

ÉCOLE DOCTORALE Physique et Chimie-physique (ED 182)
UPR22

THÈSE présentée par :

François PIERROT

soutenue le : 13 septembre 2018

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Physico-chimie des matériaux polymères

**Polymérisation in-situ en milieu fondu
et sous écoulement élongationnel
pour l'élaboration de nouveaux
matériaux**

THÈSE dirigée par :

M. BOUQUEY Michel

Maître de conférences, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. BRUZAUD Stéphane

Professeur, Université Bretagne Sud

Mme. BOUNOR LEGARE Véronique

Directeur de recherche, Université Lyon I

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. STUMBE Jean-François

Professeur, Université de Haute Alsace

Mme. HOPPE Sandrine

Chargée de recherche, Université de Lorraine

M. MULLER René

Professeur, Université de Strasbourg

A ma famille,

Mes parents Michel et Michèle

Ma compagne Morgane et mon fils Quentin

*Si la connaissance crée parfois des problèmes, ce n'est pas l'ignorance qui permet de les résoudre.
(Isaac Asimov)*

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse Michel Bouquey et René Muller pour leurs disponibilités, leurs conseils avisés et pour la confiance qu'ils m'ont témoigné me permettant une grande autonomie dans mes expérimentations.

Je tiens aussi à remercier Christophe Serra qui a toujours répondu présent en particulier à des moments clés, tels que la rédaction de la publication et du manuscrit de thèse.

Je souhaite remercier Stéphane Bruzaud, Véronique Bounor Legare, Jean-François Stumbe, Sandrine Hoppe, les membres de mon jury de thèse pour avoir accepté d'évaluer mon travail.

J'adresse aussi tout particulièrement mes remerciements à Rigoberto Ibarra pour son aide précieuse et son soutien sans faille durant l'ensemble de ma thèse. Ses qualités de chercheur mais aussi humaines font de Rigoberto une personne très intéressante et agréable à côtoyer !

Tout comme Rigoberto, je souhaite remercier Thibault Parpaite qui est arrivé récemment dans l'équipe et a immédiatement pris part à la finalisation de mon manuscrit et à la préparation de ma soutenance.

Je n'oublie pas Christophe Sutter qui a contre vents et marées codé le logiciel de pilotage de mon dispositif de mélange que nous avons développé et m'a ainsi permis de mener à bien mon projet.

Le prototype de mélange RMX a nécessité de nombreuses modifications qui ont pour la plupart été effectuées au sein du laboratoire en collaboration avec Christophe Mélart et Thierry Djekrif que je remercie tant pour leur professionnalisme que pour leurs qualités humaines.

Je remercie aussi Eric Lavit, le président de la société Scamex qui a construit le prototype de mélangeur RMX ainsi que des versions commerciales pour son accueil et ses qualités professionnelles lors de nos différents échanges.

Je remercie aussi particulièrement Valérie Demais et Cathy Royer de la Plateforme Imagerie in Vitro de Strasbourg pour leur professionnalisme et leur accueil lors des nombreuses heures passées ensemble à la prise d'images de microscopie électronique.

Enfin, je voudrais remercier les différents thésards, post doctorant ou permanents que j'ai pu croiser, en particulier Chhend Ngov, Odile Lemble, Jean-Marc Chauvelot, Foussat Catherine, Meyer Magali, Mélanie Legros, Alexandre Collard, Salima Nedjari, Camille Carré, Stéphane Duchiron, Thibaud Debuissy, Dambarudhar Parida, Ikram Ullah Khan, Wei Yu, Morgane Seon-Lutz, Muriel Oster, Dhriti Khandal et Matthieu Thomassey pour les bons moments passés en leurs présences avec une mention toute particulière à Alexandre Rothan.

Je n'oublie pas mon efficace stagiaire Lucas Edel qui a fait du très bon travail et avec qui j'ai eu de nombreux débats politiques très intéressants.

Pour finir, je garde les meilleurs pour la fin, je remercie Morgane Gillard qui partage ma vie depuis maintenant un certain nombre d'années et qui m'a toujours soutenu, encouragé mais aussi supporté lors de la rédaction du manuscrit et Quentin, mon fils, pour m'apporter chaque jour des moments de joies.

Pour réussir, il ne suffit pas de prévoir. Il faut aussi savoir improviser.
(Isaac Asimov)

Table des matières

Table des abréviations	7
Introduction Générale.....	11
Chapitre I Les mélanges de polymères	15
I-1 Quelques définitions sur les mélanges de polymères	15
I-2 La miscibilité des polymères	16
I-2.1 Critères théoriques de miscibilité et de stabilité.....	17
I-2.2 Nature de l'interface entre deux polymères immiscibles	24
I-2.3 Evaluation expérimentale de la miscibilité.....	25
I-3 Exemples et propriétés de systèmes existants de mélanges polymériques.....	26
I-3.1 Les mélanges miscibles	27
I-3.2 Les mélanges immiscibles	28
I-3.3 Les mélanges réactifs polymère/monomères.....	29
I-4 Les différentes morphologies des mélanges de polymères immiscibles	32
I-4.1 Les Morphologies nodulaires	33
I-5 Les procédés mécaniques de mélange	59
I-5.1 Les procédés de mélange à écoulements cisailant majoritaires.....	59
I-5.2 Les procédés de mélange à flux élongationnels majoritaires	63
Références	72
Chapitre II Elaboration et caractérisations de mélanges réactifs TP/TP et TP/TP/TP.....	79
II-1 Les mélanges TP/TP.....	80
II-1.1 Les matériaux pour l'élaboration des mélanges TP/TP et leurs caractéristiques... 80	
II-1.2 Le dispositif de mélange élongationnel RMX [®]	88
II-1.3 Préparation des mélanges TP/TP.....	92

Table des abréviations

ABS : Acrylonitrile-butadiène-styrène

ASA : Acrylonitrile styrène acrylate

ATG : Analyse thermo gravimétrique

BR : Polybutadiène (Butadiene Rubber)

Ca : Nombre capillaire

CP : Caoutchouc chloroprène

DDM : Diaminodiphénylméthane

DGEBA : Diglycidyl éther de bisphénol A

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry)

ENR : Caoutchouc naturel époxydé

EPDM : Ethylène-propylène-diène monomère

EPR : Copolymères éthylène-propylène (ethylene propylene rubber)

EVOH : Ethylène alcool vinylique

GP : Gutta-percha

GPC : Chromatographie par perméation de gel

HIPS : Polystyrène choc

Ip : Indice de polydispersité

IPD : 5-amino-1,3,3-thriméthylcyclohexaneméthylamine

IPN : Réseaux inter-pénétrés (Interpenetrate network)

IR : Infra-Rouge

LCST : Température critique inférieure de solubilité (Lower critical solution temperature)

MBS : Méthylméthacrylate-butadiène-styrène

MDEA : Diméthyl-diéthanolamine

MEB : Microscope électronique à balayage

MET : Microscope électronique à transmission

MMA : Méthacrylate de méthyle

MMA-co-GMA : Copolymère de méthacrylate de méthyle et de méthacrylate de glycidyle

NBR : Caoutchouc nitrile (Nitrile butadiene rubber)

NR : Caoutchouc naturel (Natural rubber)

p : Rapport de viscosité entre la phase dispersée et la matrice

PA : Polyamide

PAA : Acide polyacrylique

PA-6 : Polyamide-6

PB : Poly-1-butène

PBA : Polyacrylate de butyle

PBR : Latex butadiène-vinyl pyridine

PBT : Poly(téréphtalate de butylène)

PBuA : Poly(butylacrylate)

PC : Polycarbonate

PDMS : Polydiméthylsiloxane

PE : Polyéthylène

PEA : Polyéthylacrylate

PEBD : Polyéthylène basse densité

PEEK : PolyEtherEtherKetone

PEHD : Polyéthylène haute densité

PEI : Polyéther-imide

PES : Polyéthersulfone

PET : Poly(téréphtalate d'éthylène)

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle

PMMA-co-PGMA : Poly(méthacrylate de méthyle-co-glycidyle méthacrylate)

PO : Polyoxyde de propylène

POM : Polyoxyméthylène

PP : Polypropylène

PP-g-PA6 : Polypropylène greffé Polyamide-6

PPE : Polyphénylène oxyde

PPO : Poly phénylène oxyde

PS : Polystyrène

PS-g-MMA : Polystyrène greffé Méthacrylate de méthyle

PS-g-PA6 : Polystyrène greffé Polyamide-6

PSU : Polysulfone

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

PU : Polyuréthane

PVC : Polychlorure de vinyle

PVDF : Polyfluorure de vinylidène

PVMA : Poly(methyl vinyl ether-alt-maleic anhydride)

RMN : Résonance magnétique nucléaire

Rn : Rayon moyen en nombre

RPM : Rotation par minute

Rv : Rayon moyen en volume

SAN : Styène-acrylonitrile

SBS : Copolymère de polystyrène-b-polybutadiène-b-polystyrène

SEBS : Copolymère de polystyrène-b-poly(éthylène-butylène)-b-polystyrène

SEC : Chromatographie d'exclusion stérique

SI : Silicone

SMA : Terpolymère styrène anhydride maléique

TD : Thermodur

TFC : Température de fléchissement sous charge

TMI : 3-isopropényl- α,α -diméthylbenzène isocyanate

TP : Thermoplastique

TPE : Élastomère thermoplastique

UCST : Température critique supérieure de solubilité (Upper critical solution temperature)

XPCL : Poly (ϵ -caprolactone) carboxyle

%m : Pourcentage massique

%vol : Pourcentage volumique

Introduction Générale

L'histoire de l'homme a été influencée par sa capacité à fabriquer, transformer et utiliser les matériaux. En référence à la matière « domptée », des périodes de l'Histoire ont été chronologiquement nommées : âge de la pierre polie, âge du cuivre, âge du bronze puis âge du fer. Actuellement, nous pouvons affirmer que nous sommes dans l'âge de la matière plastique. Cet âge débute en 1907, date à laquelle le chimiste Belge Léo Baekeland (1863-1944) invente le premier polymère de synthèse, une résine thermodurcissable appelée Bakélite. Par la suite, les besoins militaires durant les deux guerres mondiales ont permis d'accélérer les recherches pétrochimiques. A cette occasion, de nombreux matériaux polymères ont été développés. L'essor de l'utilisation du plastique se produira à la fin de la deuxième guerre mondiale durant les 30 glorieuses avec la consommation de masse offrant une diversité d'usage pour des objets de « la vie de tous les jours » souvent jetables.

Les lettres de noblesses des matériaux plastiques sont données après le choc pétrolier de 1973. Les matériaux plastiques ne sont plus uniquement économiques et bas de gamme mais deviennent des matériaux de haute technicité. Ils remplacent petit à petit les matériaux dits anciens ou traditionnels comme l'acier, le bois ou le verre. Depuis, les progrès techniques ont permis d'avoir une très grande diversité d'utilisation des matériaux plastiques. En effet, ils sont présents dans les domaines d'activités très diverses tels la santé, les transports, le bâtiment, l'emballage et la décoration. Les industries automobiles et aéronautiques jouent un rôle majeur dans la recherche et la mise en œuvre de nouvelles solutions pour répondre à des cahiers des charges de plus en plus contraignants en terme de coût, de processabilité, de stabilité thermique et dimensionnelle, de résistance physique et chimique, de recyclabilité, mais aussi d'allègement des composants pour réduire la consommation d'énergie.

Ces nouveaux matériaux, contribuent donc à l'allègement des objets mais permettent aussi d'apporter de nouvelles solutions techniques en termes de design et de fonctions. De plus en plus complexes, ils permettent une simplification des processus de production par la réduction du nombre d'étapes, de pièces et/ou de temps qui y sont associées. C'est l'intégration des procédés. Dans la politique actuelle d'économie d'énergie, les matériaux polymères ont donc un rôle important à jouer.

Deux stratégies pour l'élaboration de ces nouveaux matériaux polymères peuvent être imaginées : la synthèse de nouvelles molécules polymérisables et le mélange de matériaux polymères existants. La première stratégie, longue et coûteuse, n'est actuellement pas la plus usitée. En effet la majorité des polymères que l'on utilise actuellement ont été développés avant les années 1960. La deuxième stratégie, consiste à mélanger des polymères déjà connus afin de réduire le coût et d'améliorer les propriétés existantes tels que la processabilité, les propriétés mécaniques et la résistance aux produits chimiques, par effet additif et parfois même synergique [1]. Parmi les mélanges les plus connus, on peut citer : les alliages ABS/PC utilisés dans le domaine de l'automobile (console centrale, boîte à gants, composants structurels etc...) et de l'électronique (carcasses de téléphone mobile, claviers, panneau LCD etc...) ; les NBR/PVC (chaussures, gaine de câbles, couvercles flexible); PP/PEBD (recyclage); PEEK/PTFE (pièces de glissement etc...).

Cette méthode d'élaboration de nouveaux matériaux par mélange, développée dans les années 70, a connu un essor important dans les années 1990. C'est d'ailleurs durant cette période que le mot « plasturgie » apparaît dans le dictionnaire Larousse (1989) par analogie au mot « métallurgie ». A cette époque, les mélanges permettaient la mise au point rapide de nouveaux matériaux. Dans le cas de polymères immiscibles, le contrôle de la morphologie de ces systèmes hétérophasiques : homogénéité spatiale, taille et forme des phases dispersées, co-continuité des phases, conditionne les propriétés finales du matériau élaboré. Ces morphologies sont dépendantes d'une part de la formulation choisie (proportion des différents constituants, viscosités des polymères à l'état fondu, nature et proportion des agents compatibilisants) et d'autre part des paramètres associés aux procédés de mélange (température, temps de mélange, nature et vitesse des écoulements,...) [2, 3]. Des techniques et stratégies d'optimisation, de contrôle, et de stabilisation des morphologies se sont donc rapidement développées grâce à l'étude et à la compréhension des phénomènes chimiques et physiques liés aux mélanges. L'utilisation de copolymères à blocs comme compatibilisants permet par exemple d'améliorer la stabilité des mélanges[4].

Sur le plan des procédés de mélange, l'extrusion réactive est rapidement apparue comme une solution technologiquement viable à l'échelle industrielle. Elle consiste à utiliser une extrudeuse comme un réacteur continu ce qui permet par exemple la synthèse in-situ de compatibilisants à blocs durant le processus de mélange. Les compatibilisants ainsi synthétisés, permettent de supprimer la coalescence et ainsi d'obtenir des morphologies très fines et stables [5-9]. Les mélanges de polymères, très présents dans les domaines industriels

[10-13], sont élaborés dans des mélangeurs qui génèrent principalement des écoulements de cisaillement. Ce type d'écoulement est connu depuis les années 1980 [14] comme très peu performants pour des mélanges dont le rapport de viscosité entre les phases est compris entre 1 et 4. A l'inverse, les écoulements de type élongationnels qui autorisent des dispersions très fines indépendamment du rapport de viscosité [9, 15-19], sont bien plus difficiles à mettre en œuvre et sont donc rarement utilisés. Par ailleurs, dans les extrudeuses le temps de séjour de la matière est limité par la longueur et la vitesse de rotation des vis, ce qui limite son utilisation pour des réactions chimiques rapides.

Conscient de cette problématique, et de l'intérêt que pourrait susciter l'élaboration de nouveaux matériaux polymères, l'équipe de recherche du professeur René Muller et du docteur Michel Bouquey a imaginé, conçu et réalisé un dispositif innovant baptisé RMX[®]. Ce dispositif permet de travailler sur des mélanges visqueux et réactifs grâce à la mise en œuvre d'écoulements essentiellement du type élongationnel dans un environnement totalement étanche et dont le temps de séjour n'est pas limité.

Dans ce contexte, mon travail de thèse porte sur la mise au point d'une nouvelle voie de fabrication de matériaux polymères. L'idée consiste à disperser puis à polymériser une phase monomère dans un polymère à l'état fondu, à l'image de ce qui est réalisé dans des polymérisations en phase aqueuse. Cette méthode de préparation bien que classique n'a jusqu'ici pas connu le succès espéré en raison principalement de la grande différence de viscosité qui existe entre la phase principale (η_m) et la phase à disperser (η_d).

Dans le chapitre 1 seront données quelques notions théoriques sur les mélanges de polymères.

Le chapitre 2 présentera les procédés et méthodes pour l'obtention des mélanges de thermoplastiques binaires (PMMA ou PE)/PS, (PMMA ou PE)/styrène, et ternaires PMMA/PE/PS, PMMA/PE/styrène ainsi que l'analyse des morphologies obtenues. Une partie des résultats obtenus a fait l'objet d'un article publié dans le journal Polymer (Annexe 1).

Le chapitre 3 présentera les procédés et méthodes pour l'obtention des mélanges de thermoplastique/thermodurcissable binaires (PMMA ou PE)/polyépoxyde ainsi que les analyses des morphologies obtenues.

Nous terminerons cette thèse avec une conclusion générale qui synthétisera les principaux résultats obtenus.

Chapitre I Les mélanges de polymères

Ce chapitre bibliographique porte sur la thermodynamique et les procédés de mélanges de polymères.

- Dans la première partie de ce chapitre sont rappelés les définitions de quelques termes relatifs aux mélanges de polymères.
- La deuxième partie est consacrée à la thermodynamique des mélanges, et notamment aux critères théoriques et expérimentaux permettant d'établir que deux polymères sont miscibles.
- Une troisième partie porte sur l'intérêt de réaliser des mélanges de polymères qu'ils soient miscibles ou non. Des exemples de matériaux commerciaux basés sur des mélanges de polymères seront présentés.
- La quatrième partie est dédiée aux paramètres et critères d'évaluation des morphologies de mélanges de polymères immiscibles générées mécaniquement. Les mécanismes tels la coalescence et la rupture de gouttes qui interviennent lors d'un mélange de polymères seront décrits
- La dernière partie de ce chapitre porte sur les différents types de mélangeurs : discontinu (batch) ou continu, classifiés par type d'écoulements majoritairement générés lors de l'action de mélange. Leur principe de fonctionnement et leurs caractéristiques seront décrits dans cette partie.

I-1 Quelques définitions sur les mélanges de polymères

Sont donnés ici quelques définitions de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA) [20] relatives aux mélanges de polymères

- Un « mélange de polymères » doit contenir au moins 2 %m d'un polymère et/ou copolymère dans un autre polymère.
- Un mélange de polymère est dit miscible, homogène ou monophasique si dans une certaine gamme de température (T), de pression (p) et de composition il satisfait le critère nécessaire et suffisant de miscibilité (Équation 1).

$$\left(\frac{d^2 \Delta G_m}{d\Phi^2} \right)_{T,p} > 0$$

Équation 1

avec ΔG_m l'enthalpie libre de mélange et Φ la fraction volumique d'un des composants.

- Un mélange de polymères est dit immiscible : lorsque plusieurs phases sont présentes
- Un mélange compatible : est un mélange de polymères immiscibles qui présente des propriétés physiques macroscopiques uniformes dans l'ensemble de son volume dues aux interactions fortes entre les différentes phases du mélange. La morphologie se maintient dans le temps, elle est dite stable.
- Un alliage de polymères (traduction du mot anglais *alloy*) inclus les mélanges miscibles, les mélanges immiscibles compatibilisés ainsi que les mélanges de copolymères à structure hétérogène.
- Composites : matériaux multi-composants et multi-phases qui présente une phase continue.
- Phase continue ou matrice : dans un mélange hétérogène, la phase continue est celle dans laquelle un trajet à travers tout le matériau peut se faire sans traverser d'autres phases.

Les morphologies des mélanges de polymères immiscibles peuvent être du type :

- Nodulaire : si la forme des domaines dispersés est sphérique.
- Fibrillaire : si la forme des domaines dispersés est celle d'une fibre.
- Lamellaire : si la forme des domaines dispersés est celle d'une plaque. Les plaques sont généralement orientées parallèlement dans l'ensemble du mélange.
- Co-continue : si un chemin ininterrompu permet d'explorer l'ensemble d'une phase sans traverser l'autre phase, et vice et versa.

Dans une dispersion de types nodulaire, fibrillaire ou lamellaire seule l'une des phases est continue.

I-2 La miscibilité des polymères

Les polymères peuvent être miscibles (mélanges homogènes) ou immiscibles (mélanges hétérogènes). Certains polymères, bien qu'ayant des structures très proches, comme le PEBD et le PEHD ne sont pas miscibles en toutes proportions. La thermodynamique peut permettre

de prévoir la miscibilité de deux composants mais seule l'expérience permet d'en avoir la certitude.

I-2.1 Critères théoriques de miscibilité et de stabilité

Le second principe de la thermodynamique illustré par l'Équation 2 exprime l'enthalpie libre de mélange ΔG_m en fonction de l'enthalpie de mélange ΔH_m et de l'entropie de mélange ΔS_m . C'est une fonction d'état thermodynamique, sa variation dépend donc uniquement des états d'équilibre initial et final du système et non des états intermédiaires.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Équation 2}$$

avec T la température en Kelvin

Le terme ΔH_m représente l'enthalpie de mélange, c'est la partie énergétique liée aux interactions intermoléculaires du type forces de Van der Waals, liaisons hydrogène et ionique. Le terme ΔS_m représente un niveau de « désordre » du système. L'entropie est proportionnelle aux nombres de configurations microscopiques que peut prendre le système.

Pour satisfaire au critère de miscibilité $\Delta G_m < 0$ il faut que le terme $T\Delta S_m$ soit supérieur à ΔH_m .

Il est nécessaire de calculer les termes ΔS_m et ΔH_m pour tenter de prévoir la miscibilité de deux polymères.

Des modèles de calculs de l'enthalpie et l'entropie de mélanges sont présentés ci-après.

I-2.1.1 L'entropie de mélange ΔS_m

La formule de Boltzmann (Équation 3) définit l'entropie ΔS_m d'un système à l'équilibre macroscopique.

$$\Delta S_m = k \ln W \quad \text{Équation 3}$$

Avec k est la constante de Boltzman ($k \approx 1,38064852 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).

Le paramètre statistique W représente le nombre de configurations possibles du système à l'échelle du monomère dans l'ensemble microcanonique : à énergie, volume et nombre de particule fixes.

Pour des molécules non liées le nombre de possibilités de placer n_A molécules de A et n_B molécules de B dans un réseau (modèle de réseau de Flory-Huggins Figure I-1-a) contenant n ($= n_A+n_B$) cases s'exprime alors comme :

$$W = \frac{n!}{n_A! n_B!} \quad \text{Équation 4}$$

Avec l'approximation de Stirling ($\ln n! = n \ln n - n$) valable pour n grand on obtient :

$$W = n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B \quad \text{Équation 5}$$

Avec ϕ_i , la fraction volumique de l'espèce i .

La variation d'entropie de mélange de petites molécules par mole de sites s'exprime donc comme :

$$\Delta S_m = -k(n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B) > 0 \quad \text{Équation 6}$$

Le nombre de configurations possibles du système étant plus important à l'état mélangé qu'à l'état séparé, l'entropie de mélange (Équation 6) est toujours favorable au mélange ($\Delta S_m > 0$).

Appliqué aux chaînes macromoléculaires, le calcul de l'entropie n'est pas trivial. Une approximation consiste à substituer n_i de l'expression utilisée pour les mélanges de petites molécules (Équation 6) par « n_i^p » calculé tel :

$$n_i = \frac{\Phi_i V}{v_0 N_i} \quad \text{Équation 7}$$

$$\Phi_i = \frac{n_i^p N_i v_0}{V} = \frac{n_i^p N_i}{n_A^p N_A + n_B^p N_B} \quad \text{Équation 8}$$

Avec :

- n_i : nombre de sites occupés par les monomères de l'espèce i
- Φ_i : la fraction volumique de l'espèce i
- V : le volume total
- v_0 : le volume d'un site
- N_i : le degré de polymérisation du polymère d'espèce i

L'entropie de mélange de polymère s'exprime alors comme :

$$\Delta S_m = -k \left(\frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B \right) > 0 \quad \text{Équation 9}$$

L'entropie de mélange est inversement proportionnelle au degré de polymérisation. On peut donc généralement écrire pour un mélange de macromolécules : $\Delta G_m \approx \Delta H_m$

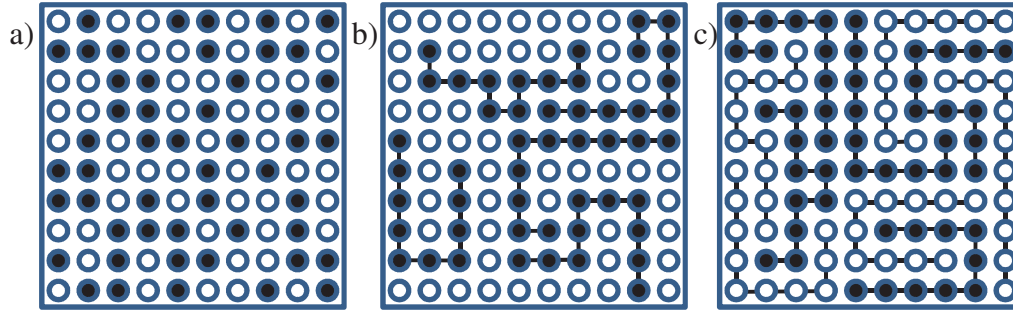


Figure I-1 : Schéma du modèle de Flory-Huggins : les constituants du mélange sont placés au hasard sur les sites d'un réseau pour un mélange a) solvant/solvant ($N_A = N_B = 1$) ; b) solvant/polymère ($N_A = 1, N_B = 10$) ; c) polymère/polymère $N_A = N_B = 10$; N_i représente le nombre d'unités de répétitions par macromolécule.

