride maléique**



. oxazoline



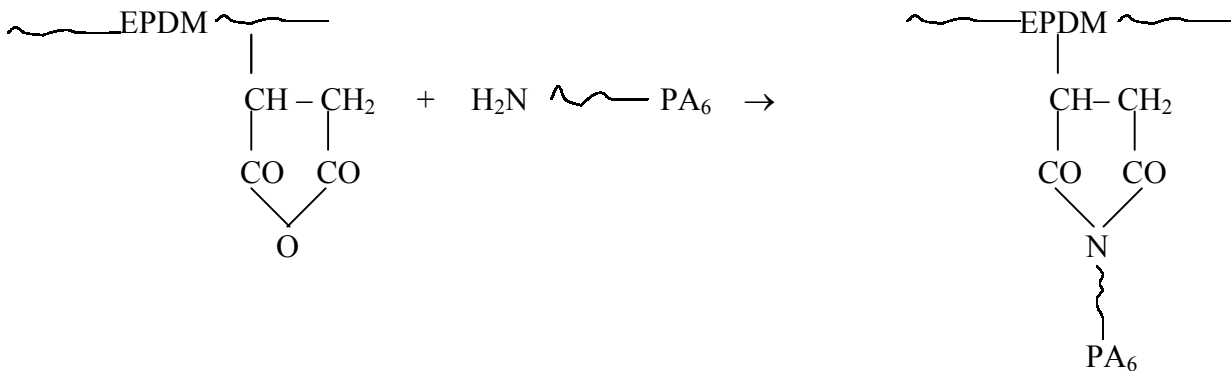
. methacrylate de glycidyle



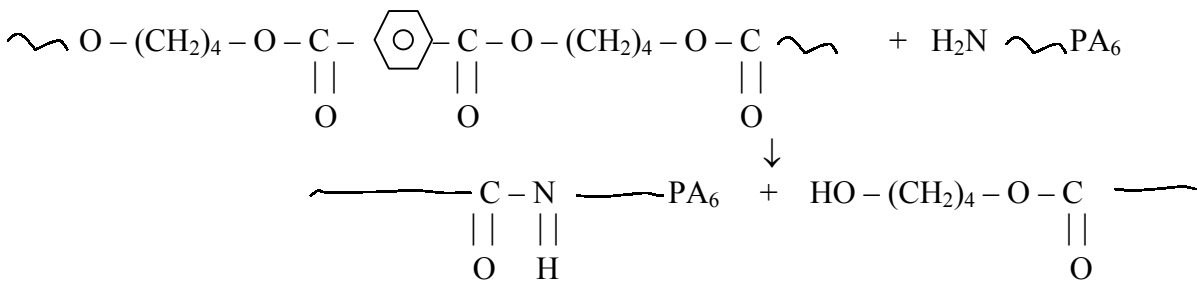
. acide

qui vont servir à greffer un polymère donné.

*Exemple :*



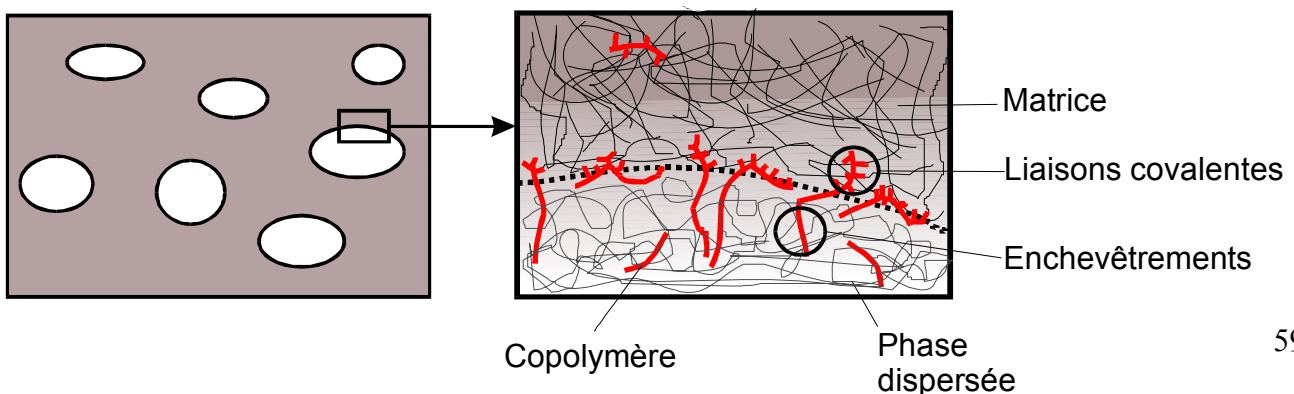
→ on peut aussi faire des réactions d'échange sur les chaînes polymères



#### IV-2-1-COMPATIBILISATION PAR CREATION DE LIAISONS CHIMIQUES

Le principe consiste en l'introduction dans le mélange d'un troisième composant polymère qui va venir se placer à l'interface des deux phases en créant des liaisons chimiques entre les polymères immiscibles.

Une partie de ce polymère sera attirée par une des deux phases avec laquelle il va s'enchevêtrer et va créer des liaisons covalentes par réaction chimique avec l'autre phase comme indiqué sur le schéma ci-après :

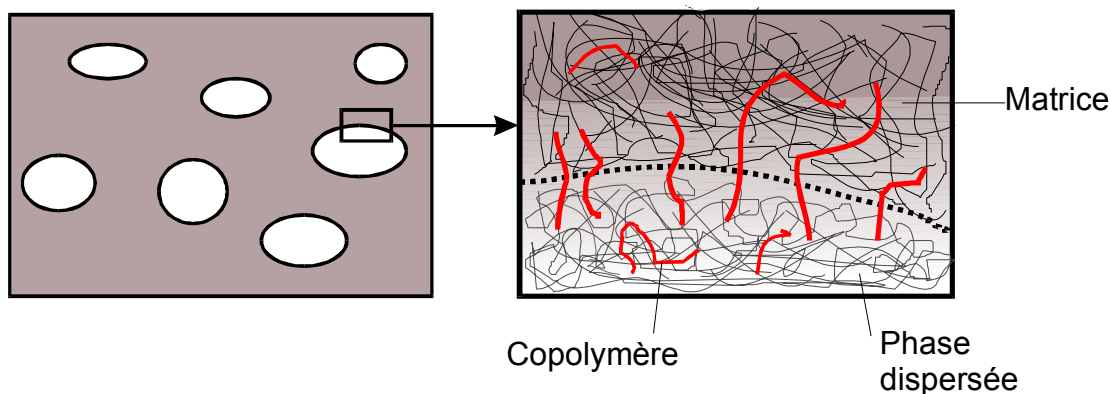


Ce mode de compatibilisation est souvent rencontré lorsque l'un des deux constituants du mélange comporte des groupements réactifs susceptibles de réagir avec l'anhydride maléique. Les compatibilisants fonctionnalisés par l'anhydride maléique sont eux aussi assez nombreux. De plus, il est souvent possible de les fabriquer en greffant des fonctions anhydride sur un polymère non fonctionnalisé, comme l'ABS, par exemple, dans l'optique d'une compatibilisation du mélange ABS/PA [Nelson TJ., 1993]. On greffe également l'anhydride maléique sur le PE [Padwa AR., 1992], [Raval H., 1991], le PP [Subramanian, 1993], [Martinez JMG., 1994], [Valenza A., 1994], les élastomères [Ban LL., 1988], [Cimmino S., 1986], [Borggreve RJM., 1989], le SEBS [Wu CJ., 1994]. Mais on trouve aussi, déjà formulés, des PP-g-MA [Chen CC., 1988], [Duvall J., 1994], [S. Norzalia, 1994], [Par SJ., 1990], SEBS-g-MA [Wu CJ., 1993], [Majumdar B., 1994], SMA (copolymère de polystyrène et d'anhydride maléique) [Chen CC., 1988], [Yukioka S., 1994], [Angola JC., 1988], [Misra A., 1993], [Scott C., 1994], [Lee Y., 1994], [Majumdar B., 1994].

La présence du copolymère à l'interface entre les deux phases est encore favorable du point de vue de l'adhésion, de la dispersion et de la stabilisation des phases. Une fois la réaction achevée, on se retrouve dans une situation similaire à la précédente car on a un copolymère à l'interface constitué d'un bloc de A et d'un bloc de B. Cependant, si le compatibilisant est miscible avec le A, cette technique nous assure quasiment de trouver le compatibilisant à l'interface A/B car il aura réagi avec les fonctions de B. De plus, il a été noté que créer le compatibilisant in situ améliore souvent la qualité de la compatibilisation.

#### IV-2-2-COMPATIBILISATION PAR CREATION DE LIAISONS PHYSIQUES

Cette technique consiste à générer in situ ou à introduire dans un mélange de polymères immiscibles un troisième composant, par exemple un copolymère à bloc ou polymère greffé constitué des polymères à mélanger ou de chaînes de polymères miscibles avec les polymères à mélanger, qui viendrait se placer à l'interface comme représenté sur le schéma ci-après :



Dans un mélange ternaire formé des deux homopolymères (A et B) et du copolymère (copolymère block AB ou greffé A-g-B), ce dernier se place à l'interface séparant les deux homopolymères. La tension interfaciale s'en trouve alors sensiblement réduite et l'aire de l'interface augmente dans des proportions appréciables. Le système s'organise en domaines plus restreints, ce qui aboutit à une meilleure dispersion du polymère minoritaire.

La présence du copolymère à l'interface entre les deux phases est également favorable du point de vue de l'adhésion. Les deux portions du copolymère pénètrent respectivement dans leur domaine de prédilection et s'enchevêtrent avec l'homopolymère de même nature. Il en résulte une meilleure adhésion entre les domaines.

Il semble cependant que l'amélioration générale des qualités du mélange est limitée par les énergies de liaisons relativement faibles mises en jeu et par la difficulté de faire s'enchevêtrer efficacement le copolymère.

**V-**

**MISE EN OEUVRE**

**DES MELANGES**



L'“Etat de l'art concernant les méthodes de tri des matières plastiques” et l'“Etat de l'art concernant les grands procédés de régénération des déchets de matières plastiques en vue de leur recyclage sous la forme de produits finis” ont fait l'objet des rapports RECORD 96-901 et 99-0903/1A.

Dans le cas des mélanges, en plus des aspects thermodynamiques (calcul de  $\Delta G...$ ) et chimiques (compatibilisation par modification des chaînes ou ajout d'un compatibilisant), il est nécessaire de considérer les aspects mécaniques de la mise en œuvre de mélanges de polymères.

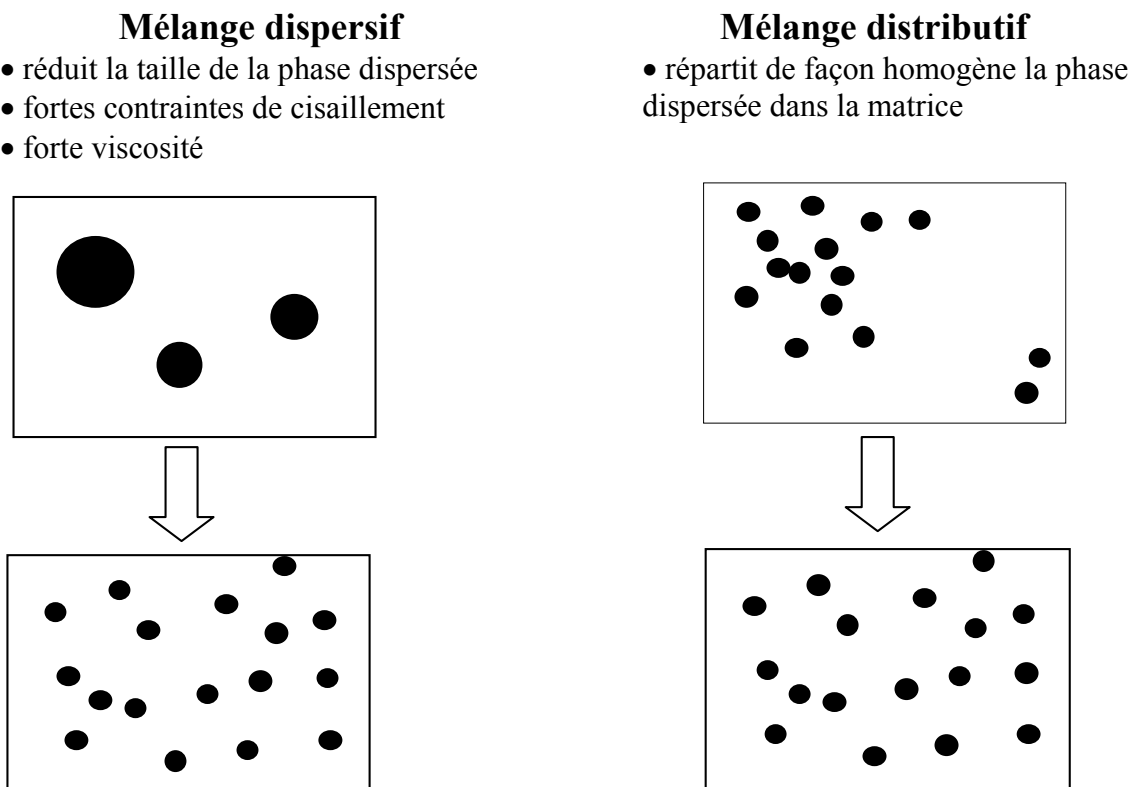
En général, les mélanges non miscibles sont mélangés à l'état fondu dans des machines de mise en œuvre plus ou moins standard du type extrudeuse. Ceci pour des raisons à la fois techniques et économiques (un mélange en solution n'est guère à envisager dans le cadre d'un procédé industriel).

## **V-1- OUTILS ET CARACTERISTIQUES DES MELANGES**

Les mélanges sont souvent mis en œuvre à l'aide d'extrudeuses dont le profil de vis devra être choisi avec soin pour “optimiser” la dispersion et la distribution d'un polymère dans l'autre.

Concernant les principes régissant le mécanisme de mélange de deux liquides visqueux non miscibles tels que les polymères, on distingue souvent le mélange dispersif et le mélange distributif dont les caractéristiques sont données sur le schéma ci-après.

**Figure V-1- Mélanges dispersif et distributif**



Les deux types de mélange sont obtenus en générant des contraintes de déformation élevées dans le milieu fondu. Les contraintes permettent de réduire la taille des gouttelettes par le phénomène de rupture de goutte.

Le procédé d'extrusion est bien adapté pour mélanger en continu des matériaux visqueux tels que les polymères.

Les outils de mélange sont souvent du type :

- Extrudeuse monovis + Élément de mélange spécifique (qui présente l'avantage d'avoir un coût assez faible)

- Extrudeuse double-vis, comprenant des zones de transport et de malaxage. C'est une solution beaucoup plus onéreuse, nécessitant généralement des mises au point au cas par cas, mais donnant de meilleurs résultats.

## **V-2- CONCLUSION**

Dans le cas des mélanges de polymères non miscibles, il faudra disperser et distribuer les phases, souvent en présence de compatibilisants, ce qui nécessite généralement des études au cas par cas.

**VI-**

**TECHNIQUES D'EVALUATION**

**DE LA QUALITE**

**D'UNE DISPERSION**

Comme nous l'avons dit, la modélisation et le calcul ne donnent pas toujours des résultats fiables et l'on doit faire appel à l'expérimentation. On qualifie les critères qui vont être cités de seulement nécessaires parce qu'ils ne sont pas toujours suffisants pour prouver la miscibilité de deux polymères. Dans chaque cas, nous présenterons une méthode, et nous préciserons quelles sont les conclusions que l'on peut apporter.

## **VI-1- TRANSPARENCE DES FILMS**

C'est l'un des critères les plus simples à vérifier, puisqu'une observation à l'œil nu peut suffire [Z. Lian, 1991]. En effet, l'opacité d'un film témoigne d'une structure irrégulière, hétérogène : le mélange est donc biphasique. En revanche et à l'inverse, la transparence d'un film ne permet pas de conclure à la miscibilité de ses composants : si leurs indices de réfraction sont proches l'un de l'autre, un film, même hétérogène, restera transparent, et ce, quelle que soit la taille des phases (on montre qu'une différence de valeur des indices de réfraction de  $\Delta n = 0,01$  ne permet plus de distinguer plusieurs phases). De la même façon, si la taille des phases dispersées est trop faible (inférieure à 10nm, c'est-à-dire trop éloignée des longueurs d'onde du rayonnement visible), le film restera transparent, même s'il est hétérogène [GFP, 1985]. Enfin, il faut observer le film un certain temps après sa mise en œuvre, parce qu'il pourrait se produire un phénomène de démixtion, provoquant alors une opacification.

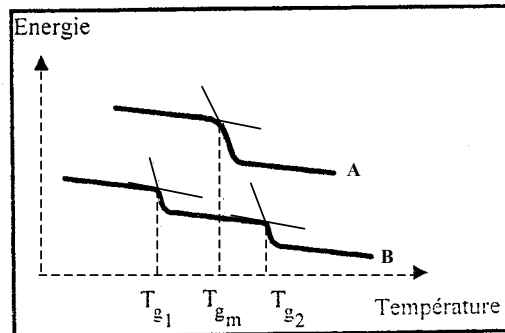
## **VI-2- UNICITE DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE**

Lors de l'analyse d'un mélange de polymères, le fait de ne déceler qu'une seule température de transition vitreuse  $T_g$  est une condition nécessaire à la miscibilité des deux polymères. Cette condition n'est cependant pas suffisante. Si les températures de transition vitreuse  $T_{gA}$  et  $T_{gB}$  des polymères A et B que l'on a mélangé sont très proches ( $|T_{gA} - T_{gB}| < 20^\circ\text{C}$ ), on ne décelera qu'une  $T_g$  apparente. De même, quand on décèle une  $T_g$  très étalée, cela signifie souvent qu'on est en présence de deux polymère semi-cristallins, dont les phases amorphes sont miscibles alors que leurs phases cristallines ne le sont pas (la transition est alors étalée entre  $T_{gA}$  et  $T_{gB}$ ).

L'analyse calorimétrique (ou enthalpique) différentielle, que l'on notera DSC (comme Differential Scanning Calorimeter) permet de mesurer des différences de puissance à fournir à un échantillon et à une référence pour élever leur température d'un même  $\Delta T$ . Le passage par une  $T_g$  se manifeste par une variation de la capacité calorifique de l'échantillon ; on décèle alors un échelon de puissance, tel que celui représenté sur la figure ci-dessous.

Lorsque l'échantillon est un mélange (au sens large du terme). On détecte deux dénivellations, caractéristiques de l'un et l'autre des composants, lorsque ces derniers sont non miscibles. Quand on ne détecte qu'une seule dénivellation, ceci peut signifier que les composants sont miscibles, ou alors qu'ils sont non miscibles, mais ont des  $T_g$  très proches.

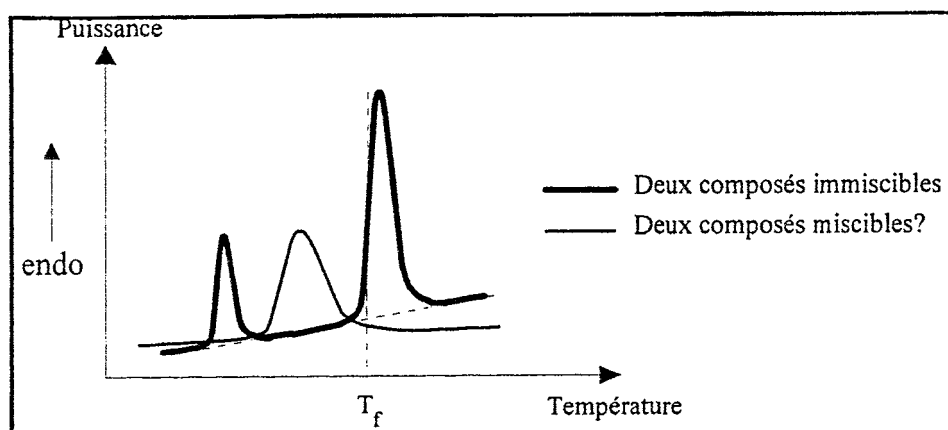
**Figure VI-2- Températures de transition vitreuse pour un mélange homogène A et un mélange hétérogène B**



### VI-3- POINT DE FUSION

On peut, comme on l'avait vu avec les températures de transition vitreuses, utiliser la DSC appliquée aux températures de fusion (seulement pour les polymères semi-cristallins, bien entendu). Celles-ci sont détectées par un pic endothermique ; on repère alors la température de fusion  $T_f$  comme l'indique la figure suivante :

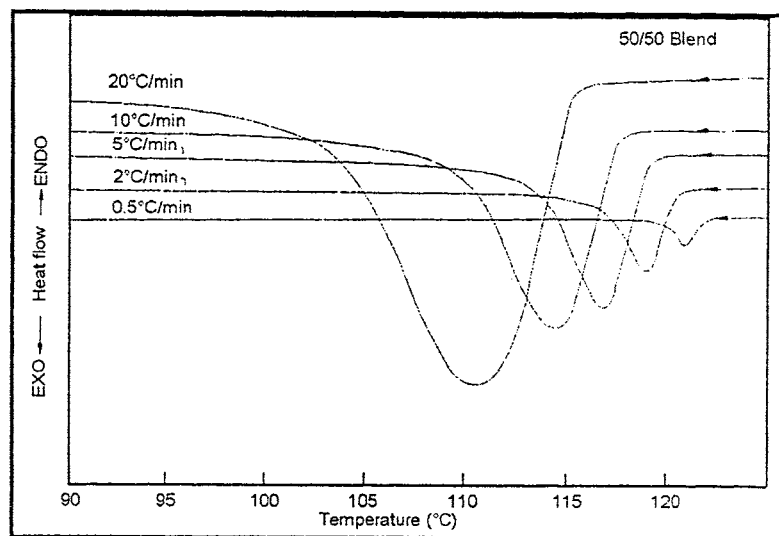
**Figure VI-3-a Pics de fusion détectés par analyse calorimétrique différentielle**



De la même façon, on peut conclure sur une éventuelle non miscibilité. La détection d'un pic unique lors de l'analyse d'un mélange signifie que les deux composants sont miscibles si leurs températures de fusion respectives sont éloignées d'au moins 20°C.

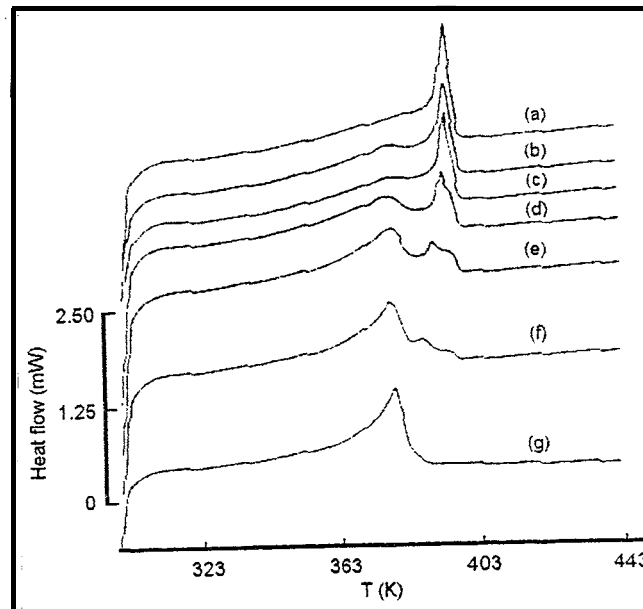
Une étude réalisée sur des mélanges à base de polyéthylène haute densité (PEhd ou HDPE) et de polyéthylène basse densité linéaire (PEbdl ou LDPE) montre un thermogramme ne présentant qu'un seul pic. Les auteurs pensent qu'il pourrait se produire une co-cristallisation des deux polyéthylènes, ce qui expliquerait la présence de cet unique pic, c'est-à-dire la recristallisation (ou la fusion) simultanée des cristaux de PEhd et de PEbd. La figure ci-dessous détaille ces différents thermogrammes, chacun étant représentatif d'une vitesse de refroidissement.

**Figure VI-3-b Pics de recristallisation d'un mélange PEhd/PEbdl pour différentes vitesses de refroidissement [A. K. Gupta, 1994]**



Mais le plus souvent, nous l'avons vu, les polymères ne sont pas miscibles entre eux. La figure suivante montre ce que l'on obtient lorsqu'on effectue une analyse calorimétrique différentielle d'un mélange de deux polyéthylènes (PEhd et PEbdl).

**Figure VI-3-c Courbes de fusion de différents mélanges à base de PEbd et Pebdl. (a) : 0/100 ; (b) : 10/90 ; (c) : 30/70 ; (d) : 50/50 ; (e) : 70/30 ; (f) : 90/10 ; (g) : 100/0 [W Xiaobing, 1991]**



On notera la difficulté de prévoir le comportement des mélanges de polymères à priori ; les deux exemples que l'on vient de citer concernent différents types de polyéthylènes : certains sont miscibles entre eux, d'autres non. On voit qu'il ne suffit pas que les espèces mélangées aient une structure voisine pour qu'il y ait nécessairement miscibilité.

Enfin, dans le cas où les polymères que l'on désire mélanger sont effectivement très différents, on observe également, et de manière encore plus systématique, deux pics de fusion distincts. Le tableau ci-dessous est issu d'une étude sur des mélanges à base de polyéthylène et de polyamide. Quelle que soit la composition, on observe deux températures de fusion distinctes, ce qui prouve la non miscibilité des constituants du mélange.

**Tableau VI-3 Températures de fusion détectées lors de l'analyse thermique de mélanges à base de polyéthylène basse densité et de polyamide 66 [T. A. Orofino, 1988]**

Quantité de polyamide (%)	Pic n°1 (°C)	Pic n°2 (°C)
1	246	104
2	248	108
5	244	96
10	244	98
50	242	90

Dans ce même tableau, on remarque également que les températures de fusion des constituants du mélange diffèrent en fonction de la composition. La technique de détection de l'abaissement du point de fusion peut aussi être utilisée pour vérifier d'éventuelles miscibilités. Elle s'applique notamment aux mélanges de polymères dont l'un est semi-cristallin (on appellera A le semi-cristallin et B l'amorphe), car l'abaissement est plus net. Lorsque les deux phases amorphes sont miscibles, le mélange (AB) obtenu se comporte comme un solvant, ou un diluant des cristallites de A ; on observe alors un abaissement du point de fusion de ces cristallites, qui pourrait être considéré comme un critère de miscibilité « partielle » de A et B.

Ce phénomène a été observé dans le cas d'un mélange de polypropylène et de polyamide, qui sont tous les deux semi-cristallins. Certains pics de fusion du polypropylène sont décalés vers les températures supérieures lorsqu'on est en présence de polyamide, et avec certains compatibilisants. Même si l'on sait que les motifs cristallins sont trop différents pour pouvoir penser qu'il se produit une co-cristallisation, l'apparente miscibilité des phases amorphes tend à montrer qu'une cohésion entre les deux phases du mélange existe.

#### **VI-4- OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES**

L'observation microscopique de mélanges permet de vérifier leur éventuelle homogénéité. La microscopie peut être un complément intéressant aux techniques de vérification de la miscibilité dont nous avons parlé plus haut.

Dans la mesure où l'on peut mesurer la taille des domaines que l'on observe (connaissance du grossissement), une observation microscopique peut également rendre compte de la qualité d'un mélange, lors d'études comparatives.

Certains microscopes optiques ou électroniques sont munis de logiciels de traitement d'images. On peut alors de manière encore plus fine compter les particules (c'est-à-dire évaluer leur dispersion), évaluer leur volume et leur forme...

Lors de l'observation de ces mélanges, on peut déjà se faire une idée du degré de compatibilité entre les divers composants, en observant notamment la taille des phases, la largeur des interfaces...

Grâce au MEB, on peut observer des faciès de rupture. De telles observations permettent de connaître « l'histoire » de la rupture et d'examiner le cheminement de la fissure.

#### **VI-5-CONCLUSIONS**

C'est en confrontant les résultats de plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques que l'on pourra évaluer la miscibilité des mélanges de polymères.



**B-**

**MELANGES DE**

**POLYMERES ETUDIES**

**I-**

**LES MELANGES PE/PP**

Depuis quelques années maintenant les mélanges de polyéthylène et de polypropylène ne sont plus utilisés sans compatibilisant ce qui permet de nettes améliorations des propriétés du mélange. C'est pourquoi nous ferons un rapide bilan des mélanges PE/PP de base et de leurs propriétés. Nous étudierons ensuite l'effet de certains compatibilisants sur leurs performances.

## **I-1- LES MELANGES PE/PP SANS COMPATIBILISANT**

### **I-1-1- COMPATIBILITE ET MISCIBILITE DU POLYETHYLENE ET DU POLYPROPYLENE**

Bien que le polyéthylène et le polypropylène aient des structures chimiques proches ils sont en général incompatibles et non miscibles. L'incompatibilité du PE et du PP à l'état solide provient des différences de structure cristalline et des températures de fusion. Cette incompatibilité a été vérifiée expérimentalement pour des mélanges en solution, à l'état solide et à l'état liquide. Dans le cas des mélanges incompatibles, les limites des phases constituent un facteur important des propriétés du matériau.

### **I-1-2- MORPHOLOGIE DES MELANGES POLYETHYLENE - POLYPROPYLENE**

La morphologie des polymères semi-cristallins est contrôlée par les conditions de cristallisation. On observe des sphérolites dans tous les types de mélanges PE/PP. La taille des sphérolites de PP diminue avec la quantité de PE. Le nombre, les dimensions et la structure des domaines de polyéthylène dépendent de l'histoire thermique.

### **I-1-3- CINETIQUE DE CRISTALLISATION**

La cinétique de cristallisation d'un homopolymère cristallin est contrôlée par le type de nucléation, la vitesse de nucléation et la vitesse de croissance des sphérolites.

La cristallisation des mélanges est rendue beaucoup plus complexe par la présence d'un second polymère cristallin ou amorphe. La cinétique de cristallisation peut être étudiée par dilatométrie, par microscope optique ou par DSC.