I-2.1.2 L'enthalpie de mélange ΔH_m

La variation de l'enthalpie de mélange ΔH_m , peut être considérée comme l'énergie nécessaire pour former une liaison AB à partir d'espèces pures AA et BB ($AA+BB = 2AB$). La variation d'enthalpie de mélange par mole de site (Équation 7) s'écrit :

$$\Delta H_m = kT \chi_{AB} \Phi_A \Phi_B \quad \text{Équation 10}$$

Avec χ_{AB} le paramètre d'interaction de Flory (Équation 11).

$$\chi_{AB} = \frac{1}{kT} z \Delta \varepsilon_{AB} \quad \text{Équation 11}$$

avec z le nombre de premiers voisins des unités monomères, ε_{AB} la variation d'énergie associée à la formation de la liaison AB (Équation 12) :

$$\Delta \varepsilon_{AB} = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \quad \text{Équation 12}$$

Avec ε_{ij} l'énergie d'interaction entre i et j .

Le signe de χ_{AB} (Équation 11) détermine celui de l'enthalpie ΔH_m (Équation 10).

Suivant les forces, la variation d'enthalpie de mélange peut être défavorable ($\Delta H_m < 0$), favorable au mélange ($\Delta H_m > 0$), ou neutre ($\Delta H_m = 0$) au mélange.

- Le cas défavorable est faiblement endothermique, il concerne les mélanges pour lesquels les forces intermoléculaires dispersives (Van der Waals) dominent légèrement. Le modèle de Flory prévoit une miscibilité partielle avec un diagramme de phase (Figure I-2) de type UCST (Upper Critical Solubility Transition).
- Le cas favorable, assez rare [21], est exothermique. Les interactions AB sont plus favorables que celles de type AA et BB. Le modèle de Flory prévoit une miscibilité totale ou partielle avec un diagramme de phase (Figure I-2) de type LCST (Lower Critical Solubility Transition).
- Le cas neutre est athermique. Pour ce cas assez rare, le modèle de Flory prévoit une miscibilité totale.

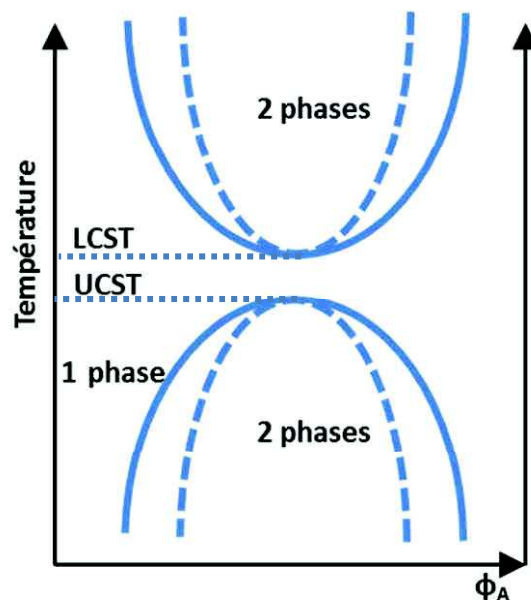


Figure I-2 : Diagramme de phase schématisé d'un mélange de polymères

Lorsque la miscibilité augmente avec la température (Figure I-2), la courbe de solubilité présente une valeur maximum au-dessus de laquelle les constituants sont miscibles en toutes proportions. C'est la température critique supérieure de miscibilité (UCST). Au contraire, lorsque la miscibilité diminue avec la température (Figure I-2) il existe une température en dessous de laquelle le mélange est miscible en toutes proportions c'est la température critique inférieure de miscibilité (LCST).

Le paramètre d'interaction χ_{AB} qui apparaît dans la théorie développée par Flory Huggins peut être estimé (Équation 13) à partir des paramètres de solubilité δ_i définis dans l'Équation 14.

$$\chi_{AB} = \frac{v_0}{kT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad \text{Équation 13}$$

$$\delta = \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)^{0,5} \quad \text{Équation 14}$$

Avec E_{coh} (J/mol) $\approx \Delta H_{vap} - RT$, l'énergie de cohésion et V, le volume molaire (m³/mol).

La méthode « des groupes » est l'un des moyens permettant d'estimer ce paramètre de solubilité δ [22, 23]. La molécule est décomposée en groupes chimiques, à chacun d'entre eux correspond une valeur tabulée (Tableau I-1). Le paramètre de solubilité totale s'obtient en sommant les contributions de chaque groupe chimique.

$$\delta^2 = \frac{\sum_i E_{coh_i}}{\sum_i V_i} \quad \text{Équation 15}$$

L'énergie de cohésion E_{coh} est reliée à l'énergie d'interaction E_0 par la relation :

$$E_{coh} = E_0 \frac{(\tilde{N} - 2)}{2} \quad \text{Équation 16}$$

Avec $\tilde{N} \approx \left(\frac{1,52N}{a} \right)^6 - 1$; a la longueur de l'unité monomère et N la longueur de la chaîne.

Tableau I-1 : Contribution de quelques groupes chimiques à l'énergie de cohésion E_{coh} et au volume molaire V [23]

Groupe	E_{coh} (J/mol)	V (cm ³ /mol)
-CH ₃	4710	33,5
-CH ₂ -	4940	16,1
>CH-	3430	-1,0
=CH ₂	4310	28,5
=CH-	4310	13,5
Phényl	31,940	71,4

Quelques exemples d'énergies de cohésions de polymères de commodité calculées par la méthode des groupes sont présentés dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Exemples d'énergies de cohésions de polymères [23]

Polymère	δ (J ^{1/2} /cm ^{3/2})		V (cm ³ /mol)	E_{coh} (from δ) (J/mol)		E_{coh} (calculée) (J/mol) Van Krevelen
	de	à		de	à	
PE	15,8	17,1	32,9	8200	9600	9500
PS	17,4	19,0	98,0	29700	35400	38300
PMMA	18,6	26,2	86,5	29900	59400	30800

Finalement, l'enthalpie libre de mélange ΔG_m par site [24] s'écrit :

$$\Delta G_m = kT \left[\frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B + \chi_{AB} \Phi_A \Phi_B \right] \quad \text{Équation 17}$$

avec N_i le degré de polymérisation de i , $\Phi_i = n_i N_i / (n_A N_A + n_B N_B)$ la fraction volumique du polymère i , n_i le nombre de mole chaîne de i , χ_{AB} le paramètre d'interaction de Flory Huggins

Le système évolue toujours de façon à minimiser son enthalpie libre ΔG . Si l'énergie du système est augmentée lors du mélange de polymères (accroissement de l'interface), le système instable va tendre à minimiser son énergie par une diminution de l'interface, ce qui conduit à une séparation de phase. La séparation peut être bloquée par une diminution rapide de la température par exemple ou par réticulation des phases.

La théorie de Flory Huggins permet donc dans une première approximation de prédire que deux polymères seront miscibles si $\Delta G_m < 0$.

La miscibilité sera complète ou partielle lorsque :

- ΔS_m est très grand
- ΔS_m est petit et $\Delta H \approx 0$
- $\Delta H < 0$; c'est le cas des mélanges PVC/polyesters ou PS/PPE par exemple

I-2.1.3 La stabilité d'un mélange de polymères

La stabilité d'un mélange de polymère A et B se détermine par l'étude des courbes $\Delta G_m = f(\Phi)$ (Figure I-3) qui peut prendre plusieurs formes. Une courbure positive en forme de U est le signe d'un mélange stable tandis qu'une courbure négative en forme de U inversé indique que le mélange est toujours instable et enfin une forme en W signifie que le mélange est stable uniquement pour certaines compositions.

Le diagramme de phase (Figure I-3) permet de résumer le comportement d'un mélange en fonction de la composition et de la température. Sa construction nécessite de déterminer la courbe binodale qui délimite la zone dans laquelle une séparation de phase est thermodynamiquement favorable.

La courbe spinodale ou de métastabilité est définie quant à elle par les points d'inflexions de la courbe $\Delta G_m = f(\Phi)$ à différentes températures (Figure I-3). Les points d'inflexions s'obtiennent par la résolution de l'Équation 18.

$$\frac{d^2\Delta G_m}{d\phi^2} = 0$$

Équation 18

Entre la courbe binodale et la spinodale la zone est métastable, il y a une barrière énergétique à franchir pour qu'il y ait une séparation de phase.

Lors du franchissement de la binodale (trajet A->B Figure I-3) la démixtion se fait par nucléation croissance : le nombre de particules est fixé rapidement mais leurs tailles augmentent.

Lors du franchissement de la spinodale par une brusque variation de température (trajet A->C Figure I-3) la démixtion se fait par décomposition spinodale : les tailles de particules sont fixées rapidement mais leurs concentrations augmentent.

A l'intérieur de la spinodale $\frac{d^2\Delta G_m}{d\phi^2} < 0$, la courbure est concave et le mélange est instable à de faibles fluctuations autour de ϕ : la séparation de phase a lieu spontanément.

A l'extérieur de la spinodale $\frac{d^2\Delta G_m}{d\phi^2} > 0$, la courbure est convexe et le mélange est stable, il n'y a pas de séparation de phase possible.

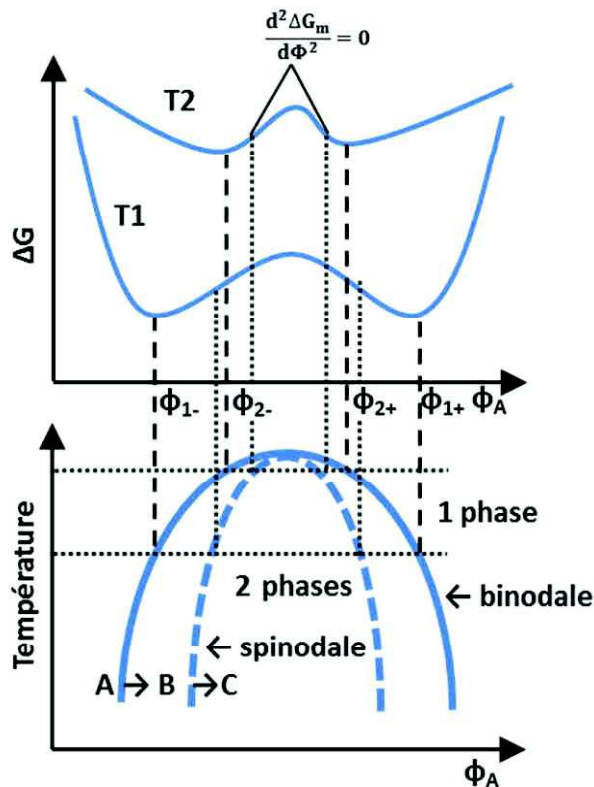


Figure I-3 : Méthode de construction d'un diagramme de phase.

Si la courbe ΔG_m en fonction de la fraction volumique ϕ comporte des points d'inflexion, le mélange peut être miscible mais instable : le système démixe tout seul due aux faibles

fluctuations locales de concentration bien que le critère $\Delta G_m(\phi) < 0$ soit satisfait. Pour qu'il y ait miscibilité, le critère représenté par l'Équation 1 doit donc aussi être satisfait.

I-2.2 Nature de l'interface entre deux polymères immiscibles

L'interface entre des polymères immiscibles n'est pas « franche ». A l'échelle moléculaire, il y a une interpénétration des chaînes macromoléculaires (Figure I-4). L'interface n'est donc pas infiniment mince mais possède une certaine largeur λ .

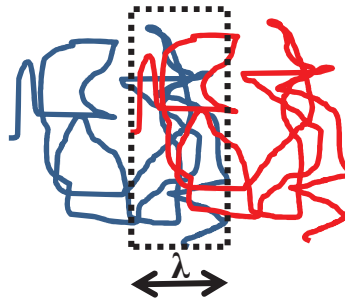


Figure I-4 : Schéma de l'Interface λ entre 2 polymères immiscibles.

La largeur de l'interface correspond à un optimum énergétique [25-28] entre la perte d'entropie liée à une interface « franche » et l'augmentation d'enthalpie liée à l'interpénétration des chaînes. D'un point de vue énergétique, cela conduit à l'Équation 19.

$$\lambda \sim \frac{2a}{\sqrt{6(\chi - \frac{\pi^2}{6}(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_B}))}} \quad \text{Équation 19}$$

Avec χ le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, a la longueur du segment de Kuhn ($\approx 7\text{Å}$) et N_i le nombre de segment par chaîne de i .

D'après l'Équation 19, plus le degré de polymérisation sera grand plus nette sera l'interface. Une interface nette est signe d'une mauvaise adhésion entre les phases.

Lorsque les chaînes sont très grandes ($N_A, N_B \rightarrow \infty$) l'Équation 19 tend vers :

$$\lambda^\infty \sim \frac{2a}{\sqrt{6(\chi)}} \quad \text{Équation 20}$$

Dans le Tableau I-3 sont présentés quelques ordres de grandeurs de λ .

Tableau I-3 : Largeur de l'interface pour divers mélanges

	Epaisseur de l'interface λ (nm)
Mélange immiscible	2
Polymère/copolymère	30
Compatibilisation réactive	30-60

Par comparaison, la distance entre les points d'enchevêtrement dans un polymère est de 5 à 10 nm. On comprend ainsi la faiblesse de l'adhésion entre deux polymères incompatibles.

I-2.3 Evaluation expérimentale de la miscibilité

I-2.3.1 Les méthodes expérimentales d'évaluation de la miscibilité

Il existe différentes méthodes expérimentales pour identifier la miscibilité des polymères. Quelques exemples seront donnés ici.

I-2.3.1.1 Méthodes optiques

- La méthode du point trouble : mesure de l'intensité lumineuse diffusée aux petits angles. Une brusque augmentation de cette intensité indique une probable séparation de phase. Les échelles sondées sont de l'ordre de 100 nm avec la lumière visible, 1 nm avec des neutrons lents et 0,1 nm avec les rayons X.
- La microscopie électronique à transmission (MET) : permet d'observer une séparation de phase si un contraste existe naturellement ou, dans le cas contraire, avec l'usage d'un contrastant préférentiel (généralement de l'oxyde de ruthénium RuO_4). La résolution du MET est de l'ordre de 1 Å.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) : permet d'observer une séparation de phase. La résolution du MEB est de l'ordre de 1 nm.
- La « transparence » optique : observable à l'œil nu, elle ne permet pas de savoir avec certitude si le mélange est homogène. Il peut être hétérogène (immiscible) et transparent si : les indices de réfractifs des différentes phases sont assez proches ($\Delta n \leq 0,01$) quelle que soit la taille des domaines dispersés ou encore si les tailles des domaines dispersés sont assez faibles (< 10 nm) devant les longueurs d'onde du rayonnement visibles ($380 < \lambda_{\text{visible}} < 750$). Un mélange opaque indique obligatoirement la présence d'hétérogénéités et signifie donc que les composants sont immiscibles.

I-2.3.1.2 Méthodes physiques

- La RMN et la spectroscopie IR : peuvent fournir des informations sur l'environnement atomique et ainsi détecter une hétérogénéité à l'échelle moléculaire [29].
- La DSC : les mélanges miscibles impliquent une solubilité thermodynamique. Ils se caractérisent donc par une seule température de transition vitreuse que l'on peut mesurer par DSC à condition que l'écart entre les deux températures de transition vitreuse Tg des deux polymères respectifs soit supérieur à 20 °C, ou que les tailles des domaines dispersés soient supérieures à 100 Å.

I-3 Exemples et propriétés de systèmes existants de mélanges polymères

L'intérêt de réaliser des mélanges comparativement à l'utilisation d'homopolymères dépend des propriétés des différents composants, de la morphologie générée et du coût lié au mélange. Pour obtenir un matériau ayant les propriétés désirées, on ajoute des polymères qui les possèdent. Par exemple, pour améliorer la résistance à l'impact, on ajoute un élastomère, pour la résistance au feu, un polymère peu inflammable (Tableau I-4).

Tableau I-4 : Exemples de polymères à ajouter pour obtenir des propriétés spécifiques [30]

matrice	Propriétés recherchées	Polymère modifiant
PVC, PP, PE, PC, PA, PPE, TPE, PS	Résistance aux chocs	ABS, SBS, EPDM, ASA, EPR, PBR, SAN, SMA, HIPS, polyoléfine
PC, PA, ABS, SAN	TFC, rigidité	TPE, PEI, PPE, PS, PSU
ABS, acrylique, PA, PC	Retardant de flamme	PSU
PC, PA, PPO	Résistance aux solvants	TPE
Polyoléfine	Propriétés barrière	PA, EVOH
PPO, PET, PA, PC, PVC, PSU, PO	Processabilité	PE, PBR, MBS, EVOH, PA, PTFE, SI, acrylique

Il faut aussi tenir compte des désavantages que peuvent créer lors de l'ajout de polymères (Tableau I-5).

Tableau I-5 : Désavantage que peut provoquer l'ajout d'un polymère [30].

Polymère	Inconvénients
PA	Absorption d'eau, abaissement de la température de fléchissement sous charge
PC	Fissure sous contrainte, résistance aux solvants
POM	Fissure sous contrainte, faible résistance aux chocs
PPO	Processabilité, faible résistance aux chocs
HIPS	Abaissement de la température de fléchissement sous charge
ABS	Abaissement de la température de fléchissement sous charge

Ces mélanges miscibles ou immiscibles peuvent être obtenus par l'ajout de polymères déjà formés et par « mélanges réactifs » au cours desquels des réactions chimiques s'opèrent durant l'étape même de mélange.

I-3.1 Les mélanges miscibles

L'ajout d'un polymère va modifier les caractéristiques du polymère constituant la matrice. Il convient donc de choisir judicieusement les polymères à mélanger pour obtenir un matériau final avec les propriétés désirées.

Les mélanges de polymères, en particulier lorsqu'ils sont miscibles, procèdent des propriétés prévisibles qui sont une moyenne pondérée des propriétés des constituants pris séparément. Pour un composé binaire, une propriété C quelconque peut donc s'écrire :

$$C = C_1\Phi_1 + C_2\Phi_2 + \Phi_1\Phi_2I_{12} \quad \text{Équation 21}$$

Avec :

- Φ est la fraction volumique
- I_{12} est un terme d'interaction.

Lorsque : $I_{12} > 0$ il y a un effet synergique

$I_{12} = 0$ il y a un effet additif

$I_{12} < 0$ il y a un effet non synergique

Les mélanges miscibles ont généralement le terme d'interaction $I_{12} \leq 0$.

Bien que les polymères soient majoritairement immiscibles, des mélanges de polymères miscibles sont utilisés industriellement. On peut citer les mélanges : PS/PPO, SAN/PMMA, PA/PPO, HIPS/PPO, PS/PVMA, PMMA/PC, PVDF/PA ; PET/PBT; PP/EPDM; PC/ABS ou encore le PPE/PS. Sous la dénomination de Noryl, le mélange PPE/PS développé par General

Electric Plastics en 1966 permet de profiter des caractéristiques du PS qui est peu chère, facilite la mise en œuvre ($T_{gPS} \approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{gPPE} \approx 210 \text{ }^\circ\text{C}$) et assure de bonnes propriétés mécaniques et de résistance.

I-3.2 Les mélanges immiscibles

Historiquement, les mélanges immiscibles ont été imaginés pour permettre d'augmenter la résistance aux chocs du PS, du PVC, du PMMA, du PET, du PA etc... [31], ou d'alléger le cout de production comme par exemple pour les mélanges : ABS/PC, ABS/PSU, PES/ PEEK. Les principaux mélanges de polymères immiscibles commerciaux sont répertoriés dans l'article de Utracki [11].

Tableau I-6 : Cout de divers polymères

Polymère	Cout moyen observé (année) (€/tonne)
ABS	~1900 (2014)
PC	~2600 (2014)
PSU	~12000-25000 (2012)
PES	~12000-25000 (2012)
PEEK	~50000-65000 (2012)

L'ajout de polymères immiscibles peut aussi modifier la ténacité des matériaux. Pour les époxydes par exemple, avec l'ajout de 3 à 20 %m de particules d'élastomères déjà formés. Des mélanges plus complexes peuvent aussi être élaborés, notamment par l'ajout de particules de type core-shell (pouvant être formées d'un cœur PBUA entouré par du PMMA-co-PGMA) au mélange époxy/amine. La taille optimale des particules core-shell est d'environ 400 nm (à 20 %m) [32, 33], ou encore de particules constituées d'un cœur de PMMA réticulé entouré de PBA réticulé lui-même entouré de poly(MMA-co-GMA) dispersée dans le système époxy/amine. Le problème rencontré dans ces types de mélanges est l'agglomération des particules qui conduisent à une mauvaise dispersion. L'ajout de thermoplastiques au sein de réseaux époxy contribue aussi à l'amélioration de la ténacité [34]. Contrairement aux élastomères, l'ajout de thermoplastique permet de conserver les propriétés thermiques et mécaniques de la résine initiale, mais les hautes masses molaires des TP (viscosité élevée) sont un inconvénient pour obtenir un mélange assez finement dispersé et homogène.

I-3.3 Les mélanges réactifs polymère/monomères

Les réactions chimiques mises en jeu lors de mélanges réactifs sont essentiellement de type radicalaire et initiées par des amorceurs thermiques adaptés aux temps de résidence relativement courts qu'offrent les extrudeuses. Dans la grande majorité des cas la polymérisation est amorcée par des amorceurs radicalaires de type peroxyde. Les radicaux générés sont capables d'amorcer la polymérisation (homopolymérisation, greffage), de réticuler les chaînes de polymère, mais peuvent aussi provoquer la scission des chaînes. Certains types de monomères peuvent aussi se transformer en radicaux et ainsi s'auto-polymériser sous l'effet de la température en l'absence de molécules initiatrices tierces (cas du styrène par exemple).

Généralement en polymérisation radicalaire, le temps de résidence doit être cinq fois supérieur au temps de demi-vie de l'amorceur pour obtenir un taux de conversion optimal. Pour un découplage efficace entre la dispersion et la polymérisation, le temps de mélange doit être 5 fois inférieur au temps de demi-vie de l'amorceur radicalaire [35].

L'effet du cisaillement durant le mélange sur la cinétique de polymérisation (vitesse d'amorçage, facteur d'efficacité de l'amorceur) est généralement faible [35-37].

Les morphologies finales obtenues par mélanges réactifs dépendent : de la miscibilité initiale et finale des composants, de leurs propriétés rhéologiques (viscosité...) [2, 14], de leurs tensions interfaciales, de la composition [38], de la vitesse de polymérisation [39] et des procédés de mise en œuvre [9, 40].

Les contraintes liées à cette méthode sont :

- Les réactions secondaires : problèmes liés à l'extraction des espèces non désirées.
- La résistance des constituants aux conditions de mélange qui sont généralement effectués à température et contrainte mécanique élevée.
- La cinétique de réaction qui doit être compatible avec le temps de résidence dans le mélangeur.
- La concentration en espèce à polymériser : problème de lubrification à la paroi.

Les mélanges réactifs concernent principalement [5, 41] :

- Compatibilisation réactive : HIPS, ABS, PE/PS [42], ...

- La réticulation d'une ou plusieurs phases [31] comme pour les réseaux interpénétrés (IPN) : PEA/PS, PB/PS, époxy/polyester, ... et la vulcanisation : EPDM/PP,...
- La polymérisation de l'une des phases [43-45].

Les publications traitant de la polymérisation de l'une des phases en vue d'obtenir un mélange sont peu nombreuses. On peut citer :

- Cassagnau *et al.* [45] avec la polymérisation in-situ du PU (diol+diisocyanate monomères) dans du PE
- Uchida *et al.* [44] avec dispersion-copolymérisation de styrène dans du PDMS
- Kye *et al.* [43] avec la polymérisation in-situ du PA-6 (caprolactame) dans du polyéther sulfone.
- Alam *et al.* [46] (PP/PC) avec la polymérisation anionique par ouverture de cycle de carbonates macrocyclique (polymère = PC) miscible dans la matrice PP au départ. Le polypropylène anhydride maléique (mPP) ajouté au mélange permet la compatibilisation réactif par la formation de copolymères PC-g-PP durant le mélange.
- Hu *et al.* [47] (PP/PA-6), avec la polymérisation in-situ et la compatibilisation in-situ en extrudeuse de PP/ ϵ -caprolactame/PP-TMI. Les tailles des nodules de PA-6 dans la matrice PP sont similaires en mélange réactif (polymérisation in-situ) et en mélange classique polymère/polymère. Seul l'ajout d'un agent compatibilisant a permis de réduire les dimensions des nodules.
- Teng *et al.* [48] (PP/PA-6), PP/ ϵ -caprolactame /PP-g-anhydride maléique : l'augmentation de la vitesse des rotors du mélangeur interne a permis d'affiner les morphologies. L'effet est attribué à une meilleure répartition de l'agent compatibilisant. Ils observent aussi une augmentation de la taille des nodules dispersés lorsque le temps de résidence augmente. Sur ce point, il semble que la polymérisation n'est pas complète, la concentration en phase dispersée augmente donc toujours d'où une augmentation de la taille des nodules.

La majorité des mélanges réactifs sont de la compatibilisation réactive et de la modification chimique réalisée généralement en extrudeuse.

Le premier brevet de mélange réactif date de 1846 [11, 49] et concerne le mélange de NR et de Gutta Percha réticulés in-situ avec du SCl_2 . La technologie des mélanges réactifs se développe dans les années 60-70 avec la production du PS choc (HIPS) et d'ABS [5]. Pour le PS choc, la polymérisation de styrène en présence de polybutadiène (NR) (réalisée en

suspension, en émulsion ou en masse, le NR étant miscible dans le styrène mais immiscible dans le PS) rend le PS plus résistant aux chocs mais aussi opaque. La polymérisation du styrène en présence de NR (2-10 %) conduit à des réactions de copolymérisation entre le NR et le styrène et donc à la formation de polybutadiène greffé PS. Ces copolymères vont jouer le rôle de compatibilisants entre le NB et le PS. D'autres exemples de mélanges réactifs existent : PP/nylon, PET/PC (Xenoy), polyester/PC, PBT/PC (Makrolon PR), PP/EPDM, PS/PE, EPDM/Polyamide, PA/PP.

Classiquement, la taille des dispersions obtenues par extrusion se situe très largement au-dessus de 100nm [50]. Néanmoins, des dispersions nanométriques ont été obtenues par polymérisation de ϵ -caprolactame dans du PP (10 et 100 nm) qui comporte une certaine fraction de PP fonctionnalisé par du TMI pour amorcer la croissance des chaînes de PA-6. Il y a donc du PA-6 du PP-g-PA6 et du PP [47]. Il est aussi montré que la polymérisation in-situ de ϵ -caprolactame dans du PP non fonctionnalisé mène à des morphologies identiques à celles obtenues par simple mélange de PP/PA-6 [50]. De même, Ji [51] a réalisé des mélanges PPO/PS/PA6 (15/15/70) en polymérisant en masse le ϵ -caprolactame en présence de PPO et de PS-g-MMA. Le MMA va amorcer la croissance de chaînes de PA-6 pour obtenir du PS-g-PA6, ce qui va compatibiliser la dispersion de PA6 dans la matrice PPO. Les morphologies des mélanges ainsi obtenues sont bien plus fines (< 100 nm) que celles des mélanges PPO/PS/PA6 (> 10 μ m) obtenus sans utiliser du PS-g-MMA. En effet, si la vitesse de formation du copolymère greffé est plus rapide que celle de l'homopolymérisation et de la séparation de phase, la morphologie peut être stabilisée rapidement, ce qui permet l'obtention de nano-dispersions.

Ide a réalisé en 1974 des polymérisations en suspension pour des mélanges de PP/PA6/PP-g-(anhydride maléique) et PS/PA6/PSgMMA [52]. Une partie des chaînes de PA6 va réagir avec la fonction anhydride maléique pour former du PP-g-PA6 (grafting from) et de la même manière du PS-g-PA6 qui vont jouer le rôle de comptabilisants. Par cette méthode, il obtient des morphologies beaucoup plus fines que pour des simples mélanges PP/PA6 ou PS/PA6.

Toutes ces méthodes sont basées sur le même principe qui consiste à fonctionnaliser les chaînes d'un des composants avec une fonction capable de réagir de façon covalente avec le second composant non fonctionnalisé. La comptabilisation des deux phases est donc établie in-situ.

Le mélange réactif implique une étude préalable des groupes fonctionnels qui peuvent interagir et de l'évolution des caractéristiques rhéologiques durant le mélange.

Comme pour les mélanges non réactifs de polymères, la thermodynamique (vitesse et mécanisme de séparation de phase : décomposition spinodale et nucléation croissance) et la rhéologie gouvernent la morphologie finale.

Les réactions de réticulations telles la vulcanisation des caoutchoucs naturels (NR) peuvent aussi être considérées comme de la polymérisation in-situ.

La morphologie du mélange final dépend très fortement de la miscibilité et de la viscosité des phases à mélanger mais aussi du type de mélangeur. Pour réaliser des mélanges, un mélangeur doit permettre une distribution homogène mais aussi offrir un temps de résidence compatible avec le temps de réaction dans le cas des mélanges réactifs.

I-4 Les différentes morphologies des mélanges de polymères immiscibles

Les mélanges de polymères miscibles étant homogènes, l'étude des morphologies de mélanges ne concernent que les systèmes hétérogènes et donc immiscibles.

Ces morphologies peuvent être de différents types (voir définitions en I-1 ; Figure I-5). Chaque type de morphologies influence les propriétés du matériau final [10, 53]. Par exemple, des morphologies : nodulaires (dispersions sphériques) permettent généralement d'améliorer les propriétés de résistance aux chocs. Les morphologies lamellaires améliorent l'effet barrière. Enfin, les morphologies co-continues permettent par exemple d'obtenir des matériaux conducteurs si l'une des phases est conductrice et l'autre isolante.



Figure I-5 : Schéma d'une morphologie de type : a) nodulaire ; b) lamellaire ; c) co-continue

Les morphologies de type co-continues [54] : PP/PE/EPR ; PP/PU ; PA6/PPE ; PA6/ABS, peuvent être formées [55] par :

- décomposition spinodale de polymères miscibles qui peut être induite par une modification de la température, de la qualité du solvant
- la polymérisation in-situ de monomères initialement miscibles avec un polymère A et précurseur d'un polymère B.

I-4.1 Les Morphologies nodulaires

Dans les mélanges de polymères, on vise généralement des morphologies nodulaires. La taille et la répartition spatiale de ces nodules dans la matrice polymère sont influencées par plusieurs facteurs : la fraction volumique, le rapport de viscosité, l'action mécanique de mélange, la compatibilité des phases, etc....

I-4.1.1 Influence des fractions volumiques et du rapport de viscosité

A faible fraction, le polymère minoritaire forme des domaines discrets dans la matrice, mais lorsque la fraction augmente, des structures co-continues sont observées [56].

Il est intéressant de pouvoir prévoir cette fraction critique qui dépend largement du couple de polymères (viscoélasticité, masse molaire, tension interfaciale), de la concentration mais aussi de la méthode de préparation du mélange (température, nature des écoulements, taux de déformation, temps). Un des paramètres qui revient régulièrement est le rapport de viscosité des deux phases [54]. Une condition d'inversion de phase est donnée par l'Équation 22 [57].

$$\frac{\Phi_A}{\Phi_B} = \frac{\eta_A}{\eta_B} \quad \text{Équation 22}$$

Avec η_i la viscosité et Φ_i la fraction volumique :

L'hypothèse de Jordhamo [58] (Équation 23 basée sur l'Équation 22) est la suivante :

- il y a co-continuité si $x = 1$,
- le polymère A constitue la matrice si $x < 1$.
- le polymère B constitue la matrice si $x > 1$

$$\frac{\Phi_B}{\Phi_A} \frac{\eta_A}{\eta_B} = x \quad \text{Équation 23}$$

Metelkin et Blekht [59] formulent eux une théorie basée sur le fait que le composant dont le temps de fragmentation en petites gouttes est le plus rapide correspondra à la phase dispersée

et proposent l'Équation 24 avec F une fonction de $\frac{\eta_A}{\eta_B}$ déterminée expérimentalement (Équation 24).

$$\Phi_B = \left[1 + F \cdot \left(\frac{\eta_A}{\eta_B} \right) \right]^{-1} \quad \text{Équation 24}$$

Bourry et Favis [60] ont proposé une équation qui tient compte de la viscosité et l'élasticité des phases :

$$\frac{\Phi_B}{\Phi_A} \frac{G_A''}{G_B''} \frac{G_B'}{G_A'} = x \quad \text{Équation 25}$$

Avec G_i' , G_i'' respectivement les modules élastiques et visqueux des composants i et Φ_i la fraction volumique :

Il y a co-continuité si $x = 1$, le polymère A constitue la matrice si $x < 1$, le polymère B constitue la matrice si $x > 1$

Le modèle de Willemse *et al.* [61] prend lui en compte les conditions d'obtention du mélange pour déterminer la fraction volumique critique de la phase dispersée (Φ_{cc}) à partir de laquelle il y co-continuité.

$$\frac{1}{\Phi_{d;cc}} = 1,38 + 0,0213 \left(\frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\gamma_{A;B}} \cdot R_0 \right)^{4,2} \quad \text{Équation 26}$$

Avec, η_m , $\dot{\gamma}$, $\gamma_{A;B}$, R_0 , respectivement la viscosité de la matrice, le taux de cisaillement, la tension interfaciale entre A et B, le rayon de la sphère de volume équivalent aux inclusions de la phase dispersée.

I-4.1.2 Influence de l'action mécanique

La thermodynamique étant inefficace pour la dispersion de polymères immiscibles, il est toujours nécessaire d'utiliser une action mécanique pour réaliser des mélanges de polymères. En effet, lorsque la phase à disperser est étirée dans la matrice elle peut se fragmenter en gouttes plus petites par le mécanisme d'instabilité de Rayleigh-Taylor (Figure I-6).

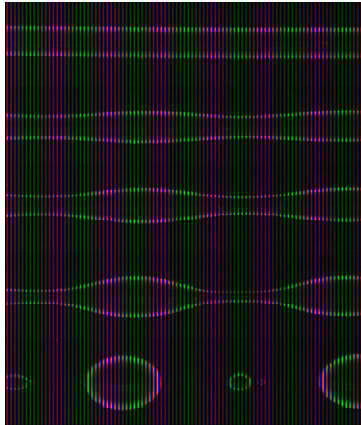


Figure I-6. Fragmentation après étirement d'une goutte de PA-6 dans une matrice PS à 230°C p = 0,25 ; image obtenue par Son *et al.* [62]

Pour ce faire, les polymères doivent être chauffés à des températures supérieures à leurs températures de transition vitreuse T_g ou de fusion T_{fusion} . L'action mécanique combinée à celle de la température permettent de mélanger les différentes phases pour obtenir une morphologie désirée et un matériau macroscopiquement homogène.

On peut distinguer deux phénomènes lors d'un mélange (Figure I-7) :

- une action dispersive, qui est la fragmentation en domaines de l'une des phases
- une action distributive, qui permet une homogénéisation en volume des différentes phases.

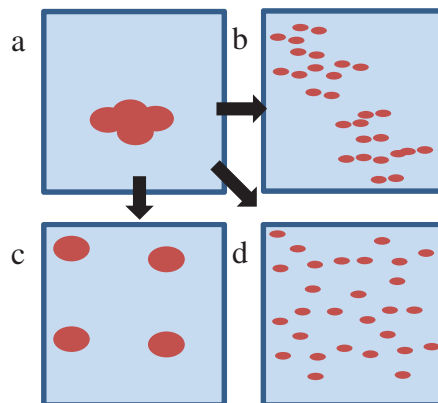


Figure I-7 : Schéma de mélanges : a→b dispersif-non distributif; a→c distributif-non dispersif; a→d dispersif et distributif

Les mélanges peuvent aussi être réalisés avec l'aide de co-solvants des différents polymères. Cette méthode ne nécessite pas une action de mélange forte ni d'élever la température au-dessus de T_g ou T_{fusion} mais une étape d'évaporation du co-solvant doit être effectuée, ce qui pose problème pour l'industrie.

Selon le procédé de mélange envisagé, on peut générer des écoulements de natures différentes. Deux grands types d'écoulement sont identifiés :

- les écoulements de cisaillements
- les écoulements élongationnels

Ces deux types d'écoulements sont toujours présents, mais en proportions variables suivant le type de mélangeur.

Dans le cas des mélanges de polymères, ces écoulements sont généralement laminaires en raison des viscosités élevées des polymères fondus.

Pour prévoir si un écoulement sera turbulent ou laminaire, on utilise généralement en mécanique des fluides le nombre de Reynolds. Si $Re \ll Re_{crit.}$, l'écoulement est laminaire et si $Re \gg Re_{crit.}$, l'écoulement est turbulent.

Le nombre de Reynolds est un rapport entre les termes inertiels et visqueux (Équation 27).

$$Re = \frac{\text{terme inertiel}}{\text{terme visqueux}} = \frac{\rho UL}{\eta} \quad \text{Équation 27}$$

avec :

- ρ la masse volumique
- U la vitesse caractéristique
- L la longueur caractéristique ($L = \text{diamètre local } D \text{ du canal}$)
- η la viscosité dynamique

La valeur critique du nombre de Reynolds varie en fonction de la géométrie de l'écoulement. Pour un écoulement dans un tuyau cylindrique elle est d'environ 2000 alors que pour un écoulement autour d'une sphère elle est plutôt aux alentours de 1.

I-4.1.2.1 *Écoulements de cisaillements*

On schématise un écoulement cisailant simple en plaçant le liquide entre deux plans parallèles espacés d'une distance e . L'un des plans est fixe tandis que l'autre est en mouvement de translation (Figure I-8). La vitesse du liquide à la paroi fixe est considérée comme nulle et la vitesse à la paroi mobile comme égale à la vitesse de la paroi. L'écoulement est considéré comme laminaire.

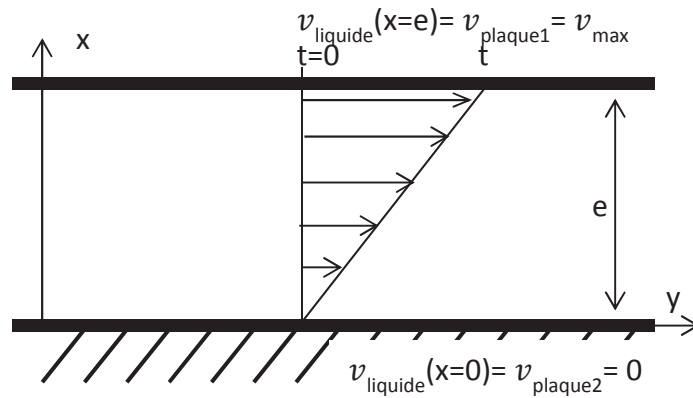


Figure I-8 : Schéma d'un écoulement cisailant simple.

Le taux de cisaillement ou vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) en s^{-1} est défini tel :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v(x)}{\partial x} = \frac{v_{max}}{e} \quad \text{Équation 28}$$

Dans ce type d'écoulement, la déformation d'une goutte se définit par :

$$D = \frac{L - B}{L + B} \quad \text{Équation 29}$$

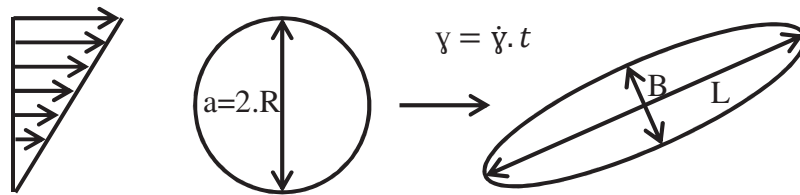


Figure I-9 : Déformation affine d'une goutte sous cisaillement simple

En cisaillement simple :

$$\frac{L}{D} = \left[1 + \frac{\dot{\gamma}^2}{2} \frac{\dot{\gamma}}{2} \sqrt{4 + \dot{\gamma}^2} \right]^{0,5} \quad \text{Équation 30}$$

$$\frac{B}{D} = \left[1 + \frac{\dot{\gamma}^2}{2} \frac{\dot{\gamma}}{2} \sqrt{4 + \dot{\gamma}^2} \right]^{0,25} \quad \text{Équation 31}$$

Pour des valeurs de $\dot{\gamma} \geq 5$, la déformation D en cisaillement s'exprime comme :

$$D \approx \frac{\dot{\gamma}^{\frac{3}{2}} - 1}{\dot{\gamma}^{\frac{3}{2}} + 1} \quad \text{Équation 32}$$

Avec, $\dot{\gamma} = \dot{\gamma} \cdot t$

On a donc $\frac{B}{D} \approx \dot{\gamma}^{-0,5}$, $B = a\dot{\gamma}^{-0,5}$, $\frac{L}{D} \approx \dot{\gamma}$.

Sous cisaillement simple, la déformation D augmente donc linéairement avec le temps.

I-4.1.2.2 En écoulement élongationnel

On oppose généralement aux écoulements cisailant les écoulements élongationnels. Ils se schématisent par exemple en plaçant une restriction dans un tube, le liquide qui accélère à l'approche de la restriction subit un étirement en traction dans le sens de l'écoulement ainsi qu'une compression perpendiculairement au sens de l'écoulement (Figure I-10).

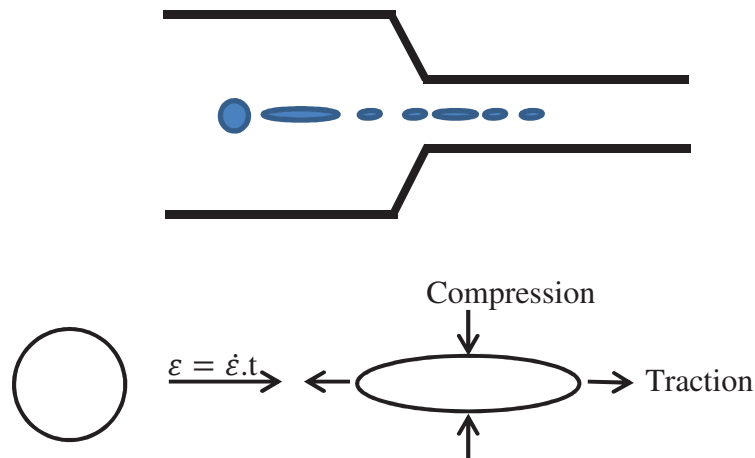


Figure I-10 : Déformation affine d'une goutte sous écoulement élongationnel

La déformation D en élongation s'exprime comme :

$$D \approx \frac{e^{\frac{3\varepsilon}{2}} - 1}{e^{\frac{3\varepsilon}{2}} + 1} \quad \text{Équation 33}$$

avec $\varepsilon = \dot{\varepsilon}.t$, le paramètre d'allongement

On a donc $B = a. e^{-0,5\varepsilon}$, $\frac{B}{D} \approx e^{-0,5\varepsilon}$, $\frac{L}{D} \approx e^{\varepsilon}$.

Sous écoulements élongationnels, la déformation D augmente exponentiellement avec le temps.

En résumé, en élongation, la déformation se fait uniquement dans une seule direction qui est le sens de l'écoulement, alors que sous écoulements de cisaillement, une part de l'énergie est perdue dans la rotation de la particule autour de son centre de masse. Les écoulements élongationnels sont donc plus efficaces que les écoulements de cisaillement.

I-4.1.2.3 Les mélanges dispersifs et distributifs

Le nombre capillaire Ca utilisé en mécanique des fluides, représente le rapport entre les contraintes visqueuses générées par les flux cisailant qui tendent à déformer la goutte ($\tau = \eta\dot{\gamma}$) et les contraintes interfaciale ($\frac{\sigma}{R}$) qui tendent à minimiser la surface (Équation 34).

$$Ca = \frac{\eta_m U}{\sigma} = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\sigma} \quad \text{Équation 34}$$

Avec σ la tension interfaciale (N.m^{-1}), $\dot{\gamma}$ le taux de déformation en cisaillement (s^{-1}), η_m la viscosité de la matrice (Pa.s) et R le rayon de la goutte (m).

Le nombre capillaire permet de caractériser l'effet des flux cisailant sur une goutte dispersée dans une matrice visqueuse et permet notamment de prévoir si une rupture de goutte est possible. Pour le calculer, il faut estimer la tension interfaciale entre les matériaux.

D'après Helfand [63], la tension interfaciale entre deux polymères peut se calculer ainsi :

$$\sigma = \left(\frac{\chi}{6}\right)^{\frac{1}{2}} kT a \rho_0 \approx \left(\frac{\chi}{6}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{kT}{a^2} \quad \text{Équation 35}$$

Avec, σ la tension interfaciale, χ le paramètre d'interaction de Flory, T la température, a la longueur d'une unité monomère (pour des monomères de plusieurs tailles, une bonne approximation consiste à prendre la moyenne), ρ_0 la densité de monomère à l'interface $\rho_0 = \left(\frac{\rho_A}{m_A} \cdot \frac{\rho_B}{m_B}\right)^{\frac{1}{2}}$ avec ρ_i la densité du polymère i et m_i la masse molaire d'une unité monomère du polymère i .

L'ordre de grandeur de la tension interfaciale est le mJ.m^{-2} .

Lors d'un mélange, les gouttes peuvent être soumises à des contraintes qui dépassent la contrainte interfaciale ce qui provoque l'étirement affine des gouttes. La valeur du Ca diminue progressivement avec la diminution du rayon local de la goutte (allongement de la goutte), jusqu'à devenir proche du Ca_{crit} . Lorsque Ca_{crit} est atteint, les contraintes interfaciales qui ont tendance à minimiser la surface de contact entre les deux phases génèrent des instabilités capillaires (ou de Rayleigh) au niveau de la goutte étirée provoquant sa rupture en plusieurs gouttes. Le mélange est alors dispersif.

Le nombre capillaire critique (Ca_{crit}) permet donc d'estimer si la rupture de goutte est possible ou non. L'impact sur une goutte des valeurs de Ca atteintes lors du mélange est résumé Figure I-11.

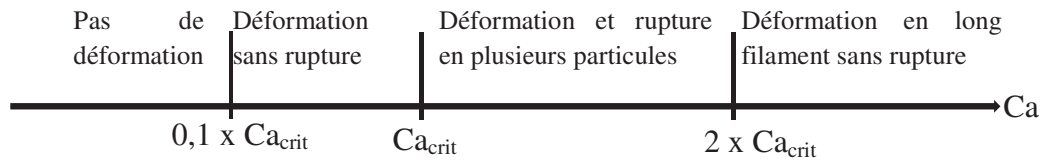


Figure I-11 : L'impact sur une goutte des valeurs de Ca atteintes lors du mélange [31].

Lorsque l'on se trouve dans la zone de rupture de goutte ($Ca_{crit} < Ca < 2Ca_{crit}$), Goldsmith et Mason [64] ont identifié quatre types de ruptures de gouttes en fonction du rapport de viscosité (p) :

- $0,1 \gg p$: petites gouttes
- $0,1 < p < 1$: rupture en 2 gouttes principales avec un nombre impaire de petites gouttes satellites
- $1 < p < 3,8$: déformation en filament puis désintégration du filament en petites gouttes
- $3,8 < p$: les gouttes se déforment sans se rompre

Quand les conditions expérimentales (σ , $\dot{\gamma}$ et η_m) sont fixées, la valeur de Ca_{crit} permet de prédire le rayon minimal de la goutte (Équation 38).

Grace [14], dans un important travail expérimental en partie résumé par la Figure I-12, a déterminé la valeur du nombre capillaire critique sous flux de cisaillement simple et sous flux élongationnel pour différents rapports de viscosité. Les conditions de l'expérience sont newtoniennes et diluées pour éviter toutes interactions entre les gouttes.

On peut remarquer la faible influence du rapport de viscosité sur la valeur de Ca_{crit} sous flux élongationnel. Dans ces conditions, il est possible d'obtenir une dispersion fine à toutes valeurs de p . En effet, sur l'ensemble des valeurs de p étudiées, le Ca_{crit} en élongationnel reste bas et inférieur à Ca_{crit} en cisaillement. En cisaillement, lorsque $p > 4$, la valeur de Ca_{crit} tend vers l'infini, ce qui rend la dispersion impossible.

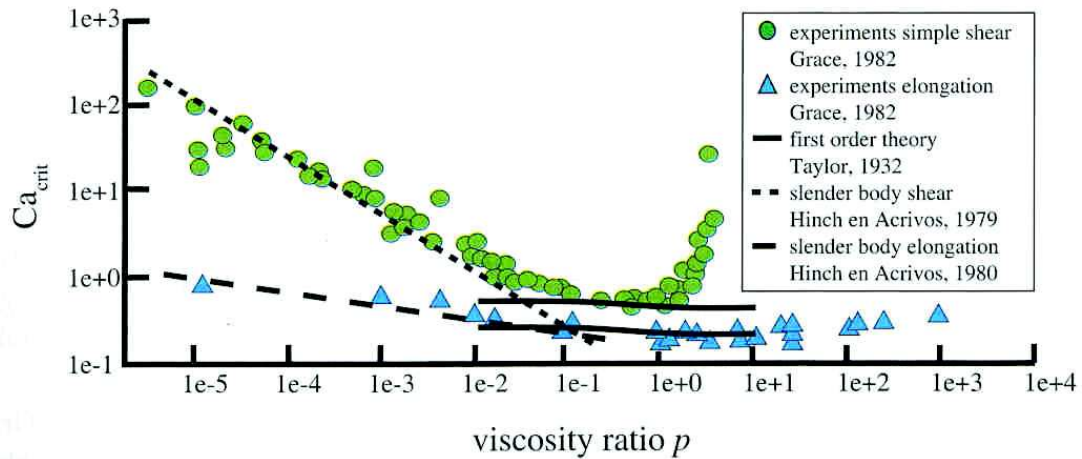


Figure I-12 : Courbe de Grace.

Représentation du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité p [14]. Ces valeurs correspondent au mécanisme de rupture de goutte dans des conditions de quasi d'équilibre (Figure I-17).

Les valeurs de Ca_{crit} obtenues par Grace montrent une légère augmentation linéaire du Ca_{crit} à partir de $p = 1$ sous écoulement élongationnel. Cette augmentation est critiquée par Bentley qui y voit un artefact lié à l'instrumentation utilisée par Grace dû au temps d'application de la contrainte. En effet, Bentley observe [15] que le Ca_{crit} reste constant pour $p \geq 3$, mais que le temps nécessaire pour obtenir la rupture de goutte augmente lorsque la viscosité de la goutte augmente.