*cas d'une cristallisation isotherme :*

A 125°C, la cristallisation du PE et du PP se fait en même temps. Entre 125°C et 127°C, le PP cristallise plus rapidement que le PE. Au-dessus de 127°C, le PE ne cristallise pas ou très lentement. Le nombre de sphérolites de PP formées diminue avec la quantité de PE

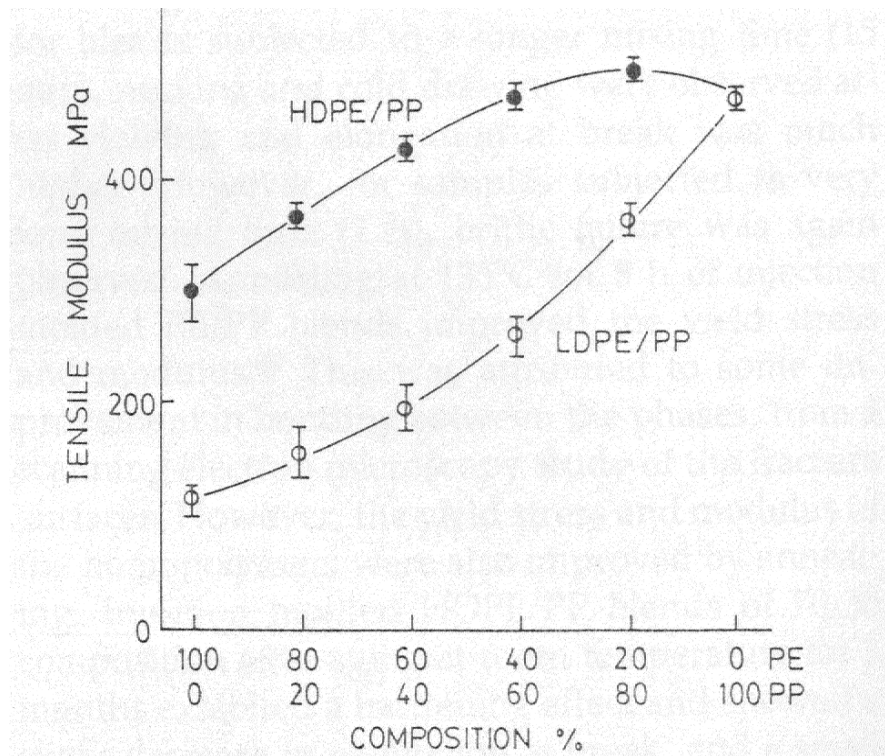
*cas d'une cristallisation non isotherme :*

Le thermogramme donne un premier pic dû à la cristallisation du PP suivi d'un épaulement dû à celle du PE, pour les mélanges contenant plus de 75% de PP.

### **I-1-4-COMPORTEMENT MECANIQUE**

Pour décrire l'effet de la composition sur le module en traction on peut observer la figure I-1-4. On remarque un effet antagoniste avec le LDPE (courbe du bas) et un effet synergique avec le HDPE (courbe du haut).

Figure I-4



On peut remarquer que les mélanges PP/LDPE, jusqu'à des proportions 50/50, ont des comportements en traction très proches du PP, alors que les mélanges HDPE/PP résistent nettement moins bien. Dans tous les cas, la résistance diminue avec la température. Par ailleurs [Tai C.M., 2000] avec le test IDWPIT (Instrumented Drop Weight Plate Impact Test), qui simule plus fidèlement que d'autres les situations pratiques (perforation et déformation biaxiale en flexion du matériau), on remarque que le mélange LDPE/PP résiste mieux que le PP.

## **I-2- LES MELANGES PE/PP AVEC ADDITIFS**

### **I-2-1- ADDITION DE PEROXYDE**

D'une façon générale, les performances des mélanges incompatibles peuvent être modifiées par addition d'un peroxyde [Barton J., 1992].

Par exemple, pour des mélanges PE/PP 15/85 réalisés en mélangeur à cylindre, le module et la contrainte au seuil d'écoulement augmentent en fonction de la quantité de peroxyde, puis redescendent à partir d'une certaine valeur. La résistance à l'impact est

diminuée en présence de peroxyde. Si le mélange est réalisé en extrudeuse, l'addition de peroxyde entraîne une détérioration des propriétés [Chiu W., 1985].

L'addition de petites quantités de peroxydes peut conduire à des réticulations et extensions de chaînes entraînant une augmentation du module et de la résistance à la traction. Par contre, si l'on augmente trop la quantité de peroxyde, les réactions de dégradation peuvent devenir prépondérantes et les propriétés chutent. En extrudeuse, le fort cisaillement et les hautes températures peuvent entraîner une prédominance des réactions de dégradation. Des analyses par RX et DSC ont montré que la cristallinité avait tendance à diminuer avec l'augmentation du taux de peroxyde. De plus, il apparaît de nouveaux pics liés aux modifications engendrées par le peroxyde. Les points de fusion et cristallisation du PE et du PP diminuent avec l'augmentation de la concentration en peroxyde.

Dans les mélanges PE/PP avec peroxyde, le PE a tendance à réticuler alors que le PP subit essentiellement des coupures de chaînes. On peut limiter ce problème en utilisant des additifs favorisant la réticulation PP/PP ou PP/PE [Yu DW., 1990] [Yu DW., 1992].

Un des problèmes majeurs dans la modification par un peroxyde est le contrôle de la dégradation du PP. On constate que l'écoulement est amélioré pour les mélanges riches en PE, alors qu'il est diminué pour les mélanges riches en PP.

### **I-2-2- ADDITION D'EPR (Ethylène-Propylène Rubbers)** ([Brydson JA., 1975] [Schurmann BL., 1998])

En général, l'addition d'EPR dans le PP ou le PE améliore la résistance aux chocs mais diminue la limite élastique et le module. On constate des résultats similaires dans le cas des mélanges PE/PP, ainsi qu'une augmentation de l'allongement à la rupture.

L'amélioration de la résistance aux chocs semble provenir de l'effet compatibilisant de l'EPR.

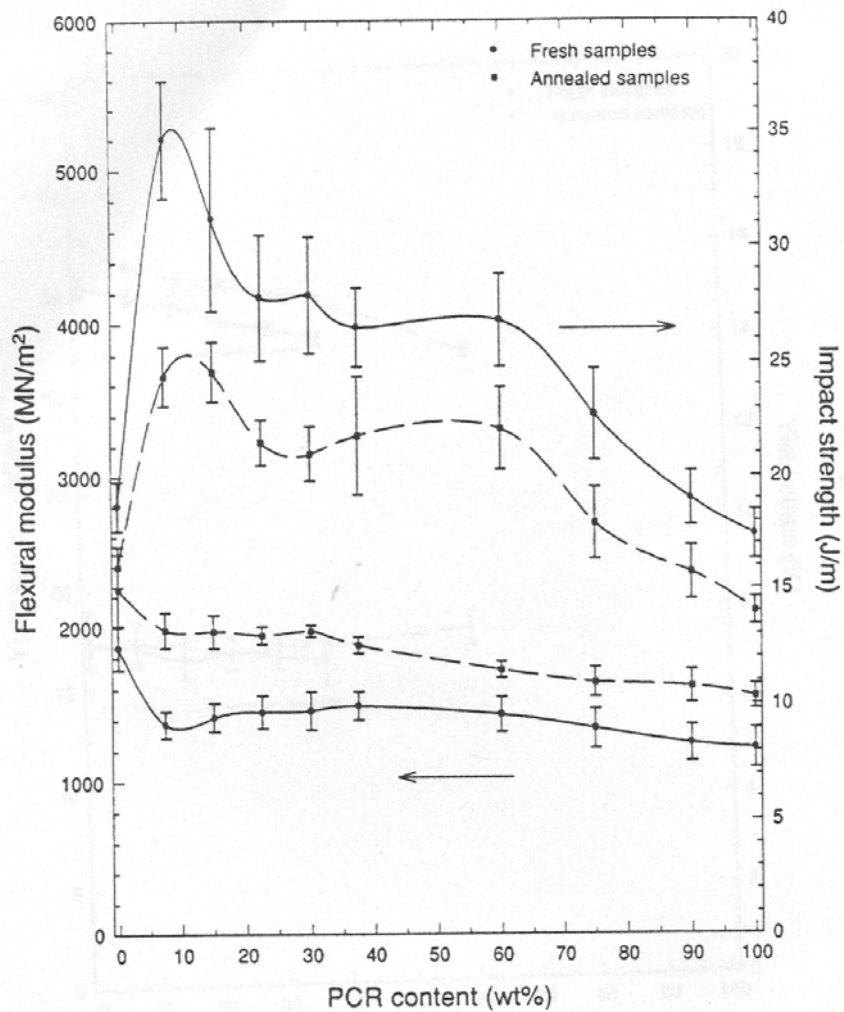
### **I-2-3- Addition d'EPDM et d'EVA** ([Blom HP., 1996] [Blom HP., 1998])

Les propriétés mécaniques des mélanges de iPP (polypropylène isotactique) et HDPE (polyéthylène haute densité) peuvent être améliorées en présence d'EPDM (copolymère éthylène/propylène/diène) ou d'EVA (copolymère éthylène/acétate de vinyle). Ainsi, l'addition de 5% d'EPDM à un mélange iPP/HDPE (90/10) conduit à des propriétés mécaniques proches de celles de l'HDPE. On observe la même tendance avec l'addition d'EVA, sauf pour la résistance à l'impact où ce copolymère est moins performant.

Quand les viscosités des homopolymères sont trop différentes, EVA et EPDM se révèlent inefficaces dans les mélanges iPP/HDPE (90/10).

Blom et al ont étudié le cas de mélanges recyclés (PCR : postconsumer resin : contenant 66,7% de PE et 33,3% de PP) additionnés de PP vierge : PP/PCR. Ils ont montré que le module en flexion était peu affecté par le taux de polymère recyclé mais que la résistance à l'impact était fortement diminuée avec les fortes teneurs en PCR (qui contient beaucoup de PE).

**Figure I-2-3 Variation of flexural modulus and impact strength with PCR content for PP/PCR blends**



L'addition d'un copolymère permet l'amélioration des propriétés des mélanges PP/PCR. Sur l'histogramme suivant on peut suivre l'effet de plusieurs compatibilisants pour différentes compositions du mélange PP/PCR. On remarque en particulier que l'EPDM permet une nette amélioration de la résistance aux chocs : d'environ 40% pour les mélanges 75/25, 50/50 et 25/75. De même, dans le cas des mélanges HDPE/PCR, on remarque que l'augmentation de la proportion de PCR permet aussi d'augmenter la résistance à l'impact mais implique aussi une chute du module en flexion.

### I-3-EFFET DE RECYCLAGES SUCCESSIFS SUR LES PROPRIETES

[Bernardo CA., 1996]

Dans l'industrie, le recyclage primaire des thermoplastiques est souvent effectué en utilisant des procédés standards. On dilue généralement les matières premières recyclées avec des résines vierges de façon à ce que ces polymères conservent des propriétés proches des produits desquels ils sont issus.

Le travail qui va être décrit ci-après concerne des recyclages successifs de mélanges PE/PP par injection moulage et les effets sur leurs propriétés.

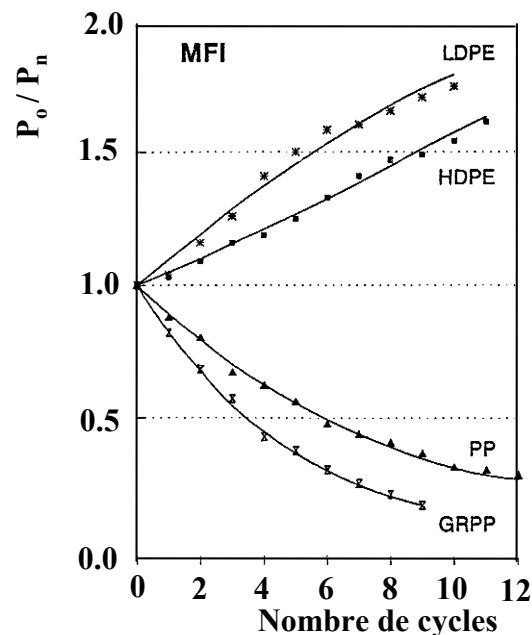
Les résultats concernent l'évolution des propriétés  $P_n$  (MFI, résistance en traction et à l'impact) après  $n$  cycles d'injection - moulage,  $P_0$  correspondant aux propriétés des résines vierges.

Les tests en traction ont été réalisés selon la norme ASTM D638-687 et les tests d'impact selon la norme ASTM D256-87.

#### Effets sur le grade ou « Melt Flow Index » MFI

La figure I-3-1 présente le MFI relatif en fonction du nombre de cycles effectués,  $P_0$  représente le MFI moyen des polymères vierges et  $P_n$  le MFI du mélange après  $n$  cycles.

**Figure I-3-1-MFI relatif du polyéthylène et du polypropylène en fonction du nombre de cycles**



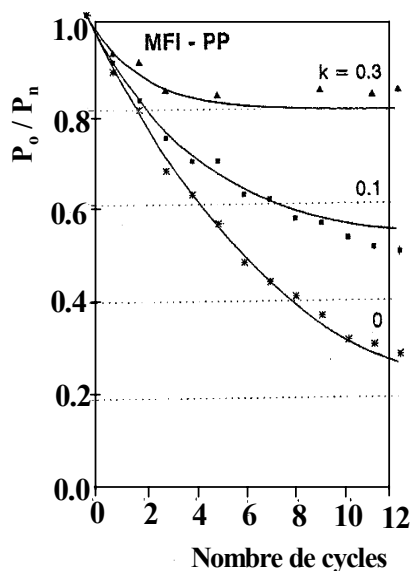
Il est intéressant de comparer le MFI du polypropylène renforcé (GRPP) (dans lequel on a ajouté des fibres de verre) et non renforcé. La plus forte diminution de  $P_0/P_n$  peut être attribuée à une plus forte élévation de la température en présence de fibres qui augmentent la viscosité du milieu. Ceci entraînerait des scissions des chaînes PP.

Pour le polyéthylène, on peut voir que le MFI diminue quand le nombre de cycles augmente. Cependant, comme on peut le voir sur la figure 1, la diminution est faible au cours du premier cycle. En fait, deux mécanismes de dégradation sont en compétition, la rupture des chaînes moléculaires d'une part entraînant une augmentation du MFI; et, d'autre part, la formation de réseau qui conduit à une diminution du MFI.

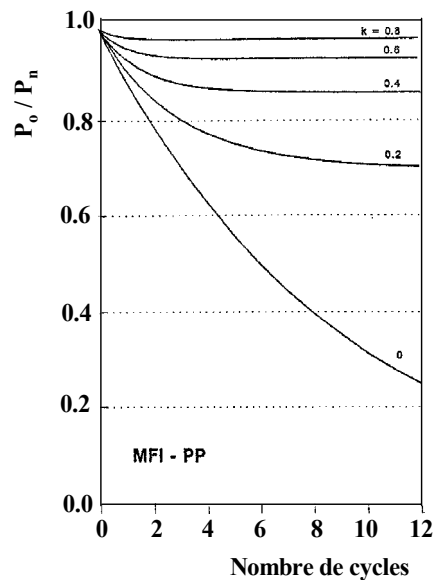
La figure I-3-2 présente les MFI relatifs de mélanges de polymères vierges et recyclés en fonction du nombre de cycles pour différentes valeurs de  $k$  ( $k$  étant le taux de polymère vierge ajouté). La figure 3 présente les courbes théoriques du MFI de différents mélanges en fonction du nombre de cycles, pour différentes valeurs de  $k$ . Ainsi, on peut voir que plus on ajoute une quantité importante de polymère vierge, plus le MFI du mélange atteint une valeur limite rapidement. De plus, cette valeur limite diminue quand la proportion de polymère vierge augmente. On peut ajouter que les courbes expérimentales paraissent être en accord avec des courbes issues d'un modèle. L'évolution des propriétés du mélange comme le MFI peut donc être décrite par une loi mathématique.

**Figure I-3-2- MFI relatif du polypropylène en fonction du nombre de cycles pour différentes valeurs de  $k$**

▲■\* Valeurs expérimentales  
— Valeurs calculées à partir d'un modèle



**Figure I-3-3- Courbes théoriques en fonction du MFI relatif en fonction du nombre de cycles pour différentes valeurs de  $k$**



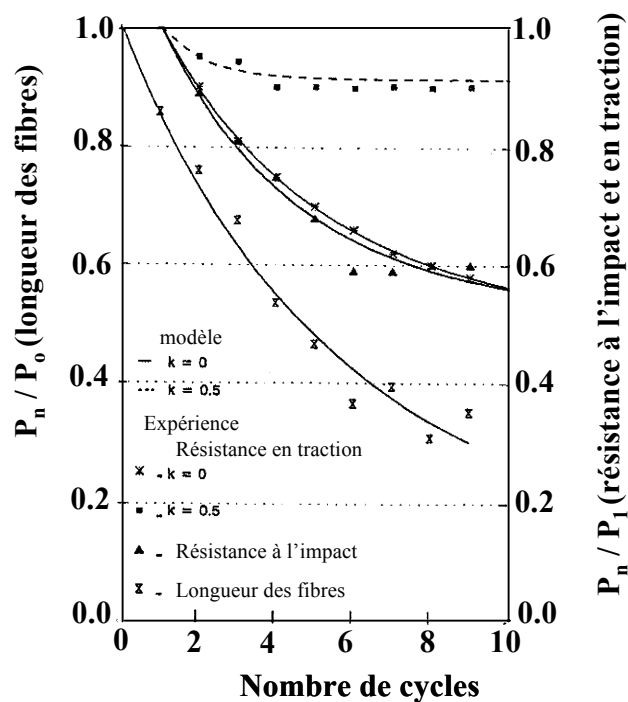


## Longueur des fibres de verre

On peut s'intéresser maintenant au polypropylène renforcé avec des fibres de verre et son évolution au cours des recyclages. Il apparaît en fait que la longueur moyenne des fibres diminue de façon significative au cours des recyclages.

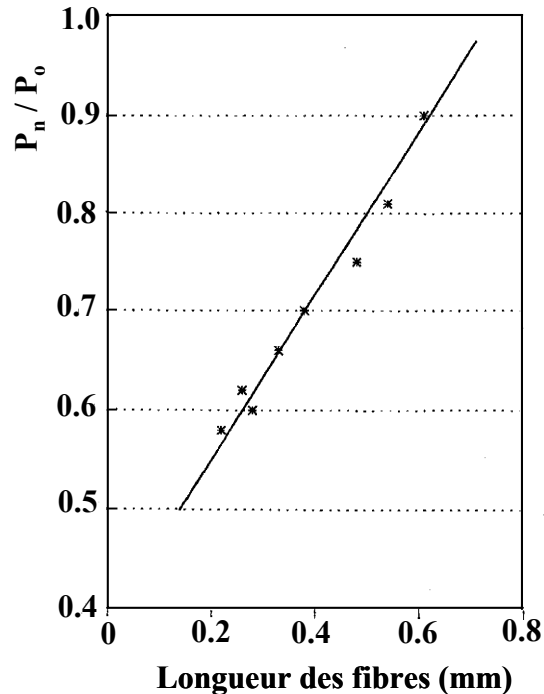
La figure I-3-4 présente les propriétés mécaniques et la longueur moyenne des fibres du polypropylène renforcé en fonction du nombre de cycles et pour différentes valeurs de  $k$ .

**Figure I-3-4- Propriétés mécaniques et longueur moyenne des fibres du polypropylène renforcé aux fibres de verre en fonction du nombre de cycle pour différentes valeurs de  $k$**



Ainsi comme on peut s'y attendre, la longueur des fibres diminue lorsque le nombre de cycles augmente. Il en est de même pour les propriétés mécaniques.

**Figure I-3-5- Variation de la résistance à l'impact du polypropylène renforcé retraité en fonction de la longueur de fibres**



On peut aussi corréler les propriétés mécaniques avec la longueur des fibres comme le présente la figure I-3-5 . On peut voir que la dépendance est approximativement linéaire. Les variations de longueur des fibres ont une influence significative sur les propriétés mécaniques. Plus les fibres sont courtes, plus les propriétés mécaniques sont faibles.

#### **I-4- EXEMPLES DE RECYCLAGES INDUSTRIELS**

##### **I-4-1- RECYCLAGE DE PARES-CHOCS EN PP-EP**

Discussion du 17/10/00 avec M. Glotin (ATOFINA – Serquigny))

ATO fabrique du PP qui est mélangé à un copolymère PE-PP fabriqué in situ par l'intermédiaire d'un peroxyde. C'est le copolymère élastomère EP qui améliore les propriétés au choc et lui permet de satisfaire au cahier des charges exigé pour les pare-chocs.

Une étude a été réalisée sur le recyclage de ces équipements qui peuvent être retransformés en pare-chocs et satisfont les spécifications. Néanmoins, le projet n'a pas été suivi par un recyclage à l'échelle industrielle en raison de questions de coût (de collecte et d'acheminement a priori).

## I-4-2-RECYCLAGE DE PE ET PP POUR LA FABRICATION DE PISCINES

Enquête auprès de l'entreprise :

**Piscines Jean DESJOYAUX, fabricant européen de piscines**  
La Gouyonnière  
42480 LA FOUILLOUSE  
Tél. 04 74 01 33 02

- Origine du PE et du PP : ils proviennent des déchets ménagers de centres de tri.  
Ces déchets sont essentiellement constitués de PE hd et PE bd (bouteilles de lait, de lessive, etc.) .
- Tonnage : l'entreprise utilise 200 tonnes de déchets par mois, constitués de 80% de PE et 20% de PP.  
L'entreprise recycle 24h/24 et 7 jours sur 7.
- Proportion du mélange : 20% et 80% dans les deux sens.  
Si on dépasse les 20%, les propriétés mécaniques sont fortement diminuées.
- Procédés :
  - 1/ Broyage pur
    - \* Déchiqueteur hydraulique
    - \* Overband (pour déferriser)
    - \* Tri aérolithique (tri par densité), il permet d'enlever les impuretés
    - \* Broyeur électrique avec des grilles
  - 2/ Injection avec un prémélangeur.  
On effectue au préalable une pesée des charges introduites en extrusion avec une vis sans fin.
- Chutes de production : elles sont systématiquement réinjectées dans le prémélangeur.
- Aucun compatibilisant n'est utilisé mais un peroxyde commercial en poudre permet d'augmenter le grade. Il fait réagir chimiquement le PE avec le PP, afin de former un copolymère, pouvant compatibiliser les deux polymères.
- Le PP est chargé avec 40% de carbonate de calcium (charge maximale possible), afin de diminuer le coût.  
L'entreprise a observé que le PE n'accepte que 15% maximum de CaCO<sub>3</sub>.
- Ajout d'un sel de zinc : le stéarate de zinc, afin de faciliter les glissements entre chaînes macromoléculaires.
- Fournisseurs de vis sans fin :
  - \* Equipetec (Lyon)
  - \* Piovan (Italie)
  - \* Delta-Neu (Allemagne)
  - \* Transitub.
- Clients : particuliers.

- Aspects des piscines : l'extérieur est constitué de déchets recyclés et l'intérieur de béton. Les réceptacles à béton en matières recyclées sont appelés "cheminées". Ils ont une épaisseur de 4mm, une hauteur de 1.20m et une largeur de 40cm.

#### **I-4-3-RECYCLAGE DE PE, PP ET PS EN PIEDS DE TABLES**

Enquête auprès de l'entreprise :

***MP Industries (groupe TESTA)***

Chemin de Roman

13120 Gardanne

Tél. 04 42 58 34 26

- Activité : fabrication de pieds pour tables de bars, à partir de déchets recyclés.

- Origine de déchets : ils proviennent de différents centres de tri d'ordures ménagères. Ce sont en général des films, des flacons, des emballages, des sacs, etc.

- Composition moyenne des déchets :

\* Mélange de PE bd, hd, bdl :80%

\* PP : 5%

\* PS : 2%

\* Impuretés : le reste.

Ces déchets forment une matière appelée matière densifiée, qui va être utilisée dans le mélange donnant le produit final.

- Proportion du mélange :

\* 20% de matière densifiée

\* 20% de PE hd recyclé (flacons) provenant de SOREPLA (88)

\* 60% de PE bd recyclé de SERP (01).

- Aucun compatibilisant, ni charge n'est ajouté.

- Procédé : le mélange est mis en forme par compression entre 210 et 220°C.

- Tonnage actuel : l'entreprise traite sur ce produit environ 60 tonnes par an.

- Clients : grossistes.

#### **I-4-4- RECYCLAGE DE PE, PP, PVC, PC EN POTEAUX, BACS A FLEURS...**

Enquête auprès de l'entreprise:

***Dauphinoise Valorisation***

Rue de Moyrond

38420 Domène

Tél. 04 76 77 34 00

- Activité : fabrication de poteaux de clôture, de piquets de vigne, de profilés, de planches, de bacs à fleur, etc.

- Origine des déchets : ils proviennent d'un centre de tri à Grenoble, qui collecte des ordures grises (déchets organiques biodégradables).

L'entreprise récupère des déchets non chargés en impuretés organiques (maximum 1%).

- Tonnage : L'usine traite 6700 tonnes par an de déchets plastiques.

- Proportion du mélange :

- PP, PC, PVC : 3 à 5% chacun
- le reste : PE (hd ou bd).

- Aucun ajout de peroxyde ni de compatibilisant.

- Charges : ajout de carbonate de calcium (23 à 25%).

- L'entreprise ajoute également du papier et du carton, provenant du centre de tri de Grenoble. Cela permet d'économiser du carbonate de calcium, le but de ces ajouts étant également de rigidifier le matériau final.

- Procédé :

1. Le mélange parvenant à Domène est stocké sur le site dans une trémie à fond mouvant, alimentant la chaîne de production.

2. Les plastiques sont séchés, puis brassés dans une mélangeuse, permettant une homogénéisation du produit. Il est ensuite orienté vers deux lignes parallèles d'extrusion.

3. Les deux lignes de production sont composées de plusieurs stades de transformation du produit:

- une vis préchauffe le produit. On peut à ce stade ajouter différentes charges minérales, augmentant les qualités de résistance du produit, selon son utilisation finale.
- un malaxeur transforme le mélange en une pâte homogène fondue.
- une extrudeuse permet alors de donner sa forme au produit, par pression et selon la filière (ronde, carrée, octogonale, etc.).
- le produit extrudé en continu passe alors dans un conformateur à eau, qui fige le profilé dans sa forme définitive par refroidissement.
- une scie automatique tronçonne le profilé à la longueur souhaitée.
- le produit est enfin refroidi par une nouvelle aspersion d'eau.

- Chutes : les sciures et écoins sont en général mises dans des bennes, puis transportées dans une décharge. Un nouveau procédé confidentiel est à l'étude pour réutiliser les chutes afin de former des granulés.

- Clients : les piquets et les poteaux sont achetés par des grossistes, puis revendus à des magasins agricoles.

## **I-5- CONCLUSION**

De façon générale, le recyclage de mélanges PE/PP est amélioré en présence de d'additifs qui induisent une amélioration des performances mécaniques si les masses des constituants sont proches.

Si l'on réalise des cycles successifs d'injection moulage à température relativement élevée, on observe une diminution de la longueur des chaînes de polypropylène et une augmentation de celles du polyéthylène. De plus, pour les mélanges chargés, les fibres de verre ont tendance à se casser au cours des cycles successifs.

L'évolution des propriétés peut être modélisée pour prévoir leur variation en fonction du nombre de recyclages.

On a trouvé quelques exemples de recyclage industriel de mélanges contenant PE et PP pour des applications de type piscines, piquets, pots de fleurs...

**II-**

**Les Mélanges PA/ABS**

## **II-1- INTRODUCTION**

Les techniques de mélange de polymères peuvent être appliquées avec succès aux polyamides afin d'améliorer leur résistance à l'impact et diminuer leur absorption d'eau.

De nombreux élastomères ont été utilisés dans ce but (*e.g.* : *EPR ethylene-propylene rubbers*) et ont apporté des résultats satisfaisants pour l'amélioration de la ténacité. [Wu C.J., 1985] [Borggreve R.J.M., 1987] [Greco, 1987]

L'ABS est une alternative intéressante aux élastomères conventionnels : sa forte résistance à l'impact et un aspect plutôt bon ont amené à l'utiliser comme agent durcissant dans de nombreux polymères et spécialement les polyamides [Howe and Wockowickz, 1987].

De plus, la rigidité de l'alliage PA/ABS est meilleure que celle de PA/EPR.

Néanmoins, une difficulté majeure est liée à l'incompatibilité entre le polyamide et l'ABS. Celle-ci ne peut être surmontée qu'en utilisant un troisième composant adéquat. L'ABS greffé avec de l'anhydride maléique s'est avéré être un bon compatibilisant pour les mélanges PA6/ABS [Carrot C., 1991].

## **II-2- ETUDE DES PROPRIETES D'UN MELANGE PA6/ABS COMPATIBILISE PAR L'ABS GREFFE ANHYDRIDE MALEIQUE**

Le compatibilisant utilisé a été obtenu par greffage de l'anhydride maléique sur l'ABS en utilisant du peroxyde de dicumyl comme amorceur. La réaction a été réalisée dans une extrudeuse à vis simple, à 170°C. La réaction chimique qui se produit entre les groupements amines terminaux du PA6 et l'anhydride, pendant la phase de mélange dans l'extrudeuse, apporte l'effet émulsifiant nécessaire à la dispersion correcte des composants dans le mélange.

Une modification de la morphologie du mélange est observée avec l'addition du compatibilisant : la taille moyenne des particules d'ABS est passée de 10µm à moins de 1µm. Le module d'Young et l'allongement à la rupture ont été améliorés, l'alliage est devenu plus visqueux et élastique.

Il existe une quantité adéquate de compatibilisant à incorporer pour atteindre des propriétés mécaniques optimales.