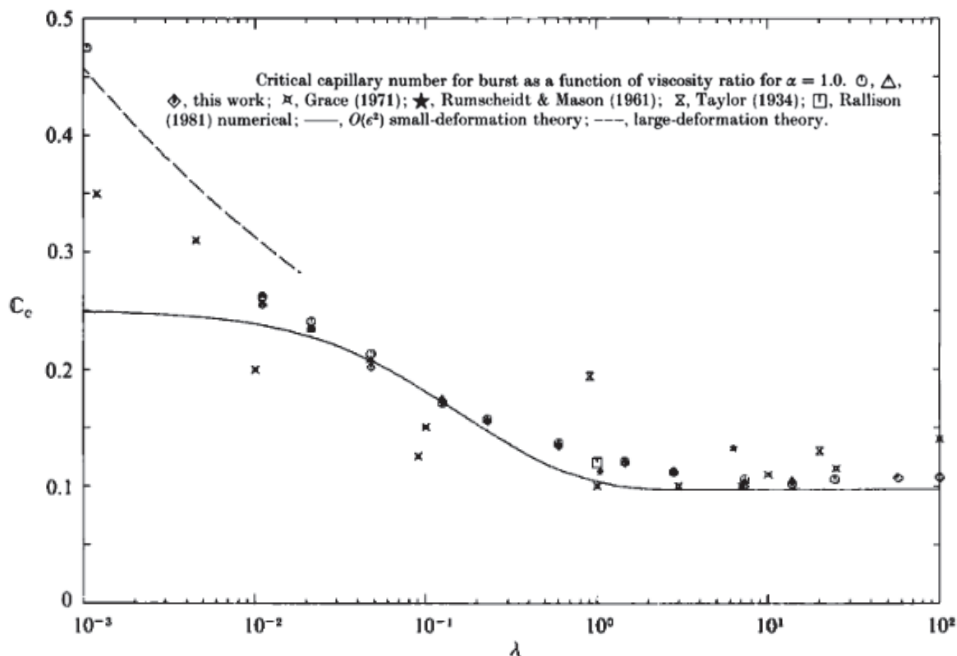


Figure I-13 : Nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité pour un flux élongationnel d'après Bentley [15].

Les valeurs de Ca_{crit} de Grace [14], Rumscheidt & Mason [65], Taylor [66], Rallison ou encore Bentley (Figure I-13) que l'on peut trouver dans la littérature sont toutes très proches pour un même rapport de viscosité.

Taylor [66] quant à lui, a établi que la rupture de goutte apparaît lorsque l'amplitude de la déformation (Équation 29) d'une goutte soumise à un cisaillement simple est supérieur à 0,5.

L'effet de l'élasticité sur la rupture de goutte n'est pas simple à étudier mais il a été montré qu'une augmentation de l'élasticité de la phase dispersée conduit à une augmentation de Ca_{crit} alors qu'au contraire, une augmentation de l'élasticité de la matrice conduit à une diminution de Ca_{crit} [67, 68]. A $p \approx 1$, l'effet de la viscoélasticité est non significatif.

Il a aussi été montré qu'augmenter la concentration en phase dispersée faisait baisser le Ca_{crit} [69]. Lorsqu'on ne se trouve plus en solution diluée, pour le calcul de Ca il faut remplacer la viscosité de la matrice par la viscosité du mélange (matrice + phase dispersée).

Lorsque les gouttes dispersées sont étirées, leur rayon local diminue. Quand un certain rayon local critique R_{crit} est atteint, les contraintes interfaciales déstabilisent les gouttes allongées (Figure I-14 et Figure I-17) provoquant leur rupture. Même si ce rayon critique n'est pas atteint durant l'écoulement, les gouttes allongées peuvent encore se fragmenter après l'arrêt de la contrainte.

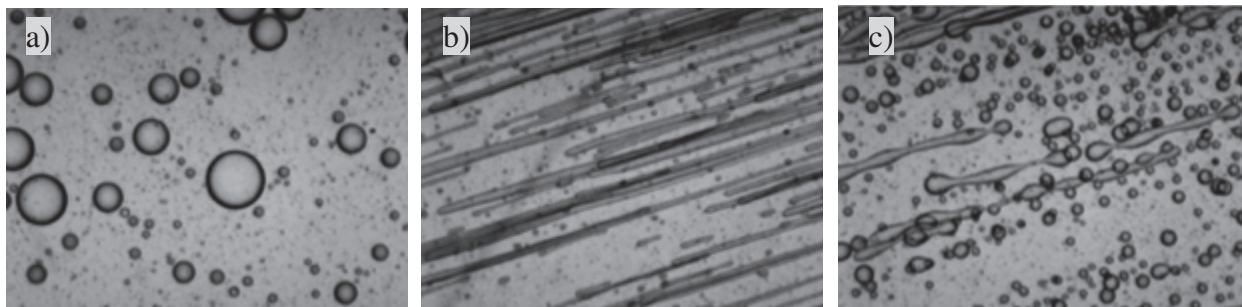


Figure I-14 : Images d'un mélange 50/50 PDMS/PB, (a) avant cisaillement; (b) pendant le cisaillement à 180 s^{-1} ; (c) après arrêt du cisaillement depuis 25 minutes. Reproduit d'après l'étude d'Iza et Bousmina [70].

Le temps de fragmentation t_{frag} (Équation 36) nécessaire pour avoir une fragmentation :

$$t_{frag} = \frac{\eta_m R_0}{\sigma \Omega_m} \ln \left(10^{23} \sigma \frac{R_0^2}{T} \right) \quad \text{Équation 36}$$

Avec : R_0 le rayon local initial de la goutte étirée après arrêt de la contrainte de mélange, Ω_m la vitesse d'accroissement adimensionnelle de la longueur d'onde de perturbation

correspondant au nombre d'onde dominant X_m (Figure I-15), T la température, σ la tension interfaciale et η_m la viscosité de la matrice.

Pour prendre en compte l'effet du rapport de viscosité p certains auteurs [71, 72] remplacent η_m , par $\eta_m(1 + p)$ dans l'équation de t_{frag} .

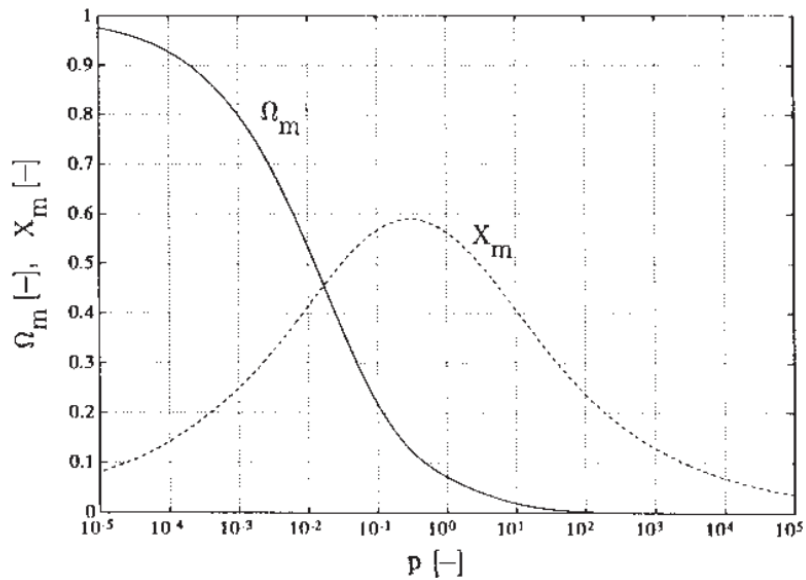


Figure I-15 : Le nombre d'onde dominante de la perturbation interfaciale $X_m (= 2\pi R_0 / \lambda_m$; avec λ_m la longueur d'onde) et le taux d'accroissement correspondant en fonction du rapport de viscosité (Manas p113 pdf (livre93)).

Le temps caractéristique de cette fragmentation en conditions classiques de mélange ($\eta_m \approx 100 Pa.s$; $\dot{\gamma} \approx 10^2 s^{-1}$ et $\sigma \approx 10^{-3} J.m^{-2}$; $R \approx 10^{-6} m$ et $\Omega_m \approx 10^{-1}$) est de l'ordre d'une dizaine de secondes.

Pour des liquides incompressibles, le rayon R_b des gouttes formées après la rupture de la goutte mère de rayon R_0 est donné par :

$$R_b = \frac{R_0}{2} \left(\frac{12\pi}{X_m} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Équation 37}$$

Durant l'écoulement, la goutte allongée est stabilisée par celui-ci. Le rayon local critique avant fragmentation de la goutte étirée est donc plus faible qu'en l'absence d'écoulement. Il en résulte une diminution de la taille des gouttes après fragmentation. Le rayon local initial R_0 de la goutte n'a pas d'influence sur la taille des gouttes après fragmentation. La Figure I-16 indique le rayon local critique de la goutte étirée sous écoulements (cisailant ou élongationnel) constant, à partir duquel il y a rupture. D'après la Figure I-16, il est à noter qu'en régime newtonien et dilué, le rapport de viscosité $p = 1$ n'est pas toujours la condition

optimale pour obtenir des tailles de gouttes les plus fines. Les rayons des gouttes résultants de cette fragmentation présentent la même dépendance à p et au taux de déformation adimensionnel que le rayon local critique d'un filament de fluide (Figure I-16) aux valeurs d'ordonnées près.

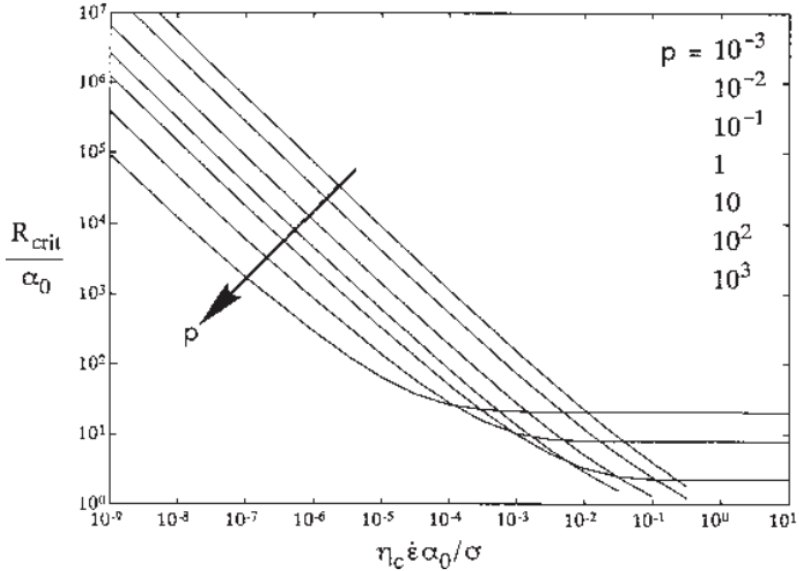


Figure I-16 : Rayon local critique adimensionnel en fonction du rapport de viscosité p et du taux de déformation adimensionnel pour un filament de fluide Newtonien dans une matrice Newtonienne. Ce graphique tiré du livre de Manas [35] résume les travaux d'autres chercheurs [73-75] (avec $\dot{\epsilon}$ le taux de déformation élongationnel qui peut être défini en élongation mais aussi en cisaillement, σ la tension interfaciale, α_0 l'amplitude initiale de la perturbation proposée par Kuhn [76] $\alpha_0 = \left(\frac{21.k.T}{8\sigma\pi^{1.5}}\right)^{0.5}$ avec k la constante de Boltzmann ($1,4.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) et T la température en Kelvin).

Deux mécanismes de rupture de gouttes peuvent être envisagés, l'un de quasi équilibre, le second par allongement transitoire (Figure I-17).

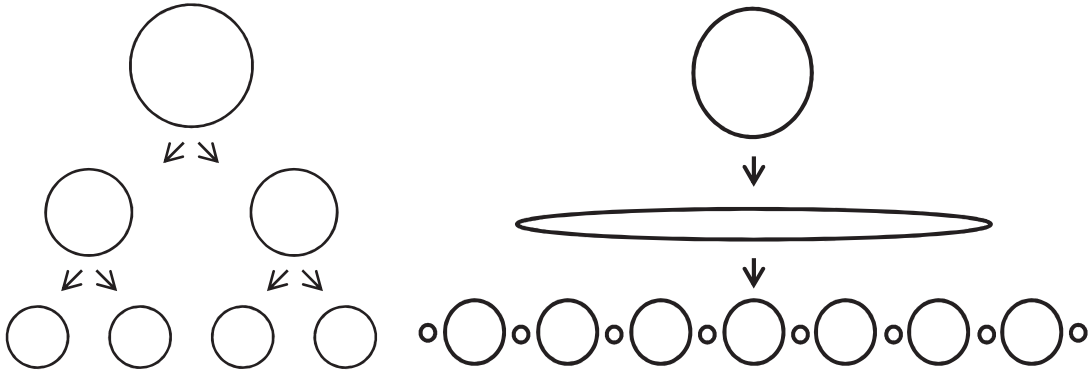


Figure I-17 : Mécanisme de rupture de goutte dans des conditions de quasi équilibre à gauche, avec un mécanisme transitoire d'allongement à droite.

Expérimentalement, le mécanisme de rupture de goutte dans des conditions de quasi équilibre est obtenu par modification par palier de la contrainte de cisaillement pour garder $Ca \approx Ca_{crit}$.

Le mécanisme transitoire d'allongement puis rupture [77] quant à lui est obtenu par application immédiate de la contrainte maximale ($Ca \gg Ca_{crit}$). Par ce mécanisme des petites gouttes satellites sont formées entre les gouttes adjacentes résultantes d'une croissance rapide des perturbations de Rayleigh. Plus le rapport de viscosité p est petit, plus il y aura de gouttes satellites [78].

Les conditions de mécanisme transitoire allongement/rupture donnent des tailles de gouttes plus petite qu'avec un mécanisme de type quasi statique [35]. Le phénomène est bien plus prononcé en élongationnel qu'en cisaillement simple.

En cisaillement, les deux mécanismes d'équilibre quasi statique et par étape ne permettent pas d'obtenir de rupture de goutte lorsque $p > 4$, seuls les écoulements élongationnel le permettent.

Dans les conditions d'équilibre quasi statique et dilué (sans collision), le rayon minimal atteignable (sans gouttes satellites) R_{min} sous cisaillement après rupture du filament est défini par [35] :

$$R_{min} = 2^{-\frac{1}{3}} \cdot \frac{Ca_{crit} \sigma}{\eta_m \dot{\gamma}} \quad \text{Équation 38}$$

Il est important de noter que la fragmentation n'est pas immédiate et peut prendre plusieurs secondes. Le temps de fragmentation est plus long pour le modèle quasi statique comparativement au modèle transitoire.

La collision d'une goutte avec une goutte allongée peut provoquer sa rupture prématurée ou de la coalescence ce qui conduit donc à une taille de gouttes supérieure à celle prédite par l'Équation 38.

Le mécanisme d'allongement transitoire est plus proche de ce qui se passe dans un mélangeur industriel classique (application directe de la contrainte maximale) et il conduit à des dispersions plus fines qu'en dispersion quasi statique.

Taylor [66, 79] étudia la rupture de goutte dans les conditions newtoniennes et très diluées (pas de coalescence) en cisaillement simple (pour $p < 2,5$). D'après Taylor, le diamètre des gouttes stables peut se déterminer à partir de la relation :

$$R = \frac{2\sigma(p + 1)}{\dot{\gamma}\eta_m \left(\frac{19}{4}p + 4\right)} \quad \text{Équation 39}$$

Avec R le rayon maximal de goutte stable, σ la tension interfaciale, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement et $p = \frac{\eta_d}{\eta_m}$ le rapport entre la viscosité de la phase dispersée η_d et celle de la matrice η_m .

Ce modèle qui met en balance les forces interfaciales ainsi que les forces de cisaillement n'est valable que pour une goutte isolée, sans glissement à la surface et dont les contraintes de cisaillement sont parallèles à la surface de la goutte. Taylor prédit qu'à $p > 2,5$ la rupture de goutte n'est plus possible. Expérimentalement, sous cisaillement simple la rupture devient impossible à $p > 4$ [14, 80] ce qui est relativement proche de la valeur annoncée par Taylor.

En milieu concentré, la rupture de gouttes permet d'affiner la morphologie alors que la coalescence et murissement d'Ostwald provoquent une augmentation de la taille des gouttes. Les tailles finales de gouttes représentent donc un équilibre entre ces différents phénomènes.

Obtenir la morphologie la plus fine possible n'est pas toujours souhaité. Dans le cas des dispersions de particules d'élastomère au sein d'un réseau époxy pour en augmenter la ténacité par exemple, la taille optimale des domaines d'élastomère est de 0,1 à 5 μm [81, 82]. En effet, ces tailles conduisent à la formation de bandes de cisaillements avec cavitation. Des tailles supérieures conduisent à la déviation des fissures, moins efficace que la cavitation et des tailles inférieures conduisent à la formation de bande de cisaillement sans cavitation et donc moins favorable au renforcement.

La morphologie d'un mélange de polymères est figée lors du refroidissement. Le système est alors hors équilibre. La morphologie peut donc évoluer en une dispersion plus grossière voir démixer sous l'effet du phénomène de coalescence si l'on réchauffe le mélange à une température suffisante ($T > T_g$), pour le mettre en forme par exemple.

I-4.1.3 Influence des phénomènes de coalescence et de murissement d'Ostwald

L'augmentation avec le temps de la taille des gouttes dispersées en l'absence d'action mécanique de mélange est due à deux mécanismes [83] :

- La coalescence (Figure I-18) induite par les forces de van der Waals.
- Le mûrissement d'Ostwald (Figure I-19) induit par la différence de pressions (pression de Laplace) qui existe entre des gouttes de tailles différentes.

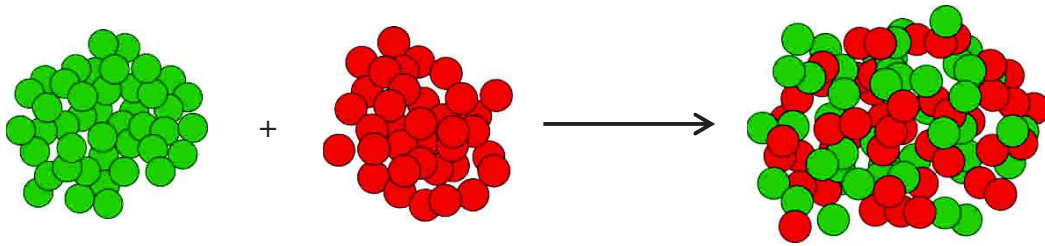


Figure I-18 : Schéma de la coalescence

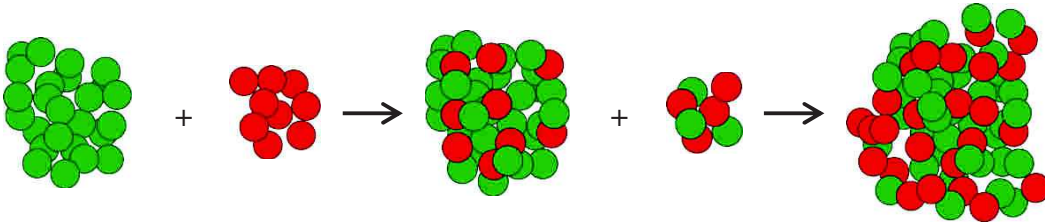


Figure I-19 : Schéma du murissement d'Ostwald

A tension interfaciale faible, la coalescence et le murissement contribuent tous deux au grossissement (coarsening) [84]. Tufano *et al.* [85] ont montré que lorsque la phase dispersée contient des espèces de faibles masses molaires qui peuvent diffuser des gouttes vers la matrice, cela induit de la coalescence en statique.

I-4.1.3.1 Le murissement d'Ostwald en statique

Ce mécanisme est dominant lorsque la solubilité et la diffusivité de la phase dispersée est grande [86]. Les gouttes de faible dimension se dissolvent dans la matrice pour alimenter les gouttes de dimension plus grande sans que le centre de masse de ces gouttes ne bouge. Un gradient négatif se trouve donc à la surface des gouttes de rayon inférieur à un certain rayon critique ($R < R_c$) alors qu'un gradient positif est présent à la surface des plus grosses gouttes ($R > R_c$). Ces gradients de concentration conduisent à un transfert par diffusion des molécules contenues dans les gouttes de petites tailles au profit des grandes.

L'augmentation du rayon moyen des gouttes \bar{R} due au murissement d'Ostwald est donnée par l'Équation 40 [86].

$$\overline{R(t)}^3 = \bar{R}_0^3 + K_{OR}t \quad \text{Équation 40}$$

Avec R_0 le rayon au début de la mesure, t le temps et K_{OR} une constante

$$K_{OR} = \frac{8Dv_m\sigma C_e^m}{9kT} (1 + 0,74\sqrt{\phi})^3 \quad \text{Équation 41}$$

Avec le coefficient de diffusion D , v_m le volume moléculaire des espèces diffusantes, σ la tension interfaciale, C_e^m la concentration à l'équilibre de la phase dispersée dissoute dans la matrice, kT l'énergie thermique et ϕ la fraction volumique de la phase dispersée.

Le paramètre σC_e^m peut être borné (Équation 42). Le paramètre σC_e^m et donc K_{OR} est une fonction décroissante par rapport au paramètre de Flory Huggins χ [87], qui est pour sa part une fonction croissante par rapport à la tension interfaciale [84].

La coalescence domine lorsque la tension interfaciale est grande car dans ce cas $K_{or}(t)$ (Équation 41) est faible. L'accroissement dû au murissement d'Ostwald (Équation 40) est donc faible.

Une borne à σC_e^m et donc à $\overline{R(t)}^3$ est donnée grâce à l'équation suivante :

$$\sigma C_e^m \leq \frac{kT}{a} \frac{2}{3N_A \phi_A} 2^{0,25} m^{0,5} \chi^{-0,25} \quad \text{Équation 42}$$

Avec a l'aire d'un site du réseau, N_A le nombre d'unités de répétitions par macromolécule de polymère, ϕ_A sa fraction volumique et m un facteur géométrique.

I-4.1.3.2 La coalescence en statique

Le phénomène de la coalescence peut être divisé en 4 étapes :

1. l'approche des gouttes due aux mouvements Brownien :

Lorsque la distance entre les gouttes d est inférieure au rayon de la goutte R , les forces moléculaires entrent en jeu ;

2. le drainage du film ;
3. la rupture de la surface des gouttes ;
4. le mouvement du contenu d'une goutte vers l'autre.

Pour qu'il y est coalescence il faut une valeur optimale entre nombre de collision, force et temps de contact.

Il est évident que plus les gouttes sont proches plus la coalescence est facilitée.

La coalescence est retardée lorsque la matrice est viscoélastique.

La distance d_0 au début de la coalescence statique (juste après le mélange mécanique) peut être estimée grâce au modèle simplifié de Torquato (Équation 43 et Équation 44) [88].

Pour une distribution aléatoire nodulaire mono disperse, lorsque $\phi > 0,07$, cette distance devient inférieure à R. La plupart des mélanges contenant plus de 10 % de phase dispersée, la distance moyenne entre les gouttes est généralement inférieure au rayon de la goutte [89]. Dans ce cas, les forces moléculaires entre les gouttes sont comparables aux forces résultantes du mouvement Brownien. La vitesse de coalescence est donc principalement contrôlée par le drainage du film se trouvant entre les gouttes [90].

$$\bar{d}_0 = 2R \int_1^\infty \exp \left\{ -\frac{8\phi(1+\phi)}{(1-\phi)^3}(x^3-1) + \frac{6\phi(3+\phi)}{(1-\phi)^3}(x^2-1) - \frac{12\phi^3}{(1-\phi)^3}(x-1) \right\} dx \quad \text{Équation 43}$$

Lorsque $\phi \geq 0,20$, l'équation de Torquato Équation 43 est simplifiée tel que :

$$\bar{d}_0 \approx R \frac{(1-\phi)^3}{6\phi(2-\phi)} \quad \text{Équation 44}$$

La distance critique \bar{d}_c à partir de laquelle le film matriciel inter goutte explose sous l'effet des forces de van der Waals peut être estimée [91] grâce à l'équation ci-dessous (Équation 45).

$$\bar{d}_c \approx \left(\frac{AR}{8\pi\sigma} \right)^{1/3} \quad \text{Équation 45}$$

Avec **A** la constante de Hamaker dépendant des corps en interactions.

$A = \pi^2 C \frac{N_A N_B}{V_A V_B} \approx 10^{-20}$ à 10^{-19} Joules avec C le coefficient d'interaction particule-particule du potentiel d'interaction de Van der Waals.

Le rayon moyen des nodules dans une matrice Newtonienne et dont la coalescence est induite par les forces de van der Waals [90] est défini par :

$$\bar{R}^3 = R_0^3 + \frac{kT}{3\pi\eta_m H_B} t \quad \text{Équation 46}$$

Avec η_m la viscosité de la matrice, $H_B = 0,83f^{\frac{3}{2}}p$ pour ($\eta_d \ll \eta_m$) une interface mobile ; $H_B = f$ pour une interface immobile ($\eta_d \gg \eta_m$), avec $f = \frac{(1-\phi)^3}{6\phi(2-\phi)}$; ϕ la fraction volumique de la phase dispersée, p le rapport de viscosité.

Le rayon moyen des nodules dans une matrice Newtonienne et dont la coalescence est induite par les mouvements Browniens [90] est aussi défini par :

$$\overline{R^3} = R_0^3 + \frac{A}{18\pi\eta_m H_v} t \quad \text{Équation 47}$$

Avec η_m la viscosité de la matrice, $H_v = 0,49f^{\frac{5}{2}}p$ pour ($\eta_d \ll \eta_m$) une interface mobile ; $H_v = 0,5.f^2$ pour une interface immobile ($\eta_d \gg \eta_m$), avec $f = \frac{(1-\phi)^3}{6\phi(2-\phi)}$; ϕ la fraction volumique de la phase dispersée, p le rapport de viscosité.