Une étude a été menée sur des mélanges de PA6, ABS et ABS-g-MA contenant des quantités variables de composants.



## Essais de traction

Tableau II-2-1 - Composition des différents mélanges et propriétés mécaniques en traction

Mélange	Composition (% en poids)			Module d'Young (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Résistance à la traction à la rupture (MPa)
	PA6	ABS	ABS-g-MA			
PA6	-	-	-	1130	350	66
ABS	-	-	-	1150	14	37
A1	80	20	0	910	120	43
A2	80	15	5	1040	310	53
A3	80	10	10	1070	360	62
A4	80	5	15	1170	320	61
A5	80	0	20	1170	320	61
B1	90	0	10	1170	360	66
B2	80	0	20	1170	320	61
B3	70	0	30	1170	50	55
B4	60	0	40	1170	18	55
B5	50	0	50	1190	9	54
C1	60	40	0	1170	16	54
C2	60	30	10	1180	250	57
C3	60	0	40	1170	18	55

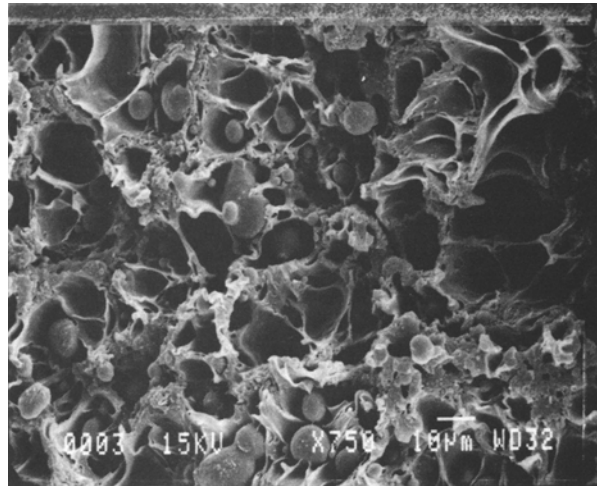
Tout d'abord, on remarque l'importance du compatibilisant. En effet, le mélange A1 a de très mauvaises propriétés mécaniques car il n'est pas compatibilisé. D'autre part, on voit qu'on peut obtenir un mélange ayant de bonnes propriétés sans avoir à utiliser une grande quantité d'ABS-g-MA. Par exemple, pour les mélanges A2 et A3, on atteint des propriétés mécaniques proches de celles du polyamide-6, la faible quantité de compatibilisant à utiliser permettant en plus de diminuer le coût du matériau.

### Discussion des résultats

Pour de faibles quantités d'ABS-g-MA, les mélanges sont fragiles, ce que l'on peut attribuer à un manque d'adhésion entre les phases. La matrice de PA6 supporte toute la charge, le mécanisme de déformation peut être attribué à la phase polyamide. En outre, les vides autour des particules d'ABS peuvent initier la formation de fissures qui fragilisent le matériau.

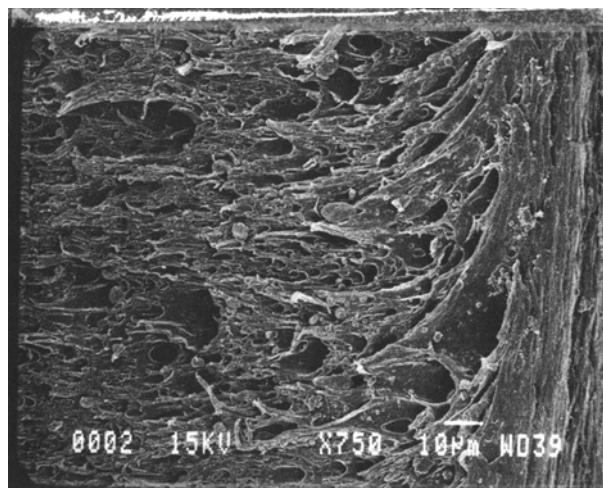
L'addition de compatibilisant permet d'augmenter l'allongement à la rupture dans une certaine mesure, mais, au-delà d'une certaine quantité, l'allongement à la rupture diminue.

**Figure II-2-1- Micrographies SEM des surfaces après rupture (après un essai de Charpy)**



**Micrographie des surfaces après rupture pour le mélange contenant  
80% de PA6 et 20% d'ABS (A1)      ×750**

Les particules sphériques d'ABS sont dispersées dans la matrice polyamide et l'adhésion est mauvaise, les vides entre les phases sont visibles.



**Micrographie des surfaces après rupture pour le mélange contenant  
80% de PA6, 10% d'ABS et 10% d'ABS-g-MA (A3)      ×750**

Les particules d'ABS sont à peine visibles, il y a un allongement important de la matrice polyamide, et les particules d'ABS sont complètement entourées par la matière étirée.

La taille des particules va de 0,5  $\mu\text{m}$  à 1  $\mu\text{m}$  alors que pour le mélange A1, elle pouvait atteindre 10  $\mu\text{m}$ .

La réduction de la taille des particules est la conséquence de l'effet émulsifiant des espèces formées par réaction de l'ABS-g-MA avec le PA.

L'addition d'ABS-g-MA permet d'augmenter l'allongement à la rupture mais si de trop grandes quantités sont ajoutées, on observe sa diminution. Cet effet a été attribué à l'étendue de la réaction de greffage entre les deux phases du mélange. Pour de fortes concentrations d'acide maléique, un grand nombre de chaînes de PA sont greffées sur l'ABS et la mobilité est réduite, ce qui gêne le mécanisme principal de dissipation de l'énergie mécanique dans le matériau. Le rapport des concentrations des groupements anhydride et amine terminaux est le paramètre qui contrôle le phénomène.

### **II-3- CONCLUSION**

L'addition de 5 à 10% d'ABS-g-MA à des mélanges contenant 80% de PA permet de maintenir les propriétés du PA.

### **III-**

## **Les Mélanges PP/PA**

L'intérêt de mélanger du polypropylène avec du polyamide est de réaliser un «alliage» regroupant les propriétés des deux matériaux, mais le PA et le PP sont à priori incompatibles, et leur mélange brut présente des caractéristiques médiocres. Pour en améliorer les performances, il faut ajouter un compatibilisant. Celui-ci apporte une meilleure cohésion, donne un produit qui absorbe peu l'humidité, se met en œuvre facilement, est résistant aux chocs, a un module élastique élevé [Karger-Kocsis, 1995]. Atofina commercialise des mélanges PP-PA et polyoléfines-PA sous la marque Orgalloy.

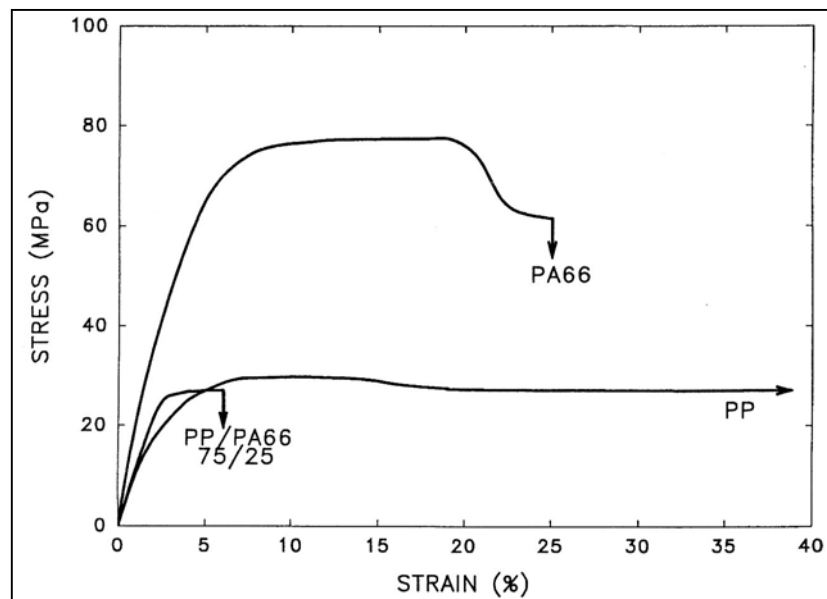
### III-1 MELANGES PA/PP SANS COMPATIBILISANT

Le comportement mécanique du mélange PA/PP est très variable selon sa composition. Si on trace l'évolution de quelques propriétés en fonction de la composition du mélange, on remarque souvent la présence d'un minimum.

Les propriétés relevées sur les mélanges PA/PP sont inférieures à celles du polypropylène ou du polyamide pris seuls.

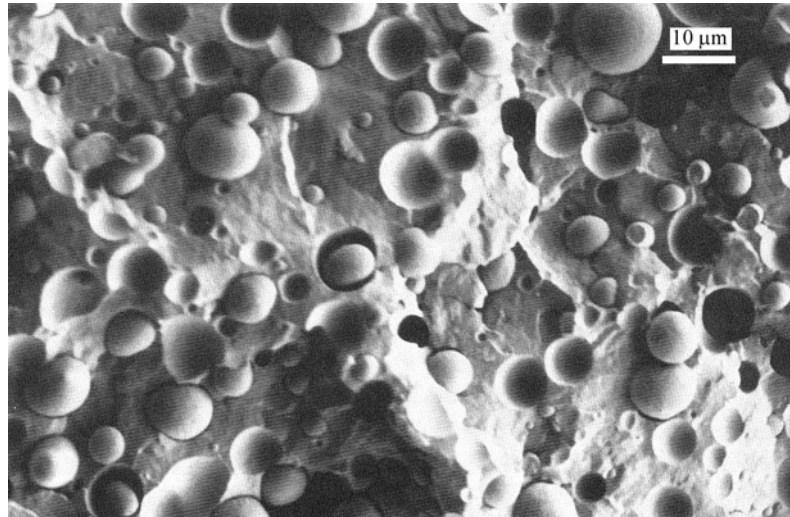
Caractéristique	PP pur	Mélanges		PA-6 pur
		% de PA	valeur	
Module d'Young (daN/mm <sup>2</sup> )	<b>80</b>	<b>60</b>	<b>40</b>	<b>60</b>
Containte à la rupture (daN/mm <sup>2</sup> )	<b>3,5</b>	<b>50</b>	<b>2</b>	<b>7</b>
Allongement à la rupture (daN/mm <sup>2</sup> )	<b>500</b>	<b>40</b>	<b>30</b>	<b>200</b>

**Tableau III-1** - Caractéristiques mécaniques d'un PP, d'un PA-6 et de mélanges PP/PA-6. [La Mantia, 1993]



**Figure III-1** – Contrainte en fonction de la déformation pour un PP, un PA66 et un mélange PP/PA66 (75/25). [Duvall et al., 1994]

Quelle que soit la composition du mélange, la morphologie est toujours grossière, la phase minoritaire est sous forme de nodules insérés dans la phase minoritaire. Suivant le procédé utilisé pour la mise en œuvre du mélange, les nodules ont des tailles et des formes différentes. On trouve ainsi des nodules dont la taille va de quelques  $\mu\text{m}$  à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ .



**Figure III-2** – Micrographie SEM d'un mélange PP/PA à 20% de PP. [Ikkala et al., 1993]

## **III-2- COMPATIBILISATION DU MELANGE PA/PP**

### **III-2-1- Différents compatibilisants envisageables**

La compatibilisation du mélange PA/PP peut se faire par des compatibilisants non réactifs qui sont des copolymères greffés, blocs, étoilés, dont les différentes parties sont compatibles respectivement avec l'un et l'autre composant du mélange.

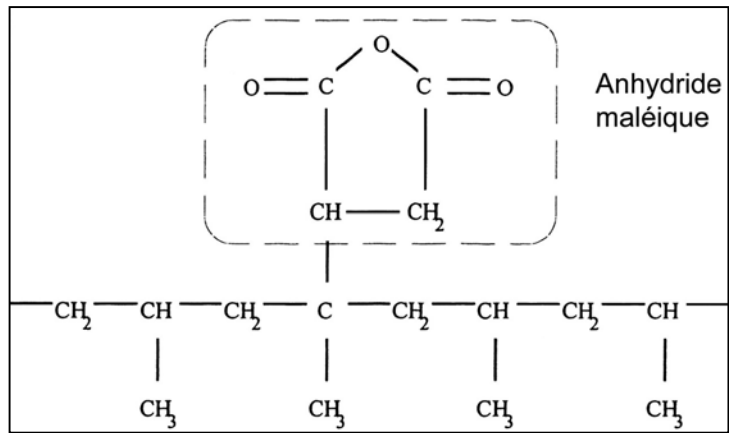
Les compatibilisants réactifs sont des polymères fonctionnalisés. Le PP fonctionnalisé est intéressant. En effet, il reste sur le polyamide des fonctions amines qui réagissent facilement avec les acides et les anhydrides, et c'est cette propriété qui peut être valorisée pour la compatibilisation.

#### ***A/ Le polypropylène greffé anhydride maléique, noté PP-g-MA***

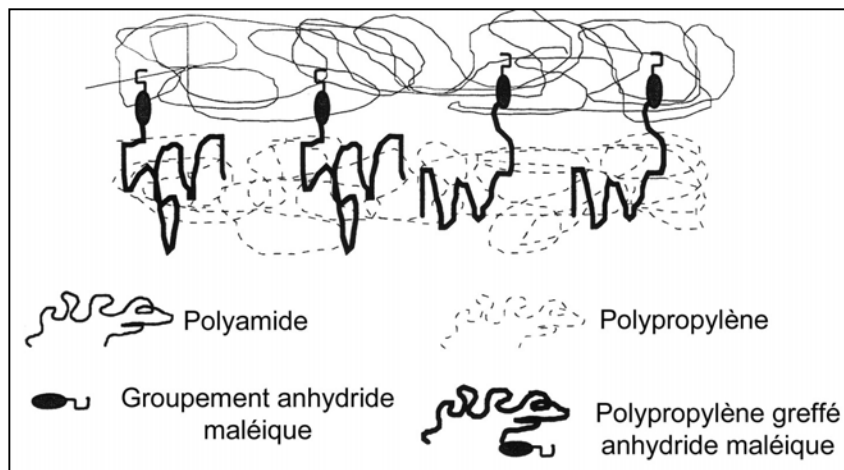
De nombreuses études ont montré que le PP-g-MA était un compatibilisant efficace. C'est le plus utilisé, il a la structure d'un polypropylène sur lequel on est venu greffer (à l'aide d'un peroxyde par exemple) des fonctions anhydride maléique, propres à réagir avec les fonctions amines terminales du polyamide, la partie polypropylène de ce compatibilisant venant se noyer dans le polypropylène du mélange. Il y a donc bien réaction chimique entre le compatibilisant réactif et le polyamide.

Il y a deux techniques :

- La première consiste à ajouter au mélange une petite quantité de polypropylène greffé.
- (On trouve facilement du polypropylène greffé anhydride maléique (e.g. : Exxelor PO 1015 d'Exxon).
- L'autre consiste à introduire l'anhydride maléique et un peroxyde pendant l'opération de mélange, le greffage se fait donc *in situ*.



**Figure III-3** – Structure chimique du polypropylène greffé anhydride maléique. [Chiarilli-Sabin V., 1996]



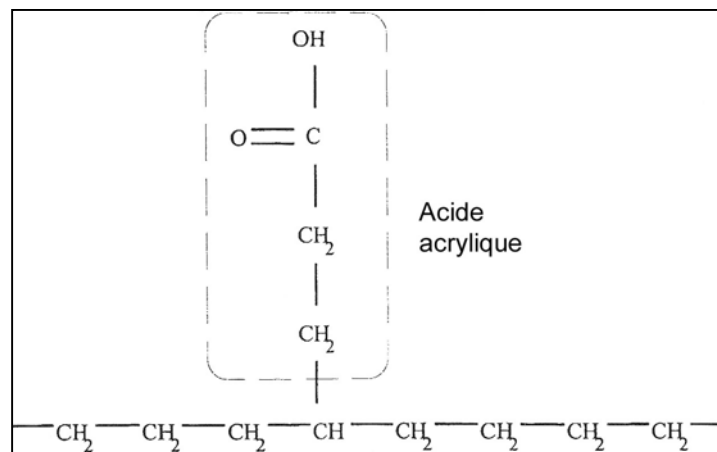
**Figure III-4** – Compatibilisation du PP et du PA par réaction du PP-g-MA sur le PA. [Chiarilli-Sabin V., 1996]

### ***B / Les autres compatibilisants du couple PP/PA***

La majorité d'entre eux sont réactifs et beaucoup sont fonctionnalisés par l'anhydride maléique. La fonction anhydride réagit avec les fonctions amines terminales du polyamide alors que le reste de la macromolécule se solubilise dans la phase polypropylène.

On peut citer le polypropylène greffé acide acrylique (PP-g-AA), le styrène-éthylène-butylène-styrène greffé anhydride maléique (SEBS-g-MA) qui fait partie des Kraton ou l'éthylène-butylène-acrylate greffé acide fumarique, éthylène-éthyl-acrylate-glycidyl-méthacrylate...

#### ***Polypropylène greffé acide acrylique***



**Figure III-5** – Structure chimique du polypropylène greffé acide acrylique. [Chiarilli-Sabin, 1996]

*Le SEBS et le SEBS-g-MA* sont des copolymères triblocs.



**Figure III-6** – Compatibilisation par un copolymère tribloc. [Chiarilli-Sabin, 1996]

Ils font partie de la famille des Kraton, commercialisés par Shell. C'est une famille de copolymères d'oléfinés et de styréniques, fonctionnalisés ou non, qui conviennent à de nombreux mélanges.



### III-2-2- EFFET DES COMPATIBILISANTS

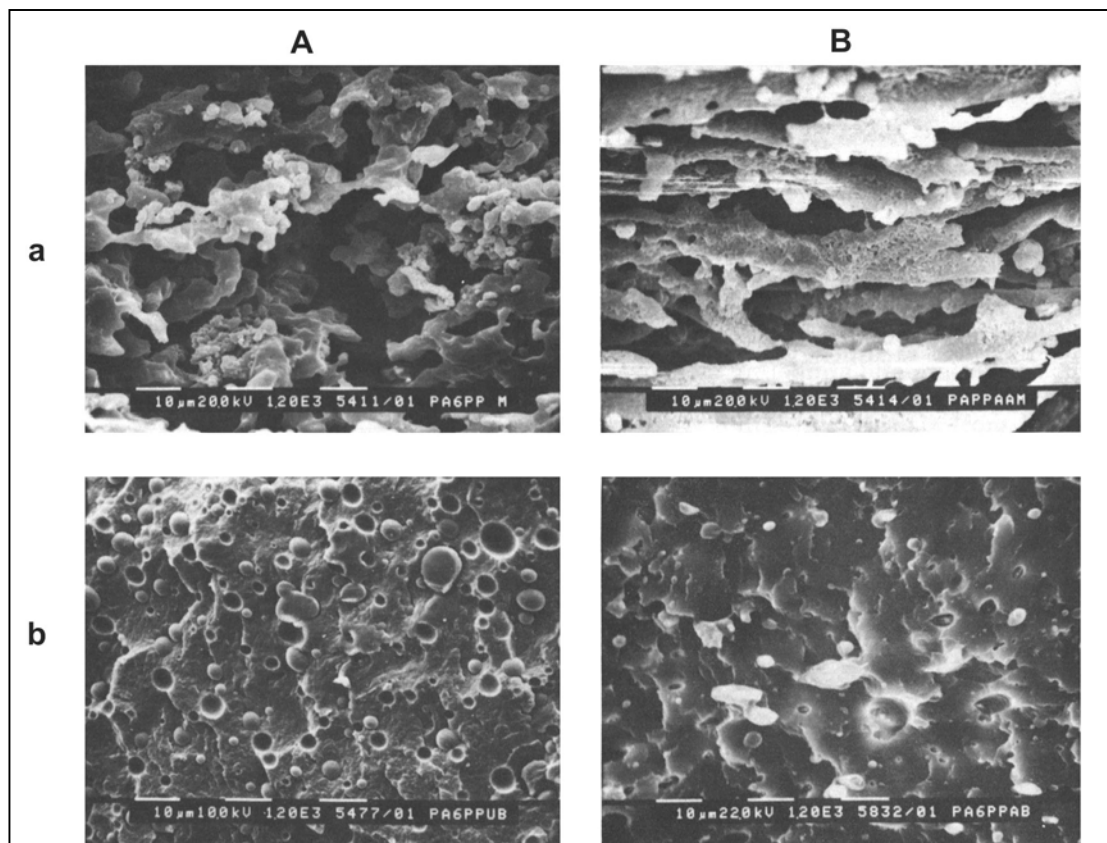
#### *A/ Effet sur la morphologie*

##### *1) Cas d'un mélange PA/PP compatibilisé PP-g-AA.*

La morphologie d'un mélange PA-6/PP (80/20 en masse), sans compatibilisant, et d'un mélange compatibilisé PA-6/PP/PP-g-AA (80/16/4) a été étudiée par [Sondergraad et al, 1992].

Le polypropylène modifié est commercialisé sous le nom de Polybond 1001 (BP Performance Polymers Inc.). C'est un copolymère greffé à partir de polypropylène et de 6% d'acide acrylique.

Des micrographies ont été réalisées sur les surfaces des échantillons après rupture (après cisaillement dans un rhéomètre capillaire).



**Figure III-7 – Micrographies des surfaces rompues**

*Colonne A : Mélange sans compatibilisant*

*Colonne B : Mélange avec compatibilisant*

*Ligne a : Rupture parallèle à l'écoulement après extraction du PA-6*

*Ligne b : Rupture perpendiculaire à l'écoulement*

Dans le polymère non modifié, la rupture intervient préférentiellement à l'interface entre les phases, alors que dans le mélange modifié, elle passe au travers des phases, ce qui indique une amélioration de l'adhésion entre les phases.

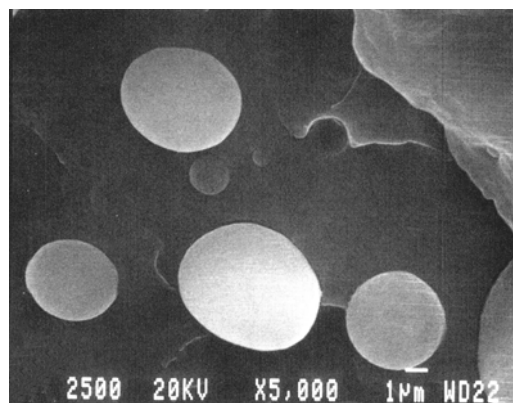
Dans le mélange compatibilisé, la vitesse de coalescence est abaissée, ce qui est une raison majeure de l'obtention d'une dispersion plus fine et uniforme. En effet, le copolymère situé à l'interphase constitue une barrière qui empêche la coalescence.

## 2) Cas d'un mélange PP/PA (75/25) compatibilisé PP-g-MA

Une étude a été menée pour comprendre les relations entre la nature du compatibilisant, la morphologie et les propriétés du mélange. [Duvall et al., 1994]

Les mélanges ont été compatibilisés avec deux compatibilisants PP-g-MA de poids moléculaires différents : « low anhydride compatibilizer *LAC* » et « high anhydride compatibilizer *HAC* ».

Les mélanges sans compatibilisant PP/PA (75/25) présentent une morphologie grossière.



**Figure III-8 – Morphologie du mélange sans compatibilisant (PP/PA : 75/25). [Duvall et al., 1994]**

La taille des nodules de PA diminue dans un premier temps lorsqu'on ajoute le compatibilisant, puis atteint une valeur constante d'environ 0,4µm (le compatibilisant rajouté n'a plus d'effet sur la taille des domaines)

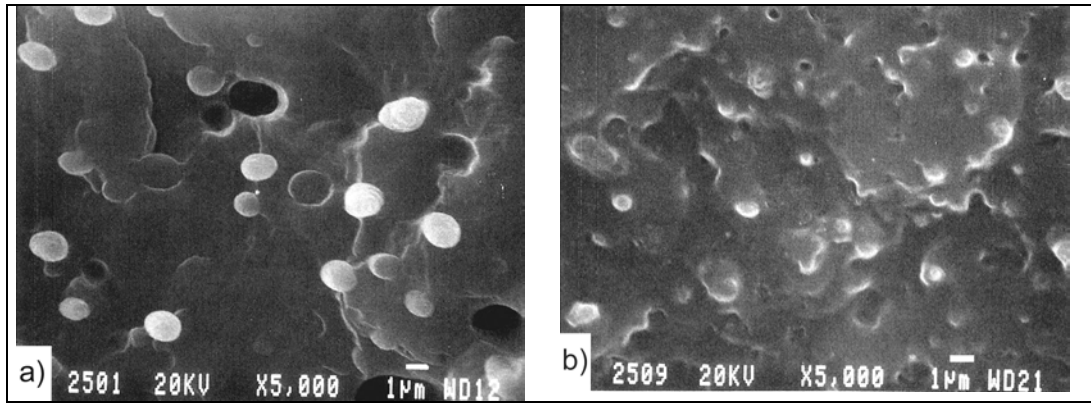


Figure III-9 – a ) Mélange contenant 2,5% de LAC b) Mélange contenant 2,5% de HAC<sup>23</sup>.

Les résultats (figure 9) montrent que c'est la quantité d'anhydride qui a une influence, plutôt que la quantité de compatibilisant

### 3) Conclusion

La présence d'un compatibilisant, qui agit comme un émulsifiant, réduit la taille des nodules de la phase minoritaire, et renforce l'interface entre les nodules et la matrice (phase majoritaire), Cela se traduit au niveau microscopique par une structure plus fine et plus régulière.

### *B/ Effet sur les propriétés mécaniques*

D'une manière générale, les modules et résistances retrouvent des valeurs comparables à celles des composants pris séparément, mais l'allongement à la rupture, même si on parvient à l'améliorer reste faible, la résistance au choc est généralement améliorée par rapport à celle du mélange non compatibilisé.

Si on considère le mélange PP/PA-66 75/25, il apparaît que celui-ci présente un comportement typique des mélanges incompatibles avec mauvaise adhésion interfaciale.

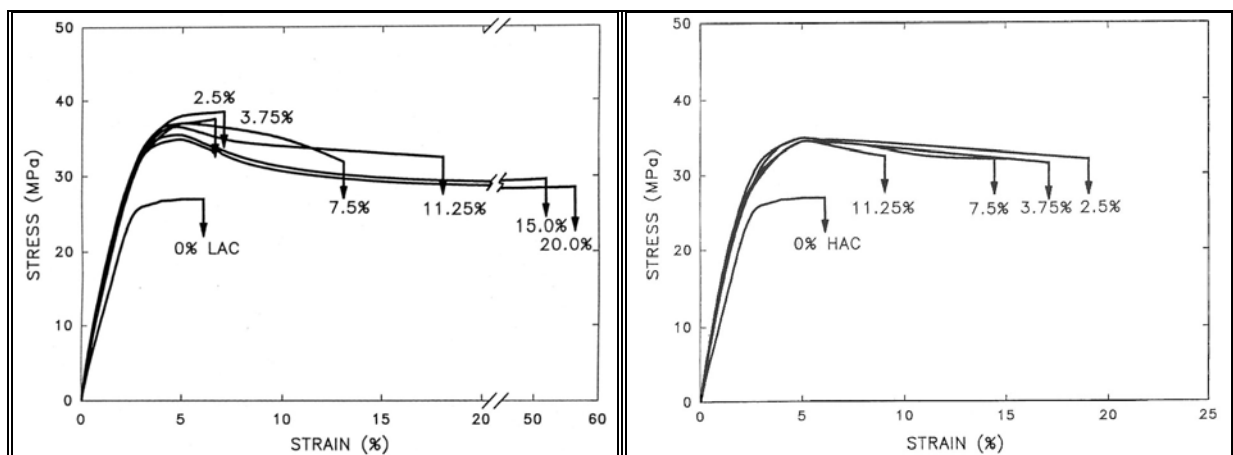
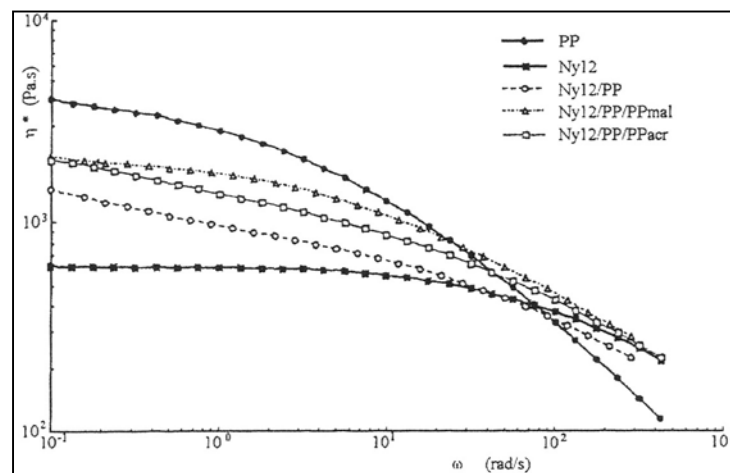


Figure III-10 – Courbes contrainte-déformation pour les mélanges PA/PP compatibilisés par un PP-g-MA a) Faiblement fonctionnalisé b) Fortement fonctionnalisé

L'addition de compatibilisant a permis d'augmenter la résistance à la traction : elle est passée de 27 MPa à 35-38 MPa. Cela peut être attribué à l'amélioration de l'adhésion dans le mélange compatibilisé, qui facilite le transfert des contraintes, les deux phases supportant alors la contrainte.

### *C/ Effet sur la viscosité*

On constate, en général, que les viscosités des mélanges PP/PA sont intermédiaires à celle du polypropylène et celle du polyamide, tout en restant supérieures à celle du mélange PP/PA non compatibilisé.