I-4.1.3.3 La coalescence en dynamique

En présence d'actions mécaniques, les mécanismes de collision-induced-collision [92] peuvent permettre à des domaines éloignés de se rapprocher et de fusionner. La taille des gouttes dispersées est alors déterminée par la compétition entre la rupture de goutte et la coalescence [93]. Comme l'a montré Elmendorp [94] ou Roland [95], il suffit de quelques pourcents de phase dispersée pour qu'il puisse y avoir coalescence.

Cette théorie dérive de celle utilisée pour décrire la coalescence sans écoulement.

Sous écoulement la morphologie est gouvernée par :

- la séparation de phase
- la coalescence par collision qui nécessite un contact assez long et un drainage du film rapide
- la déformation-rupture (seulement si $\eta_d/\eta_m < 2,5$) [79, 96]
- le type d'écoulement (élongationnel ou de cisaillement) [14] qui est responsable de la force et du temps de contact entre les gouttes.

Pour qu'il y ait coalescence, les nodules doivent rentrer en collision. La probabilité de collision est donnée par :

$$P_{coal.} = P_{coll.} \cdot P_{drain} = \exp\left(-\frac{t_{coll}}{t_{process}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{t_{drain}}{t_{interaction}}\right) \quad \text{Équation 48}$$

Avec $P_{coal.}$, $P_{coll.}$, P_{drain} les probabilités respectivement de coalescence, de collision et de drainage. t_{coll} , t_{drain} les temps requis respectivement pour obtenir une collision, le drainage et $t_{process}$ et $t_{interaction}$ respectivement le temps du « process » et le temps de contact lors de la collision. $P_{collision}$ est une fonction croissante du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et de la fraction volumique mais indépendante de la taille des gouttes.

$$t_{\text{interaction}} \approx \frac{1}{\dot{\gamma}} \quad \text{Équation 49}$$

Pour le calcul de t_{coll} , l'angle de collision entre gouttes sphériques et monodisperses est considéré comme constant.

$$P_{\text{coll}} \approx \exp\left(-\frac{\pi}{8\dot{\gamma}\phi t_{\text{process}}}\right) \quad \text{Équation 50}$$

En cisaillement simple, avec l'approximation d'une taille de goutte monodisperse et d'une surface de contact plane et parallèle (gouttes déformables), la fréquence de collision d'une goutte (f_{col}) (Équation 51) se prévoit selon la relation ci-dessous [35, 97] :

$$f_{\text{col}} = \frac{32}{3}\dot{\gamma}R^3n = \frac{8}{\pi}\dot{\gamma}\phi \quad \text{Équation 51}$$

Avec : $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement

R le rayon de goutte

n le nombre de gouttes par unité de volume [91] relié à ϕ la fraction volumique en phase dispersée par l'équation : $\phi = n\frac{4}{3}\pi R^3$

Le temps pour avoir une collision est de :

$$t_{\text{coll}} \approx \frac{1}{f_{\text{col}}} \approx \frac{\pi}{8\dot{\gamma}\phi} \quad \text{Équation 52}$$

Avec n le nombre de gouttes par unité de volume et ϕ la fraction volumique en phase dispersée $\phi = n\frac{4}{3}\pi R^3$

La fréquence de collision par unité de volume f'_{col} s'écrit (chaque collision met en jeu deux gouttes) :

$$f'_{\text{col}} = \frac{n}{2}f_{\text{col}} = 3\frac{\dot{\gamma}\phi^2}{\pi^2 R^3} \quad \text{Équation 53}$$

La distance h qui sépare deux gouttes varie proportionnellement avec le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et le rayon de la goutte R ($h \propto \dot{\gamma} \cdot R$).

Tant qu'il n'y a pas de contact ($h > h_0$), la vitesse de drainage ($\frac{-dh}{dt}$) est proportionnelle à $\dot{\gamma}R$ (Figure I-21). Cette vitesse diminue à partir du contact ($h = h_0$) jusqu'à la rupture du film intergoutte à $h = h_{\text{crit}}$ (coalescence) due aux forces de van der Waals qui le déstabilisent.

$$h_{crit} \approx \left(\frac{AR}{8\pi\sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Équation 54}$$

Avec : A la constante d'Hamaker ($\approx 10^{-20}$ J)

Pour $R = 1\mu\text{m}$ et $\sigma = 10^{-3}$, h_{crit} est de l'ordre du nanomètre.

Le temps de drainage (t_{drain}) avant coalescence dépend fortement du type d'interface, immobile, partiellement mobile ou rigide (Figure I-20). La viscosité élevée des polymères fait que l'interface est considérée comme partiellement mobile.

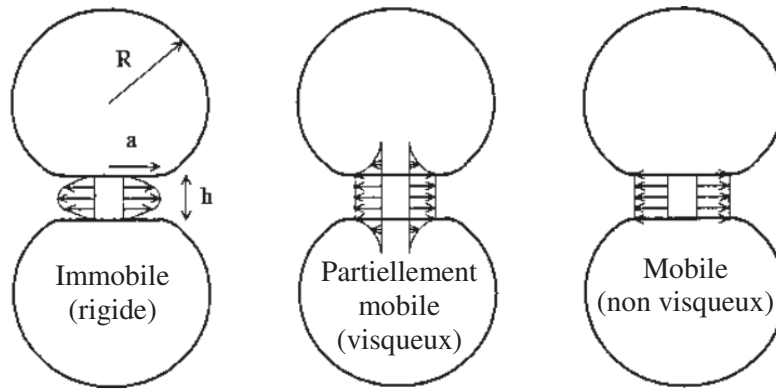


Figure I-20 : Effet d'une interface immobile, partiellement mobile ou totalement mobile lors d'un contact entre des gouttes déformables sur les vecteurs vitesses de drainages.

- Interface immobile (rigide) [98] :

$$-\frac{dh}{dt} \sim \frac{8\pi\sigma^2 h^3}{3\eta_m R^2 F} \quad \text{Équation 55}$$

Avec la force de contact F sous cisaillement [99] (Équation 56); h l'épaisseur du film interfaciale entre les gouttes, R le rayon des gouttes, σ la tension interfaciale.

$$F_{cisaillement} \approx 6\pi\eta_m \dot{\gamma} R^2 \quad \text{Équation 56}$$

$$t_{drain} \sim \frac{3\eta_m R^2 F}{16\pi\sigma^2} \left(\frac{1}{h_{crit}^2} - \frac{1}{h_0^2} \right) \quad \text{Équation 57}$$

$$P_{drain} \approx \exp\left(-\frac{9}{8} \left(\frac{R}{h_{crit}} \right)^2 Ca^2 \right) \quad \text{Équation 58}$$

- Interface partiellement mobile (visqueux) [100] :

$$-\frac{dh}{dt} \sim \frac{2 \left(\frac{2\pi\sigma}{R}\right)^{1,5} h^2}{\pi\eta_d F^{0,5}} \quad \text{Équation 59}$$

$$t_{drain} \sim \frac{\pi\eta_d F^{0,5}}{2 \left(\frac{2\pi\sigma}{R}\right)^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{1}{h_{crit}} - \frac{1}{h_0} \right) \quad \text{Équation 60}$$

$$P_{drain} \approx \exp\left(-\frac{\sqrt{3}R}{4h_{crit}} pCa^{\frac{3}{2}}\right) \quad \text{Équation 61}$$

- Interface totalement mobile (non visqueux) [101] :

$$-\frac{dh}{dt} \sim \frac{2\sigma h}{3\eta_m R} \quad \text{Équation 62}$$

$$t_{drain} \sim \frac{3\eta_m R}{2\sigma} \ln\left(\frac{h_0}{h_{crit}}\right) \quad \text{Équation 63}$$

$$P_{drain} \approx \exp\left(-\frac{3}{2} Ca \ln\left(\frac{R}{h_{crit}}\right)\right) \quad \text{Équation 64}$$

On peut retenir que :

- le temps nécessaire au drainage du film interfacial est une fonction croissante du rayon des gouttes pour les trois modèles mais aussi de F, à l'exception du cas d'une interface totalement mobile
- une augmentation de la tension interfaciale a pour conséquence de diminuer le temps de drainage.
- Une augmentation de la viscosité de la phase dispersée retarde le temps de drainage (dans le cas d'une interface partiellement mobile).

C'est préférentiellement dans les zones « calmes » du mélangeur, avec un temps de drainage faible et un temps d'interaction élevé ($\propto \frac{1}{\dot{\gamma}}$) que se produit la coalescence et non dans les zones où le taux de déformation ($\dot{\gamma}$) est élevé (temps de drainage élevé, temps d'interaction faible) [102].

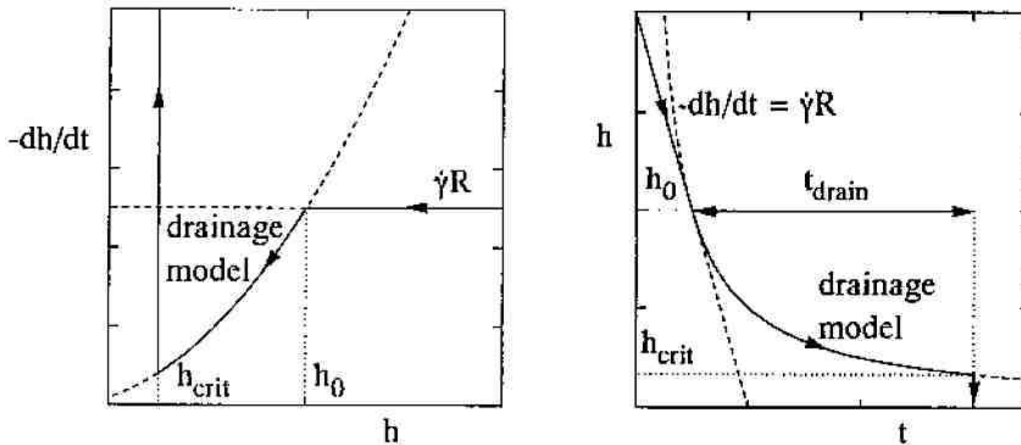


Figure I-21 : A gauche, évolution de la vitesse de drainage $\frac{dh}{dt}$ en fonction de l'épaisseur du film interfaciale ; à droite évolution de l'épaisseur du film interfaciale en fonction du temps; d'après Manas [35]:

Lorsque la distance inter-nodule (h) est supérieure à une certaine valeur noté h_0 la constante de vitesse d'approche est égale à $\dot{\gamma}R$. Lorsque $h < h_0$, la vitesse de drainage du film interfaciale ($\frac{dh}{dt}$) dépend du type d'interface voir Équation 55, Équation 59 et Équation 62.

La valeur de h_0 est déterminée en égalisant la vitesse de drainage ($\frac{dh}{dt}$) avec la constante de vitesse d'approche $\dot{\gamma}R$. On obtient suivant le type d'interface considéré les équations suivantes :

- Interface immobile (rigide) :

$$h_0 \sim R \left(\frac{3}{2} Ca \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{Équation 65}$$

- Interface partiellement mobile (visqueux) :

$$h_0 \sim R \left(\frac{3}{16} \right)^{\frac{1}{4}} p^{0,5} (Ca)^{\frac{3}{4}} \quad \text{Équation 66}$$

- Interface totalement mobile (non visqueux)

$$h_0 \sim R \frac{3}{2} Ca \quad \text{Équation 67}$$

Lorsque le temps du process est suffisamment grand pour qu'il y ait collision ($P_{coll} = 1$), le rayon (R_{coal}) au-dessus duquel il n'y pas de coalescence et en dessous duquel la coalescence a lieu [50] se calcule en égalisant t_{int} et t_{drain} .

- Dans le cas d'une interface immobile :

$$R_{coal} = \left(\frac{8}{9}\right)^{\frac{1}{4}} h_{crit}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\eta_c \dot{\gamma}}{\sigma}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Équation 68}$$

- Dans le cas d'une interface partiellement mobile :

$$R_{coal} = \left(\frac{4}{\sqrt{3}} h_{crit}\right)^{\frac{2}{5}} p^{-\frac{2}{5}} \left(\frac{\eta_c \dot{\gamma}}{\sigma}\right)^{-\frac{3}{5}} \quad \text{Équation 69}$$

Dans ce cas, $R \propto \frac{\sigma^{\frac{7}{15}}}{\eta_d^{\frac{6}{13}} \eta_c^{\frac{3}{13}}}$

- Dans le cas d'une interface totalement mobile :

$$R_{coal} \cdot \ln\left(\frac{R_{coal}}{h_{crit}}\right) = \frac{2}{3} \left(\frac{\eta_c \dot{\gamma}}{\sigma}\right)^{-1} \quad \text{Équation 70}$$

Une interface totalement mobile engendre une vitesse de drainage du film très rapide, la coalescence est donc favorisée comparativement aux interfaces immobiles.

Sous écoulement, la distance h_{crit} pour laquelle il y a coalescence par déstabilisation-rupture du film interfacial est la même qu'en statique (Équation 45).

Dans le cas d'un contact entre deux nodules de rayon R_1 et R_2 différents, Chesters et Hofman [103] proposent d'utiliser un rayon équivalent (R_{eq}) qui s'obtient comme suit.

$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)}{2} \quad \text{Équation 71}$$

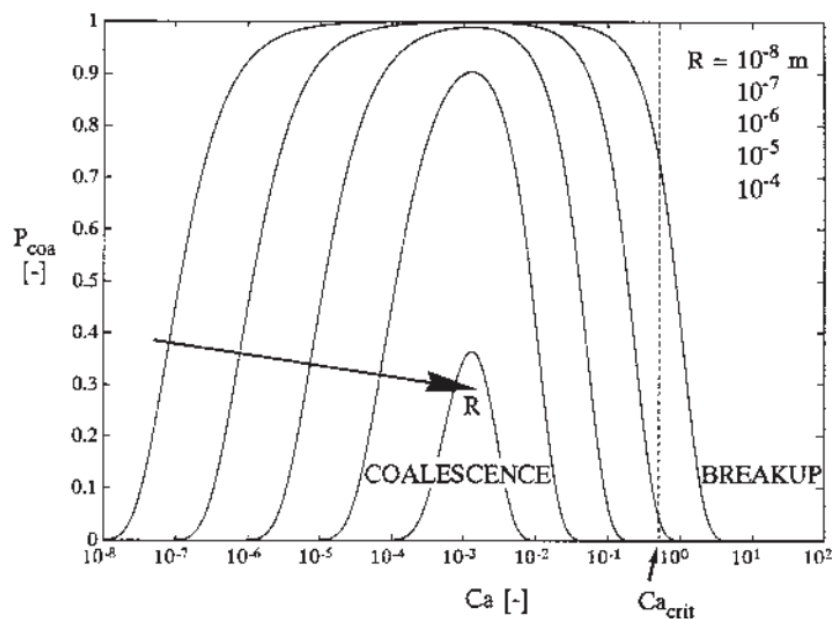


Figure I-22 : Probabilité de coalescence sous flux cisailant en fonction du nombre capillaire pour différents rayon de goutte (modèle d'interface partiellement mobile) Figure tirée du livre de Manas-Zloczower [35]

Le graphique ci-dessus (Figure I-22) montre que les petits nodules ont une probabilité de coalescent plus grande que les gros. Peu importe la taille des nodules, la coalescence se produit avec la probabilité la plus haute à $Ca < Ca_{crit}$.

Différents modèles de prédiction de taille de goutte dispersée ont été décrits dans la littérature. On peut citer le model empirique de Wu (1987) et son équipe [2] par exemple (Équation 72) (obtenu avec une extrudeuse à $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ à 15 %m de phase dispersée EPR dans du nylon ainsi que dans du polyester). Cette équation tient compte de la rupture/coalescence et de la viscoélasticité des polymères. Elle est donc plus réaliste que celles valables uniquement en régime dilué et newtonien (conditions de Taylor) [66, 79]. Les écoulements générés dans une extrudeuse ne sont pas uniquement des écoulements en cisaillement mais comportent aussi une part non négligeable d'écoulements élongationnels.

$$R = \frac{\sigma}{\eta_m \dot{\gamma}} 2 \left[\frac{\eta_d}{\eta_m} \right]^{\pm b} \quad \text{Équation 72}$$

Avec :

R le rayon de la particule

σ la tension interfaciale

$b = +0,84$ pour $p > 1$, $b = -0,84$ pour $p < 1$ et $b = 1$ pour $p \approx 1$.

Janssen *et al.* [104] ont mis au point un modèle d'évolution de la taille et de la distribution en taille des gouttes dispersées. Ce modèle consiste à simuler le passage au travers d'une succession de zones à déformation faible et forte. Les fortes déformations sont générées par des écoulements élongationnels et les faibles déformations par des écoulements de cisaillement.

Serpe *et al.* [80] propose une correction du modèle de Wu qui tient compte de la concentration en phase dispersée ϕ_d :

$$R = \frac{\sigma}{\eta_m \dot{\gamma}} 2 \left[\frac{\eta_d}{\eta_m} \right]^{\pm b} \frac{1}{1 - 4(\phi_d \phi_m)^{0.8}} \quad \text{Équation 73}$$

Les travaux théoriques de Fortelny *et al.* [105] montrent que les théories qui décrivent le comportement des nodules sous cisaillement que nous venons de présenter sont applicables aux flux élongationnels, il faut néanmoins modifier certains paramètres. La force de contact sous cisaillement $F_{\text{cisaillement}}$ (Équation 56) doit être remplacé par la force de contact sous flux élongationnel [105] (Équation 74) :

$$F_{\text{elongation}} \approx 8\pi\eta_m \dot{\epsilon} R^2 \quad \text{Équation 74}$$

Et le temps d'interaction en cisaillement (Équation 49) par celui en elongation (Équation 75)

$$t_{\text{interaction}} \approx \frac{1}{\dot{\epsilon}} \quad \text{Équation 75}$$

Aucunes des théories développées pour prédire la taille des domaines dispersés dans une matrice ne décrit le cas de systèmes dont le rapport de viscosité évolue avec le temps. Ce qui est par exemple le cas pour des mélanges réactifs.

La viscosité des différentes phases, leurs concentrations, leur tension interfaciale et le type d'écoulement généré lors du mélange auront une grande influence sur la morphologie finale. Les flux générés dans les outils de mélange conventionnels de type mélangeur interne ou extrudeuse sont complexes, ils sont majoritairement cisailant mais possèdent aussi une composante élongationnelle.

I-4.1.4 Influence des agents compatibilisants

Comme nous l'avons vu en I-2 , la miscibilité entre polymères dépend fortement de la nature des chaînes, de leur longueur, de la température et de leurs concentrations respectives. Il est important de ne pas confondre miscibilité et compatibilité. La miscibilité se situe à l'échelle microscopique. Elle implique une interpénétration durable de l'ensemble des chaînes des différents polymères. La compatibilité pour sa part concerne les mélanges immiscibles dont les phases peuvent tout de même adhérer entre elles dû à un certain niveau d'interpénétration des chaînes au niveau de l'interface Figure I-4.

La compatibilité entre polymères est probable lorsque [106] :

- le paramètre d'interaction de Flory est négatif ou faiblement positif
- la masse molaire d'un ou des constituants est faible
- le coefficient d'expansion thermique des différents polymères est similaire

Lorsque les polymères sont incompatibles, l'ajout de compatibilisants permet d'améliorer l'adhésion entre les phases et donc de stabiliser la morphologie. Ils permettent aussi de faciliter la dispersion de la phase minoritaire en réduisant la tension interfaciale [107] et la coalescence [9, 108]. Le phénomène prépondérant étant la limitation de la coalescence.

Ces compatibilisants représentent habituellement 0,5 à 3 %m du mélange et sont généralement constitués de polymères di-bloc ajoutés directement ou synthétisés au sein du mélange [109].

Les blocs sont choisis de telle sorte qu'ils soient respectivement miscibles avec chacune des deux phases en présence (Figure I-23).

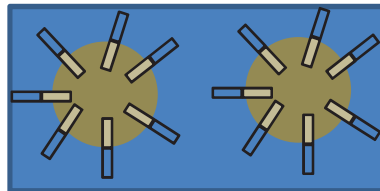


Figure I-23 : Schéma de compatibilisant di-bloc situé à l'interphase.

Une autre méthode de compatibilisation est l'ajout d'un homopolymère compatible avec chacune des phases. On peut citer le cas du mélange PVDF/PC où le PMMA [110] miscible dans le PVDF est compatible avec le PC permet de comptabiliser le mélange PVDF/PC.

Comparativement à l'ajout de compatibilisants préformés, la synthèse du compatibilisant directement durant le processus de mélange (in-situ) améliore l'efficacité de la comptabilisation et permet d'obtenir des tailles plus fines et des distributions de tailles plus étroites [5-9].

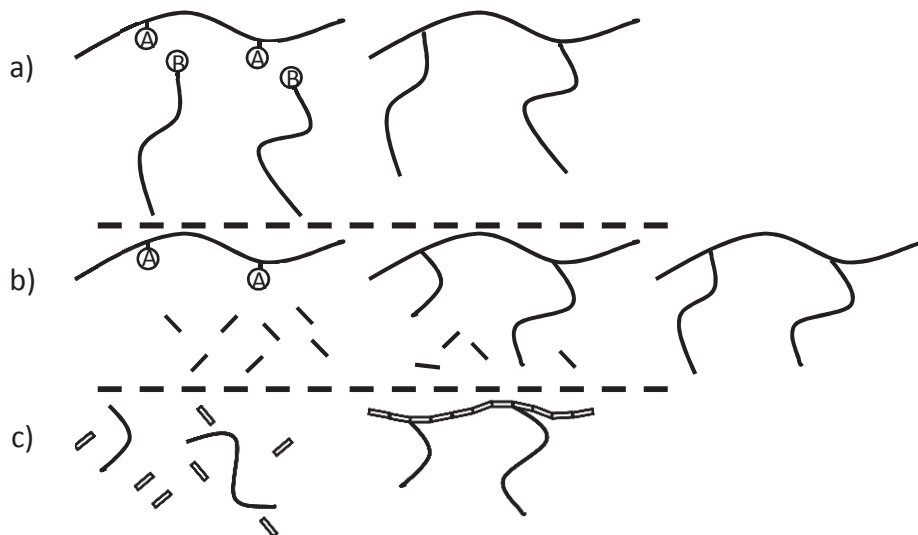


Figure I-24 : Exemples de compatibilisation graft par polymérisations in-situ : a) onto; b) from et c) through

Les fonctions réactives alors présentes sur les chaînes macromoléculaires sont capables de réagir avec les polymères de la phase antagoniste ou encore des molécules solubles dans cette phase (Figure I-24). Cette technique permet d'obtenir essentiellement des copolymères à l'interface en limitant la formation de micelles de copolymère. En effet, les micelles

dispersées dans le matériau ne participent pas à la compatibilisation et peuvent parfois même avoir des effets néfastes sur ses propriétés [111].

Les mélanges de polymères réactifs sont une voie efficace et économique pour compatibiliser des mélanges.

En résumé :

Tableau I-7 : Effet de divers paramètres sur la vitesse de grossissement des gouttes dispersées

Effet sur la vitesse de grossissement de l'augmentation du paramètre :	η_d et/ou η_m	ϕ_d	M_d	[Comp.]	σ
Augmentation		x			x
Diminution	x		x	x	

ϕ_d , la concentration en phase dispersée ; M_d masse molaire de la phase dispersée ; σ la tension interfaciale ; [Comp.] la concentration en Compatibilisant

I-5 Les procédés mécaniques de mélange

Comme nous l'avons vu précédemment, les outils permettant de réaliser des mélanges génèrent une part variable d'écoulements élongationnels et de cisaillement. On peut donc classer les mélangeurs en fonction du type d'écoulement majoritairement généré mais aussi par son mode de fonctionnement : continu ou discontinu (batch). Nous proposons ici quelques exemples de mélangeurs classés de cette manière.

I-5.1 Les procédés de mélange à écoulements cisailant majoritaires

I-5.1.1 Le mélangeur interne de type HAAKE®

Le mélangeur de type HAAKE® (Figure I-25) est constitué d'une chambre dans laquelle tourne deux rotors (Figure I-26) dans des sens contrarotatifs. Ce type de mélangeur n'offre qu'un volume de mélange limité ($\sim 70 \text{ cm}^3$) qui peut varier en fonction du type de rotor et du coefficient de remplissage ($\sim 70 \%$). La vitesse de rotation et la température sont paramétrables. Le couple peut être mesuré en continu durant le mélange ce qui permet de suivre son évolution.