**Figure III-11 – Viscosité de différents mélanges PA/PP, compatibilisés ou non. [Valenza, 1994]**

Un compatibilisant qui réagit chimiquement avec le polyamide crée de nouvelles liaisons, et on peut penser qu'elles sont à l'origine de l'augmentation de la viscosité

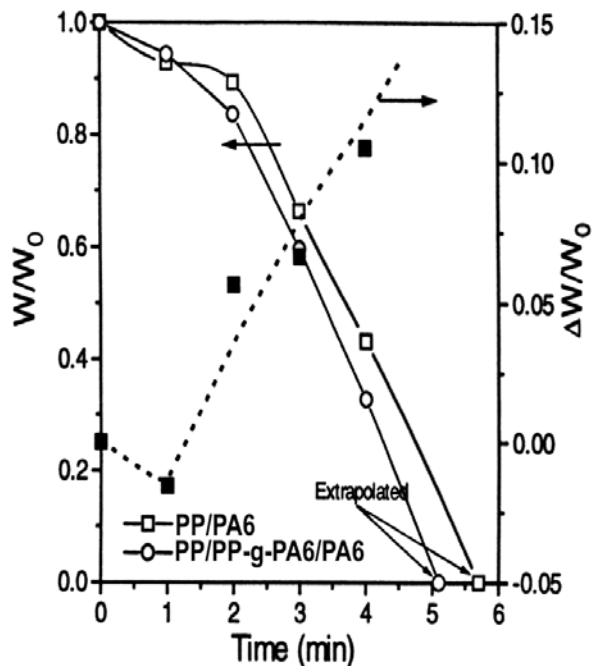
### *D/ Effet sur les propriétés thermiques*

#### *1) Sur la fusion*

Les processus de fusion d'un mélange PP/PA6 (80/20) sans compatibilisant et d'un mélange compatibilisé PP/PP-g-PA6/PA6 (75/5/20) ont été examinés. [Duvall J., 1994]

Dans l'expérience, les mélanges PP/PA6 ont été utilisés comme modèle. Le mélange a été réalisé dans une extrudeuse. Le compatibilisant est un copolymère greffé PP-g-PA6, il a été synthétisé par polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactame en utilisant comme activateur un PP modifié par un isocyanate.

La fusion du PA6 est un peu plus rapide avec le compatibilisant que sans.



**Figure III-12**

Axe de gauche : évolution de la fraction de granules de PA6 non fondus  $W/W_0$  en fonction du temps de mélange

Axe de droite : évolution de la fraction en poids de PA6 non fondu dans le mélange sans compatibilisant en fonction du temps de mélange

Il y a deux mécanismes responsables de l'effet accélérateur du compatibilisant. D'abord, sa présence augmente la conductivité thermique générale du système en diminuant la résistance thermique de la couche interfaciale entre le PP fondu et le PA6 fondu. Cela conduit à un transfert de chaleur plus élevé des parois chaudes vers le système. La conductivité thermique accrue de cette couche augmente la vitesse de fusion des granules solides ce qui fait que la morphologie du mélange se développe plus rapidement avec un compatibilisant que sans.

## 2) Effet sur la cristallisation

Des mesures ont été réalisées sur du polypropylène, du polyamide 6, du polyamide 6.6, et deux compatibilisants : SEBS et SEBS-g-MA. [Ohlsson, 1998].

Le comportement lors de la cristallisation de PP et PA dépend bien évidemment de la structure du mélange. Ainsi, pour les mélanges incompatibles contenant des compatibilisants comme SEBS ou SEBS-gMA en faibles proportions, la température de cristallisation du PP est plus élevée que pour du PP pur.

On remarque que pour des taux de SEBS-g-MA allant jusqu'à 7% environ, la température de cristallisation du mélange est sensiblement identique à celle du PP pur tout en décroissant légèrement. Ensuite, une augmentation de la teneur en SEBS-g-MA à hauteur de 10% conduit à une chute de la température de cristallisation de 180°C à 100°C. Ceci est dû au fait que chaque domaine de PA6 doit être nucléé indépendamment des autres. Ainsi, la cristallisation a lieu à une température inférieure, c'est le phénomène de "cristallisation froide".

Dans les mélanges contenant une forte teneur en SEBS-g-MA, le phénomène de cristallisation froide (cristallisation à des températures beaucoup plus basses que pour la forme pure) apparaît, ce qui est caractéristique lorsque les polymères cristallisent en petits domaines de phase séparée.

### **III-3-CONCLUSION**

Le mélange PP/PA a été étudié par de nombreux auteurs, les propriétés du mélange brut étant très médiocres, on a développé un certain nombre de mélanges avec des compatibilisants nombreux souvent commerciaux. L'utilisation de ces compatibilisants permet d'obtenir une morphologie plus fine et une bonne adhésion entre les phases avec pour conséquence une amélioration des propriétés mécaniques. Ces derniers peuvent également modifier les propriétés rhéologiques et thermiques.

**IV-**

**LES MELANGES PE/PA**

## IV-1- INTRODUCTION

Il s'agit d'alliages où une matrice de polyéthylène haute densité (PEHD) a reçu une phase de polyamide (66 et 6) et un compatibilisant. Ce mélange, généralement mis en forme par extrusion-soufflage a des caractéristiques en perméabilité proches de celles du polyamide. Ce type de mélange est commercialisé par DuPont de Nemours sous la marque Selar RB.

## IV-2- MELANGES PA/PE EN PRESENCE D'UN COMPATIBILISANT (TERPOLYMERE 80% ETHYLENE – 20% ACIDE METHACRYLIQUE ET ACRYLATE D'ISOBUTYL) [Fellahi et al., 1996]

[Fellahi et al., 1996] ont étudié la morphologie de mélanges PE/PA-6 (75/25 v/v) réalisés en extrudeuse, avec et sans compatibilisant (terpolymère 80% éthylène – 20% acide méthacrylique et acrylate d'isobutyl). La figure suivante montre les différences de morphologie de la surface au cœur des matériaux pour des mélanges avec et sans compatibilisant.

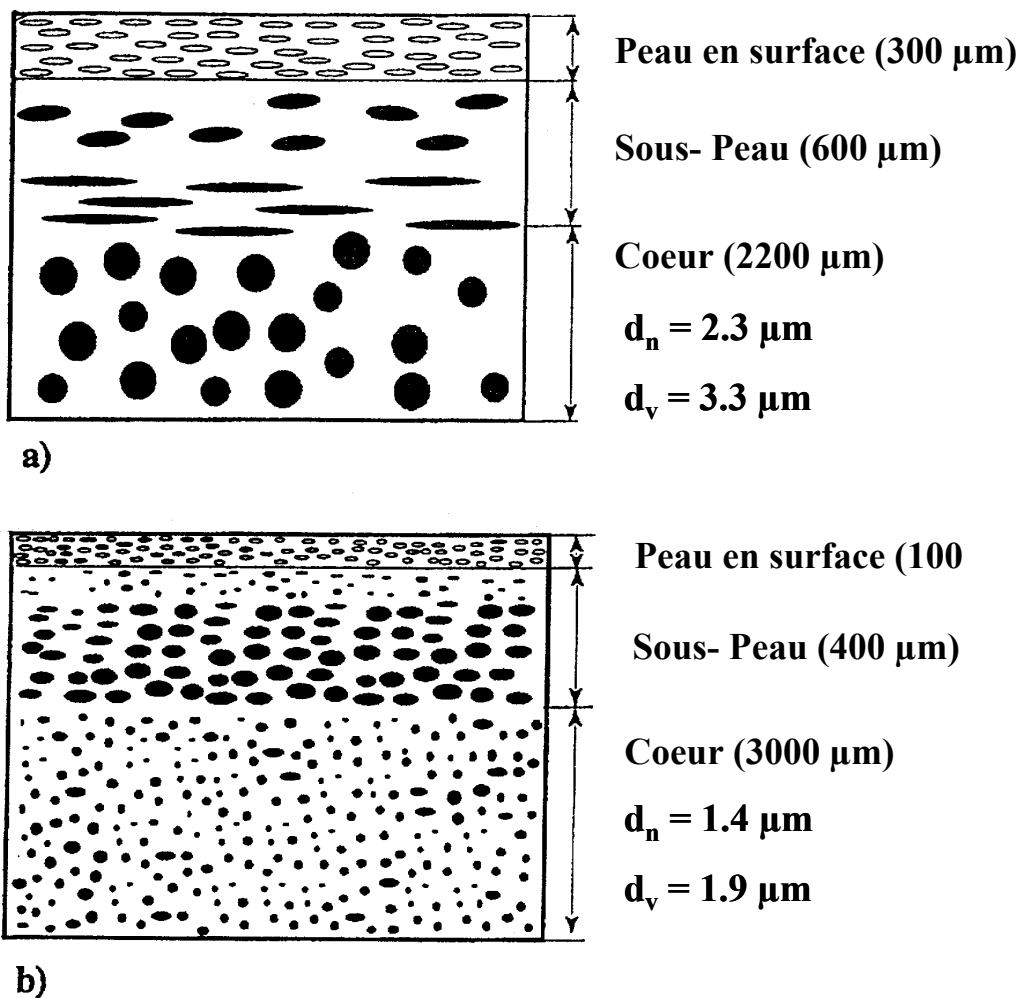


Figure 7 : Schéma de la structure coeur-écorce de mélanges injectés : (a) mélange non-compatibilisé ; (b) mélange compatibilisé



La dispersion est plus fine au cœur du matériau et elle est améliorée en présence de compatibilisant.

### **IV-3- ELABORATION DE MELANGES PE/PA EN PRESENCE DE PEROXIDE [Lambla, 1993]**

Beaucoup de polymères industriels ne présentent pas de réactivité fonctionnelle et il semble donc intéressant d'utiliser des peroxydes pour créer des radicaux libres et faire réagir entre eux des polymères tels que des oléfiniques et des polyamides. Lambla et Seadan se sont intéressés aux réactions induites à l'interface entre deux polymères semi-cristallins non miscibles en présence de radicaux libres résultant de la décomposition thermique de peroxydes pendant la fusion.

Ils ont, en particulier, étudié un mélange de polyéthylène basse densité et de polyamide11, noté PA11, en montrant qu'il est possible d'obtenir une réactivité réciproque à l'interface entre ces deux polymères pendant le mélange dans l'extrudeuse.

#### **IV-3-I - PRODUITS, MISE EN ŒUVRE**

Tous les polymères étaient des matériaux industriels produits par: ENIMONT( LDPE : Lotrene A 0238), ATOCHEM ( PA11: Rilsan BMNO).

Une large gamme de peroxydes a été testée dans une étude préliminaire pour finalement retenir le DHBP 45 (2,5-bis-(tert-butylldioxy)-2,5-dimethylhexane), le Trigonox 145-45 b(2,5-bis-(tert-butylldioxy)-2,5-dimethylhex-3-yne), le Perkadox 14-40(1,3-bis(1-tert-butylldioxy-1-methyl)benzène) et le BCUP 50C (tert-butylcumyl peroxide).

Deux types de monomères difonctionnels ont par ailleurs été introduits, l'anhydride maléique noté MA et le 1-undecenal (UDC) qui est une  $\alpha$ -oléfine produite par Shell.

Un mélangeur de type Haake Rheocord a été utilisé à 200°C pour le LDPE et à 210°C pour le PA11. Une extrudeuse bi-vis corrotative: la Werner&Pfleiderer ZSK30 et la Buss cokneader (PR 46) avec un débit de 5kg/h a aussi été utilisée.

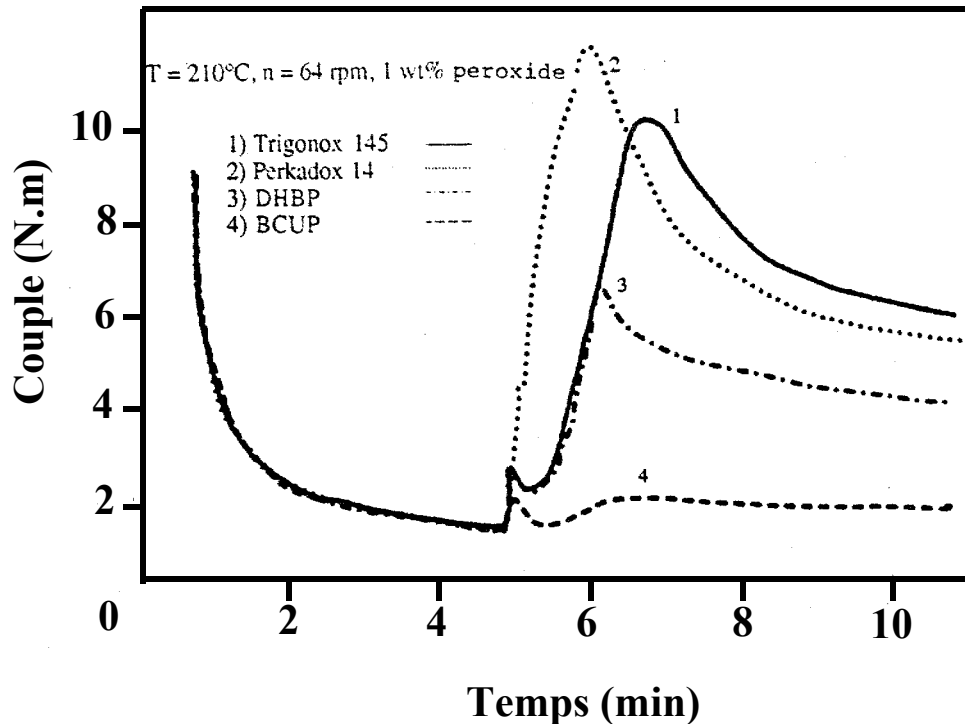
Les granulés ont été séchés et moulés par injection sous forme d'haltères.

La réaction de formation d'un réseau de polyéthylène basse densité en présence de radicaux libres est bien connue et facilement repérable en suivant l'augmentation du couple de torsion dans le mélangeur même en présence de faibles quantités de peroxyde (0.2% en masse). Cependant, dans le cas du PA11, il est nécessaire d'augmenter le taux de peroxyde jusqu'à 1% en masse.

Pour favoriser la dispersion et la solubilisation d'une faible concentration de peroxyde, on peut utiliser les effets de transport d'une petite molécule. Celle-ci doit être capable de dissoudre le peroxyde et de migrer vers l'interface de façon préférentielle ce qui implique une solubilité limitée dans les deux polymères ou du moins dans la matrice principale. L'anhydride maléique (MA) et le 1-undecenal (UDC) ont été choisis pour remplir cette fonction.

L'étude de Lambla et Seadan porte sur différents mélanges polymère, monomère, peroxyde. On utilise du LDPE et du PA11, la concentration en anhydride maléique ou 11-undecenal est fixée à 0.5% en masse excepté pour les systèmes qui n'en contiennent pas.

La figure 1 présente l'évolution du couple en fonction du temps pour des mélanges de composition 80%LDPE / 20%PA11 / 0.2% peroxyde en présence ou non de MA ou UDC.



**Figure IV-3-1- Variation du couple en fonction du temps pour des mélanges contenant LDPE et PA11 ( Les compositions sont exprimées en pourcentage massique)**

Ainsi, conformément à ce qui était prévu, on peut remarquer la faible réactivité des mélanges ne contenant que du peroxyde (courbe 3). Ce qui apparaît plus surprenant, en revanche, c'est la faible contribution de UDC (courbe 2) à la réactivité du mélange en comparaison avec MA (courbe 1) qui est nettement plus efficace.

#### **IV-3-2- CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX**

##### ***Morphologies***

Les micrographies des mélanges 80%LDPE / 20%PA11 et LDPE / PA11 / Peroxyde prises au microscope électronique à balayage après rupture des échantillons préalablement plongés dans l'azote liquide montrent que la matrice est constituée de LDPE dans lequel on trouve des particules sphériques de PA11. L'ajout de peroxyde n'a pas contribué à former un système plus homogène et il est difficile de conclure quant à l'amélioration de l'adhésion interfaciale.

En présence d'anhydride maléique, la taille des particules dispersées est plus petite, de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{m}$ .

##### ***Propriétés Mécaniques***

Le tableau 1 présente les propriétés mécaniques de mélanges LDPE / PA11 pour lesquels on utilise différents peroxydes et soit MA, soit UDC.

Pour chaque mélange, on donne les valeurs du module d'Young E, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture. Les modules et contraintes à la rupture avec peroxyde

sont sensiblement améliorés par rapport aux polymères sans peroxyde. Dans le cas de l'utilisation de peroxyde, on peut noter que l'allongement à la rupture est nettement réduit. En effet, on passe de 121% pour LDPE / PA11 à des valeurs comprises entre 48 et 69% lorsqu'on utilise des peroxydes.

En revanche, lorsqu'on ajoute au mélange LDPE / PA11 / peroxyde un des monomères MA ou UDC, on retrouve pour les trois propriétés mécaniques des valeurs sensiblement proches de celles du mélange LDPE / PA11.

Material	E (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)
LDPE pure	185	11.4	110
LDPE/BCUP 100/0.2	189	15.3	142
LDPE/Tri 100/0.1	212	13.4	101
LDPE/Per 100/0.1	221	14.9	108
LDPE/PA-11 80/20	317	13.7	121
LDPE/PA-11/BCUP 80/20/0.2	276	15.0	69
LDPE/PA-11/Tri 80/20/0.1	342	18.4	48
LDPE/PA-11/Per 80/20/0.1	299	16.4	61
LDPE/PA-11/BCUP/MA 80/20/0.2/0.5	293	17.2	121
LDPE/PA-11/Tri/MA 80/20/0.1/0.5	313	20.0	84
LDPE/PA-11/Per/MA 80/20/0.1/0.5	287	17.1	74
LDPE/PA-11/Tri/UDC 80/20/0.1/0.5	357	20.7	92
LDPE/PA-11/Per/UDC 80/20/0.1/0.5	358	19.6	78
PA-11 pure	1254	38.7	-

**Tableau 1 : Propriétés mécaniques de mélanges LDPE/PA-11 (% massique) (E : Module d'Young;  $\sigma_b$ : contrainte à la rupture;  $\epsilon_b$ : allongement à la rupture).**

Les résultats obtenus confirment la possibilité de créer in situ un taux élevé d'espèces greffées par des mécanismes radicalaires. La cohésion entre les deux phases est améliorée ainsi que le module d'Young et l'allongement à la rupture.

#### **IV-4-CONCLUSION**

Les études décrites ci-dessus font bien apparaître l'importance du choix des additifs dans les formulations : terpolymère, peroxyde... Ces derniers influencent fortement les propriétés finales des matériaux.

**V-**

**LES MELANGES A BASE DE  
PVC ET PE**

*L'étude des mélanges à base de PVC, PS et PE, a fait l'objet de travaux au Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires. [Frerejean, 1994].*

Dans la bibliographie on trouve le tableau V-1 ci-après qui met en évidence l'intérêt des compatibilisants.

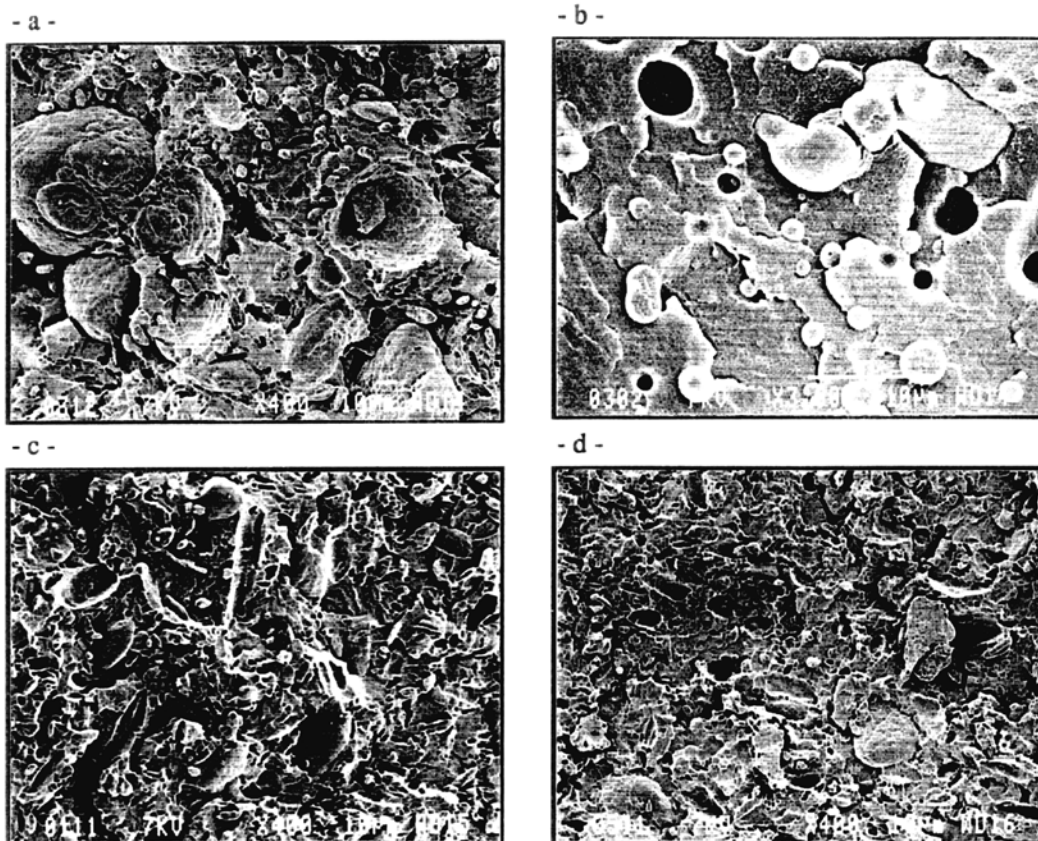
Mélanges	Compatibilisant	Résultats et Observations	Réf.
PE/PVC	5% de PEGMMA	Diminution d'un facteur 10 de taille des phases. Augmentation de $\sigma$ rupture pour mélanges 50/50	[Boutevin B.]
PE/PVC	P(BDbMMA)	Matériau à haute résistance aux chocs	[Teyssie Ph.]
PE/PVC	5% PE chloré	PE majoritaire : $\sigma$ seuil plus faible que PE. Granulométrie fine. PVC majoritaire : mélange hétérogène. Copo. Mauvais compatibilisant	[Barlow J.W.]
PE/PVC	Triallyl isocyanurate TAIC + MgO	Système réactif : formation d'un copolymère et réticulation	[Xanthos M.]
PE/PVC	EVA	Améliore l'élongation et $\sigma$ rupture. Le groupe acétate est supposé avoir un effet adhésif	[Mc Gill W.J.]
HDPE/PS	SBS 7%	Dispersion fine. Un mélange cassant devient ductile	[Dupoux D.]
HDPE/PS	SEBS (Pbutadiène hydrogéné)	Amélioration de la ductilité. Chute de $\sigma$ seuil. Augmentation de l'allongement.	[Lindsey C.R.]
LDPE/PS	2 copolymères blocs (PB hydrogéné-b-PS) 0-10%	Augmentation de $\epsilon$ et $\sigma$ seuil. Dispersion de PS dans matrice de PE optimale pour copo de grande masse	[Fayt R. - Blacher S.]
PE/PS	PsgPE PegS	PS majoritaires : l'ajout de copo augmente résistance aux chocs	
PE/PS	OPSgCPE i.e. PS + gpes oxazoline et PE + gpe ac. Carboxylique	Amélioration choc Charpy et de résistance à traction. Diminution de la taille des phases	[Baker W.E. - Lambla M.]
PE/PS	TAIC/peroxyde de dicumyl 0,4%	Amélioration choc Charpy et résistance en traction. Réduction taille des phases	[Teh J.W.]
PE/PS	SEBS	Diminution de la tension interfaciale de 5,8 à 1,1 dynes/cm (méthode de la goutte pendante)	[Chen C.C.]
PS/PVC	PS-b-caprolactone ou PS-b- MMA 9%	PS majoritaires : Fine dispersion de PVC. Adhésion entre phases renforcée. Matériau plus cassant, car interface rigide. Baisse de $\sigma$ rupture $\epsilon$ améliorée avec PSbMMA	[Heuschen J.]
PS/PVC	Copo PS-PMMA	Réduction taille des phases. Amélioration module de Young	[Teyssie Ph.]
PE/PS/PVC	PE chloré 0-20% Peroxyde dicumyl 0-2%	PE chloré augmente résistance à impact, surtout si PS est en faible quantité. $\sigma$ rupture décroît. Le peroxyde augmente résistance impact et en traction	[Lee M.M.P.]
PE/PS/PVC	PE-g-Sty 4% PE-g-MMA 4%	Meilleure distribution de la phase dispersée. Petite augmentation module traction, $\sigma$ seuil, allongement	[Leseur B.]

**Tableau V-1**

### **V-1- CAS PARTICULIER DES MELANGES PVC / HDPE**

Une partie de l'étude de [V.Frerejean, 1994] correspondait aux binaires PVS / HDPE. L'objectif était d'étudier des mélanges 50% LDPE / 50%PVC réalisés en mélangeur interne et en extrudeuse bivis corotative, en absence ou présence de compatibilisants.

Deux compatibilisants ont été utilisés à des taux de 5%. Le premier était le Kraton 1652, il s'agit d'un copolymère tribloc SEBS poly(Styrène-b-Ethylène Butylène-b-Styrène) de base, de masse molaire 52 500 g/mol commercialisé par Shell. Le second était le PEGMMA.



**Figure V-1 : Morphologie des mélanges binaires 50 LDPE / 50 PVC**

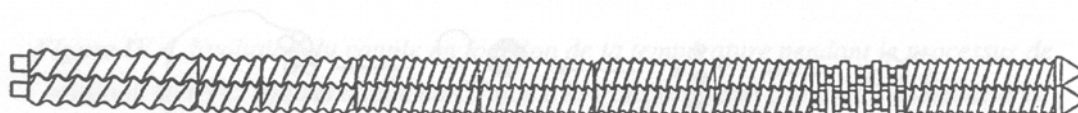
- a- Mélange 50LDPE/50PVC brut mis en oeuvre au mélangeur interne(x400)
- b- Mélange 50LDPE/50PVC brut mis en oeuvre en extrudeuse bivis(x3000)
- c- Mélange 50LDPE/50PVC + 5% Kraton 1652 (x400) mis en oeuvre au mélangeur interne (x400)
- d- Mélange 50LDPE/50PVC + 5% PEGMMA mis en oeuvre au mélangeur interne(x400)

Au mélangeur interne :

Le PVC est introduit directement en poudre est malaxé 10 min à 25 tr/min, à 190°C.

En extrudeuse bivis corrotative:

Le travail est effectué à 100tr/min et un débit de 5.7kg/h, avec un profil de température de la trémie à la filière de 180°C à 190°C.



**Profil de la vis utilisée pour la mise en oeuvre des mélanges avec le PVC**

Les différents mélanges réalisés ont été observés au Microscope Electronique à Balayage (Figure V-1). Si on compare les photos a et b correspondant à des mélanges 50% LDPE/50% PVC sans compatibilisant mis en oeuvre respectivement au mélangeur interne et

en extrudeuse baxis, il apparaît clairement que l'extrudeuse a permis une bien meilleure dispersion que le mélangeur interne.

Si on compare maintenant les photos a et c ou d correspondant à des mélanges 50%LDPE/ 50%PVC respectivement sans et avec compatibilisant (Kraton 1652 ou PEGMMA) mis en oeuvre au mélangeur interne, on note une amélioration de la dispersion due à l'ajout de compatibilisant.

## **V-2-CONCLUSION**

Ce travail met bien en évidence l'importance du choix du compatibilisant et du mode de mise en oeuvre, paramètres fondamentaux pour la morphologie et les propriétés des matériaux.

**VI –**

**LES MELANGES PVC/PU**



[Zhu, 1995] [Wang and Cooper, 1981]

Les mélanges de polymères compatibles sont rares ; toutefois le PVC, par la présence de son hydrogène en  $\alpha$ , est miscible avec un grand nombre de polymères.

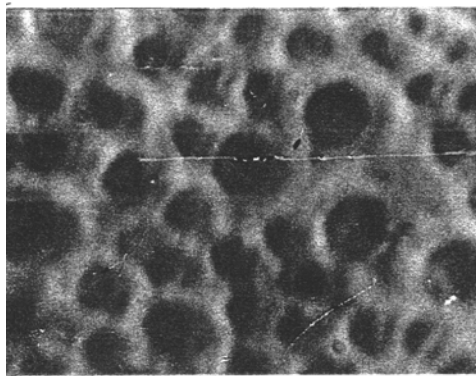
Les mélanges de polymères à base de PVC ont pour but :

- de faciliter la mise en œuvre du PVC lui même, en diminuant à la fois sa Tg et sa viscosité,
- d'améliorer sa résistance aux chocs puisque le PVC présente une fragilité importante s'il n'est pas renforcé.

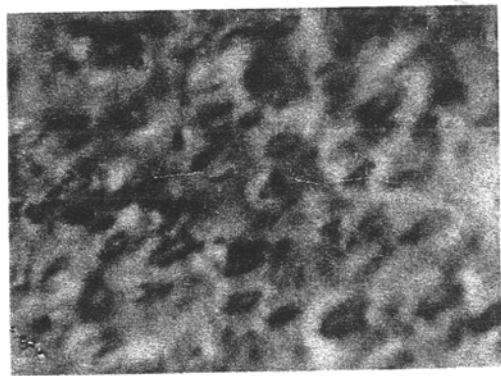
Un grand nombre d'études a été mené sur la compatibilité des mélanges PVC/poly lactone - uréthane (PLCU) et PVC/polyetheruréthane (PEU). Les résultats obtenus mettent en évidence une bonne compatibilité entre le PVC et le PLCU et une miscibilité partielle entre le PVC et le PEU. [Zhu et al, 1995] ont étudié, par des mesures de diffraction X, DSC et DMA la compatibilité entre le PVC et les trois polyesters suivants : le polyéthylène adipateurethane (PEAU), le polybutylène adipateurethane (PBAU), le polyhexylène adipateurethane (PHAU).

Dans un premier temps, l'observation au microscope de ces systèmes montre respectivement, la séparation de phase, pour le mélange PEAU/PVC (figure 1, photos a et b) et l'homogénéité du système PBAU/PVC (figure 1 photos c et d).

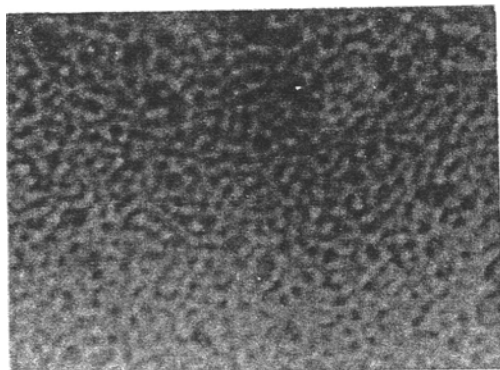
Ainsi, on peut remarquer la bonne dispersion du PBAU dans le PVC notamment pour le mélange 50/50 ( figure 1, photo d) ce qui n'est pas le cas du PEAU ( figure 1 , photos a et b). En effet, on peut noter la présence de domaines sphériques de PEAU dans la matrice PVC dont la taille est de l'ordre de 10 fois supérieure aux domaines de PBAU pour les mêmes proportions (30PU/70PVC).



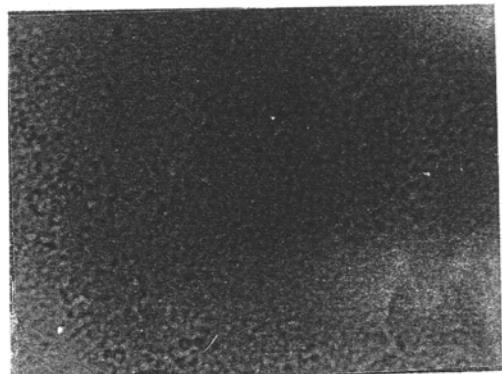
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figure VI-1- Micrographies-(x640)**

- a- mélange PEAU/PVC (50/50)**
- b- mélange PEAU/PVC(70/30)**
- c- mélange PBAU/PVC(30/70)**
- d- mélange PBAU/PVC(50/50)**

De plus, des mesures en DSC et en DMA permettent de conclure à la miscibilité des mélanges PVC/PBAU et PVC/PHAU et à la non miscibilité des mélanges PVC/PEAU.

La figure VI-2 (courbes a, b, et c) représentent  $\log E'$  et la tangente de l'angle de perte mécanique en fonction de la température pour différents mélanges PU/PVC.

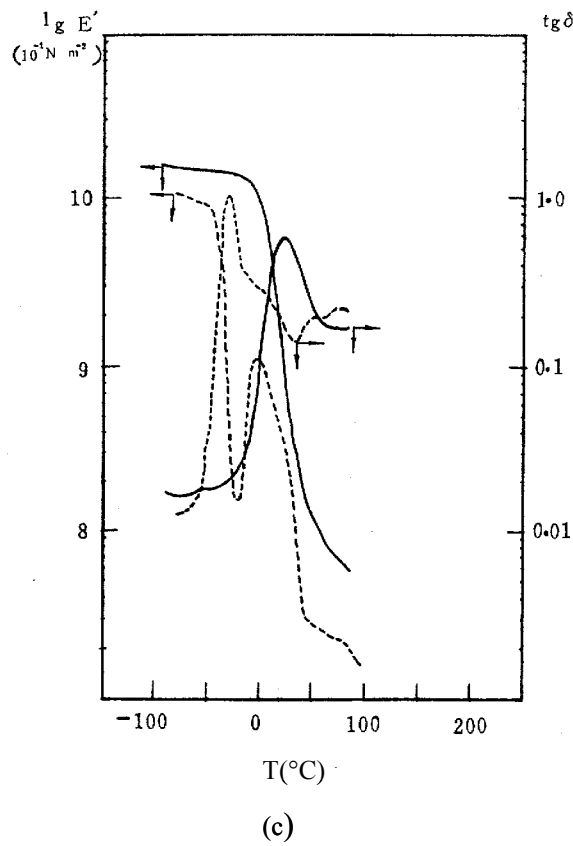
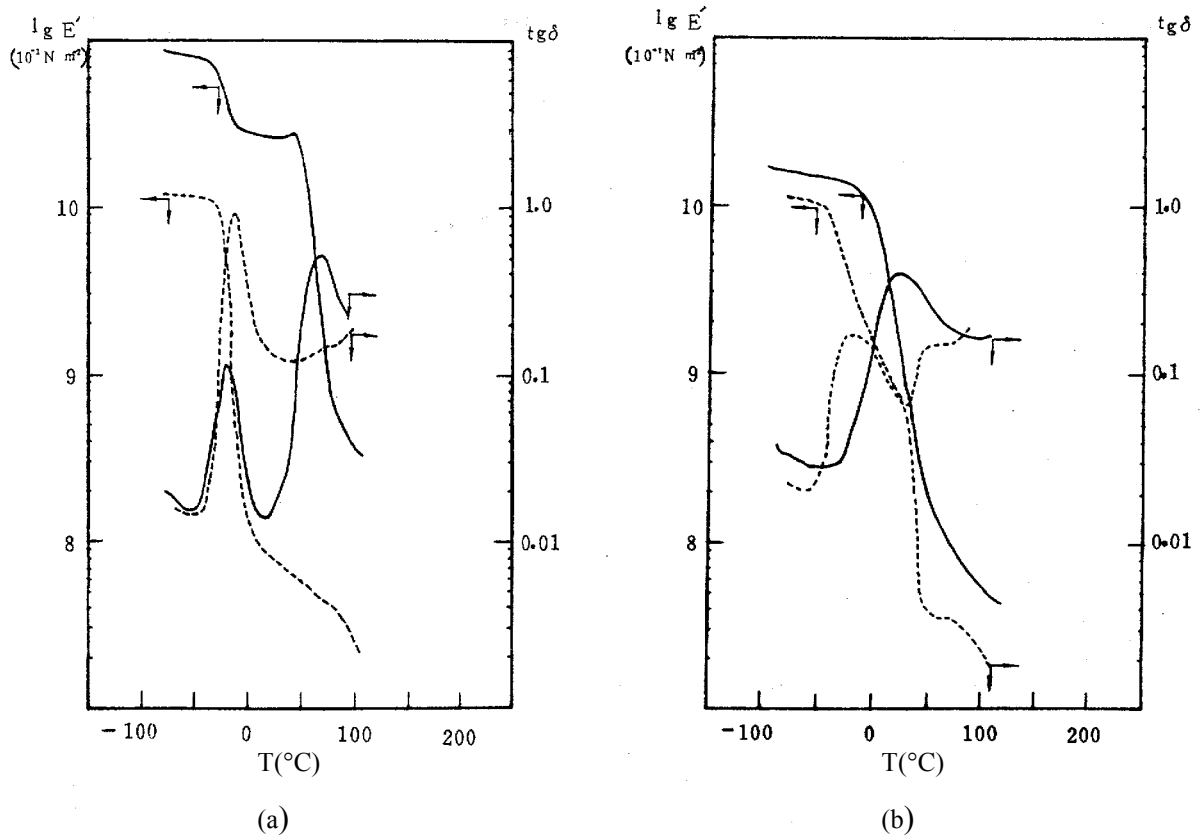


Figure VI-2- DMA du PU dans les mélanges PU/PVC ----- PU/PVC(100/0); PU/PVC(50/50); (a) type PEAU; (b) type PBAU; (c) type PHAU

Ainsi, on peut remarquer que les mélanges PBAU/PVC, PHAU/PVC présentent chacun un seul pic pour la tangente de l'angle de perte mécanique en fonction de la température, respectivement à  $-22^{\circ}\text{C}$  et  $-28^{\circ}\text{C}$ . En revanche, le système PEAU/PVC présente lui deux pics, un à  $-19^{\circ}\text{C}$ , l'autre à  $69^{\circ}\text{C}$ . Ces deux températures correspondent respectivement aux températures de transition vitreuses du PEAU et du PVC.

On peut donc conclure que les mélanges PBAU/PVC et PHAU/PVC sont compatibles alors que celui correspondant à PEAU/PVC ne l'est pas.

Enfin, des tests d'adhésion ont été réalisés sur ces deux systèmes. Ces tests témoignent d'une bonne résistance à l'arrachement des structures PVC assemblées avec les adhésifs polyuréthanes PBAU et PHAU et confirment les résultats des tests précédents.

## **CONCLUSION**

La famille des polyuréthanes est très vaste et il faut envisager les problèmes de miscibilité au cas par cas.

**VII-**  
**LES MELANGES PC/PP**

## INTRODUCTION

Les utilisations des mélanges PC/PP sont variées : films d'isolation, casques, pièces automobiles en raison de leur résistance chimique. Plusieurs travaux ont été menés sur ces mélanges. Ils traitent de leurs caractéristiques chimiques et mécaniques, des compatibilisants, des procédés possibles...

### VII-1- CARACTERISTIQUES DES MELANGES PP/PC [Manna, 1997]

#### VII-1-1. VISCOSITE

Une étude sur la viscosité dans une extrudeuse a été menée en mesurant le moment appliqué à température et vitesses constantes. On observe que pour des mélanges PP / PC (30 / 70), le moment est minimum, donc la viscosité est minimale. L'addition de PP, même faible, diminue significativement la viscosité. La vitesse du rotor n'influe pas sur ces variations.

#### VII-1-2. PROPRIETES MECANIQUES

On peut suivre la résistance à la traction et à la déformation à la rupture des mélanges en fonction de la composition. La résistance en traction est minimale pour la composition PC/PP 30/70. La déformation à la rupture est plus importante pour une composition 50/50 que pour les compositions 30/70 et 70/30. Elle est maximale pour une composition 90/10.

#### VII-1-3. RESISTANCE CHIMIQUE

On a étudié le vieillissement de différents mélanges PC/PP en présence de gazoles dans des conditions fixées (25°C pendant 24h). L'évaluation se fait en comparant trois propriétés mécaniques (résistance à la traction, déformation à la rupture et contrainte à la limite d'écoulement) qui doivent être simultanément les plus élevées possibles.

Composition PC/PP	Résistance au seuil d'écoulement (Mpa)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la limite d'écoulement (MPa)
100 / 0	58.1	35.3	88.2
90 / 10	44.8	52.7	97.2
70 / 30	9.5	11.6	66.4
50 / 50	15.1	16.0	82.0
30 / 70	18.1	20.0	80.0
10 / 90	27.5	28.8	97.6
0 / 100	31.8	64.0	98.5

On peut remarquer que le mélange 70/30 a d'assez mauvaises performances. La composition 30/70 semble offrir un assez bon compromis. L'addition de quantités choisies de PP au PC peut donc améliorer la résistance chimique, sans trop altérer les propriétés mécaniques.

## **VII-2- EFFETS DU COMPATIBILISANT PP-g-GMA [Zhihui Yin, 1998]**

### **VII-2-1. ACTION DU COMPATIBILISANT**

Le GMA (glycidyl methacrylate) contient un groupe epoxy qui peut réagir avec les fonctions -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, ... pour former des liaisons covalentes aux interfaces. On peut étudier l'effet du PP greffé avec du GMA sur les mélanges PP/PC. Ce compatibilisant agit sur la morphologie, les interfaces, les propriétés rhéologiques et mécaniques.

### **VII-2-2. EFFETS SUR LE COMPORTEMENT THERMIQUE ET LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES**

Quels que soient les mélanges binaires ou ternaires, T<sub>f</sub> est constante. T<sub>c</sub> est supérieure de 5 à 8°C pour les mélanges ternaires par rapport aux mélanges binaires. En revanche, T<sub>g</sub> est inférieure de quelques degrés.

La viscosité des mélanges ternaires (PP, PC, PP-g-GMA) est supérieure à celle des mélanges binaires (PC/PP), quelles que soient les compositions.

### **VII-2-3. PROPRIETES MECANIQUES**

Les propriétés mécaniques des mélanges binaires et ternaires sont regroupées dans le tableau suivant:

<b>% PP</b>	<b>% PC</b>	<b>% PP-g-GMA</b>	<b>Module d'Young (MPa)</b>	<b>Résistance à la traction (MPa)</b>	<b>Allongement à la rupture (%)</b>	<b>Impact Izod (J/m)</b>
90	10	0	702	26.4	122	109.8
80	10	10	844	32.8	197	134.5
80	20	0	674	24.3	31.4	58.3
70	20	10	799	30.7	64.5	67.2
70	30	0	625	22.5	5.7	47.3
67.5	30	2.5	660	27.7	14.8	51.1
65	30	5	725	30.5	32.6	56.3
60	30	10	803	36.2	49.7	67.4
50	30	20	874	42.8	69.4	78.9

On peut remarquer que le module d'Young, les résistances à la traction et aux chocs, l'allongement à la rupture sont améliorés en présence de PP-g-GMA. On peut expliquer cela par l'action du compatibilisant, qui réduit les tensions de surface, minimise et homogénéise les domaines, augmente l'adhésion.

## **VII-3- PROPRIETES DES MELANGES TERNAIRES ET BINAIRES DE PP/PC/LCP SEMIAROMATIQUE**

L'addition de LCP (polymères cristaux liquides thermotropes (Unitika Rodrun LC-5000 LCP)) dans une matrice de polypropylène permet une amélioration des propriétés mécaniques dans la direction de mise en forme, mais une détérioration dans la direction transversale.

## **VII-4-CONCLUSION**

Pour les mélanges PC/PP la composition 30/70 offre un bon compromis. Les propriétés peuvent être améliorées en utilisant des compatibilisants PP-g-MA ou des polymères cristaux liquides.



**VIII-**

**LES MELANGES PA6/PC**

**LES MELANGES PA6-PC** ont fait l'objet d'un certain nombre d'études. [S. Horiuchi et al., 1997]

Le polyamide6 et le polycarbonate présentent tous les deux de nombreuses propriétés qui ont été largement utilisées dans de nombreux domaines industriels. Cependant, il y a des aspects négatifs. Par exemple le PA6 résiste bien à la plupart des solvants contrairement au PC, et, d'autre part, le PC est insensible à l'humidité alors que le PA6 y est au contraire très sensible. En prenant tout ceci en compte, on comprend bien que l'on attend d'un mélange PA6-PC qu'il fournisse des matériaux dans lesquels les aspects négatifs de chacun des polymères auront été atténués tout en conservant leurs aspects positifs.

D'après [Gattiglia et al, 1989] ; [Gattiglia, 1990] ; [Gattiglia, 1992], le polyamide 6 et le polycarbonate sont incompatibles pour toutes les combinaisons composition-température. En effet, la dispersion du mélange n'est pas bonne et l'interface entre les deux phases est faible. En conséquence, les propriétés mécaniques d'un mélange PA6-PC sont nettement inférieures à celles des polymères purs. Les propriétés mécaniques restent faibles même pour un mélange contenant 90% de PA6 en masse.

On se propose donc d'essayer d'améliorer les propriétés mécaniques d'un mélange PA6/PC en l'associant avec des compatibilisants : le SEBS-gMA et le SEBS.

### **VIII-1- CONDITIONS EXPERIMENTALES**

L'étude a été faite sur du polyamide6 avec une masse moléculaire moyenne de 22 500g/mol. La concentration des amines en fin de chaîne a été déterminée par un dosage. Elle est de  $5.0 \times 10^{-5}$  mol/g. Le polycarbonate est du Panlite L-1250Y (Teijin Chemical Co Ltd). Les deux polymères ont été séchés à 80°C pendant au moins 12h dans une étuve à vide afin d'éliminer l'eau absorbée.

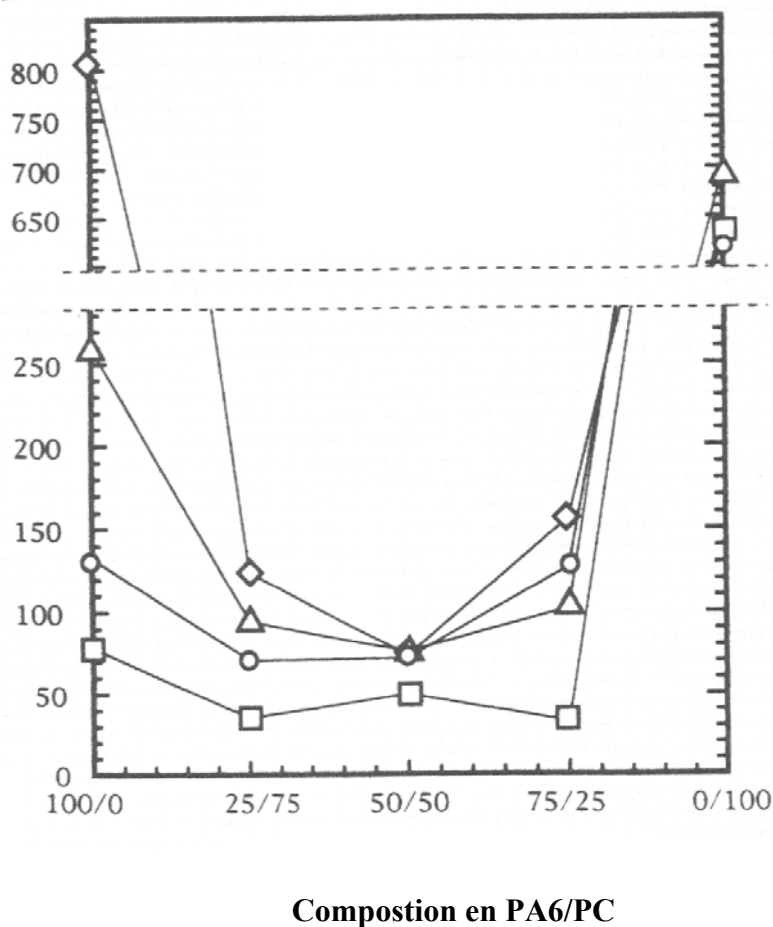
Les auteurs ont utilisé des copolymères triblocs : le poly(styrène-b-(éthylène-co-butylène)-b-styrène) non fonctionnalisé (SEBS) (Kraton 1652 de Shell) ou fonctionnalisé avec 2% (en masse) d'anhydride maléique (SEBS-g-MA) (Kraton 1901 de Shell) afin d'améliorer la compatibilité des deux polymères.

L'ensemble du mélange a été mélangé simultanément avec une vitesse de 80 tr/min à 260°C pendant 10 min. Un échantillon du mélange est ensuite injecté dans un moule placé juste après la machine. La feuille obtenue par moulage avait une épaisseur de 3 mm.

### **VIII-2- RESULTATS**

L'étude a porté sur des mélanges PA6/PC avec différentes compositions, respectivement 25%/75%, 50%/50%, 75%/25% avec des ajouts de SEBS-g-MA et/ou SEBS allant de 5% à 20%. Pour chaque échantillon, on a ensuite déterminé les propriétés mécaniques comme l'impact Izod, le module d'élasticité, la contrainte à la rupture en traction et en compression.

Impact Izod (J/m)

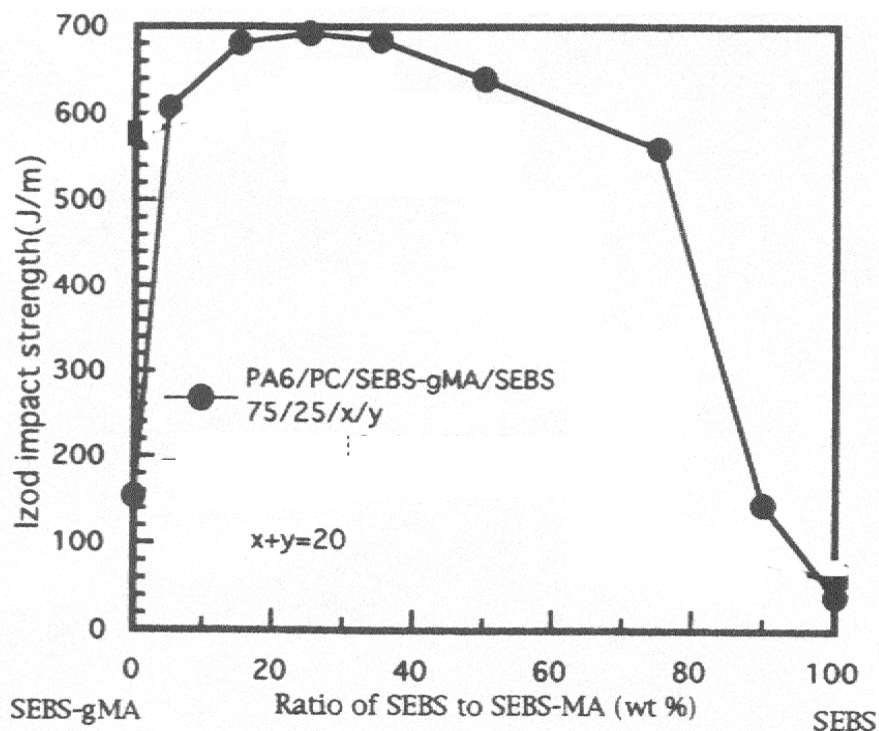


**Figure VIII-2-1- Impact Izod en fonction de la composition PA6/PC**  
**Mélange non compatibilisé □, avec 5% ○, avec 10% △, avec 15% ◇ de SEBS-g-MA**

En comparant différents mélanges PA6/PC contenant différents taux de SEBS-g-MA, on remarque que l'impact Izod est une fonction de la composition en PA6/PC (figure 1). Ainsi, on peut remarquer que pour les mélanges PA6/PC, incompatibles, l'impact Izod est nettement inférieur à celui des polymères purs (pour des compositions de mélange 100/0 et 0/100).

Ceci confirme donc que PA6 et PC sont incompatibles en n'importe quelle proportion. Ces mélanges incompatibles sont caractérisés par une structure biphasée dans laquelle un des composants est dispersé dans l'autre et absent aux joints de grain à cause d'une faible adhésion à l'interface.

L'ajout de compatibilisant SEBS-g-MA dans le mélange accroît nettement l'impact Izod et plus le taux de compatibilisant est important plus le mélange voit son impact Izod augmenté. Par exemple, pour un mélange PA6/PC de 25/75, lorsqu'on ajoute 5% de SEBS-g-MA, l'impact Izod est de l'ordre de 75 J/m alors que lorsqu'on ajoute 15% de compatibilisant il est de l'ordre de 130 J/m.

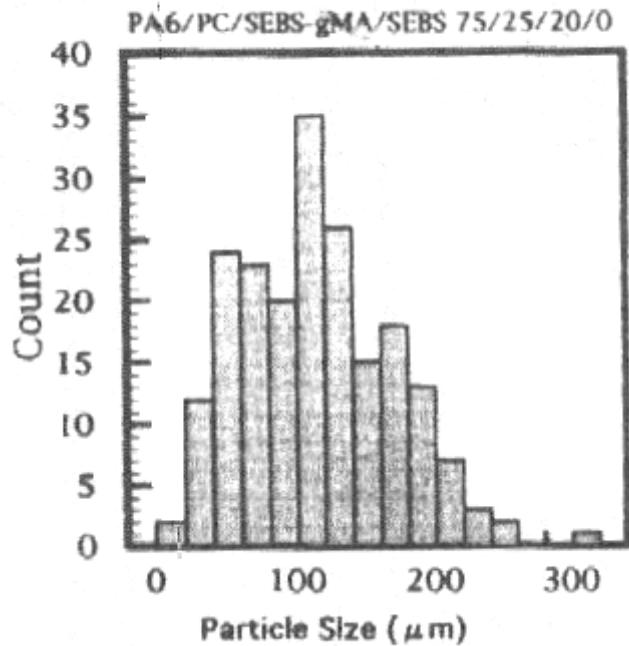


**Figure VIII-2-2- Impact Izod d'un mélange 75PA6/25PC en fonction du rapport SEBS/SEBS-gMA, quantité totale de compatibilisant (SEBS-g-MA + SEBS) constante égale à 20%**

D'après Paul et al [Oshinski A. J., 1992], certaines combinaisons de SEBS-g-MA et SEBS ajoutées à du PA6 permettent l'obtention d'alliages super durs.

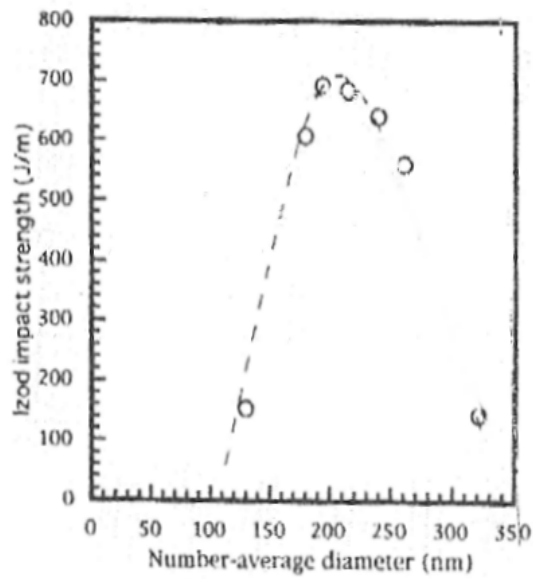
Pour essayer d'améliorer encore les propriétés des matériaux, on peut donc ajouter ces deux compatibilisants aux mélanges PA6 / PC. Si on fait varier le rapport SEBS/SEBS-g-MA, en maintenant la quantité totale de compatibilisant (SEBS-g-MA + SEBS) constante égale à 20%, on peut noter (figure 2) que remplacer seulement 1% de SEBS-g-MA par SEBS conduit à une nette augmentation de l'impact Izod qui passe de 130 à 600 J/m.

La figure VIII-2-3 présente des histogrammes montrant la distribution des tailles de particules de SEBS obtenue avec le mélange 75PA6/25PC contenant 20% de SEBS-gMA (noté 75 PA6/25 PC/20 SEBS-gMA).



**Figure VIII-2-3- Histogramme montrant la distribution des tailles de particules de SEBS dans un mélange 75PA6/25PC/20 SEBS-g-MA**

La taille des domaines de SEBS est liée à l'impact Izod (figure VIII-2-4). Lorsque SEBS-gMA est utilisé seul, les domaines formés sont trop petits pour augmenter de façon efficace la dureté. En intervenant à l'interface entre PA6 et PC, il semble que le SEBS fonctionne comme un élastomère thermoplastique aux joints de grain entre PA6 et PC et permette ainsi une distribution des contraintes et un transfert d'énergie vers la phase de PC. La formation de microdomaines de SEBS aux joints de grain peut permettre d'accroître suffisamment la dureté de l'interface pour compenser l'absence d'inclusions de SEBS dans les domaines de PC.



**Figure VIII-2-4- Impact Izod d'un mélange 75PA6/25PC en fonction du diamètre moyen des particules de SEBS**

### **VIII-3-CONCLUSION**

Le travail présenté ci-dessus fait bien apparaître que l'ajout de copolymères ou de mélanges de copolymères peut permettre d'améliorer de façon significative les propriétés de mélanges.

**IX-**

**RECYCLAGE**

**D'UN MELANGE**

**DE POLYMERES COMPLEXES**

**EN PRESENCE DE PEROXYDES**

Des études ont permis de montrer qu'on pouvait augmenter la contrainte à la rupture et la ténacité en ajoutant des peroxydes dialkylés dans les mélanges de polymères.

[Vivier T., 1994]

[Fellahi S., 1991]

Cette amélioration peut être expliquée par la formation de mélanges complexes de copolymères obtenus par recombinaison de macroradicaux. Ces copolymères agissent comme compatibilisants qui améliorent l'adhésion aux joints de grains.

Un peroxyde peut modifier la morphologie d'un mélange LDPE/PP en minimisant les disparités rhéologiques et en augmentant la dispersion du mélange

[Yu D.W., 1990]

[Yu D.W., 1992]

L'étude porte sur un mélange de sept polymères que l'on retrouve couramment dans les déchets (LDPE, HDPE, PP, PE, PVC, PS, PET), que l'on modifie par incorporation d'un peroxyde dialkylé.

## **IX-1-MATERIAUX ET CONDITIONS EXPERIMENTALES**

### **IX-1-1-COMPOSITION DU MELANGE**

Matériaux	% dans le mélange	Melt Flow Rate
LDPE	45	35.0
HDPE	15	0.7
PVC	15	0.71
PS	7.5	8.5
HIPS	7.5	3.0
PP	5	4.0
PET	5	1.2

Le peroxyde choisi est du 2.5-dimethyl-2.5-di(t-butylpéroxy)hexane, qui est utilisé en extrusion réactive, à cause de sa stabilité thermique et de sa capacité à générer suffisamment de radicaux dans le peu de temps de passage dans l'extrudeuse.

### **IX-1-2-PROCEDE**

Tous les composants du mélange, dont le peroxyde, ont d'abord été prémixés. Les opérations de mélange et d'extrusion réactive sont effectuées séparément afin d'optimiser chaque étape.

Les différents polymères n'ayant pas le même comportement autour de la température d'extrusion, il a fallu suivre une procédure particulière. Le PVC a été mélangé avec 1.5% de butyl mercaptan. Pour pouvoir mélanger le PET à une température aussi basse que possible, on le mélange dans une proportion de 1/3 au HDPE à 265°C. Ainsi, on obtient une phase dispersée de PET. Ensuite on peut mélanger (150 rpm, 120g/min et profil de température de 130-170°C) les autres constituants

On effectue l'extrusion pour différents pourcentages de peroxyde (0 ; 0.5 ; 1 ; 1.5 ; 2).



### IX-1-3-CARACTERISATION

La résistance à la traction et l'impact Izod des échantillons ont été testés selon les standards ASTM

### IX-2-RESULTATS ET DISCUSSION

Procédé : dans les expériences préliminaires, les paramètres d'extrusion réactive étaient les mêmes que pour le mélange des sept plastiques en l'absence de peroxyde. Mais la température et la quantité de peroxyde modifient largement l'apparence de l'extrudat ; celui-ci change de couleur et passe du blanc au jaune lorsque l'on augmente les deux facteurs. On attribue ces changements à la dégradation de la phase PVC.