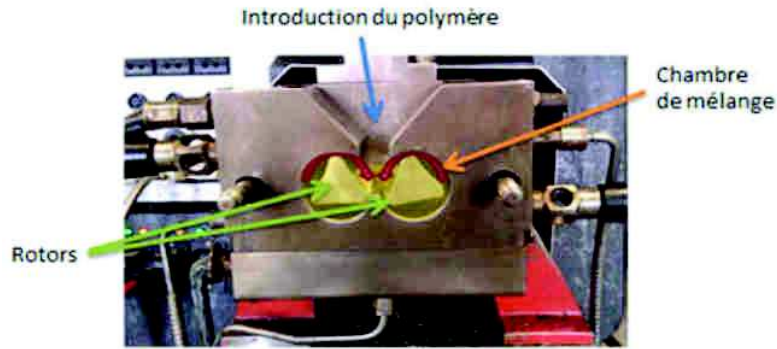


Figure I-25 : Description du mélangeur interne HAAKE® Rhéomix 600



Figure I-26 : Divers rotors pour le mélangeur HAAKE®: a) Sigma; b) Roller; c) Banbury; d) Delta et e) Cam rotors

L'énergie mise en jeu lors du mélange E_{HaaKe} ($J.g^{-1}$) peut être quantifiée par la relation suivante :

$$E_{HaaKe} = \sum_i \frac{\Omega_i T_i \Delta t_i}{m} \quad \text{Équation 76}$$

Avec : Ω_i est la vitesse de rotation des rotors (en $rad.s^{-1}$)

T_i est le couple sur l'intervalle de mesure (en N.m)

Δt_i est l'intervalle de temps entre deux acquisitions (en s)

m est la masse totale de polymère introduite dans la chambre

Le taux de cisaillement moyen, fonction de la vitesse de rotation, peut être estimé grâce au modèle de Bousmina *et al.* [112] (Figure I-28) qui assimile les rotors à des cylindres plein tournant dans une chambre cylindrique (Équation 77).

$$\dot{\gamma}_{HaaKe} = \frac{2 \cdot \pi \cdot N}{\ln \beta} \cdot \left[1 - \frac{3 \cdot n + 2}{3 \cdot n^2} (\ln \beta)^2 + O(\ln \beta)^3 \right] \quad \text{Équation 77}$$

Avec : N est le nombre de tours par minute des pales ; n l'exposant de la loi de puissance pour la viscosité d'un liquide viscoélastique qui s'exprime comme $\eta(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^{n-1}$; $\beta = R_e/R_i$ avec R_e le rayon de la chambre et R_i (Figure I-27) le rayon balayé par le rotor (HAAKE® Rheomix600 $\beta \approx 1,22$).

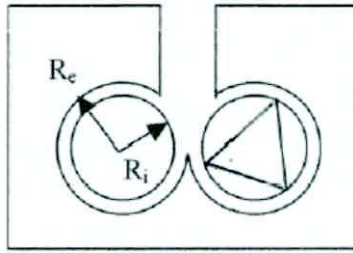


Figure I-27 : Schéma de principe d'une chambre d'extrudeuse avec ses rotors.

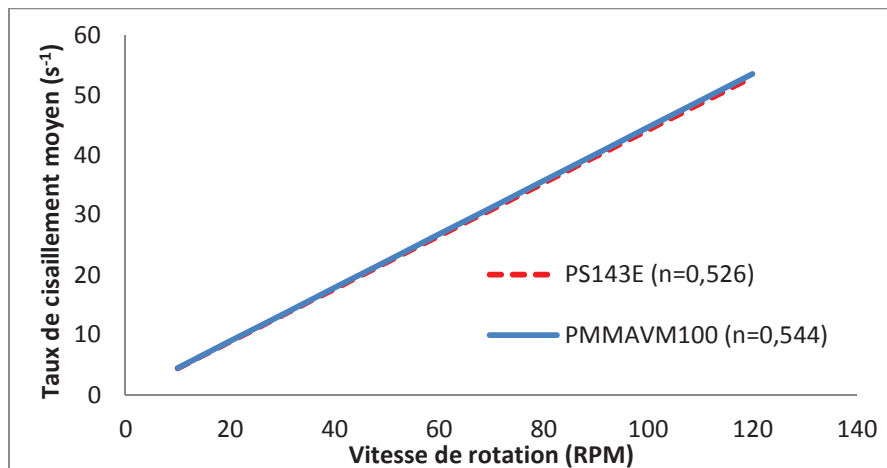


Figure I-28 : Estimation du taux de cisaillement moyen d'après la formule de Bousmina (Équation 77) pour un PS (143E) et un PMMA (VM100) à 200 °C avec $n(\text{PS143E}) = 0,526$ et $n(\text{PMMAVM100}) = 0,544$ à $5 < \dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$.

I-5.1.2 L'extrudeuse

Parmi les procédés continus de mise en forme des polymères, l'extrusion est certainement le plus courant. Ce procédé est utilisé pour la fabrication de produits finis ou semi-finis de section constante (plaque, tube, films, granulés...) par forçage de la matière à travers une filière dont le profil déterminera la forme de la pièce. Il est aussi utilisé pour le mélange (compoundage), et comme réacteur chimique. Dans le cas ce dernier cas, on utilisera préférentiellement une extrudeuse bis-vis. Le premier brevet d'un dispositif d'extrusion à vis fut déposé en Grande Bretagne en 1879 pour l'isolation de câbles à base de gutta percha. L'extrudeuse est constituée d'un fourreau cylindrique dans lequel tourne une ou plusieurs vis sans fin (vise d'Archimède) dont le profil peut être variable le long de son axe. Habituellement, une extrudeuse ayant uniquement pour fonction le transport de la matière sera à simple vis, une extrudeuse double vis permet d'obtenir une action de mélange améliorée.

Généralement l'extrudeuse est divisée en 3 zones (Figure I-29) :

- une zone d'alimentation, dont la fonction est de convoyer les granulés de plastique vers une zone de compression

- une zone de compression où la matière est plastifiée sous l'action de la température et de la contrainte mécanique qui est engendrée par la rotation de la vis (passage de l'état solide à l'état fondu),
- une zone de pompage ou d'homogénéisation où la pression sur la matière augmente afin d'assurer l'écoulement de la matière à travers la filière de sortie.

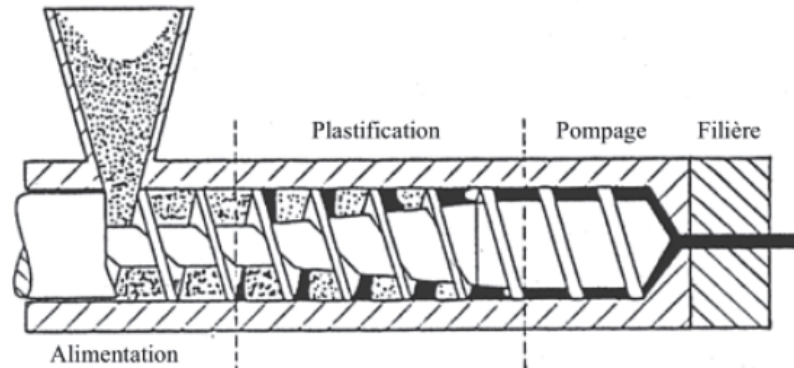


Figure I-29 : Schéma d'une extrudeuse monovis (reproduit du livre « Mise en forme des polymères » d'Agassant *et al.* [113]).

Les vis d'extrudeuse sont caractérisées par leur diamètre, leur longueur (exprimée en multiple du diamètre), le pas de vis (constant ou variable) et le noyau (droit ou conique). Le choix du profil de la vis dépend du débit souhaité, de la nature du polymère mis en forme et de ses caractéristiques rhéologiques.

Le fourreau de l'extrudeuse peut disposer de canaux latéraux permettant d'introduire une matière première de type liquide ou solide (poudre). Dans certaines situations, ils autorisent l'évacuation de produits gazeux résultant par exemple d'une réaction chimique.

Le taux de cisaillement généré durant le mélange [114, 115] dans une extrudeuse mono-vis ou bi-vis peut être estimé avec l'équation :

$$\dot{\gamma}_{extru.} = \frac{\pi D_c N}{H} \quad \text{Équation 78}$$

Avec D_c Le diamètre du corps de la vis, N la vitesse de rotation (tr.s^{-1}), H la distance interne entre deux filets de la vis.

La puissance dissipée thermiquement (P) par dissipation visqueuse, due aux contraintes mécaniques, est relativement importante. Elle est reliée au taux de cisaillement et à la viscosité par l'équation suivante :

$$P = \eta \dot{\gamma}^2 \quad \text{Équation 79}$$

L'élévation parfois importante de la température peut dans certains cas dégrader le matériau.

Les zones de stagnation sont limitées, il reste donc peu de matière résiduelle en fin d'utilisation.

Dans l'extrudeuse, le volume effectif disponible à la matière est relativement faible comparé à sa dimension. Le rapport du volume du fourreau sur le volume utile est d'environ 8.

Le temps de résidence est limité par la longueur de la vis, sa vitesse de rotation et sa géométrie.

I-5.1.3 L'extrudeuse à recirculation

Ces dispositifs de mélanges disposent d'un canal de recirculation qui permet de contrôler de façon précise le temps de séjour indépendamment de la vitesse de rotation de la vis. On peut citer le MiniLab II (Figure I-30) de HAAKE® (disposition horizontale) ainsi que le MicroCompounder (Figure I-30) de Daga instruments® (disposition verticale). Ces mélangeurs disposent d'un volume utile très réduit d'environ 5 cm³. Ce sont donc des dispositifs proposés uniquement pour des travaux R&D à l'échelle d'un laboratoire.

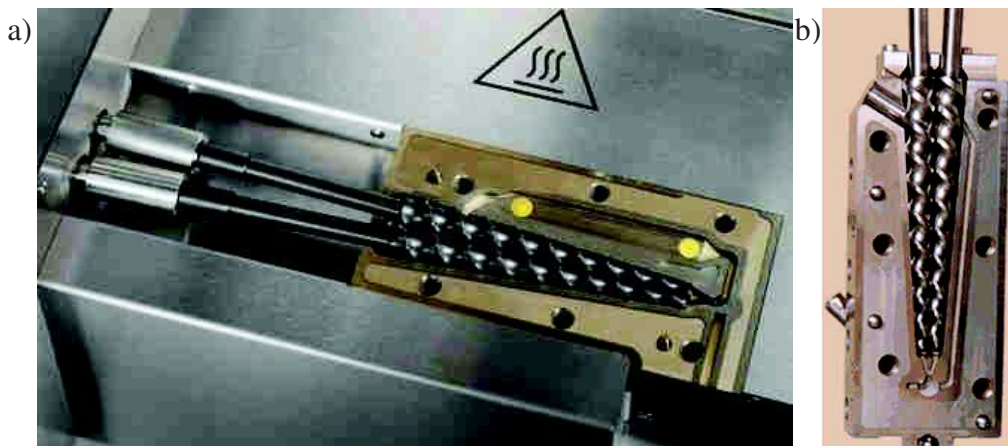


Figure I-30 : a) HAAKE® MiniLab II et b) MicroCompounder de Daga instruments.

I-5.2 Les procédés de mélange à flux élongationnels majoritaires

I-5.2.1 Bibliographie sur les mélangeurs élongationnels

L'idée d'utiliser des mélangeurs spécifiques permettant de générer des écoulements élongationnels en vue d'améliorer l'efficacité du mélange n'est pas nouvelle. La première trace écrite d'un dispositif de mélange basé sur une géométrie favorisant des flux

convergenents-divergents date des années 60 avec le dispositif de Hausman (1957-1960) [116, 117]. D'autres appareillages basés sur ce principe ont été par la suite développés pour de la caractérisation rhéologique. Westover (1961) [118] par exemple, a pu ainsi mesurer la dépendance de la viscosité par rapport à la pression. Mackley *et al.* (1995) [119] a utilisé pour sa part le « Multipass rheometer » (Figure I-31) pour caractériser l'impact du cisaillement sur les propriétés rhéologique des polymères.

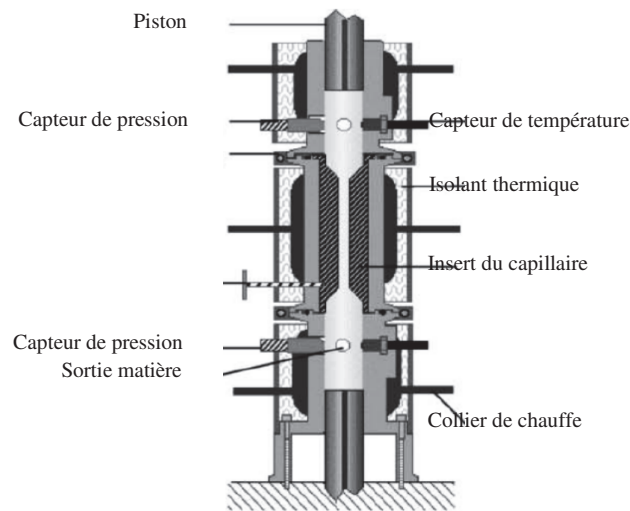


Figure I-31 : Multipass Rheometer de Mackley [119]

Marechal *et al.* [120], ont modifié le mélangeur Minimax® (Figure I-32) de Bryce Maxwell en y ajoutant trois billes. Ce mélangeur de volume utile inférieur à 1 cm³ est constitué d'une cuve dans laquelle tourne un cylindre (géométrie de type couette). Les billes permettent d'améliorer l'efficacité du mélangeur en terme de dispersion-distribution grâce aux composantes élongationnelles qu'elles génèrent.

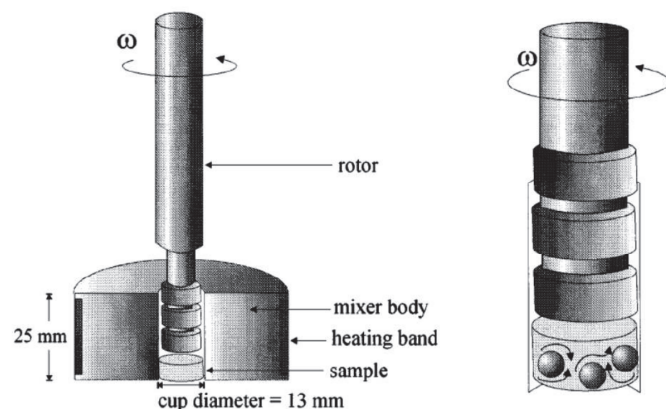


Figure I-32 : Mélangeur Minimax (MM) ; b) Amélioration apporté par Marechal *et al.* [120] qui consiste en l'ajout de trois billes (MM-3b).

Luciani *et al.* (1996) et Bourry *et al.* (1999) ont quant à eux développé l'Extensional Flow Mixer (EFM) [121, 122] qui s'adapte en sortie d'extrudeuse (Figure I-33). Le principe de fonctionnement consiste à faire passer la matière plastique visqueuse provenant de l'extrudeuse au travers d'une série d'éléments convergents-divergents. Le nombre de zones convergentes-divergentes est limité à cause de la perte de charge induite par ces éléments. Le temps de résidence de la matière est déterminé par la vitesse de rotation de la vis d'extrudeuse et la longueur du dispositif (fourreau + EFM).

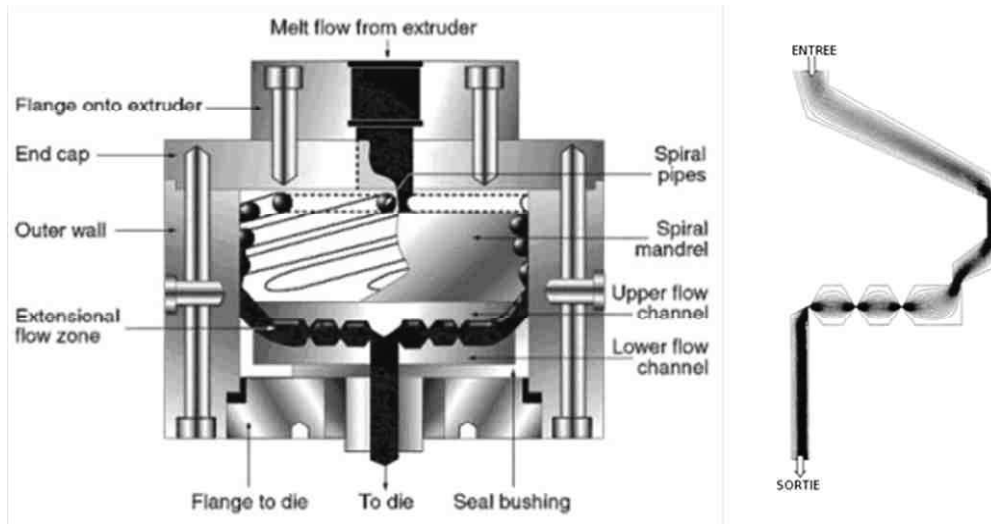


Figure I-33 : L'Extensional Flow Mixer (EFM) [121, 122] de Luciani *et al.* (1996) et Bourry *et al.* (1999).

Plus récemment Maric *et al.* (2001) [123] ont développé un mini-mixeur nommé «modified MiniMax» d'une capacité de 7 cm³. Ce mélangeur est inspiré des travaux de Marechal *et al.*. Les billes qui peuvent être gênantes lors de la récupération de la matière sont remplacées par des mouvements en translation rotation du piston supérieur (Figure I-34).

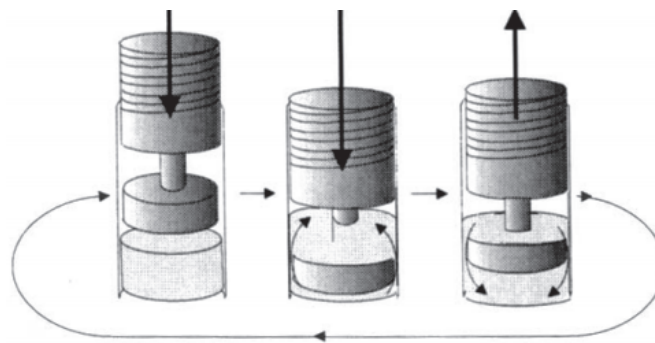


Figure I-34 : Le «modified MiniMax» de Maric *et al.* [123].

Le taux de cisaillement maximal dans le Minimax se calcul comme :

$$\dot{\gamma}_{max} = \frac{\pi DN}{gap}$$

Équation 80

Avec, N le nombre de rotations par minute (rpm), D le diamètre de la cuve et le gap qui est la distance horizontale entre la paroi de la cuve et la paroi externe du rotor.

Puis en 2004 l'Alberta Polymer Asymmetric Minimixer (Figure I-35) de Sundararaj *et al.* [124] d'une capacité d'environ 2 cm^3 a été mis au point. Il est inspiré du Minimax® (Figure I-32) de Bryce Maxwell avec notamment une modification de la géométrie du cylindre tournant.

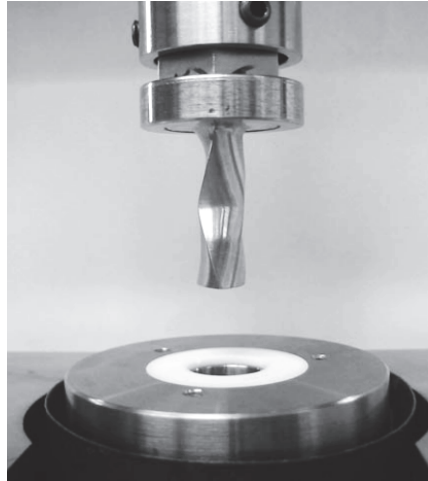


Figure I-35 : L'Alberta Polymer Asymmetric Minimixer (APAM) de Sundararaj *et al.* [124].

Son *et al.* (2009) ont développé un mélangeur (Figure I-36) basé sur le rhéomètre Multipass Rheometer de Mackley *et al.* [119]. Ce mélangeur a une capacité de 11 cm^3 , un nombre de cycle illimité de transfert de la matière à travers un canal central de faible diamètre. Le temps de résidence n'est donc pas limité.

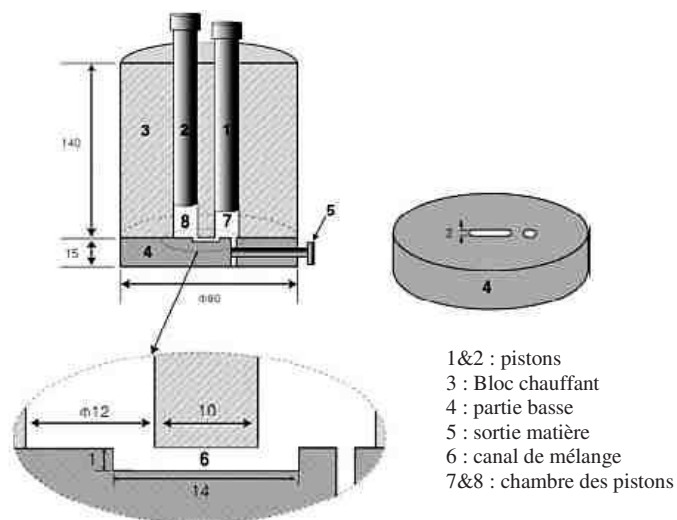


Figure I-36 : Mélangeur élongationnel de Son *et al.* [125]

L'ensemble de ces mélangeurs élongationnels décrits précédemment disposent d'un volume utile inférieur à 11 cm³. Ce sont donc des dispositifs de R&D à l'échelle d'un laboratoire et non de production industriel de mélanges.

I-5.2.2 Le RMX[®]

Le RMX[®] (elongational flow reactor and mixer) [126] est un système multifonctionnel « intégré » qui associe la fonction de mélangeur et de réacteur chimique dans une même enveloppe. Le terme de « réacteur multifonctionnel » pour un appareil qui associe diverses fonctions dans une même enveloppe fut employé pour la première fois par Agar et Ruppel en 1988 [127] avec la mise au point d'un processus de transfert de chaleur et de matière dans le réacteur. Selon Agar et Ruppel cette dénomination de « réacteur multifonctionnel » concerne autant l'aspect technologique que la démarche ou méthodologie mise en œuvre. Ce dispositif intégré RMX[®] a été développé au sein de notre laboratoire en collaboration avec la société Scamex pour répondre, au départ, aux exigences d'un projet basé sur des systèmes dormants par vectorisation qui nécessite une répartition homogène et rapide d'une charge réactive dans une matrice visqueuse.

Le principe de fonctionnement de ce dispositif de mélange est basé sur le « Multipass rheometer » (Figure I-31) mis au point par Mackley et son équipe [119] ainsi que le microcompounder de Son *et al.* [125].

Dans le RMX[®], la matière est transférée alternativement d'une chambre à l'autre en passant dans un canal dont le diamètre est très inférieur à celui de la chambre. A chaque passage, la matière est donc soumise à des écoulements élongationnels en sortie et en entrée du canal dû aux flux convergents (en entrée de canal) et divergents (en sortie de canal) qui y sont générés. Lorsque le mélange est terminé, la matière peut être sortie par un canal sur lequel un moule peut être connecté pour réaliser des éprouvettes de tractions, plots de compression, disque etc... Il existe des prototypes hydrauliques, pneumatiques et électriques du RMX[®]. La version commerciale est hydraulique. La partie centrale du mélangeur RMX[®] est appelé élément de mélange (EM). Il relie les chambres de mélange entre elles et permet l'introduction et la sortie de la matière fondue comme le montre la Figure I-37.

Chaque unité est thermo-régulée de façon indépendante.

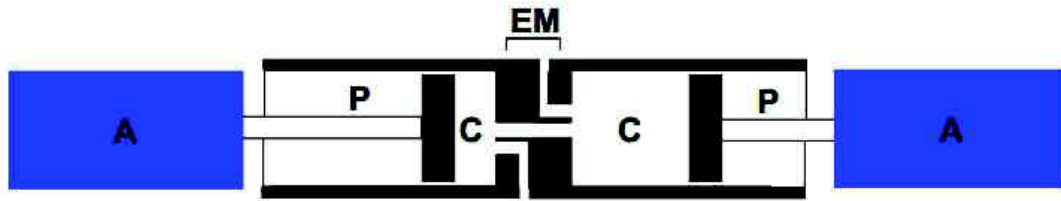


Figure I-37 : Concept du mélangeur à écoulement élongationnel majoritaire RMX[®] : A : Actionneurs des pistons (moteur électrique, vérins pneumatiques ou hydrauliques), P : Pistons, C : chambres cylindriques dans lesquelles les matériaux résident, EM : l'élément de mélange.

Tableau I-8 : Caractéristique générales du RMX[®].

vitesse des pistons	0 - 360 cm.mn ⁻¹
température	Ambiante – 400 °C
rapport longueur/diamètre (L/D) du canal de restriction	~ 0 - 50
nombre de cycles	0 - ∞

La version utilisée dans la présente thèse est un prototype électrique piloté par un logiciel dont l'algorithme a nécessité un travail important (réalisé au sein de l'équipe) de développement pour l'adapter à notre étude. Le fonctionnement de ce RMX[®] pour la mise au point du procédé réactif de polymérisation in-situ sera décrit plus en détail au chapitre II.

L'énergie spécifique mise en jeu lors du mélange dans le RMX[®] peut être quantifiée par la relation suivante :

$$E_{RMX} = \frac{\Delta P \cdot Q \cdot t}{m} \quad \text{Équation 81}$$

Avec, ΔP la différence entre la pression mesurée à l'entrée du canal de restriction et celle mesurée à la sortie ; Q le débit volumique (en m³.s⁻¹) ; t le temps de mélange (en s) ; m la masse totale de matériau (en g).

Le taux de cisaillement, fonction de la vitesse des pistons généré dans le RMX[®] (Figure I-38) peut s'exprimer pour un polymère dont la viscosité suit une loi de puissance comme :

Taux de cisaillement maximal :

$$\dot{\gamma}_{max} = \frac{4Q}{\pi R^3} \left(\frac{3n + 1}{4n} \right) \quad \text{Équation 82}$$

Avec, Q le débit volumique (en m³.s⁻¹) ; R le rayon du canal (en m) ; n l'indice de la loi de puissance.

Le taux de cisaillement moyen :

$$\bar{\dot{\gamma}} = \dot{\gamma}_{max} \frac{2n(1 + 3n)}{(2n + 1)(3n + 2)} \quad \text{Équation 83}$$

En exemple, l'évolution du taux de cisaillement moyen et maximal que subit le PS ou le PMMA dans le RMX[®] (PMMAVM100 n = 0,218 et PS143E n = 0,103 à 200 °C) en fonction de la vitesse des pistons (L/D = 5) est représentée sur la Figure I-38.