Propriétés mécaniques et morphologie :

Effet du peroxyde sur les propriétés mécaniques :

Pourcentage de peroxyde	0	0.5	1	1.5	2
Impact Izod (avec entaille) (J/m)	59	67	55	55	45
Impact Izod (sans entaille) (J/m)	133	216	465	385	180
Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	10.9	13.2	16.9		
Contrainte à la rupture (MPa)	10.2	12.5	16.9	20.6	19.3
Allongement au seuil d'écoulement (%)	3.9	5.4	6.8		
Contrainte à la rupture (%)	13.1	10.6	12.5	9.8	7.8

Les micrographies SEM montrent des différences de morphologie entre le cœur et la peau. Les particules de phase dispersées étaient sphériques dans le cœur et allongées dans la direction d'écoulement dans la peau. Ces particules allongées peuvent se comporter comme des fibres en renforçant le matériau. Les conditions de mélange et la présence de compatibilisant favorisent la morphologie cœur/peau, avec différentes tailles de domaines dans le cœur.

Les résultats de l'impact Izod sans entaille montrent bien l'influence du peroxyde. Le meilleur résultat est obtenu pour 1% de peroxyde, ce qui correspond à une amélioration de 250%. Ceci peut être attribué à deux facteurs : le nombre de particules allongées dans la peau est plus élevé et le peroxyde a pu modifier significativement les propriétés mécaniques de certains composants du mélange. On sait par exemple que sous l'effet du peroxyde le HDPE subit une augmentation de ténacité due à la créations de liaisons entre les chaînes de polymère [Kamath V.R. et al., 1990].

Des morphologies plus fines et de meilleures propriétés mécaniques pourraient aussi s'expliquer par l'augmentation de l'adhésion aux interfaces due à la création d'espèces amphiphiles par recombinaison de macroradicaux  
[Lambla M. et al., 1993]  
[Lambla M. et al., 1992]  
[Seadan M. et al, 1993]

## Propriétés rhéologiques

Nous avons vu que les modifications de morphologies jouaient sur l'amélioration des propriétés mécaniques ; sachant que ces modifications peuvent provenir de changements de comportement rhéologique, il est intéressant d'étudier l'effet du peroxyde sur la viscosité.

On part de l'hypothèse que la viscosité de chaque composant du mélange est la même que la viscosité du composant seul dans l'extrudeuse.

Les variations de viscosité dépendent du polymère, chacun subissant des phénomènes différents. Par exemple la diminution de viscosité pour le PP est due à des arrachements d'hydrogène et à la scission beta. Dans le cas du PE l'augmentation de viscosité est due à la réticulation. En supposant que le LDPE forme la matrice, la viscosité des phases dispersées est influencée par les variations du rapport des viscosités. On peut observer l'effet du peroxyde sur le rapport des viscosités :

	Fréquence (rad/s)	Rapport des viscosités				
		HDPE/LDPE	PVC/LDPE	PS/LDPE	HIPS/LDPE	PP/LDPE
Sans peroxyde	0.1	50.3	452.6	66.4	119.9	30.3
	1	23.2	109.5	36.5	61.6	20.8
	10	5.2	13.2	4.7	6.3	5.0
Avec peroxyde	0.1	36.1	14.9	0.9	1.4	–
	1	15.2	7.5	1.4	2.3	0.1
	100	4.4	3.5	1.7	2.6	0.3

On constate que la présence de peroxyde fait tendre le rapport vers un. Or nous savons que les similarités dans les propriétés rhéologiques entre les différents composants du mélange favorise la dispersion des phases et donc des propriétés des mélanges

**[Kamath V.R. et al., 1990]**

[Yu D.W. et al., 1994]

## **IX-3-CONCLUSION**

Le peroxyde change largement la morphologie des mélanges, ce qui est dû aux modifications de comportement rhéologique et de propriétés physiques des composants du mélange.

**X-**

**RECYCLAGE  
DE MELANGES DIVERS**

## X-1- COMPORTEMENT DU POLYPROPYLENE (PP) EN PRESENCE D'UN FAIBLE % D'IMPURETE ORGANIQUE OU INORGANIQUE

Cas Particulier des Mélanges PP/PA, PP/POM, PP/CaCO<sub>3</sub>, [Sabin-Chiarilli, 1997]; [Lin D., 1997]

### Produits, mise en œuvre

Le PP utilisé dans l'étude de V. Sabin-Chiarilli est en fait un copolymère d'éthylène et de propylène commercial (la quantité d'éthylène est d'environ 8%).

Il a été associé à un polyoxyméthylène copolymère (avec quelques séquences d'au moins 4 carbones non oxygénés). Il est important de noter que le polyoxyméthylène se dégrade à température relativement basse (=190 °C quand il est stabilisé). (remarque : le copolymère « hostaform de Ticona » se met en œuvre vers 200°C (il est impératif de ne pas dépasser 230°C !) avec un temps de séjour assez rapide, ce polymère se dégradant en formant du formaldéhyde très toxique).

Pour homogénéiser les mélanges, une extrudeuse bivic corotative (de type Clextal) a été employée. L'alimentation a été faite par un seul doseur contenant les deux types de granulés mélangés manuellement. Les jons recueillis sont granulés et utilisés pour l'injection d'éprouvettes haltères iso 1.

### Résultats

Le module d'Young évolue de façon linéaire avec la concentration en POM. Ceci signifie que le problème de l'incompatibilité entre PP et POM n'entre pas en jeu pour les très faibles déformations.

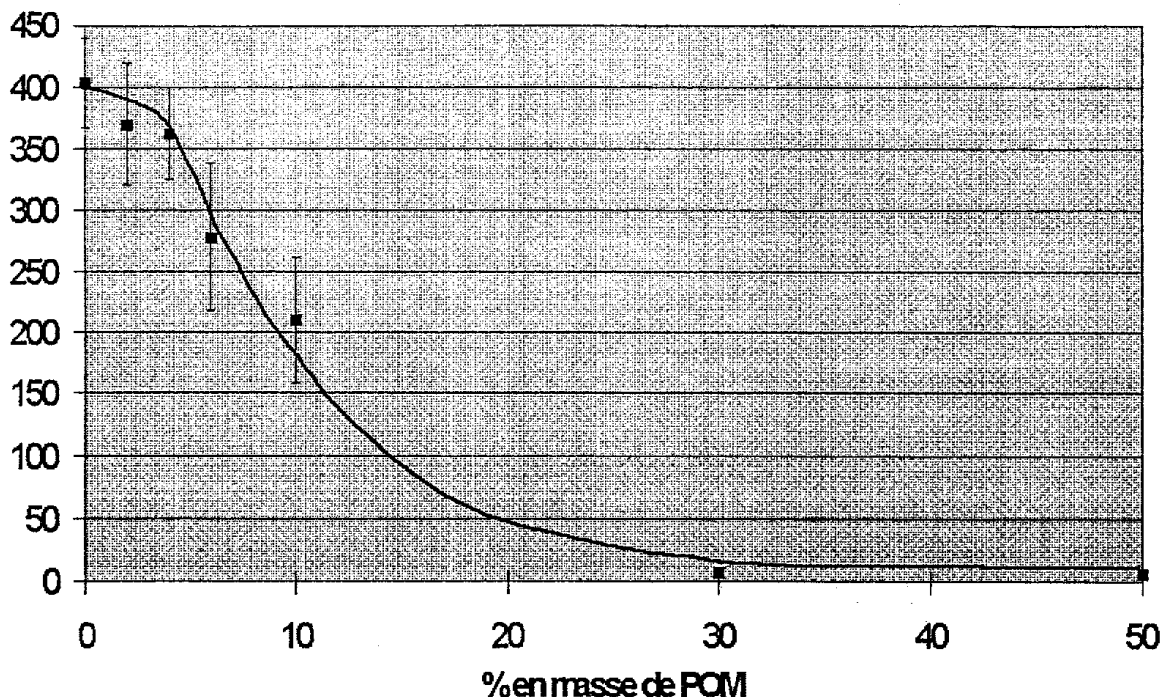
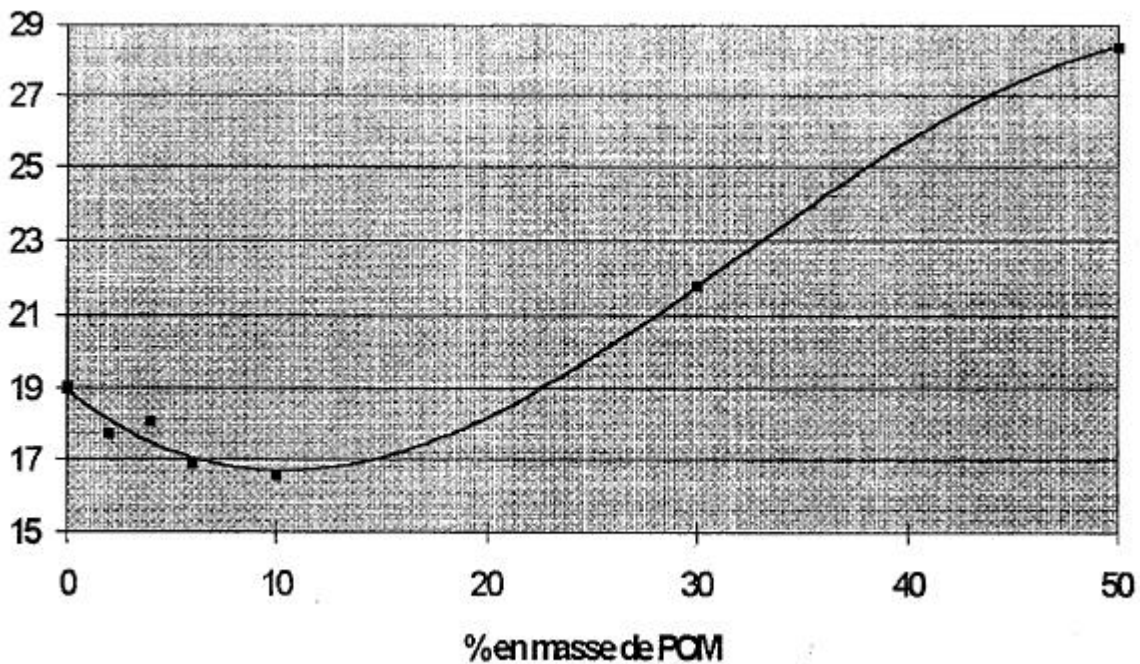


Figure X-7 – Allongement à la rupture des mélanges polypropylène/polyoxyméthylène (%).



**Figures X8 – Contrainte à la rupture des mélanges polypropylène/polyoxyméthylène (MPa).**

Les courbes représentant les contraintes au seuil et à la rupture en fonction de la quantité de POM dans les mélanges montrent que l'addition de POM dans le PP n'a pratiquement pas d'effet jusqu'à 5% pour l'allongement à la rupture, 10% pour la contrainte à la rupture et au seuil, 10% pour allongement au seuil. Pour des taux de POM plus élevés, ce dernier, intrinsèquement plus rigide impose ses propriétés.

### Conclusion

Les résultats obtenus montrent que pour de faibles teneurs (5 à 10% selon les propriétés à évaluer) de POM dans le PP, les propriétés mécaniques (module d'Young, contraintes et allongements au seuil et à la rupture) des mélanges sont proches de celles du PP et ne sont pas affectées par la présence de POM.

## **X-2- RECYCLAGE DE POLYPROPYLENE (PP) ET COPOLYMERE POLYPROPYLENE-POLYETHYLENE (PP-PE) AVEC EPDM**

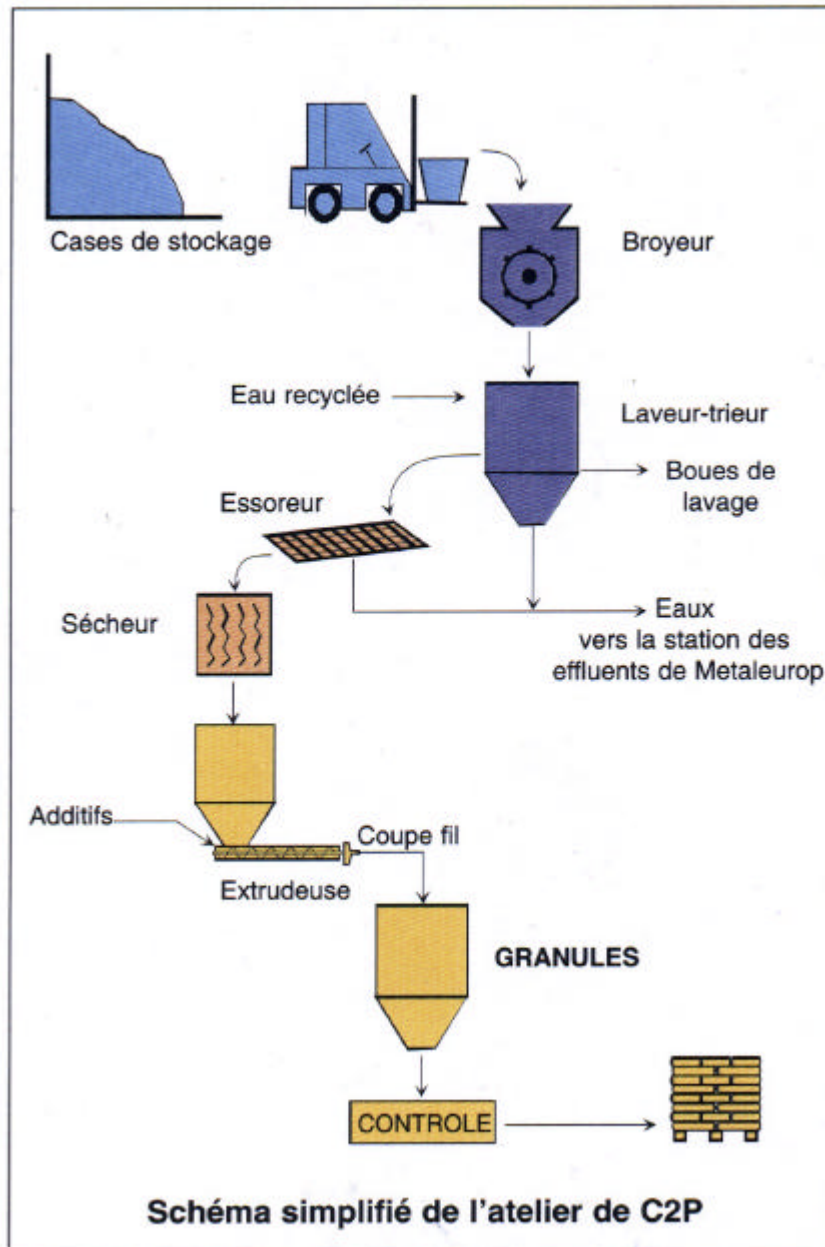
La société Appryl (Atofina) a commercialisé des polypropylènes recyclés à partir de bacs de batteries, pare-chocs... jusqu'à il y a environ 3 ans.

C'est maintenant la société C2P (Villefranche/Saône) qui commercialise ce type de matériau. Cette société récupère des bacs de batteries, des pare-chocs (copolymère PP-PE + EPDM + talc) collectés en France et à l'étranger, et refait des granulés qui peuvent être utilisés pour la fabrication de pièces automobiles, le bâtiment et l'ameublement. C2P est détenteur d'un brevet pour l'élimination de la peinture des pare-chocs. Cette société est

capable de re-granuler des polymères (de matière recyclée non diluée dans de la matière vierge), en particulier des pare-chocs

L'activité essentielle de C2P se situe donc dans le recyclage du copolymère PP-PE (copolymère statistique avec environ 10 à 15% de PE) avec une production de l'ordre de 18 000 t/an.

Lors de la fabrication des granulés, on peut réajuster les formulations et ajouter un colorant, des antioxydants, des additifs anti-UV, du talc, du carbonate de calcium, parfois des peroxydes pour augmenter le grade. A partir des granulés issus du recyclage, il est difficile de fabriquer des pièces d'aspect mais on peut refaire des pièces de structure.



Plastic Omnium Recycling fait aussi du recyclage de copolymère PP-PE en présence d'EPDM et de talc. Le procédé fait appel à de l'extrusion réactive qui permet d'ajouter

quelques additifs. Le matériau recyclé est rarement utilisé pour refaire des boucliers mais plutôt pour des absorbeurs, des passages d'ailes...

### **X-3- RECYCLAGE DE POLYETHYLENE HAUTE DENSITE (PEHD)**

Aux Etats-Unis, on fait des bouteilles en PEhd mélangé à quelques % de polypropylène.

### **X-4- RECYCLAGE DU NORYL (PLASTIC OMNIUM)**

Le polyphénylène ether (PPE) (75 à 85%) est associé à un polyamide (PA) (15 à 25%) pour former du noryl utilisé en carrosserie automobile. Il est possible d'utiliser des rebuts de fabrication que l'on broie et que l'on mélange avec des constituants vierges. La quantité précise de matière recyclée dans les mélanges utilisés en carrosserie automobile n'a pas pu nous être communiquée pour des raisons de confidentialité mais est de l'ordre de quelques %.

Dans le cas des boîtiers électriques, on peut faire du recyclage à 100%. Les pièces sont broyées, re-extrudées et on refait des compounds qui serviront à la fabrication de nouvelles pièces.

### **X-5- RECYCLAGE DE MELANGES D'ABS ET PMMA (VALEO)**

Les supports de feux sont souvent en ABS et les feux arrière en PMMA. Pour récupérer les mélanges constitués d'environ 30% de PMMA et 70% d'ABS, sans charges, Valeo a mis au point un procédé qui consiste à broyer et réinjecter le mélange. Le matériau récupéré sert à faire des supports de feux en PMMA.

### **X-6- RECYCLAGE DE MELANGES PVC ET PMMA**

D'après [W. H. Jiang, 1997], PVC et PMMA sont miscibles en toutes proportions.

### **X-7-LES MELANGES PS/PPE OU PS/PPO**

La famille des polyphénylène éther est désignée par PPO ou PPE.

La diffusion et la conductivité thermique de mélanges PS / poly (2,6 dimethyl-1,4-phenylene oxide) PPE ont été étudiés par [Y. Agari, 1997]. Ces auteurs ont réalisés des mélanges miscibles en toutes proportions à partir de PS ( $M_n = 137\ 500$  g/mol,  $M_w = 313\ 300$  g/mol) et de PPE ( $M_n = 24\ 100$  g/mol,  $M_w = 63\ 600$  g/mol). La miscibilité des mélanges est confirmée par analyses DSC.

Il semble que la miscibilité du PS et du poly (2,6 dimethyl-1,4-phenylene oxide) PPE soit un phénomène assez général [L. An et al., 1997].

## **X-8- RECYCLAGE DES POLYURETHANES**

Il est possible de traiter les PU avec de l'ammoniac ou une amine primaire (par exemple en extrudeuse), ce qui les dégrade en polyéthers et engrais azotés [Congres JPOA 3, Marrakech, 26-27 Avril 2001].

## **X-9- RECYCLAGE DES PLASTIQUES ISSUS DE RESIDUS DE BROYAGE. LE CAS DE GALLOO PLASTICS**

La société GALLOO Plastics a pour vocation le broyage et la valorisation des véhicules hors d'usage et des biens de consommation provenant de France et de l'étranger.

La valorisation des plastiques se fait en plusieurs étapes correspondant à des étapes de tri, de granulation et de formulation des matières recyclées.

Pour le tri, on procède à un premier, puis à un second tri (ou « surtriage »). Ainsi, on commence à trier les familles de polymères thermoplastiques, famille par famille. Ensuite, pour chaque famille, on isole les espèces à valoriser; par exemple le polypropylène, le polyéthylène, le polystyrène et l'ABS sont dissociés des polystyréniques...

On effectue donc des opérations d'addition de charges ou de réactifs en vue de contrôler :

- la viscosité des polymères à l'état fondu
- les propriétés de choc
- les propriétés phoniques
- le module d'élasticité en flexion
- l'allongement à la rupture
- la couleur des produits finis
- le vieillissement des produits finis
- la stabilisation aux UV.

En 2001, GALLOO Plastics prévoit de commercialiser des polyoléfines ainsi que 2000 tonnes de polystyrène et d'ABS provenant des résidus de broyage.

En 2003, ce sont des granulés de PA 66 qui devraient être mis sur le marché.

GALLOO Plastics produit 12 000 t/an (et bientôt 24 000 t/an) de granulés recyclés. Son premier client est l'industrie automobile (80 % des ventes de granulés) pour la production de :

- passage de roues
- boîtes de batteries
- pièces diverses (haut parleurs...)
- pièces thermoformées...

Vient ensuite l'horticulture pour produire des :

- conteneurs
- clayettes



Vient ensuite l'ameublement pour la fabrication de :

- dossiers de sièges
- pièces diverses

Viennent ensuite les divers pour produire des :

- roulettes
- boîtes
- poubelles...

### **X-10- RECYCLAGE DE TOUTES SORTES DE PLASTIQUES, EVENTUELLEMENT MELANGES A D'AUTRES IMPURETES (ALUMINIUM...)**

Toutes sortes de plastiques, éventuellement mélangés à d'autres impuretés, peuvent être réutilisés pour faire des supports de panneaux de signalisation routière. Ces supports sont coulés dans le béton.

## QUELS SONT LES DÉBOUCHÉS DES PLASTIQUES MÉLANGÉS RECYCLÉS ?

Nous avons vu que la technologie de recyclage des plastiques mélangés existe maintenant et qu'elle est disponible à l'échelle industrielle.

Nous avons constaté (par les nombreuses illustrations qui sont présentées) que les premières tentatives existantes permettent déjà de fabriquer des produits, qui ont un sens du point de vue de leur utilité pour la collectivité et du point de vue de l'économie des processus de production et de commercialisation. Mais est-ce que ces technologies sont limitées à la production de piquets de vigne, de bancs de squares ou même de murs anti-bruit ? Bien entendu, non. Il ne s'agit là que des premiers exemples. Pendant que les chercheurs de l'industrie s'employaient à la mise au point des procédés, les spécialistes technico-commerciaux de l'industrie ont passé au peigne fin les utilisations possibles des produits issus du recyclage des plastiques mélangés. La liste qui suit, organisée par filières d'emplois, n'a aucune prétention à l'exhaustivité. Au moins montre-t-elle éloquemment que le problème de demain ne sera pas celui des débouchés mais bien plutôt celui de l'approvisionnement en matières à recycler.

### CIRCULATION ROUTIÈRE - CONSTRUCTION DE ROUTES

#### DÉBOUCHÉS EXISTANTS :

- Murs anti-bruit
- Gendarmes couchés
- Séparateurs de routes
- Piquets de jalonnement, barrières et bornes
- Embases de piquets de jalonnement
- Supports de bicyclettes
- Pavage (briques, grilles et linéaires)
- Éléments de drainage
- Rails de guidage
- Poteaux et clôtures
- Couvertures de protection de câbles
- Conteneurs de service (sable, sel)
- Bordures temporaires de circulation.

#### AUTRES DÉBOUCHÉS POSSIBLES :

- Murs de retenue (neige)
- Oeils-de-chat
- Coussinets de remplissage pour croisements des chemins de fer
- Barres de rail
- Cônes routiers
- Abris de bus
- Tuyaux de drainage coextrudés
- Couvercles de trous d'homme
- Collecteurs de drainage.

### BATIMENT ET CONSTRUCTION

#### DÉBOUCHÉS EXISTANTS :

- Plaques à usages multiples
- Paillason d'entrée (racloir)
- Planchers industriels
- Couvertures de câbles
- Murs de retenues.

#### AUTRES DÉBOUCHÉS POSSIBLES :

- Tuyaux d'égouts coextrudés
- Tubes de systèmes de rénovation
- Panneaux isolants - profils coextrudés (Soles, semelles d'encadrement, seuils de porte, rebords, appuis, tablettes)
- Châssis - Bâtis - Armatures...
- Moules Béton
- Collecteurs de drainage
- Boxes de garage voiture
- Matériaux de toiture
- Menuiserie : coextrudés multi-usages
- Tous composants existants du bâtiment (plastiques, bois, bétons) pouvant être remplacés par des produits plastiques mélangés améliorés.

## INGÉNIERIE MARINE

### DÉBOUCHÉS EXISTANTS :

- Planches de docks
- Bourrelets de protection docks
- Contrôle de l'érosion côtes et plages
- Docks bateaux
- Poteaux et clôtures.

### AUTRES DÉBOUCHÉS POSSIBLES :

- Élevages maritimes (huîtres, moules, langoustes...)
- Équipements de manœuvre, cordages et filets.

## PAYSAGE ET ARCHITECTURE DE JARDIN

### DÉBOUCHÉS EXISTANTS :

- Clôtures, poteaux, portes
- Bancs, tables, aires de pique-nique (soumis à des sollicitations fortes)
- Mobilier rustique de jardin
- Pots de fleurs, plantoirs
- Conteneurs à compost
- Chemins, pas
- Chemins mobiles enroulables
- Treillis
- Boîtes, bacs, réservoirs
- Tuteurs
- Piquets de vigne
- Palissades
- Huttes et abris
- Limites et clôtures de jardin
- Architecture de jardin/Décoration
- Bordures de mares, d'étangs, de pièces d'eau.

### AUTRES DÉBOUCHÉS POSSIBLES :

- Construction de serres
- Construction de terrasses
- Systèmes de drainage (jardin)
- Brouettes
- Éléments d'outillage
- Prévention de glissements de terrain
- Équipements de zoo
- Tuyauteries de jardin coextrudées.

## AGRICULTURE ET FERMES

### DÉBOUCHÉS EXISTANTS :

- Clôtures, piquets, portes
- Planchers et parois d'étables
- Boîtes, bacs, réservoirs
- Planches de séparation
- Construction d'étables
- Système d'évacuation et de drainage.

### AUTRES DÉBOUCHÉS POSSIBLES :

- Appareils multicouches d'alimentation du bétail
- Niches à chien
- Nids pour oiseaux
- Pigeonniers
- Revêtement de silo (multicouches)
- Abris
- Barges.

## TRANSPORT

### DÉBOUCHÉS EXISTANTS :

- Palettes
- Dévidoirs de câbles et fils
- Bobines pour les fibres
- Conteneurs
- Chariots.

### AUTRES DÉBOUCHÉS POSSIBLES :

- Emballages pour le transport (montants, supports par exemple)
- Systèmes de convoyage (parties).

## AUTOMOBILE ET CONSTRUCTION DE BATEAU

### DÉBOUCHÉS EXISTANTS :

- Planchers et revêtement de garnissage pour camions et remorques
- Tapis de voitures (garnissage)
- Cales de roues
- Garde-boue de camion
- Protections de navires.

### AUTRES DÉBOUCHÉS POSSIBLES :

- Logements de roue de secours
- Sous-couches de protection anti-bruit
- Bois dur/remplacement en construction de bateaux (inclus multicouches)
- Poulies.

## LOISIRS, SPORTS, TERRAIN DE JEU

### DÉBOUCHÉS EXISTANTS :

- Équipement de terrain de jeu/lieu de divertissement/cour de récréation
- Poteaux, piquets, barrières palissades
- Sièges de stade
- Allées, passages
- Boîtes et coffres/casiers.

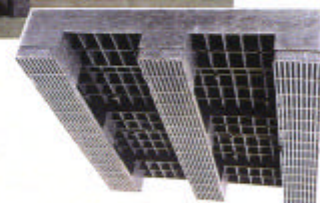
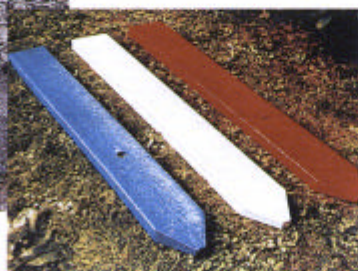
### AUTRES DÉBOUCHÉS POSSIBLES :

- Équipement pour le tennis de table
- Minigolf/terrain de putting
- Architecture
- Équipements de camping
- Traîneaux.

Signalisation.



Palettes.



Plancher d'étable.



Plateau mobile.

Dévidoir.



# A R T (Belgique)

## SOURCE D'APPROVISIONNEMENT :

- Déchets plastiques ménagers (enrichis en polyoléfinés).

## PROCÉDÉ :

- Extrusion monovis et moulage par intrusion basse pression.

## CAPACITÉ HORAIRE : 140 à 190 Kg/h

## PIÈCES OBTENUES :

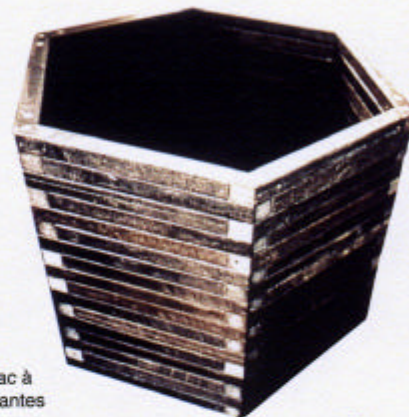
- Profilés longs épais moulés de section cylindrique carrée ou rectangulaire

## APPLICATIONS :

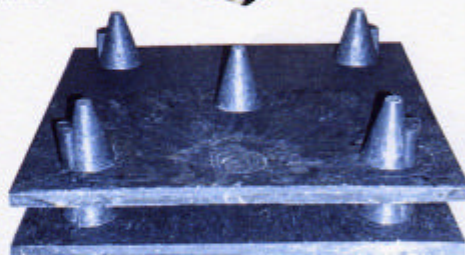
- Agriculture (équipements pour salles de traite, parcs d'attente, planchers, barrières, éléments d'auges, tuteurs d'arbres fruitiers, piquets de vigne, palissades de ranch, piquets d'élevage de moules).
- Jardin (bacs à sable, poteaux, bancs, table, clôtures).
- Génie (appontements pour bateaux, protection d'érosion, retenues de berges, clôtures de chantiers, signalisation routière, rails de guidage).
- Industriel (palettes, profilés de protection, cales de roues).