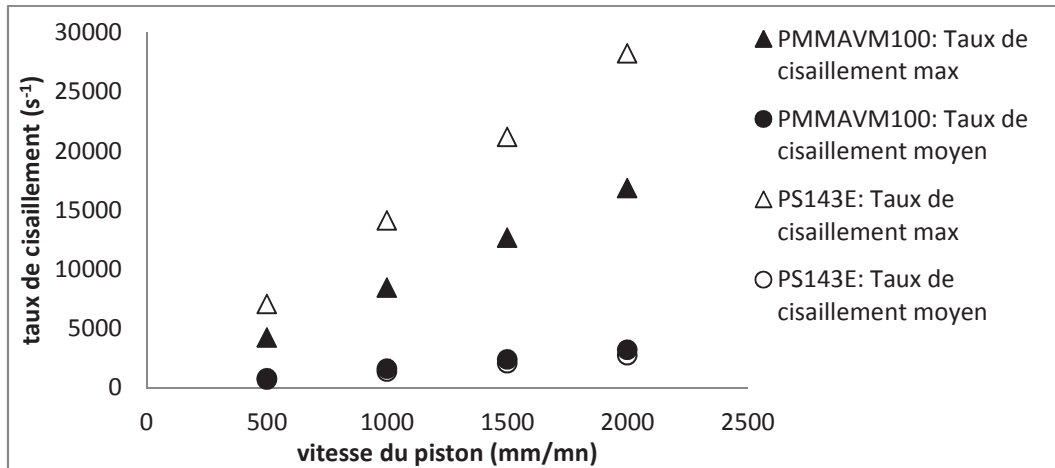


Figure I-38 : Taux de cisaillement maximal et moyen du PS (PS143E n = 0,103) et du PMMA (PMMAVM100 n = 0,218) à 200 °C en fonction de la vitesse des pistons du RMX[®] avec l'EM L/D = 5 (15 mm x 3 mm).

Le taux de déformation en élongation ($\dot{\epsilon}$) peut être estimé (Figure I-39) d'après la relation de Cogswell [128] comme :

$$\dot{\epsilon} = \frac{Q}{L} \left(\frac{1}{S_{piston}} - \frac{1}{S_{canal}} \right) \quad \text{Équation 84}$$

Avec, L la distance entre le piston et l'élément de mélange ; S_{piston} et S_{canal} respectivement les sections du piston et du canal ; Q le débit volumique (en $m^3 \cdot s^{-1}$).

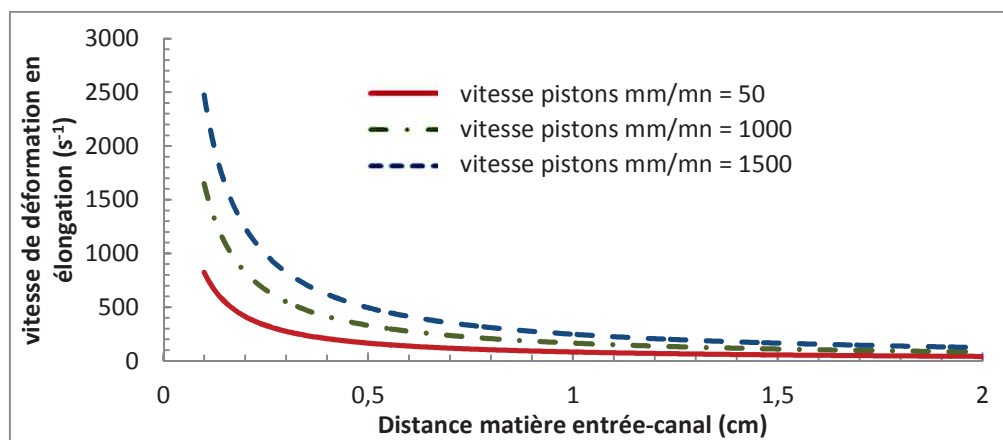


Figure I-39 : Taux d'élongation que subit la matière en fonction sa distance de l'entrée du canal pour différentes vitesses de pistons du RMX[®] avec l'EM L/D = 5 (15 mm x 3 mm), diamètre du piston = 30 mm

Ce mélangeur RMX[®] a été étudié lors de précédents travaux au sein de l'équipe.

Cyril Loux dans le cadre de sa thèse axé sur la simulation numérique a caractérisé l'influence des composantes élongationnelles et de cisaillements d'un écoulement sur l'état du mélange (dispersion-distribution) dans des conditions où le nombre de Reynolds est faible $Re < 0,001$ (régime laminaire). Les expériences ont été réalisées au RMX[®] avec des chambres transparentes pour réaliser des mesures optiques. Ces travaux ont abouti à une cartographie du type d'écoulement par modélisation du paramètre d'Astarita χ , si $\chi = 0$ on se trouve en écoulement élongationnel pur, $\chi = 1$ cisaillement simple et $\chi = 2$ en rotationnel pur. L'écoulement est majoritairement élongationnel ($\chi = 0$) au niveau des zones convergente (entrée du canal) et divergente (sortie du canal) et de cisaillement simple ($\chi = 1$) dans le canal (Figure I-40).

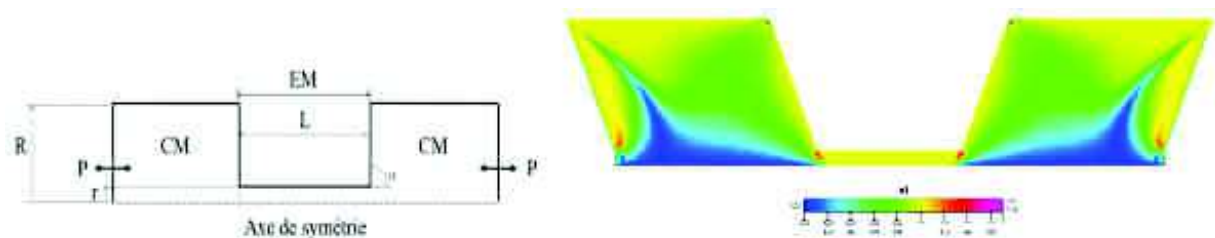


Figure I-40 : Schéma du mélangeur utilisé pour la simulation avec R le rayon de la chambre du mélangeur (CM), L et r respectivement la longueur et le diamètre du canal de restriction et cartographie du paramètre d'Astarita χ pour un écoulement défini axisymétrique

La poursuite de cette étude a mené à travailler sur un système modèle PS/PMMA (PS, 143E BASF ; PMMA, ACRYGEL) pour évaluer l'influence des différents paramètres du procédé RMX[®] sur la qualité du mélange dispersif [126]. Deux compositions en masse à 210 °C ont été étudié 90/10 ($p = 5$) et 10/90 ($p = 0,2$). Les mélanges ont été obtenus au RMX[®] et au mélangeur interne à rotor (HAAKE[®] Rhéomix 600). Les diamètres moyens obtenus au RMX[®] sont très nettement inférieurs à ceux obtenue au HAAKE[®] et pour des énergies de mélange bien moindres. Dans le cas le plus défavorable où la phase à disperser est très visqueuse dans une matrice moins visqueuse PS/PMMA (90/10, $p = 5$), on aboutit aux mêmes conclusions. En effet, à 400J/g les R_v et R_n sont respectivement de 0,45 μm et 0,20 μm au RMX[®] et 0,4 μm 0,35 μm au HAAKE[®], à 1200 J/g de 0,22 μm et 0,1 μm au RMX[®] et de 0,35 μm et 0,2 μm au HAAKE[®]. Le RMX[®] est donc particulièrement efficace pour mélanger de façon dispersif et distributif des polymères.

J. Rondin a travaillé dans le cadre de sa thèse [129, 130] à la mise en œuvre de mélanges de polymère fondus PP/EPDM réticulés dynamiquement et contenant des charges de graphène. Il a mis en évidence une fois de plus l'efficacité du RMX[®] par l'évaluation de la taille des

domaines de phase EPDM dispersés dans la matrice PP en comparant les morphologies des mélanges obtenues dans un mélangeur interne classique HAAKE[®]. Les résultats de cette étude montrent que comparativement au HAAKE[®], on obtient une dispersion fine (inférieure au micron) pour des énergies et des temps de mélanges inférieurs en utilisant le RMX[®]. De plus l'utilisation du RMX[®] décale le seuil de percolation de la phase dispersé EPDM vers les plus hautes concentrations.

Souilem *et al.* [131] a quant à elle travaillé dans le cadre de sa thèse sur la mise en œuvre de mini et nano-émulsions élaborées dans le mélangeur/réacteur RMX[®] pour y étudier l'influence des paramètres « procédé » sur la taille des gouttelettes de la phase dispersée. Il a été montré qu'il est possible de contrôler ces tailles de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres avec une grande précision et de manière répétables. Comparés à d'autres procédés de miniémulsification utilisés à énergie de mélange identique, les tailles de gouttes obtenues aux RMX[®] sont identiques voir plus petites que celles obtenues par des procédés classiques tel que le rotor-stator (Polytron PT 10-35 GT de Kinematica AG) l'ultrasonicateur (Sonifier 250/450 de Branson) homogénéiseur haute pression (HPH 2000/4-SH5 de IKA).

L'ensemble des résultats obtenus jusqu'à présent, ont montré les capacités du RMX[®] à améliorer le mélange dispersif de composants même très visqueux. Son caractère modulaire, les écoulements majoritairement élongationnels générés, sa régulation thermique et son étanchéité aux liquides et aux gaz en font un procédé intensifié. Ces atouts lui permettent de s'adapter à une large gamme d'utilisation, des simples mélanges à des mélanges plus complexes sans se préoccuper des problèmes de différences de viscosités des composants à mélanger.

Références

1. Hara, M. and J.A. Sauer, Synergism in mechanical properties of polymer/polymer blends. *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, 1998. **C38**(2): p. 327-362.
2. Wu, S.H., Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends - Interfacial and rheological effects. *Polymer Engineering and Science*, 1987. **27**(5): p. 335-343.
3. Favis, B.D., Factors influencing the morphology of immiscible polymer blends in melt processing. In *Polymer Blends: Formulation and Performance*. Vol. 1. 2000. 1224.
4. Plochocki, A.P., S.S. Dagli, and R.D. Andrews, The interface in binary-mixtures of polymers containing a corresponding block copolymer - effects of industrial mixing processes and of coalescence. *Polymer Engineering and Science*, 1990. **30**(12): p. 741-752.
5. Tsukahara, Y., H. Ismail, and G.O. Shonaike, Developments in reactive blending. *Polymer Blends and Alloys*, 1999. **52**: p. 621-661.
6. Jeon, H.K., J.B. Zhang, and C.W. Macosko, Premade vs. reactively formed compatibilizers for PMMA/PS melt blends. *Polymer*, 2005. **46**(26): p. 12422-12429.
7. Macosko, C.W., H.K. Jeon, and T.R. Hoye, Reactions at polymer-polymer interfaces for blend compatibilization. *Progress in Polymer Science*, 2005. **30**(8-9): p. 939-947.
8. Nakayama, A., *et al.*, Compatibilizers for melt blending - Premade vs reactively formed block-copolymers. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1993. **206**: p. 7-MACR.
9. Sundararaj, U. and C.W. Macosko, Drop breakup and coalescence in polymer blends - The effects of concentration and compatibilization. *Macromolecules*, 1995. **28**(8): p. 2647-2657.
10. Charles A., H., *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*. 4 ed. 2004: McGraw-Hill.
11. Utracki, L.A., History of commercial polymer alloys and blends (from a perspective of the patent literature). *Polymer Engineering and Science*, 1995. **35**(1).
12. Robeson, L.M., *Perspectives in Polymer Blend Technology*. *Polymer Blends Handbook*, 2003: p. 1167-1200.
13. Robeson, L., Historical Perspective of Advances in the Science and Technology of Polymer Blends. *Polymers*, 2014. **6**(5): p. 1251-1265.
14. Grace, H.P., Dispersion phenomena in high-viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chemical Engineering Communications*, 1982. **14**(3-6): p. 225-277.
15. Bentley, B.J. and L.G. Leal, An experimental investigation of drop deformation and breakup in steady, two-dimensional linear flows. *Journal of Fluid Mechanics*, 1986. **167**: p. 241-283.
16. Utracki, L.A. and Z.H. Shi, Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder .1. Droplet dispersion and coalescence a review - . *Polymer Engineering and Science*, 1992. **32**(24): p. 1824-1833.
17. Meller, M., A. Luciani, and J.A.E. Manson, Mixing homologous high viscosity ratio polymer blends in converging flow. *International Polymer Processing*, 1999. **14**(3).
18. Meller, M., A. Luciani, and J.A.E. Manson, Flow through a convergence. Part 2: Mixing of high viscosity ratio polymer blends. *Polymer Engineering and Science*, 2002. **42**(3).
19. Meller, M., *et al.*, Flow through a convergence. Part 1: Critical conditions for unstable flow. *Polymer Engineering and Science*, 2002. **42**(3).
20. Work, W.J., *et al.*, Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials - (IUPAC recommendations 2004). *Pure and Applied Chemistry*, 2004. **76**(11): p. 1985-2007.
21. Borukhov, I. and L. Leibler, Enthalpic stabilization of brush-coated particles in a polymer melt. *Macromolecules*, 2002. **35**(13): p. 5171-5182.
22. Hansen, C.M., *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, Second Edition. 2007.
23. Van Krevelen, D.W., *Properties of Polymers: their estimation and correlation with chemical structure*. 1976: Elsevier Science.

24. Paul J., F., Principles of Polymer Chemistry, ed. C.U. Press. 1953.
25. Broseta, D., *et al.*, Molecular-weight and polydispersity effects at polymer polymer interfaces. *Macromolecules*, 1990. **23**(1): p. 132-139.
26. Helfand, E. and Y. Tagami, Theory of the interface between immiscible polymers (Reprinted from the *Journal of Polymer Science, Polymer Letters*, vol 9, pg 741-746, 1971). *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1996. **34**(12): p. 1947-1952.
27. Schubert, D.W. and M. Stamm, Influence of chain length on the interface width of an incompatible polymer blend. *Europhysics Letters*, 1996. **35**(6): p. 419-424.
28. Stamm, M. and D.W. Schubert, Interface between incompatible polymers. *Annual Review of Materials Science*, 1995. **25**: p. 325-356.
29. Fontanille, M. and Y. Gnanou, Structure morphologique des polymères, in *Techniques de l'ingénieur*. 2009.
30. **Utracki, L.A.**, Commercial Polymer Blends. 1998: Springer.
31. Utracki, L.A., Polymer Blends Handbook, ed. L.A. Utracki. 2003.
32. Lin, K.F. and Y.D. Shieh, Core-shell particles designed for toughening the epoxy resins. II. Core-shell-particle-toughened epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998. **70**(12): p. 2313-2322.
33. Becu-Longuet, L., *et al.*, Epoxy networks toughened by core-shell particles: Influence of the particle structure and size on the rheological and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999. **72**(6): p. 849-858.
34. Bucknall, C.B. and I.K. Partridge, Phase -separation in epoxy-resins containing polyethersulfone. *Polymer*, 1983. **24**(5): p. 639-644.
35. Manas-Zloczower, I., *Mixing and compounding of polymers : theory and practice (2nd Ed.)*. 2009: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG.
36. Meynié, L., Evolution et contrôle de la morphologie d'un mélange thermoplastique / thermodurcissable polymérisé sous cisaillement. 2003.
37. Leveson, P., W.A.E. Dunk, and R.J. Jachuck, Investigation of shear effects on styrene free radical polymerization using a narrow channel reactor. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. **94**(4): p. 1365-1369.
38. Favis, B.D. and J.P. Chalifoux, Influence of composition on the morphology of polypropylene polycarbonate blends. *Polymer*, 1988. **29**(10): p. 1761-1767.
39. Williams, R.J.J., B.A. Rozenberg, and J.P. Pascault, Reaction-induced phase separation in modified thermosetting polymers. *Polymer Analysis - Polymer Physics*, 1997. **128**: p. 95-156.
40. Favis, B.D., *Polymer Blends: Formulation and Performance. Vol. 1*. 2000. 1224.
41. Thomas, S. and W. Yang, *Advances in Polymer Processing From Macro- To Nano- Scales*. 2009.
42. Bayram, G., U. Yilmazer, and M. Xanthos, Compatibilization and characterization of blends of styrene-maleic anhydride copolymer with modified polyethylenes. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001. **80**(5): p. 790-797.
43. Kye, H. and J.L. White, Continuous polymerization of caprolactam-polyether sulfone solutions in a twin screw extruder to form reactive polyamide-6/polyether sulfone blends and their melt spun fibers. *International Polymer Processing*, 1996. **11**(4): p. 310-319.
44. Uchida, T., S. Kawaguchi, and K. Ito, Dispersion (co)polymerization of styrene in polymeric media to prepare polymer micro blends. *Designed Monomers and Polymers*, 2002. **5**(2-3): p. 285-296.
45. Cassagnau, P., *et al.*, Reactive blending by in situ polymerization of the dispersed phase. *Polymer*, 1999. **40**(1): p. 131-138.
46. Alam, T.M., *et al.*, Nanostructured polymer blends: Synthesis and structure. *Polymer*, 2005. **46**(26): p. 12468-12479.
47. Hu, G.H., H. Cartier, and C. Plummer, Reactive extrusion: Toward nanoblends. *Macromolecules*, 1999. **32**(14): p. 4713-4718.

48. Teng, J., J.U. Otaigbe, and E.P. Taylor, Reactive blending of functionalized polypropylene and polyamide 6: In situ polymerization and in situ compatibilization. *Polymer Engineering and Science*, 2004. **44**(4): p. 648-659.
49. Parkes, A., patent. 1846.
50. Manas, C. and K.R. Salil, *Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications*. 2008.
51. Ji, Y.L., J.H. Ma, and B.R. Liang, A novel approach to the preparation of nano-blends of PPO/PS/PA6. *Polymer Bulletin*, 2005. **54**(1-2): p. 109-115.
52. Ide, F., *et al.*, Studies on polymer blend of nylon 6 and polypropylene or nylon 6 and polystyrene using the reaction of polymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015. **18**(4): p. 963-974.
53. Teyssié, P., *Polymer Blends and Alloys*. 1999.
54. Potschke, P. and D.R. Paul, Formation of Co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends. *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews*, 2003. **C43**(1): p. 87-141.
55. Weidisch, R., *et al.*, Mechanical properties of weakly segregated block copolymers. 3. Influence of strain rate and temperature on tensile properties of poly(styrene-*b*-butyl methacrylate) diblock copolymers with different morphologies. *Macromolecules*, 1999. **32**(3): p. 742-750.
56. Utracki, L.A., *Polymer blends and alloys for molding applications*. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 1984. **22**(1).
57. Paul, D.R. and J.W. Barlow, Polymer blends (or alloys). *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, 1980. **C18**(1): p. 109-168.
58. Jordhamo, G.M., J.A. Manson, and L.H. Sperling, Phase continuity and inversion in polymer blends and simultaneous interpenetrating networks. *Polymer Engineering and Science*, 1986. **26**(8): p. 517-524.
59. Metelkin, V.I. and V.S. Blekht, Formation of a continuous phase in heterogeneous polymer mixtures. *Colloid Journal of the Ussr*, 1984. **46**(3): p. 425-429.
60. Bourry, D. and B.D. Favis, Cocontinuity and phase inversion in HDPE/PS blends: Influence of interfacial modification and elasticity. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1998. **36**(11): p. 1889-1899.
61. Willemse, R.C., *et al.*, Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model. *Polymer*, 1998. **39**(24): p. 5879-5887.
62. Son, Y., *et al.*, Suppression of capillary instability of a polymeric thread via parallel plate confinement. *Macromolecules*, 2003. **36**(15): p. 5825-5833.
63. Helfand, E., Theory of interface between immiscible polymers. *J. Polym. Sci Polym. Lett.*, 1971. **9**: p. 741-746.
64. Goldsmith, H.L. and S.G. Mason, Chapter 2 – The microrheology of dispersions. *Rheology, Volume 4, Theory and Applications*. **4**: p. 85–250.
65. Rumscheidt, F.D. and S.G. Mason, Particle motions in sheared suspensions XII. Deformation and burst of fluid drops in shear and hyperbolic flow. *Journal of Colloid Science*, 1961. **16**(3): p. 238-261.
66. Taylor, G.I., The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow. 1934: p. 501-523.
67. Lerdwijitjarud, W., *et al.*, Influence of weak elasticity of dispersed phase on droplet behavior in sheared polybutadiene/poly(dimethyl siloxane) blends. *Journal of Rheology*, 2003. **47**(1): p. 37-58.
68. Mighri, F., P.J. Carreau, and A. Ajji, Influence of elastic properties on drop deformation and breakup in shear flow. *Journal of Rheology*, 1998. **42**(6): p. 1477-1490.
69. Jansen, K.M.B., W.G.M. Agterof, and J. Mellema, Droplet breakup in concentrated emulsions. *Journal of Rheology*, 2001. **45**(1): p. 227-236.
70. Iza, M. and M. Bousmina, Nonlinear rheology of immiscible polymer blends: Step strain experiments. *Journal of Rheology*, 2000. **44**(6): p. 1363-1384.

71. Stone, H.A. and L.G. Leal, Relaxation and breakup of an initially extended drop in an otherwise quiescent fluid. *Journal of Fluid Mechanics*, 1989. **198**: p. 399-427.
72. Stone, H.A. and L.G. Leal, The influence of initial deformation on drop breakup in subcritical time-dependent flows at low Reynolds-numbers. *Journal of Fluid Mechanics*, 1989. **206**: p. 223-263.
73. Tjahjadi, M. and J.M. Ottino, Stretching and breakup of droplets in chaotic flows. *Journal of Fluid Mechanics*, 1991. **232**: p. 191-219.
74. Mikami, T., R.G. Cox, and S.G. Mason, Breakup of extending liquid threads. *International Journal of Multiphase Flow*, 1975. **2**(2): p. 113-138.
75. Khakhar, D.V. and J.M. Ottino, Breakup of fluid threads in linear flows. *International Journal of Multiphase Flow*, 1987. **13**(1): p. 71-86.
76. Kuhn, W., *Kolloid Z.* 1953. **132**(84).
77. Tomotika, S., 1935. *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* **150**(870): p. 322.
78. Tjahjadi, M., H.A. Stone, and J.M. Ottino, Satellite and subsatellite formation in capillary breakup. *Journal of Fluid Mechanics*, 1992. **243**: p. 297-317.
79. Taylor, G.I., *The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluid.* 1932.
80. Serpe, G., J. Jarrin, and F. Dawans, Morphology-processing relationships in polyethylene-polyamide blends. *Polymer Engineering and Science*, 1990. **30**(9): p. 553-565.
81. Sultan, J.N., Effect of rubber particle size on deformation mechanisms in glassy epoxy. *Polymer Engineering & Science*, 1973. **13**(1): p. 29-34.
82. Pearson, R.A. and A.F. Yee, Influence of particle-size and particle-size distribution on toughening mechanisms in rubber-modified epoxies. *Journal of Materials Science*, 1991. **26**(14): p. 3828-3844.
83. Fortelny, I., J. Juza, and B. Dimzowski, Coalescence in quiescent polymer blends with a high content of the dispersed phase. *European Polymer Journal*, 2012. **48**(7): p. 1230-1240.
84. Fortelny, I., A. Zivny, and J. Juza, Coarsening of the phase structure in immiscible polymer blends. Coalescence or Ostwald ripening? *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1999. **37**(3): p. 181-187.
85. Tufano, C., *et al.*, Effects of partial miscibility on drop-wall and drop-drop interactions. *Journal of Rheology*, 2010. **54**(1): p. 159-183.
86. Crist, B. and A.R. Nesarikar, Coarsening in polyethylene copolymer blends. *Macromolecules*, 1995. **28**(4): p. 890-896.
87. Roe, R.J., Theory of interface between polymers or polymers-solutions .1. 2 components system. *Journal of Chemical Physics*, 1975. **62**(2): p. 490-499.
88. Torquato, S., B. Lu, and J. Rubinstein, Nearest-neighbor distribution-functions in many-body systems. *Physical Review A*, 1990. **41**(4): p. 2059-2075.
89. Fortelny, I. and A. Zivny, Coalescence in molten quiescent polymer blends. *Polymer*, 1995. **36**(21): p. 4113-4118.
90. Fortelny, I. and A. Zivny, Film drainage between droplets during their coalescence in quiescent polymer blends. *Polymer*, 1998. **39**(12): p. 2669-2675.
91. Chesters, A.K., The modeling of coalescence processes in fluid liquid dispersions - A review of current understanding. *Chemical Engineering Research & Design*, 1991. **69**(4): p. 259-270.
92. Tanaka, H., New coarsening mechanisms for spinodal decomposition having droplet pattern in binary-fluid mixture - collision-induced collisions. *Physical Review Letters*, 1994. **72**(11): p. 1702-1705.
93. Utracki, L.A. and Z.H. Shi, Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder .1. Droplet dispersion and coalescence - a review. *Polymer Engineering and Science*, 1992. **32**(24).
94. Elmendorp, J.J. and A.K. Vandervegt, A study on polymer blending microrheology .4. The influence of coalescence on blend morphology origination. *Polymer Engineering and Science*, 1986. **26**(19): p. 1332-1338.