Barrière ↑



Bac à plantes



Palettes ↑



Embases de signalisation routière

## CONTACT :

ADVANCED RECYCLING TECHNOLOGY Ltd (A.R.T.)  
Industrielaan 4  
B 960 Brakel - BELGIQUE  
Tél. : (32) 55-42-56-71  
Fax : (32) 55-42-56-70  
Telex : 86390 NORART b

## REPRÉSENTATION EN FRANCE :

A R T Industrie  
74 - 80 rue Roque-de-Fillol  
92800 PUTEAUX  
Tél. : (33) 1-47-67-06-70  
Fax : (33) 1-49-00-00-55

# I B I RECYCOPLAST (Allemagne)

## SOURCE D'APPROVISIONNEMENT :

- Déchets plastiques ménagers.
- Déchets industriels.

## PROCÉDÉ :

- Extrusion à cylindre et compression.

**CAPACITÉ HORAIRE:** 600 à 700 Kg/h

## PIÈCES OBTENUES :

- Pièces moulées en compression.

## APPLICATIONS :

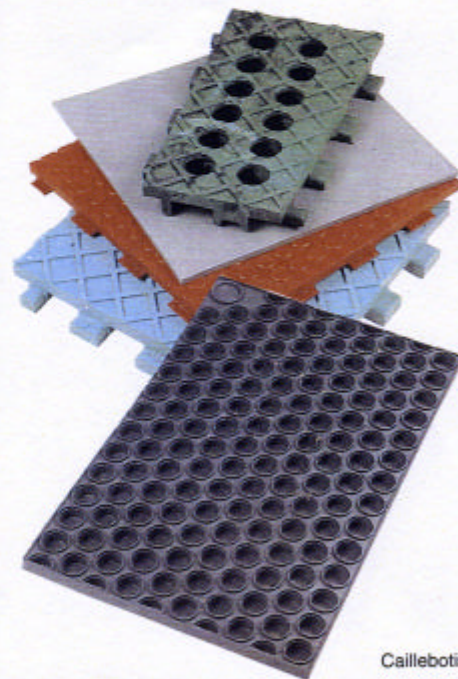
- Jardin (composteurs, clôtures, pots de fleurs, bancs, sièges de jardin).
- Industriel (barrières anti-bruit, conduites de câble, bobinoirs de câble, systèmes de drainage, palettes, conteneurs routiers pour sable, conduites d'écoulements des eaux).



Pots de fleurs



Bacs à plantes



Caillebotis

## CONTACT :

I B I RECYCOPLAST  
Rosenheimer Landstrasse 87  
D 8012 OTTOBRUNN  
DEUTSCHLAND  
Tél : (49) 89 6.09.50.07  
Fax : (49) 89 6.09.50.00  
Télex : 529951 ibi d

# GREINER (Autriche)

## SOURCE D'APPROVISIONNEMENT :

Déchets plastiques industriels ou ménagers propres (majorité PEHD et polyoléfines).

## PROCÉDÉ :

- Extrusion double vis contrarotatives de profilés.
- Coextrusion.

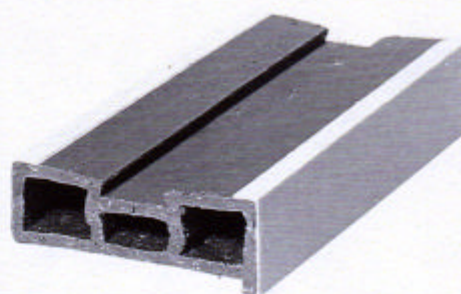
**CAPACITÉ HORAIRE :** 250 Kg/h

## PIÈCES OBTENUES :

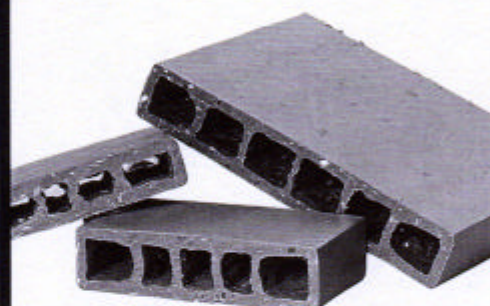
- Profilés longs, creux ou massifs.

## APPLICATIONS :

- Profilés pour le bâtiment (fenêtres).
- Palettes.
- Murs anti-bruit.



Profilés ↑  
↓



Caissons de plantation ↓



## CONTACT :

CA GREINER UND SOHNE GESELLSCHAFT mBH  
Auern 100  
A - 4552 Wartberg/KR - AUSTRIA  
Tél : (43) 7587.504.19  
Fax : (43) 7587.418  
Télex : 061.3758202

# AOUSTIN/OTVD (France)

## SOURCE D'APPROVISIONNEMENT :

Déchets plastiques ménagers (dont 30 à 40 % de papier).

## PROCÉDÉ :

Extrusion en cascade : extrudeuse monovis alimentée par malaxeur double vis.

**CAPACITÉ HORAIRE :** 750 Kg/h

## PIÈCES OBTENUES :

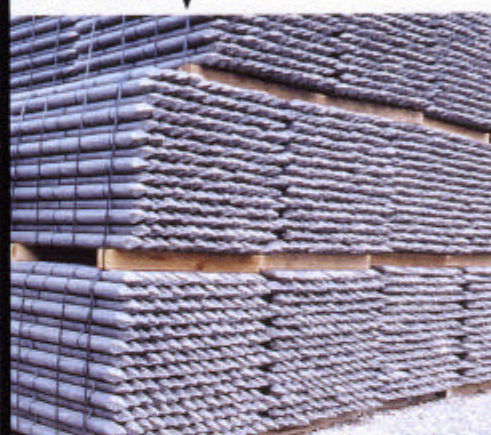
Profilés longs massifs avec section cylindrique ou rectangulaire.

## APPLICATIONS :

- Piquets de vigne.
- Plots de palette.



Piquets de vigne



## CONTACT :

AOUSTIN  
18, rue Kléber - 92400 Courbevoie - France  
Tél. : (33) (1) 47.88.00.13  
Fax : (33) (1) 43.33.59.09  
Télex : 610781 F

OTVD  
Energy-Park - Immeuble 4 - 162, boulevard de Verdun  
92413 Courbevoie Cédex  
Tél : (33) (1) 49.04.90.00  
Fax : (33) (1) 43.34.24.88



# POLYMERIX (USA)

## SOURCE D'APPROVISIONNEMENT :

- Déchets plastiques ménagers.
- Déchets plastiques industriels.

## PROCÉDÉ :

- Extrusion monovis.
- Extrusion double vis.
- Coextrusion possible.

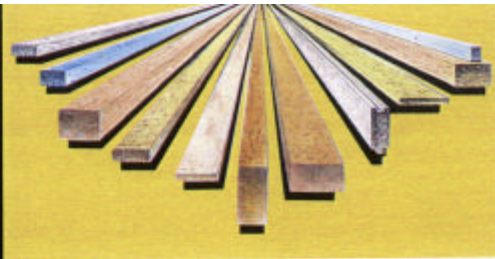
**CAPACITÉ HORAIRE :** 750 Kg/h

## PIÈCES OBTENUES :

- Profilés massifs à section cylindrique ou rectangulaire (jusqu'à 150 x 150 mm et 8 m de long).

## APPLICATIONS :

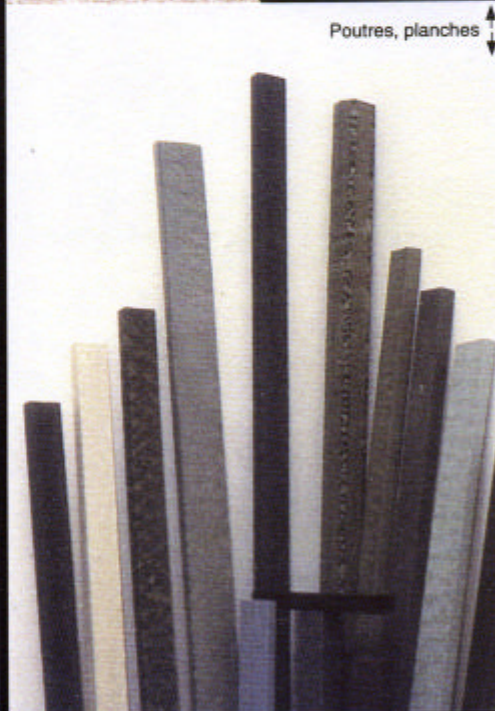
- Poutres et planches.
- Appontements et protection de berges.



Profilés ↑



↑ Poutres, planches ↓



## CONTACT :

POLYMERIX (USA)  
4 Frassetto Way  
Lincoln Park  
New Jersey 07035 - USA  
Tél. : (1) 201.633.7600  
Fax : (1) 201.633.9564

## **X-11- RECYCLAGE DE PLASTIQUES SOUILLES**

On peut envisager de nettoyer les matériaux souillés avec un adsorbant (terre de diatomées...).

Le type de procédé développé par Sony devrait aussi s'appliquer aux réservoirs d'essence...

« SONY, au Japon, a mis au point une technologie pour le recyclage des mousses de polystyrène usagées composant les containers à poisson et les emballages alimentaires, sans qu'il soit besoin de les nettoyer auparavant. Une petite quantité de terre de diatomées est ajoutée à la mousse de polystyrène et le mélange est homogénéisé et porté à 40°C. La terre de diatomées absorbe les huiles, sang de poisson et autres impuretés ayant adhéré à la mousse; elle est ensuite séparée par centrifugation, ce qui permet de disposer de disposer d'un polymère assez pur pour refaire de la mousse. Jusqu'à présent, l'élimination des impuretés comme les huiles et le sang de poisson était le principal problème pour le recyclage des emballages de polystyrène ( Au Japon 60% des mousses de polystyrène sont utilisées pour les containers à poisson et les emballages alimentaires) Sony commencera l'évaluation sur le terrain de cette technologie en avril 2001 et prévoit un réseau national de recyclage pour traiter 10% du volume total des mousses de polystyrène recyclées au Japon. »

## **X-12- CONCLUSION**

Il apparaît que si l'on n'a que quelques % d'impuretés, on arrive à peu près à maintenir les propriétés des polymères vierges, seuls ou en mélanges. Il semble alors possible d'utiliser la matière recyclée (à laquelle on aura éventuellement ajouté des stabilisants, additifs (anti UV...)) de la même façon que la matière vierge.

Néanmoins, si les familles de polymères sont trop différentes, on ne pourra pas envisager une valorisation en mélange. Par exemple, on pourra difficilement envisager d'ajouter quelques % de PU dans du PE.

En parallèle avec la faisabilité des mélanges, se pose la question des applications potentielles des matériaux recyclés.

**XI-**

**TABLEAU**

**RECAPITULATIF**

## Tableau récapitulatif

Mélange	Composition	Additifs	Propriétés
PE/PP	De 25/75 à 75/25	<b>Peroxyde</b> <u>EPR</u> (Ethylène-Propylène Rubbers) dans PE ou PP <u>Copolymère</u> : EPDM(copolymère éthylène/propylènediene) et EVA(copolymère éthylène/ acétate de vinyle)	<u>Avec peroxyde</u> : amélioration de l'écoulement pour les mélanges riches en PE <u>Avec EPR</u> :Amélioration de la résistance aux chocs, diminution de la limite élastique, augmentation de l'allongement à la rupture <u>Avec copolymère EPDM</u> résistance aux chocs améliorée de 40% Amélioration de toutes les propriétés mécaniques jusqu'à être très proche de HDPE pur
Copo PP-PE	Copo avec 10 à 15% de PE	Activité de C2P (entreprise de Villefranche/Saone) et de Plastic Omnium Additifs utilisés, lesquels ?	Matériaux utilisables pour des pièces de structure, plus difficilement pour des pièces d'aspect.
Polyoléfines issues de résidus de broyage	? ? Procédé de tri Galloo	Formulation Galloo Additifs ? ?	Bonnes pour certaines pièces automobiles.
PC/PP	De 30/70 à 90/10	PP-g-GMA (glycidyl méthacrylate)	Amélioration du module d'Young, des résistances à la traction et aux chocs, de l'allongement à la rupture avec compatibilisant
PA/PP	De 10/90 à 90/10	Copolymères PP-g-PA, PP-g-MA, PP-g-AA, SEBS-g-MA Peroxyde (pour greffage in situ)	Résistance à la traction d'un mélange PP/PA66 75/25 : 27Mpa (sans compatibilisant), 35-38 Mpa avec compatibilisant PP-g-MA
CopoPP-PE (à 8% de PE)/PA	95/5	Aucun	Conservation des propriétés du copo PP-PE
CopoPP-PE (à 8% de PE)/POM	95/5	Aucun	Conservation des propriétés du copo PP-PE

PA/PC	De 25/75 à 75/25	Copolymère tribloc SEBS-g-MA et mélange SEBS-g-MA/SEBS	Pour un mélange PA6/PC/SEBS-g-MA /SEBS 75/25/19/1 bonne dispersion, impact Izod élevé, SEBS fonctionne comme un élastomère aux joints de grain entre PA et PC augmentation de la dureté de l'interface
PVC/LDPE	50/50	Copolymère tribloc Kraton 1652 (KG52) PE-g-MMA	Amélioration de la dispersion due à l'ajout de compatibilisant
PVC/PU Utilisation de trois types de PU PEAU PBAU PHAU	De 30/70 à 70/30		On ne peut pas faire de généralités avec PVC/PU . Certains mélanges sont compatibles comme PBAU/PVC et PHAU/PVC alors que d'autres non (ex:PEAU/PVC)
PVC/PMMA	Toutes proportions	aucun	Miscibles
PE/PA	80/20	Utilisation de peroxyde avec monomère difonctionnels pour faciliter le transport: anhydride maléique (MA) et 1-undecenal (UDC)	Amélioration de la cohésion entre PE et PA, Propriétés mécaniques identiques au mélange PA/PE sans compatibilisant
PA/ABS		ABS-g-MA	Mélange PA6 (80%), ABS (10%), ABS-g-MA (10%) E= 1070 Mpa A%= 310% R <sub>m</sub> =62 Mpa
PMMA/ABS	30/70	Procédé Valéo Additif ?	Bonnes pour des supports de feux en PMMA
PS/Poly(2,6 diméthyl-1,4- phénylene oxide) (PPO)	Toutes proportions	aucun	Miscibles en toutes proportions
PA/PPE	75 à 85% PPE 15 à 25% PA	Recyclage industriel ? Additif ? ?	Boîtiers électriques recyclables à 100%.

## Tableau récapitulatif

Mélanges	Compatibilisant	Résultats et Observations
PE/PVC	5% de PEgMMA	Diminution d'un facteur 10 de taille des phases. Augmentation de $\sigma$ rupture pour mélanges 50/50
PE/PVC	P(BDbMMA)	Matériau à haute résistance aux chocs
PE/PVC	5% PE chloré	PE majoritaire : $\sigma$ seuil plus faible que PE. Granulométrie fine. PVC majoritaire : mélange hétérogène. Copo. Mauvais compatibilisant
PE/PVC	Triallyl isocyanurate TAIC + MgO	Système réactif : formation d'un copolymère et réticulation
PE/PVC	EVA	Améliore l'élongation et $\sigma$ rupture. Le groupe acétate est supposé avoir un effet adhésif
HDPE/PS	SBS 7%	Dispersion fine. Un mélange cassant devient ductile
HDPE/PS	SEBS (Pbutadiène hydrogéné)	Amélioration de la ductilité. Chute de $\sigma$ seuil. Augmentation de l'allongement.
LDPE/PS	2 copolymères blocs (PB hydrogéné-b-PS) 0-10%	Augmentation de $\epsilon$ et $\sigma$ seuil. Dispersion de PS dans matrice de PE optimale pour copo de grande masse
PE/PS	PsgPE PegS	PS majoritaires : l'ajout de copo augmente résistance aux chocs
PE/PS	OPSGCPE 1.e. PS + gpes oxazoline et PE + gpe ac. Carboxylique	Amélioration choc Charpy et de résistance à traction. Diminution de la taille des phases
PE/PS	TAIC/peroxyde de dicumyl 0,4%	Amélioration choc Charpy et résistance en traction. Réduction taille des phases
PE/PS	SEBS	Diminution de la tension interfaciale de 5,8 à 1,1 dynes/cm (méthode de la goutte pendante)
PS/PVC	PS-b-caprolactone ou PS-b-MMA 9%	PS majoritaires : Fine dispersion de PVC. Adhésion entre phases renforcée. Matériau plus cassant, car interface rigide. Baisse de $\sigma$ rupture $\epsilon$ améliorée avec PSbMMA
PS/PVC	Copo PS-PMMA	Réduction taille des phases. Amélioration module de Young
PE/PS/PVC	PE chloré 0-20% - Peroxyde dicumyl 0-2%	PE chloré augmente résistance à impact, surtout si PS est en faible quantité. $\sigma$ rupture décroît. Le peroxyde augmente résistance impact et en traction
PE/PS/PVC	PE-g-Sty 4% PE-g-MMA 4%	Meilleure distribution de la phase dispersée. Petite augmentation module traction, $\sigma$ seuil, allongement

**C –**

**RECYCLAGE DES MELANGES**

**CONTENANT DES**

**POLYMERES RETICULES**

# **RECYCLAGE DE POLYMERES UTILISES DANS LES MATERIELS ELECTRIQUES**

Dans les matériels électriques et les pièces automobiles, il existe un certain nombre de matériaux contenant des polymères réticulés.

## **I- CAS DES CABLES**

Les câbles peuvent avoir les compositions suivantes :

80-90% de polyéthylène (basse densité ou haute densité ou réticulé)/10-20% d'EVA(+ 5 à 10% de noir de C)

80-90% de polyéthylène (basse densité ou haute densité ou réticulé)/ 10-20% de PVC(+ 5 à 10% de noir de C)

Lors du recyclage, on passe par une étape de granulation et de séparation suivant les densités. Le problème semble être posé par les granulés qui contiennent du PE réticulé. Suivant l'application envisagée, il est peut-être possible de remettre en forme l'ensemble des granulés, les PE réticulés jouant le rôle de charges. Il sera peut-être nécessaire de broyer assez finement les granulés contenant le PE réticulé.

## **II- CAS DES ACCESSOIRES DE CABLES ET DES MATERIELS D'AUTOMATISME**

Les accessoires de câbles peuvent avoir les compositions suivantes :

EPDM/polyéthylène réticulé(+ 2% de peroxyde de dicumyl)

Silicone(+ 30 à 40% de noir de carbone)/polyéthylène réticulé(+ 30 à 40% de noir de carbone)

Les matériels d'automatisme peuvent être formés de :

EPR ou EPDM(+ 30 à 40% de noir de carbone)/silicone(+ 30 à 40% de noir de carbone)

Pour ces matériaux, il semble qu'il faille se tourner vers un recyclage matière de type « broyage-micronisation » qui permet d'obtenir des charges organiques pouvant être réintroduites dans de nouveaux composites.

Il existe aussi des méthodes de dépolymérisation des polyoléfines à basse température en présence de catalyseurs organo-métalliques qui permettent de former des oligomères polyoléfines. Ces procédés ont été appliqués aux polyoléfines mais dans le cas de mélanges contenant du PVC, il risque d'y avoir « empoisonnement » du catalyseur par ce polymère.



### **III-CAS DES RESINES EPOXY**

Les résines époxy ont des applications multiples dont l'encapsulation de câbles électriques. (Pour l'encapsulation, on utilise généralement des durcisseurs anhydride.)

Pour le recyclage des époxydes avec durcisseur anhydride (par exemple celles à base de bisphénol A, de nom commercial Araldite de CIBA et contenant 30 à 40% d'alumine  $Al_2O_3$ ) on peut envisager plusieurs voies de recyclage.

Ces résines époxydes peuvent être utilisées dans les câbles à isolation gazeuse du mélange SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>. Elles servent d'entretoises et supports du conducteur interne en acier (elles sont en contact avec le conducteur où est appliquée la tension, et l'écran métallique externe). Elles sont faciles à séparer car tous les autres composants du câble sont des métaux (acier, aluminium) et du gaz.

Elles sont aussi utilisées dans les disjoncteurs isolés au SF<sub>6</sub>. Les principaux composants du disjoncteur sont les métaux (acier), le gaz (SF<sub>6</sub>), la buse en téflon, et les résines époxydes. Il peut aussi y avoir une enveloppe en porcelaine ou en EPDM/silicone.

De façon générale, si on souhaite récupérer les charges minérales de composites, il existe des procédés de décomposition catalytique à température relativement faible [Allred, R. E., 1996]. [Buggy M. et al., 1995] ont réussi à dégrader des matrices époxy (Epicote 828 et durcisseur Epilink 175 de Shell) en les faisant gonfler dans des mélanges DMSO/toluène (50/50) à 105°C. Ils arrivent ainsi à récupérer les fibres d'aramide, néanmoins polluées par des résidus de résine, incluses dans ces résines.

[Salmon et al., 1997] ont réalisé des composés modèles pour étudier l'hydrolyse au niveau des interfaces fibres de verre – résine époxy (à base d'amine et de  $\gamma$ -glycidyl propyl silane). En opérant aux alentours de 60°C, en présence d'acide acétique, ils montrent que l'hydrolyse est relativement rapide et qu'il est possible de modéliser le phénomène.

## RECYCLAGE DES SMC/BMC

### RECUPERATION DES FIBRES DE VERRE A PARTIR DE COMPOSITES THERMODURCISSABLES- [S.J Pickering et al., 2000]

Les composites thermodurcissables présentent plusieurs phases ce qui constitue un obstacle majeur à leur recyclage. On peut notamment y trouver des résidus de métaux, de peinture, d'huiles. Ainsi, les composites thermodurcissables ne peuvent, par définition, pas être recyclés comme les thermoplastiques. En effet, les méthodes principales de recyclage sont basées sur le recyclage des particules, la dégradation chimique, la pyrolyse et la combustion. Cependant, toutes ces méthodes présentent des inconvénients telles que la diminution des propriétés structurales ou du module ou encore, le passage des fibres de verre à l'état vitreux (combustion).

[Pickering et al, 2000] se sont intéressés à un procédé en lit fluidisé; qui induit une décomposition thermique de la matrice polymère suivie de la libération des fibres de verre et de leur récupération. Les agents organiques comme les huiles minérales, ou les peintures sont volatilisées avec la matrice polymère alors que les solides inorganiques, tels que les inclusions métalliques, sont entraînés dans le lit fluidisé. Elles peuvent en être extraites par un procédé de tri.

Le début de l'opération est effectué à température relativement basse, de l'ordre de 450°C (la combustion complète des constituants organiques ne peut être achevée à ce stade). Ensuite, la combustion est achevée dans une seconde chambre où la température est de l'ordre de 1000°C, ce qui permet d'oxyder totalement les produits organiques.

Le SMC traité avait une composition de 22% de fibres de verre, 25% de polyester insaturé, 3% d'additifs organiques, 35% de carbonate de calcium, 15% d'hydroxyde d'aluminium.

Le traitement de 2,77 kg de ce matériau a permis de récupérer 0,41 kg de fibres avec une pureté de 66%, ce qui correspond à un rendement de 44%. La longueur de fibre moyenne était de 5,6 mm avec un écart-type de 3,3 mm. La résistance des fibres diminue mais leur module reste environ constant et l'on peut incorporer jusqu'à 50% de fibres recyclées dans les formulations DMC (Dough Molding Compounds) sans altérer significativement les propriétés mécaniques.

[Allred et al, 2000] (Tertiary recycling of automotive plastics and composites, Journal of thermoplastic composite materials, vol 13, March 2000) ont aussi montré qu'il pouvait être rentable de récupérer les fibres et les charges de SMC par un procédé catalytique de dépolymérisation de la matrice organique.

## **ETUDE « GPI-VALCOR » SUR LA MICRONISATION DES SMC/BMC ET LEUR REINTRODUCTION DANS CES COMPOSITES (1993-1997)**

Cette étude a montré qu'il était possible de microniser des SMC/BMC et de les réintroduire dans les formules d'origine avec taux compris entre 5 et 15%. Dans cette fourchette, tous les résultats sont positifs même si les micronisats à base de pièces peintes ou vernies/aluminisées ne conduisent pas à des résultats fiables à 100%.

Avec les micronisats recyclés, il est nécessaire de reformuler les SMC/BMC de façon à compenser l'augmentation de viscosité entraînée par les micronisats dont la surface spécifique est importante. Les micronisats remplacent partiellement les charges minérales entrant dans la composition des SMC/BMC, avec le désavantage du coût, mais l'avantage de la densité (la densité des SMC/BMC est inférieure à celle des carbonates de calcium ou des hydrates d'alumine).

### **« EUROPEAN ALLIANCE FOR SMC » ET RECYCLAGE DU SMC**

En plus du GPI valcor, on peut signaler le regroupement de sociétés européennes (formulateurs de résines, fabricants de fibres, transformateurs...) dans le « European Alliance for SMC ». Un des objectifs de ce regroupement concerne la collecte et le recyclage des SMC. Pour répondre aux demandes croissantes de recyclage, le SMC semble un bon candidat, répondant aux différents critères requis (attentes des consommateurs, problèmes de sécurité (a priori, le SMC ne subit pas de pollution au cours de son existence).

Au cours de la décennie passée, les SMC et BMC élaborés à partir de SMC et BMC recyclé ont même permis d'obtenir de meilleures performances, en particulier en ce qui concerne la densité (plus faible pour du matériau recyclé). Les pièces obtenues avec de la matière recyclée présenteraient la même durabilité, les mêmes propriétés pour la mise en œuvre et la peinture et les mêmes applications (incluant les pièces de carrosserie).

Comment faut-il adapter le procédé de fabrication pour obtenir ces performances ?

Des fabricants français semblent avoir des difficultés à utiliser des broyats de SMC recyclé dans les pièces d'aspects. Il faudrait lancer des études pour rendre ce type de recyclage viable en incorporant le maximum de SMC recyclé à la place du carbonate de calcium.

**D-**

**CONCLUSION**

Au terme de cette étude, il apparaît que le recyclage commence très souvent par une chaîne de tri, plus ou moins sophistiquée (La société GALLOO a mis au point une chaîne assez complète pour le tri de broyats issus de VHU (Véhicules Hors d'Usage)). L'objectif est souvent d'avoir moins de 1 % d'impuretés et il est facile d'atteindre cette valeur en diluant la matière recyclée dans de la résine vierge. La dilution semble très couramment appliquée et semble permettre de s'affranchir des problèmes (modification des masses molaires, dégradation des chaînes...) pouvant être posés par une matière recyclée. L'ajout d'additifs pour « restaurer » les chaînes, en évitant la dilution dans de la résine vierge, semble rarement pratiquée.

Le recyclage de mélanges n'est généralement viable qu'avec des compositions où un constituant est très majoritaire (ratios 80/20...) Il semble rarement pratiqué et trouve surtout des applications dans les pièces massives (matériaux de construction, mobilier urbain...). Bien qu'ils soient bien valorisés pour la « 1<sup>ère</sup> vie » de beaucoup de matériaux, les potentiels des mélanges avec formulation complexe (compatibilisants...) paraissent sous-exploités dans le domaine du recyclage.

Ceci pourrait être imputable à un manque de transfert de connaissances vers les recycleurs et à une mauvaise adéquation entre la recherche et les problématiques industrielles. En effet, les études rapportées dans la littérature scientifique concernent des mélanges simplifiés qui ne tiennent pas compte de la dégradation des chaînes en fin de vie, de la présence d'additifs et d'impuretés. Il est très vraisemblable qu'une meilleure interaction Recherche  $\leftrightarrow$  Industrie permette un recyclage plus étendu, en limitant la dilution dans la matière vierge, et élargisse fortement les applications des produits recyclés.

Le recyclage des thermodurcissables peut se faire par broyage et utilisation comme charge. Là aussi, on semble manquer de connaissances pour « optimiser » l'incorporation des broyats dans de nouvelles pièces... Par exemple, pour les SMC (Sheet Molding Compound), il semble difficile de substituer plus de 15 à 25 % de la charge minérale (CaCO<sub>3</sub>) par du SMC broyé...

Finalement, par rapport aux problèmes posés, à la situation actuelle et aux objectifs d'utilisation de plus en plus de matière recyclée, il peut être intéressant de préciser des aspects des différents types de recyclage des polymères : recyclage matière des thermoplastiques, recyclage des thermodurs broyés en tant que charges, recyclage par dégradation chimique. Un des objectifs serait d'augmenter les teneurs en matière recyclée dans les nouvelles pièces, ce qui implique de bien connaître la matière à recycler afin de définir et d'ajuster de nouvelles formulations. Il est aussi intéressant d'avoir une vue plus en amont du problème en cherchant par exemple à réduire le nombre de matériaux utilisés dans une même pièce et en développant des démarches d'écoconception.

## **I- RECYCLAGE**

### **RECYCLAGE MATIERE DES THERMOPLASTIQUES**

#### **Isolés**

Il est rare d'utiliser de la matière recyclée sans la mélanger à de la matière vierge.

Au lieu de cette démarche, on peut envisager d'élaborer des formulations «réparatrices» évitant au maximum la dilution dans la matière vierge.

C'est par exemple ce qui se fait pour le PET, dont les fonctions acides servent à ponter les chaînes et à les rallonger. Une étape préliminaire consiste à bien caractériser les chaînes à recycler afin de connaître les dégradations qu'elles ont pu subir pour élaborer une formulation en tenant compte.

#### **En mélange**

##### **Recyclage des polyoléfines**

Les boucliers sont constitués de PP, PE, copolymères PE/PP et de charges.

Le recyclage matière des PP, PE et copolymères PE/PP est tout à fait possible. Par contre, pour maintenir les propriétés des matériaux, il peut être judicieux de modifier les chaînes afin de les allonger et d'avoir un effet favorable sur les propriétés mécaniques.

On peut en particulier greffer les chaînes avec des fonctions de type anhydride maléique (ce type de greffage peut induire des coupures de chaînes PP). Les chaînes greffées pourront réagir avec des additifs de type oxazoline, permettant des pontages entre macromolécules, conduisant à une augmentation de la masse molaire et des propriétés mécaniques.

On peut aussi envisager ce type de recyclage pour d'autres thermoplastiques (TPE...) utilisés dans les planches de bord...

Aux mélanges réalisés, on peut ajouter des impuretés et regarder jusqu'à quelle quantité limite ces polymères peuvent être ajoutés sans dégrader les propriétés des matériaux finals.

### **RECYCLAGE DES THERMODURS BROYÉS**

En ce qui concerne les charges, on peut envisager d'utiliser des thermodurcissables recyclés et micronisés. Des micronisats issus de granulés recyclés à partir de parties de câbles en PE réticulé, contenant 10 à 20% d'EVA et 5 à 10% de noir de carbone devraient constituer des charges intéressantes. En effet, ils devraient permettre un allègement des charges, tout en augmentant les propriétés au choc grâce à l'EVA. Par contre, toutes les charges, en particulier le talc, ne seront pas substituables de cette manière.

On peut aussi envisager la valorisation de divers thermodurcissables broyés et micronisés, tels les SMC, les époxy en essayant toujours d'augmenter au maximum la quantité de matière recyclée dans les formulations...

### **Recyclage des garnissages en PU**

Pour les garnissages en PU (textiles, mousses de PU), on peut envisager un recyclage matière.

On peut couper les pièces puis ré-agglomérer les particules de déchets à l'aide d'un liant PU. Ce type d'étude implique des travaux sur la nature et la chimie du liant, la caractérisation des matériaux (propriétés mécaniques, d'aspect...)

### **Recyclage des pièces en SMC**

Compte-tenu de la complexité des pièces en SMC contenant des polymères « polyester-polystyrène » et additifs organiques, du carbonate de calcium, des fibres de verre, le recyclage des SMC peut surtout s'envisager en tant que charge, en remplacement total ou partiel du carbonate de calcium. Il semble que les pièces recyclées ne soient pas celles peintes et que le taux de matière recyclée ne puisse guère dépasser les 15 à 25 %.

Avec certaines pièces, il faudra très probablement trouver un procédé pour ôter la peinture... On devra aussi probablement étudier la modification de la thermique, de l'écoulement, de la ségrégation des fibres... lors du moulage des pièces.

Avec un bon contrôle du procédé et des formulations, on devrait arriver à faire des pièces de carrosserie, à base de matière recyclée, plus légères que les pièces vierges, le SMC étant moins dense que le carbonate de calcium.

Pour les types de recyclage décrits ci-dessus, on peut envisager des études :

- **chimiques** :
  - étude structurale des matériaux à recycler. Les chaînes se sont-elles dégradées au cours de leur première vie ? Observe-t-on des oxydations (RMN) ? des coupures de chaînes (diminution de la masse molaire (SEC)) ?
  - étude structurale des matériaux au cours de leur élaboration : contrôle des masses molaires, de l'avancement des réactions...
  - quel type de greffage des chaînes pourrait-il être judicieux ? On peut envisager des études sur la nature du greffon, le taux de greffon ?
  - quel additif utiliser pour « ponter » les chaînes, etc ? en quelles proportions ?
- **de procédé**
  - cette partie peut-être liée à la chimie puisqu'une partie des réactions peut avoir lieu durant la mise en œuvre.
  - dispersion des charges recyclées
- **étude des propriétés mécaniques**
  - Comportement au choc...

## **II- REDUCTION DU NOMBRE DE PLASTIQUES UTILISES DANS LES PIECES**

Pour ce type de perspectives, on peut envisager des modifications des polymères tels que le polypropylène ou le polyéthylène et on peut se baser sur la démarche du CSIRO en Australie.

« Le CSIRO, en Australie, cherche à développer la technologie SICOR pour accroître la proportion des matières plastiques dans le domaine de l'automobile. Cette technologie que le CSIRO a largement protégée, est basée sur des traitements de surface du polypropylène et d'autres polyoléfines ce qui permet d'obtenir une excellente adhésion des peintures ou des revêtements métalliques.

La surface du polypropylène est d'abord oxydée par décharge corona, UV ou tout autre procédé classique; ensuite, on effectue le dépôt de composés chimiques non agressifs vis à vis de l'environnement. Par exemple, des silanes ou des polyamines, qui forment une sorte de "brosse moléculaire" sur la surface du substrat, et qui ont des extrémités réactives pour accrocher les couches déposées ultérieurement, sont particulièrement intéressants pour ce type de traitement. Ils constituent de véritables connecteurs chimiques sur la surface de matières plastiques initialement "lisses" et inertes

Ce procédé qui permettrait d'envisager des pièces en polypropylène à la place de complexes multipolymères, aurait le gros avantage de faciliter le recyclage des pièces par simple broyage, sans passer par une opération de séparation des composants, comme c'est le cas actuellement.

La technologie SICOR va être appliquée en Australie sur le modèle Falcon 300 de Ford. Le CSIRO espère l'exporter aux USA et en Europe où la demande pour des véhicules totalement recyclables est grande.

D'autres applications sont envisagées, en particulier dans le domaine de l'emballage ».



## **RECYCLAGE PAR DEGRADATION CHIMIQUE**

### **Recyclage des pièces en PU**

D'une façon plus générale, on peut aussi envisager de traiter les PU, en particulier ceux à base de polyéthers, avec de l'ammoniac ou une amine primaire (par exemple en extrudeuse), ce qui les dégrade en polyéthers et engrais azotés.

### **Recyclage des résines époxy**

Les résines époxy, avec durcisseur anhydride, ont des applications multiples dont l'encapsulation de câbles électriques.

Le recyclage des résines époxy à base d'anhydride peut s'envisager par voie d'hydrolyse.

On peut a priori reprendre les conditions et les procédés utilisés pour l'hydrolyse des polyesters qu'il faudra très certainement ajuster.

Une fois les hydrolyses réalisées, il est important de tester les monomères recyclés en faisant des résines à partir de ceux-ci et en testant leurs propriétés.

On se trouve donc face à des études « matériaux » faisant à nouveau intervenir les aspects : chimie, procédé, caractérisations physico-chimiques et mécaniques.

### **Recyclage des pièces en polycarbonate**

D'une façon assez similaire à ce qui peut s'envisager pour le PET et les epoxys, on peut envisager une hydrolyse des polycarbonates dans le but de récupérer des monomères de la famille du bisphenol A.

# **REFERENCES**

# **BIBLIOGRAPHIQUES**

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Adedeji A., 1993], Jamieson AM., “Enthalpic effects on interfacial adhesion of immiscible polymers compatibilized with block copolymers”, *Polymer*, 34 (24), 01/12/1993, p.5038-5047
- [Agari Y., 1997], Shimada M. and Ueda A., *Polymer*, Vol. 38, N° 11, pp 2649-2655, 1997
- [Allred, 1996, R. E., Recycling process to scrap composites and prepregs, *Int. SAMPE Symp. Exhib.*, 41, p 21-31, 1996
- [Anastasiadis SH., 1988], Gancarz I., Koberstein JT., “Interfacial tension of immiscible polymer blends : temperature and molecular weight dependence”, *Macromolecules*, 21 (10), 1988, p.2980-2987
- [Angola JC., 1988], Fujita Y., Sakai T., Inoue T., “Compatibilizer-aided toughening in polymer blends consisting of brittle particles dispersed in a ductile polymer matrix”, *Journal of Polymer Science*, 26 (4), 1988, p.807-816
- [Baker W.E., 1987], Saleem M., “Coupling of Reactive Polystyrene and Polyethylene in Melts Polymer”, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 28, 2057-2062, 1987
- [Ban LL., 1988], Doyle MJ., Disko MM., Smith GR., “Morphology of ethylene-co-propylene rubber-modified nylon 66 blends”, *Polymer communications*, 29 (6), 1988, p.163-166
- [Barlow J.W., 1985], Paul D.R., Woo E.M., “Thermodynamics of the Phase Behavior of Poly(vinyl chloride) Aliphatic Polyester Blends”, *Polymer*, vol. 26, 763-773, 1985
- [Barton J., 1967] and Lazar M., *J. Polym. Sci. Part. C*, 16, 361, 1967
- [Bates FS., 1991], “Polymer-Polymer phase behaviour”, *Science*, 251 (4996), 1991, p.898-905
- [Bernardo CA., 1996], Cunha AM. and Oliveira MJ. (the Department of Polymer Engineering, Universidade do Minho), “The Recycling of Thermoplastics: Prediction of the Properties of Mixtures of Virgin and Reprocessed Polyolefins”, 4800 Guimaraes, Portugal, *Polymer Engineering and Science*, Vol.36, No 4, February 1996
- [Blacher S., 1993], Brouers F., Fayt R., Teyssie Ph., „Multifractal Analysis. A New Method for the Charaterization of the Morphology of Multicomponent Polymer Systems“, *J. Polym. Sci.: Part. B : Polym. Phys.*, vol.31, 655-662, 1993
- [Blom HP., 1996], Teh JW., Rudin A., *JAPS*, vol. 61, 959-968 (1996)
- [Blom HP., 1996], Teh JW., Rudin A., *JAPS*, vol. 70, 2081-2095 (1998)
- [Borggreve RJM., 1987], Gaymans, Schuijjer and Hingenhousz ; *Polymer*, 28, 1489, 1987
- [Borggreve RJM., 1989], Gaymans RJ., “Impact behaviour of nylon-rubber blends. 4 : effect of the coupling agent, maleic anhydride”, *Polymer*, 30 (1), 1989, p.63-70
- [Boutevin B., 1988], Pietrasanta Y., Sarraf T., “Synthèse de copolymères greffés poly(éthylène-g-méthacrylate de méthyle) et leur influence sur les propriétés mécaniques des alliages de

Polyéthylène avec le Polychlorure de Vinyle”, die Angewandte Makromolekulare Chemie, vol.162, 175-191, 1988

[Braun H., 1994], Rudolf B., Cantow HJ., “Enthalpic interaction of diblock copolymers with immiscible polymer blend components”, Polymer Bulletin, 32(2), p241, 1994

[Bremmer T., 1990] and Rudin A., Plast. Rubb. Process. Appln., 13, 61, 1990

[Brydson JA., 1975], Plastics Materials, Newnes-Butterworths, London, 1975

[Bucknall SG., 1992], Higgins JS., Rostami S., “The compatibilizing effect of diblock copolymer on the morphology of immiscible polymer blends”, Polymer, 33 (20), 1992, p.4419-4422

[Buggy M., 1995], Farragher L., Madden W. - Recycling of composite materials, Journal of Materials Processing Technology 55, p 448-456, 1995

[Carrega, 2000], M. Carrega et coll. «Matériaux industriels – Matériaux polymères », Ed Dunod, 2000

[Carrot C., 1991], Jaziri, Guillet and May, Plast. Rubber Proces. Appl., 16, 61, 1991

[Carrot C., 1992], Guillet J., and May J F., “Use of a maleic anhydride-modified ABS in Polyamide-6/ABS alloys” , Polym. Networks Blends, 2(1), 1-11, 1992

[Chen C.C., 1991], White J.L., “Compatibilizing Influence of Agents on Polymer Blends : Interfacial Tension, Phase Morphology and Mechanical Properties”, ANTEC’91, Montréal, 969-971, 1991

[Chen CC., 1988], Fontan E., Min K., White JL., “An investigation of instability of blends of nylons with polyethylenes and polystyrenes and effects of compatibilizing agents”, Polymer Engineering and Science, 28 (2), 1988, p.69-80

[Chiarilli-Sabin V., 1996] - Analyse de seuils d’endommagement de mélanges de polymères incompatibles dans un objectif de recyclage, thèse de doctorat, 1996

[Chiu W., 1985] and Fang S., J. Appl. Polym. Sci., 30, 1473, 1985

[Choi H.K., 1997] and Lee Y.M. of the National Industrial Technology Institute,2, Joogang-Dong, Kwachun, Kyungi-Do, Korea- Polymer Vol38 No1 pp59-78, 1997

[Cimmino S., 1986], Coppola F., D’Orazio L., Greco R., Maglio G., Malinconico M., Mancarella C., Martuscelli E., Ragosta G., “Ternry nylon-6/rubber/modified rubber blends : effect of the mixing procedure on morphology, mechanical and impact properties”, Polymer, 27 (12), 1986, p.1874-1884

[Coleman, 1990], Coleman et al. “A practical guide to polymer miscibility”, Polymer, vol 31, July, 1990

[Dedecker K., 1998 a], Groeninckx G., Polymer, volume 39, number 21, 1998, p.4985-4992

[Dedecker K., 1998 b], Groeninckx G., Polymer, volume 39, number 21, 1998, p.49993-5000

- [Drzal, L. T., 1986] - The interface in epoxy composites, epoxy resins and composites II., *Adv. Polym. Sci.* 75, p 1-32, 1986
- [Dupoux D.1991], (Shell Chimie), “Economie-Ecologie du recyclage des matières plastiques”, Colloque du Groupe Français D’Etudes et d’Applications des Polymères, Douai, 38-43, 1991
- [Duvall J., 1994], Sellitti C., Myers C., Hiltner A., Baer E., “Interfacial effects produced by crystallization of polypropylene with polypropylene-g-maleic anhydride compatibilizers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 52 (2), 11/04/1994, p.207-216
- [Duvall, 1994], Sellitti, Myers, Hiltner and Baer - Effect of Compatibilization on the properties of Polypropylene/Polyamide-66 (75/25 Wt/Wt) Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 52, 2, , 1994
- [Elemans PHM., 1990], Janssen JMH., Meijer HEH., “The measurement of interfacial tension in polymer/polymer systems : the breaking thread method”, *Journal of Rheology*, 34 (8), 1990, p.1311-1325
- [Fayt R. ], Jérôme R., Teyssie Ph., “Molecular Design of Multicomponent Polymer Systems. I. Emulsifying effects of poly(Hydrogenated Butadiene-b-Styrene) Copolymers in LDPE/PS Blends”, *J. of Polym. Sci. : Polym. Let. Ed.*, vol.19, 79-84, 1981
- [Fellahi S., 1991], Boukobbal S. and M’Hala M., *Proc. 49th SPE Antec*, 37, 2170, 1991
- [Fellahi S., 1996], Favis B. D. and Fisa B., Morphological stability in injection-moulded high-density polyethylene/polyamide-6 blends, *Polymer*, vol. 37, N° 13, p 2615-2626, 1996
- [Fleisher, 1993], Koberstein, Krukonis, wetmore, “The effect of end groups on thermodynamics of immiscible polymer blends. 1 : Interfacial tension”, *Macromolecules*, 36(16), 4172-4178, 1993
- [Forger G., 1982], *Plast. World* 40 (1982) 55
- [Frerejean V., 1994] – Thèse de doctorat : Mélanges de polymères thermoplastiques PE-PS-PVC, Application au recyclage - INSA de Lyon, 1994
- [Furukawa J., 1994], “Blend rules for homogeneous and heterogeneous systems”, *Journal of Applied polymer science*, 51(1), 187-192, 1994
- [Gattiglia, E., 1989], Turturro, A and Pedemonte, E, *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 1807, 1989
- [Gattiglia, E., 1990], Turturro, A and Donderà, G. , *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 1411, 1990
- [Gattiglia, E., 1992], Turturro, A, La Mantia, E.P. and Velenza. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 1887, 1992
- [Graf JF., 1991], Coleman MM., Painter PC., “The MG&PC software : miscibility guide and phase calculator”, (logiciel), 1991
- [Greco, 1987], Malinonico, Martuscelli, Ragos, Scarinzi, *Polymer*, 28, 1185, 1987

- [Gupta AK., 1994], Rana SK., Deopura BL., “Crystallization kinetics of high density polyethylene/linear low density polyethylene blend”, *Journal of Applied Polymer science*, 51(2), 231-240, 1991
- [Heuschen J.], Vion J.M., Jérôme R., Teyssie Ph., “Polycaprolactone based block copolymers : 4- Interfacial Activity in poly(vinyl chloride) containing polyblends”, *Polymer*, vol.31, 1473-1480, 1990
- [Hino T., 1993], Lambert SM., Soane DS., Prausnitz JM., “Miscibilities in binary copolymer systems”, *Polymer*, 34 (22), 01/11/1993, p.4756-4761
- [Hollander A., 1994], Behnisch J., Zimmermann H., “Chemical derivatization as a mean to improve contact angle goniometry of chemically heterogeneous surfaces”, *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 32 (4), 01/03/1994, p.699-710
- [Horiuchi S., Matchariyakult N., Yase K. and Kitano T. of the National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki, Japan - Compatibilizing effect of maleic anhydride functionalized SEBS triblock elastomer through a reaction induced phase formation in the blends of polyamide6 and polycarbonate: Mechanical properties –
- [Howe, 1987] and Wockowickz, *Polymer Engineering and Science*, 27 , 1582, 1987
- [Hoy K., 1970], Hoy K. J. , *J. Paint. Technol.*, 42, 76, 1970
- [Ikkala , 1993], Holsti-Miettinen, Seppälä - Effects of Compatibilization on Fractionated Crystallization of PA/PP Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 49, 7, 1993
- [Järvelä P. K., 1996], Järvelä PA., *Journal of Material Science*, 31 (1996) 3853-3860
- [Jilken L., 1991], Maälhammar G. and Selden R., *Polym. Test.* 10 (1991) 329
- [Kamath V.R., 1990] and Palys L.H., SPE RETEC “Plastic Waste Management”, Technical paper #6, Pcono Mountains, PA, Oct. 17-18, 1990
- [Kammer HW., 1990], “Phase Behaviour of polymer blends”, *Journal of Macromolecular Science*, 27 (13), 1990, p.1713-1732
- [Karger-Kocsis J. , 1995] - Polypropylene : structure, blends and composites, 3 vol. , 1995
- [L. An et al. , 1997], D. He, J. Jing, Z. Wang, D. Yu, B. Jiang, Z. Jiang and R. Ma., Effects of molecular weight and interaction parameter on the glass transition temperature of polystyrene mixtures and its blends with polystyrene/poly (2,6-dimethyl-p-phenylene oxide), *European Polymer Journal*, Volume 33, Issue 9, Pages 1523-1528, 1997
- [La Mantia FP., 1993] - Blends of polypropylene and nylon 6: influence of the compatibiliser, molecular weight, and processing conditions, *Advances in Polymer Technology*, 21 (1), pp. 47-59, 1993
- [Lambla M., 1992] and Seadan M., *Polym. Eng. Sci.*, 32, 16, 787, 1992
- [Lambla M., 1993] and Seadan M., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 69, 99, 1993

- [Lambla M., 1993], Seadan M., Makromol. Chem., Macromol.symp., 69, 99-123, 1993
- [Lasz D., 1980], Lasz D., Kleiner L., Gertenbach P., Thermochemica Acta 35, 51, 1980
- [Lavengood, 1982], Eur.Pat.,0 080 720 (1982)
- [Lee M. MP., 1980], Hsieh C.H., Yeh K.M., Chnag C.I., Hao P.L.C., “Blends of PVC, PE and PS Modified by Chlorinated Polyethylene (CPE) and Dicumyl Peroxyde”, J. of Vinyl Technology, vol.2, 119-123, 1980
- [Lee Y., 1994], Char K., “Enhancement of interfacial adhesion between amorphous polyamide and polystyrene by in-situ copolymer formation at the interface”, Macromolecules, 27 (9), 1994, p.2603-2606
- [Leseur B., 1992], “Etude de la mise en oeuvre de mélanges de polymères émulsifiés par des copolymères greffés préparés par ozonisation de polymères » - Thèse de doctorat : Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 163p., 1992
- [Li, 1999], Hu, Sousa - Morphology development of immiscible polymer blends during melt blending, Journal of Polymer Science, v37 n23, 1999
- [Lian Z., 1991], Leverne H., Williams, “Interfacing polypropylene :poly(BPA carbonate) blend phases with graft copolymers : thermal and dynamic analysis”, Journal of applied polymer science, 43(2), 379-392, 1991
- [Lindsey C.R., 1981], Paul D.R., Barlow J.W., “Mechanical Properties of HDPE-PS-SEBS Blends”, J. Appl. Polym. Sci., vol.26, 1-8, 1981
- [Macosko C., 1994], Scott C., J. Polym. Sci., part. B, Polym. Phys., 32, 1994, p. 205
- [Majumdar B., 1994], Keskkula H., Paul DR., “Effects of extruder type on the properties and morphology of reactive blends based on polyamide”, Journal of Applied Polymer Science, 54 (3), 1994, p.339-354
- [Majumdar B., 1994], Keskkula H., Paul DR., “Morphology of nylon6/ABS blends compatibilized by a styrene/ maleic anhydride copolymer”, Polymer, 35 (15), 1994, p.3164-3172
- [Manna AK, 1997], De PP, Pendyala VNS, Xavier SF - Plastic, Rubber and Composite Processing and Application, Vol 26, n°1, p 27-31, 1997
- [Mareri P., 1998], Bastide S., Binda N. & Crespi A., Composites Science and Technology, 58,(1998), 747-752
- [Martinez JMG., 1994], Taranco J., Laguna O., Collar EP., “Modification of polypropylene by maleic anhydride”, International polymer processing, 9 (3), 01/09/1994, p. 246-251
- [Mazet P., 1993], Ghoris S., “Les alliages de polymères”, Etude Bibliographique alternance (Ecole des Mines de Douai), 09/12/1993, p.1-63
- [Mc Gill W.J.], Fourie J., “The Effects of Fillers, Crosslinking Agents and Domain Size on th Physical Proprietes of PE-PVC”, J. Appl. Polym. Sci., vol.19, 879-886, 1975

[Misra A., 1993], Sawhney G., Bayramli E., "Structure and properties of compatibilized blends of polyamide-6 and ABS", *Journal of Applied Polymer Science*, 50 (7), 15/11/1993, p.1179-1186

[Molecular simulation (msi)], [www.msi.com](http://www.msi.com)

[Nelson T.J., 1993], "Mechanical properties of blends of nylon with chemically modified ABS", *Polymer International*, 32 (4), 1993, p.343-348

[Noolandi J., 1991], "Interfacial tension in incompatible homopolymer blends with added block copolymer", *Die Makromolekulare Chemie*, 12 (8), 1991, p.517-521

[Norzalia S., 1994], Hanim H., Ahmad Fuad M.Y., "The effect of addition of bismaleimide and maleated PP wax on the crystallization and mechanical properties of PP/NR blends", *Plastics, rubber and composites*, 22 (3), 21/03/1994, p.185-193

[Ohlsson, 1998] and Törnell - Improved compatibility between polyamide and polypropylene by the use of maleic anhydride grafted SEBS, *Polymer*, 39, 26, 1998

[Orofino T.A., 1988], Mcneely R.L., "Observation on compatibility of nylon 66/polyethylene mixtures", *Journal of macromolecular science*, 27(1), 31-39, 1988

[Oshinski A.J., 1992], Keskkula H. and Paul D.R., *Polymer*, 33, 268, 1992

[Padwa A.R., 1992], Utracki L.A., "Compatibilized blends of polyamide 6 and polyethylene", *Polymer Engineering and Science*, 32 (22), 01/11/1992, p.1703-1710

[Par S.J., 1990], Ki B.K., Jeon H.M., "Morphological, thermal and rheological properties of the blends polypropylene / nylon6 / (maleic anhydride-g-polypropylene) and (maleic anhydride-g-polypropylene)/ nylon6", *Europea, Polymer Journal*, 26 (2), 1990, p.131-136

[Pickering S.J., 2000], R.M.Kelly, J.R. Kennerly, C.D.Rudd, N.J.Fenwick - A fluidised-bed for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites, Department of Mechanical Engineering, University of Nottingham, UK- *Composite Science and Technology* 60 509-523, 2000

[Pickering S.J., 2000], Kelly R.M., Kennerly J.R., Rudd C.D., Fenwick N.J., "A fluidised bed for the recovery of glass fibers from scrap thermoset composites", *Composite Science and Technology* 60 (2000) 509-523

[Raval H., 1991], Singh Y.P., Mehta M.H., Devi S., "Morphology-properties relationship in ternary polyamide 6/LDPE/modified LDPE blends: part II", *Polymer international*, 26 (2), 1991, p.105-113

[Roire J., 1989], *Les solvants*, J. Roire, EREC editeur, France, 1989

[Saleem M., 1990], Baker W.E., "In situ reactive compatibilisation in Polymer blends : Effects of Functional Group Concentration", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.39, 655-678, 1990

[Salmon L., 1997], ThomINETTE F., Pays M. F., Verdu J. - Hydrolytic degradation of model networks simulating the interfacial layers in silane-coupled epoxy/glass composites, *Composites Science and Technology*, 57, p 1119-1127, 1997



- [Schultz, 1986], Cantow, "Miscibility : effect of chemical and configurational sequence on the miscibility of polymer blends. 1 : blends of monotactic homopolymers", *Polymer Bulletin*, 15(5), 449-453, 1986
- [Schurmann BL., 1998], Severin N., Burger Ch., Stocker W. and Rabe J. P., *Polymer*, vol. 39, N° 22, pp 5283-5291, 1998
- [Scott C., 1994], Macosko C., "Model experiments for the interfacial reaction between polymers during reactive polymer blending", *Journal of Polymer Science Part B: polymer physics*, 32 (2), 30/01/1994, p.205-214
- [Seadan M., 1993], Graebing D. and Lambla M., *Polym. Networks and Blends*, 115, 1993
- [Seitz, 1993], « The estimation of mechanical properties of polymers from molecular structure », *Journal of applied polymer science*, 49(8), 1331-1351, 1993
- [SFIP-SIA, 1999], *Les Matériaux polymères en carrosserie automobile*, congrès international SFIP-SIA, Clermont, 9-10 Juin 1999
- [SFIP-SIA, 2000], *Les Matériaux polymères en carrosserie automobile*, congrès international SFIP-SIA, Octobre 2000
- [Small PA., 1953], Small PA., *J. Appl. Chem.*, 3, 71, 1953
- [Søndergaard, 1992], Valenza and Lyngaae-Jørgensen - Effect of a compatibilizer on the morphology of polymer blends revealed by light scattering measurements during flow, *Polymer Networks and Blends*, Vol. 2, No. 3, 1992
- [Subramanian N., 1993], Nelson TJ., "Mechanical properties of blends of nylon 6 with chemically modified polypropylene", *Polymer plastics technology and engineering*, 32 (6), 1993, p.635-646
- [Tai CM., 2000], Li RKY., Ng CN. , "Impact behaviour of polypropylene/polyethylene blends", *Polymer Testing* n°19 mars 2000
- [Teh J.W., 1991], Rudin A., "Properties and Morphology of Polystyrene and Linear Low Density Polyethylene Polyblends and Poly alloys", *Polym. Eng. Sci.*, vol.31, 1033-1042, 1991
- [Teysse Ph., 1988], Fayt R., Jérôme R., "Study and Control of Polymer Blends Morphology and Related Properties", *Makromol. Chem. Macromol, Symp.*, vol.16, 41-56, 1988
- [Utracki L.A., 1998] – "Commercial Polymer Blends", Chapman 8 Hall, New-York, 1998
- [Valenza A., 1994], Acierno D., "Ternary blends of nylon12/polypropylene/modified polypropylene : influence of functional groups of the modified polypropylene", *European Polymer Journal*, 30 (10), 01/10/1994, p.1121-1126
- [Valenza, 1994] , Acierno - Ternary blends of nylon12/polypropylene/modified polypropylene : influence of fonctionnal groups of the modified polypropylene, *Eur. Polymer Journal*, 30, 10, 1994
- [Van Krevelen, 1975], Van Krevelen PW., "Properties of polymers", 2<sup>nd</sup> Ed, Eds J. Bandrup and E. H. Immergut, Wiley Interscience, New York, 1975

[Van Krevelen, 1976], van Krevelen D. W., Properties of Polymers, Their Estimation and Correlation with Chemical Structure, Elsevier (1976)

[Vivier T., 1994], Xanthos M, Peroxide modification of a multicomponent Polymer Blend with Potential Application in Recycling, J. of Appl. Pol. Sc., 54, n°5, 569-575, 1994

[Wang C. B., 1981] and Cooper S. L., Morphologies and properties of poly(vinyl chloride)-polyurethane blends Journal of applied Polymer Science, vol. 26, p2998-3006, 1981

[Wu CJ., 1985], Polymer, 26, 1855, 1985

[Wu CJ., 1993], Kuo JF., Chen CY., “Rubber toughened polyamide 6 : the influences of compatibilizer on morphology and impact properties”, Polymer Engineering and Science, 33 (20), 01/10/1993, p.1329-1335

[Wu CJ., 1994], Kuo JF., Chen CY., Woo E., “Effects of reactive functional gorupes in the compatibilizer on mechanical properties of compatibilized blends”, Journal of Applied Polymer Science, 52 (12), 20/06/1994, p.1695-1706

[Xanthos M., 1988], “Interfacial agents for multiphase polymer systems : recent advances”, Polymer Engineering and Science, 28 (21), 15/11/1988, p.1392-1400

[Xanthos M., 1991], Dagli S.S., “Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing”, Polym. Eng. Sci., vol.31, 929-935, 1991

[Xiaobing W., 1991], Che. Jiaqi, Zen. Xingrng, Die Angewandte makromolekulare Chemie (189), p 183-193, 1991

[Yu D.W., 1990], Xanthos M. and Gogos C.G., Adv. Polym Technol., 10, 3, 163, 1990

[Yu D.W., 1992], Xanthos M. and Gogos C.G., Adv. Polym Technol., 11, 4, 295, 1992

[Yu D.X., 1994], Xanthos M. and Gogos C.G., J. Appl. Polym. Sci., 52, 99, 1994

[Yu DW., 1992], Xanthos M. and Gogos CG., Adv. Polym. Tech., 11, 295, 1992

[Yukioka S., 1994], Inoue T., “Ellipsometric analysis on the in situ reactive compatibilization of immiscible polymer blends”, Polymer, 35 (6), 1994, p.1182-1186

[Zhihui Y., 1998], Zhang Y., Zhang X. and Yin J. - Effect of the compatibiliser PP-g-GMA on morphology and mechanical properties of PP/PC Blends, *Polymer*, Vol 39, n°3, p 547-551, 1998

[Zhu Y. Q. , 1995], Huand Y. J. and Chi Z. G. - The compatibility of the blends of PU with PVC and the adhesion behaviour of PU to PVC Journal of applied Polymer Science, vol. 56, p 1371-1379, 1995