95. Roland, C.M. and G.G.A. Bohm, Shear-induced coalescence in 2-phase polymeric systems .1. Determination from small-angle neutron-scattering measurements. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1984. **22**(1): p. 79-93.
96. Milliken, W.J. and L.G. Leal, Deformation and breakup of viscoelastic drops in planar extensional flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1991. **40**(3): p. 355-379.
97. Vinckier, I., *et al.*, Droplet size evolution during coalescence in semiconcentrated model blends. *Aiche Journal*, 1998. **44**(4): p. 951-958.
98. Mackay, G.D.M. and S.G. Mason, The gravity approach and coalescence of fluid drops at liquid interfaces. 1963, *Canal.1. Chem. Eng.* p. 203.
99. Fortelny, I., Coalescence in polymer blends: Solved and open problems. *Macromolecular Symposia*, 2000. **158**: p. 137-147.
100. Chesters, A.K., International Conference Turbulent Two-Phase Flow Systems, Toulouse, France, in *International Conference Turbulent Two-Phase Flow Systems*. 1988.
101. Chesters, A.K., The applicability of dynamic-similarity criteria to isothermal, liquid-gas, two-phase flows without mass transfer. *Int. J. Multi-phase Flow*, 1975. **2**: p. 191.
102. Perilla, J.E. and S.C. Jana, A time-scale approach for analysis of coalescence in processing flows. *Polymer Engineering and Science*, 2004. **44**(12): p. 2254-2265.
103. Chesters, A.K. and G. Hofman, Bubble coalescence in pure liquids. *Applied Scientific Research*, 1982. **38**: p. 353-361.
104. Janssen, J.M.H. and H.E.H. Meijer, Dynamics of liquid-liquid mixing - a 2-Zone model. *Polymer Engineering and Science*, 1995. **35**(22): p. 1766-1780.
105. Fortelny, I. and A. Zivny, Extensional flow induced coalescence in polymer blends. *Rheologica Acta*, 2003. **42**(5): p. 454-461.
106. Sanchez, I.C., *Polymer Blends*, Volume 1, ed. D. R Paul. 1978.
107. Newman, S. and D.R. Paul. *Polymer Blends*. 1978;
108. Tan, N.C.B., S.K. Tai, and R.M. Briber, Morphology control and interfacial reinforcement in reactive polystyrene/amorphous polyamide blends. *Polymer*, 1996. **37**(16): p. 3509-3519.
109. Liu, N.C., *et al.*, Reactive polymers for blend compatibilization. *Advances in Polymer Technology*, 2015. **11**(4): p. 249-262.
110. Moussaif, N., P. Marechal, and R. Jerome, Ability of PMMA to improve the PC/PVDF interfacial adhesion. *Macromolecules*, 1997. **30**(3): p. 658-659.
111. Liu, N.C., *et al.*, Reactive polymers for blend compatibilization. *Advances in Polymer Technology*, 1992. **11**(4): p. 249-262.
112. Bousmina, M., A. Ait-Kadi, and J.B. Faisant, Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. *Journal of Rheology*, 1999. **43**(2): p. 415-433.
113. Agassant, J.P.e.A., *Mise en forme des polymères (4e éd.) : Approche thermomécanique de la plasturgie*. 2014.
114. Rauwendaal, C., *Polymer Mixing: A Self-Study Guide*, ed. H. Publications. 1998: s.
115. Meijer, H.E.H. and P.H.M. Elemans, The modeling of continuous mixers .1. The corotating twin-screw extruder. *Polymer Engineering and Science*, 1988. **28**(5): p. 275-290.
116. Hausman, J.M. 1960.
117. Hausman, J.M. 1957.
118. Westover, R.F., Effect of hydrostatic pressure on polyethylene melt rheology. *Polymer Engineering & Science*, 1961. **1**(1): p. 14-20.
119. Mackley, M.R., R.T.J. Marshall, and J. Smeulders, The multipass rheometer. *Journal of Rheology*, 1995. **39**(6).
120. Marechal, P., T. Chiba, and T. Inoue, Melt blending of dissimilar polymers by a small scale mixer: Mixing with steel balls. *Polymer Networks & Blends*, 1997. **7**(2): p. 61-75.
121. Bourry, D., *et al.*, Extensional flow of polymeric dispersions. *Polymer Engineering and Science*, 1999. **39**(6).
122. Luciani, A. and L.A. Utracki, The extensional flow mixer, EFM. *International Polymer Processing*, 1996. **11**(4): p. 299-309.

123. Maric, M. and C.W. Macosko, Improving polymer blend dispersions in mini-mixers. *Polymer Engineering and Science*, 2001. **41**(1).
124. Breuer, O., U. Sundararaj, and R.W. Toogood, The design and performance of a new miniature mixer for specialty polymer blends and nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 2004. **44**(5): p. 868-879.
125. Son, Y., Development of a Novel Microcompounder for Polymer Blends and Nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. **112**(2).
126. Bouquey, M., *et al.*, Morphological Study of Two-Phase Polymer Blends During Compounding in a Novel Compounder on the Basis of Elongational Flows. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. **119**(1).
127. Agar, D.W. and W. Ruppel, Extended reactor concept for dynamic denox design. *Chemical Engineering Science*, 1988. **43**(8): p. 2073-2078.
128. Cogswell, F.N., Converging flow of polymer melts in extrusion dies. *Polymer Engineering & Science*, 1972. **12**(1): p. 64-73.
129. Rondin, J., *et al.*, Dispersive mixing efficiency of an elongational flow mixer on PP/EPDM blends: Morphological analysis and correlation with viscoelastic properties. *Polymer Engineering and Science*, 2014. **54**(6): p. 1444-1457.
130. Oxfall, H., *et al.*, Elongational flow mixing for manufacturing of graphite nanoplatelet/polystyrene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. **128**(5): p. 2679-2686.
131. Souilem, I., *et al.*, A Novel Low-Pressure Device for Production of Nanoemulsions. *Chemical Engineering & Technology*, 2012. **35**(9).

Chapitre II Elaboration et caractérisations de mélanges réactifs TP/TP et TP/TP/TP

A ce jour la quasi-totalité des dispositifs de mélange (extrudeuse bi-vis, mélangeurs à pales...) génèrent essentiellement des écoulements de cisaillement peu favorables à la mise en œuvre de mélanges à forts contrastes de viscosités. Les mélangeurs les plus efficaces, de types extrudeuses, ne permettent que des temps de séjour de la matière très courts, ce qui limite la nature et le nombre de réactions chimiques que l'on peut y développer.

Bénéficiant du mélangeur RMX[®] qui tolère à la fois les mélanges entre phases de viscosités très différentes en raison de la présence d'écoulements élongationnels importants et de temps de séjours non limités, il a été possible d'imaginer un procédé consistant à disperser puis à polymériser une phase monomère dans un polymère à l'état fondu à l'image de ce qui est réalisé dans des polymérisations en phase aqueuse (Figure II-1).

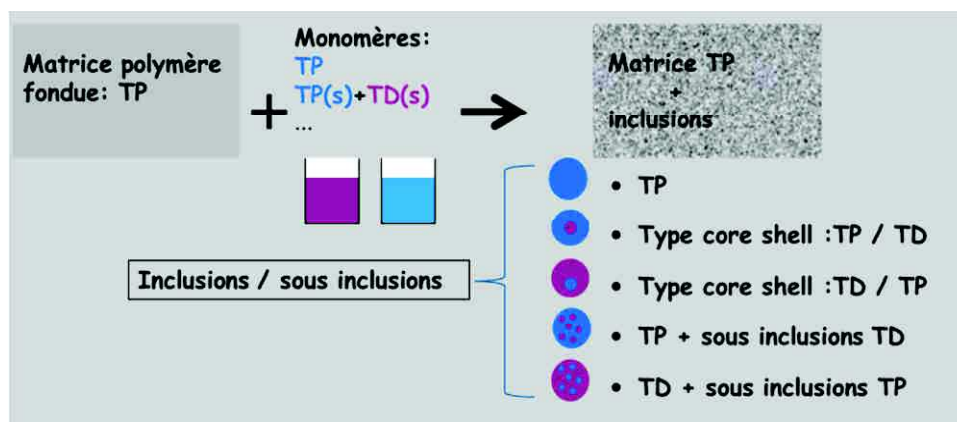


Figure II-1 : Exemples d'architectures à plusieurs niveaux d'échelle » qui pourraient être réalisées dans le RMX[®]

Pour valider ce procédé de polymérisation *in situ*, nous avons étudié et comparé des mélanges du type thermoplastique/thermoplastique (TP/TP) obtenus d'une part à partir de deux TP de natures différentes et d'autre part, à partir de mélanges réactifs comprenant une phase majoritaire TP et une phase monomère.

Par la suite nous avons complexifié le système en élaborant des mélanges ternaires TP/TP/TP.

L'ensemble des mélanges ont été analysés par microscopie électronique (MET et/ou MEB) pour évaluer la qualité de la dispersion par le biais de la mesure des rayons moyens en nombre (R_n) et en volume (R_v) ainsi que l'état de la distribution (homogénéité volumique de la phase dispersée dans la matrice). Des mesures rhéologiques et physico-chimiques ont complété ces analyses microstructurales.

II-1 Les mélanges TP/TP

Dans le cadre de la validation du procédé de polymérisation in-situ en milieu fondu nous avons travaillé tout d'abord sur un mélange TP/TP « modèle » à base de PMMA et de PS. Les mélanges de ces polymères de commodité ont peu d'intérêts industriels mais bénéficient d'une large plage de viscosité et d'un fort contraste lors de l'observation en MET. De plus, il existe des solvants sélectifs du PS (cyclohexane) et du PMMA (acide acétique ou formique) qui permettent leur extraction sélective en vue des analyses par MEB ou GPC.

Dans le cas des mélanges réactifs PMMA/PS, la phase majoritaire PMMA est soluble dans la phase constituée de monomères de styrène.

Nous avons ensuite étudié le cas où la solubilité de la phase majoritaire est nulle en élaborant des mélanges réactifs PE/styrène et dont les alliages correspondant (PE/PS) sont un compromis entre le PS et l'ABS. Ces mélanges, lorsqu'ils sont compatibilisés [1], sont utilisés industriellement pour des « feuilles plastique » ou des blisters.

Dans ce chapitre nous décrirons les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons élaborés ces différents mélanges TP/TP puis nous discuterons de leurs influences sur les morphologies observées en microscopie.

II-1.1 Les matériaux pour l'élaboration des mélanges TP/TP et leurs caractéristiques

II-1.1.1 Le monomère et ses amorceurs

Le styrène (Sigma-Alrich) a été utilisé sans distillation préalable, c'est à dire avec les 0,005 % de stabilisant 4-tert-butylcatéchol. Les principales propriétés du styrène sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau II-1).

Tableau II-1 : Propriétés du styrène

Monomère	Température d'ébullition (°C)	Viscosité à 20°C (Pa.s) x10 ³	Pression de vapeur saturante (bar)		Densité (g/cm ³)	
			37.7°C	195°C	25°C	195°C
Styrène	145-146	0,7	0,017 ^b	4,0 ^a	0,906 ^b	0,740 ^c

^a extrapolation basée sur la formule de Dupré: $\ln\left(\frac{P_{sat}}{P_1}\right) = \frac{ML_v}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)$ [2]

^b données fabricant

^c D'après Patmode [3]

Les monomères de styrène peuvent polymériser par auto-amorçage thermique [4]. Comparée à l'amorçage radicalaire dans des conditions classiques de polymérisation du styrène (T = 60 °C, amorceur AIBN 0,5 %mol $R_p \approx 6,10^{-5}$ mole.l⁻¹.s⁻¹ [5]), la vitesse d'auto-amorçage est relativement lente ($R_p = 2,06.10^{-6}$ mole.l⁻¹.s⁻¹ à 60 °C [6]). L'auto-amorçage du styrène est généralement négligé lorsque la température ne dépasse pas 100 °C. Au-delà de cette température, la génération de radicaux due à l'auto-amorçage thermique devient suffisamment importante pour être prise en compte.

Un mécanisme d'auto-amorçage du styrène largement admis a été proposé en premier par Mayo & Co [7, 8]. Ce mécanisme met en jeu le transfert d'un atome d'hydrogène d'un dimère de styrène (formée par réaction de Diels-Alders) à une molécule de styrène (Figure II-2). Trois monomères de styrène génèrent ainsi deux radicaux.

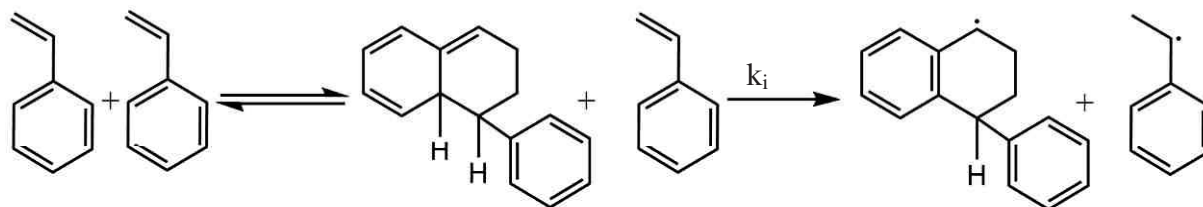


Figure II-2 : Auto polymérisation thermique du styrène par le mécanisme décrit par Mayo [7, 8]

La vitesse d'initiation est donnée par : $R_i = 2k_i[M]^3$ et la vitesse de propagation est donnée par :

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \frac{R_i}{k_t} [M]^2 \quad [9]$$

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé la propriété du styrène à s'autoamorcer thermiquement. Pour modifier la cinétique de la réaction sans modifier la température de mélange, nous avons aussi utilisé des amorceurs de polymérisation radicalaires « thermique ». Pour cela, nous avons sélectionné deux amorceurs dits « hautes températures », le Trigonox[®] 311 (fourni gracieusement par Akzo Nobel) et le Luperox[®] Di, dont les vitesses d'amorçages

sont compatibles avec la température de mise en œuvre du PMMA. Leurs caractéristiques sont décrites dans le Tableau II-2 et en Figure II-3.

Tableau II-2 : Propriétés des amorceurs

Nom commercial	N° CAS	A ^a (s ⁻¹)	E _a ^a (kJ.mol ⁻¹)	t _{1/2} (195°C) (s)	Densité (25°C) (g.cm ⁻³)
Trigonox [®] 311 (AkzoNobel [®])	215877-64-8	3,08E+19	194,92	132	0,905
Luperox [®] DI (Sigma-Aldrich [®])	110-05-4	4,2E+15	153,46	23	0,796

^aParamètres de l'équation d'Arrhenius: facteur pré-exponentiel, A, énergie d'activation, E_a. $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$ avec $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

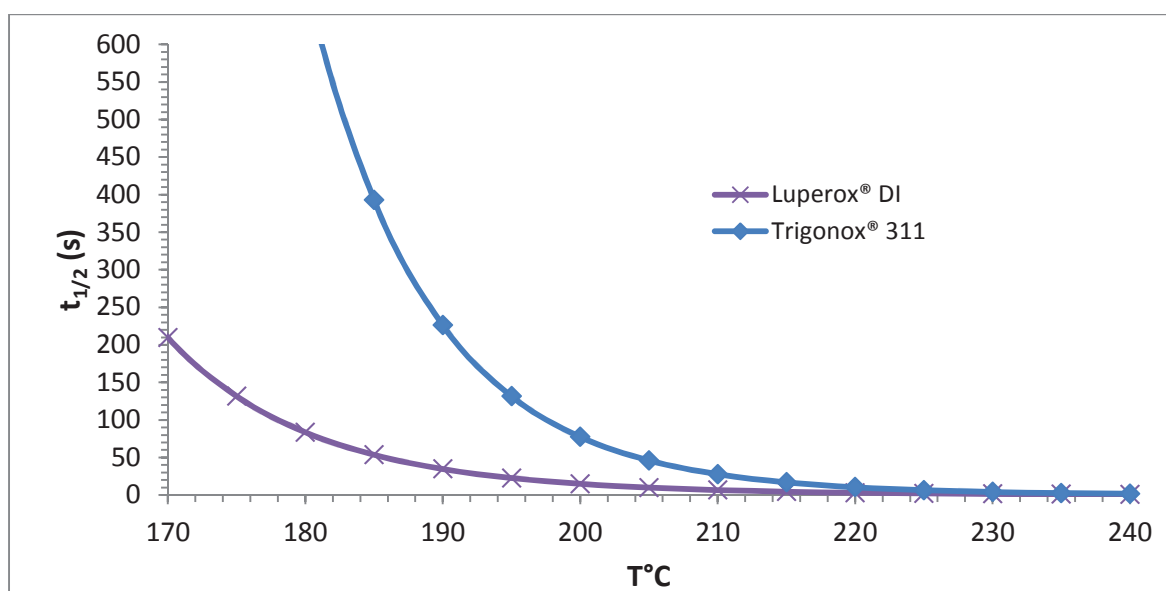


Figure II-3 : Evolution du temps de demi-vie des amorceurs en fonctions de la température d'après les paramètres de l'équation d'Arrhenius (Tableau II-2)

Le flux de chaleur en fonction de la température pour le styrène seul et le styrène avec amorceurs est reporté sur la Figure II-19. On observe assez clairement le décalage du pic du flux de chaleur (« Heat flow ») vers les hautes températures avec l'utilisation de l'amorceur (Trigonox311) dont le t_{1/2} est le plus grand.

La miscibilité des différents amorceurs avec nos polymères et monomères varie. Elle est présentée dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Solubilité des polymères PS, PMMA et PE avec les amorceurs radicalaires et le styrène

Soluble avec:	PS 143E	PMMA VM100	Styrène	PE 003
Luperox® DI	non	non	oui	non
Trigonox® 311	oui	non	oui	non
Styrène	oui	oui	oui	non

II-1.1.2 Les polymères

Le PMMA (Altuglas® VM 100) a été fourni gracieusement par Arkema. Il se présente sous la forme de granules (Figure II-4) tout comme le PS commercial (Polystyrol® 143E de BASF) et le PEBD (Alcudia® 003).



Figure II-4 : PMMA VM100, PS 143E et PE 003 dans leur forme commerciales de granules

Les principales propriétés des polymères sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau II-4). Les résultats des essais rhéologiques de ces polymères sont reportés Figure II-23.

Tableau II-4 : Propriétés des polymères utilisés

Polymère	MFI ISO1133 (g/10min)	M _n /M _w (kg.mol ⁻¹)	Tg (°C)	Densité à (g/cm ³)	
				25°C ^a	195°C ^b
PS 143E	10,4 (200°C)	98/256	87,7 ^c	1,04	0,97 ^b
PMMA VM100	14,5 (230°C)	44/88	94,1 ^c	1,18	1,13 ^b
PEBD 003	2,0 (190°C)	20/80	≈ -110	0,92	0,76 ^b

^a Données fabricant

^b Rodgers [10] Arashiro et al. [11] et Flory [12] (D'après Rodgers et al. [10] la densité du PE varie comme $\frac{1}{d(P;T)} = V(P;T) = V(0;T) \cdot [1 - C \ln(1 + \frac{P}{B(T)})]$ avec $V(0;T) = 1,14 \cdot e^{6,95 \cdot T \cdot 10^{-4}}$ et $B(T) = 1929 \cdot e^{-4,70 \cdot T \cdot 10^{-4}}$ et $C = 0,0894$ une constante universelle valable pour l'ensemble des polymères, la densité varie très peu avec la pression à 195°C)

^c nos mesures DSC

La tension interfaciale

Compte tenu de l'importance de la tension interfaciale lors des mélanges de polymères (chapitre I), nous les avons estimées pour chacun de nos couples de polymères grâce aux modèles disponibles dans la littérature. Les résultats de ces estimations sont présentés dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Estimation de la tension interfaciale entre les polymères utilisés

Nom commercial	Tension interfaciale (mN.m ⁻¹)			
	PS 143E		PEBD 003	
	180°C ^a	200°C ^b	180°C ^a	200°C ^b
PMMA VM100	1,2	0,9±0,09	9	9,4±1,1
PEBD 003	5,1	4,8±0,4	-	-

^a d'après l'équation de Wu [13], ^b de Carriere et al. [14]

La tension interfaciale entre polymères varie en fonction de la température mais aussi des masses molaires et de l'indice de polydispersité associé.

Pour une même température, la tension interfaciale augmente avec la masse molaire jusqu'à atteindre un palier. Ainsi Ellingson et al. [15] ont montré que dans le cas d'un mélange PMMA/PS la tension interfaciale variait selon l'équation $\sigma_{PS-PMMA} = 1,2 \pm 0,1-1,25 \cdot M_n^{(-0,73 \pm 0,24)}$ mN.m⁻¹ (Figure II-5).

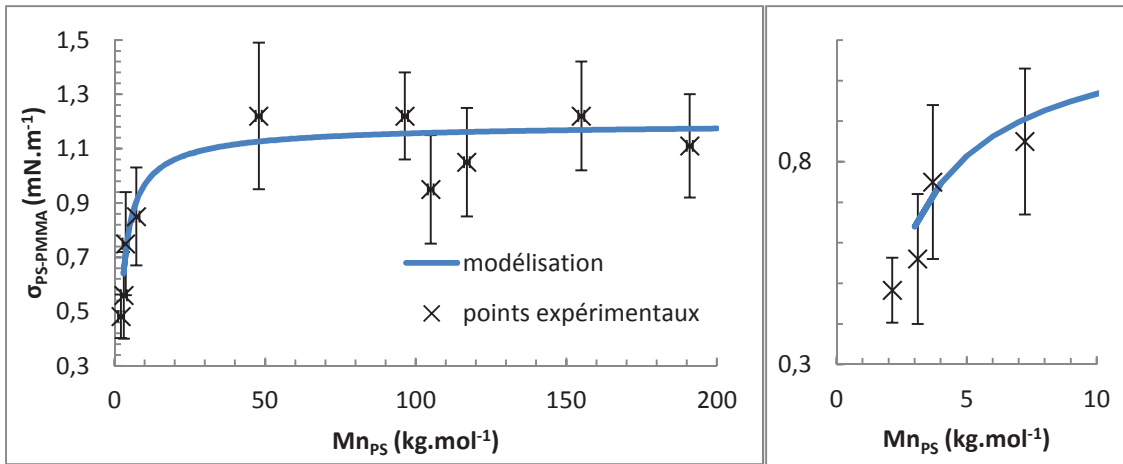


Figure II-5 : Tension interfaciale à 190°C entre le PMMA ($M_n = 24,4 \text{ kg.mol}^{-1}$) et le PS en fonction de la masse molaire de ce dernier. $\sigma_{\text{PS-PMMA}} = 1,2 \pm 0,1 - 1,25 \cdot M_n^{(-0,73 \pm 0,24)}$ mN.m^{-1} d'après Ellingson *et al.* [15]

Une même tendance a été observée (Figure II-6) par Arashiro [11] pour le couple PE/PS dont la tension interfaciale varie comme :

- $\sigma_{\text{PS-PE}} = 7,54 - 29415 \cdot M_n^{-1}$ pour $12 \text{ kg.mol}^{-1} < M_n(\text{PS}) < 45 \text{ kg.mol}^{-1}$
- $\sigma_{\text{PS-PE}} = 7,27 - 30046 \cdot M_n^{-1}$ pour $45 \text{ kg.mol}^{-1} < M_n(\text{PS}) < 339 \text{ kg.mol}^{-1}$

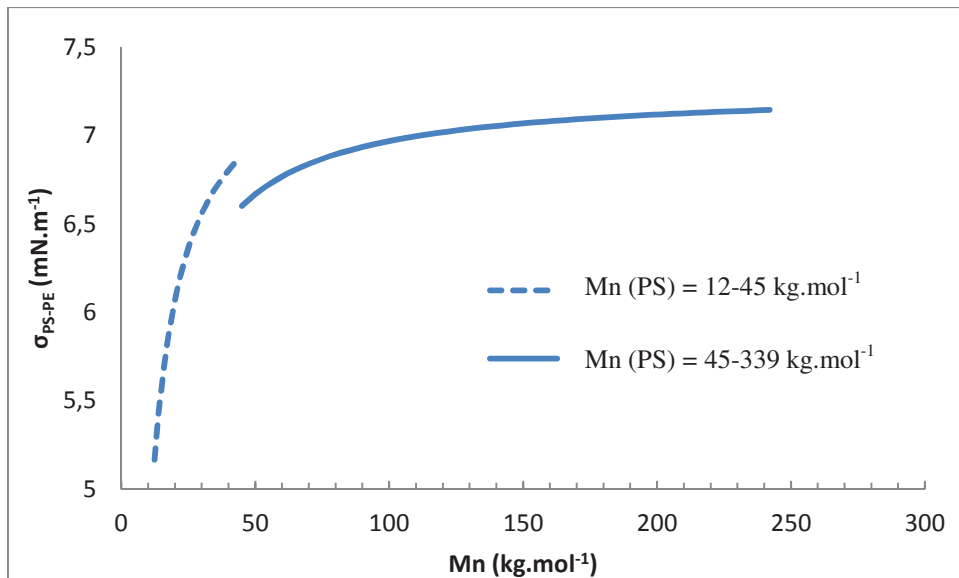


Figure II-6 : Evolution de la tension interfaciale entre un PE ($M_n = 82 \text{ kg.mol}^{-1}$, $I_p = 4$) et un PS à 202°C en fonction de la masse molaire du PS. D'après l'étude de Arashiro [11]

L'augmentation de la température a pour effet, quant à elle, de réduire légèrement la tension interfaciale tel qu'Arashiro *et al.* [11] (Figure II-8) l'ont observée pour le couple PE/PS et Carriere *et al.* [14] (Figure II-7) pour les couples PS/PMMA, PE/PSE et PE/PMMA.

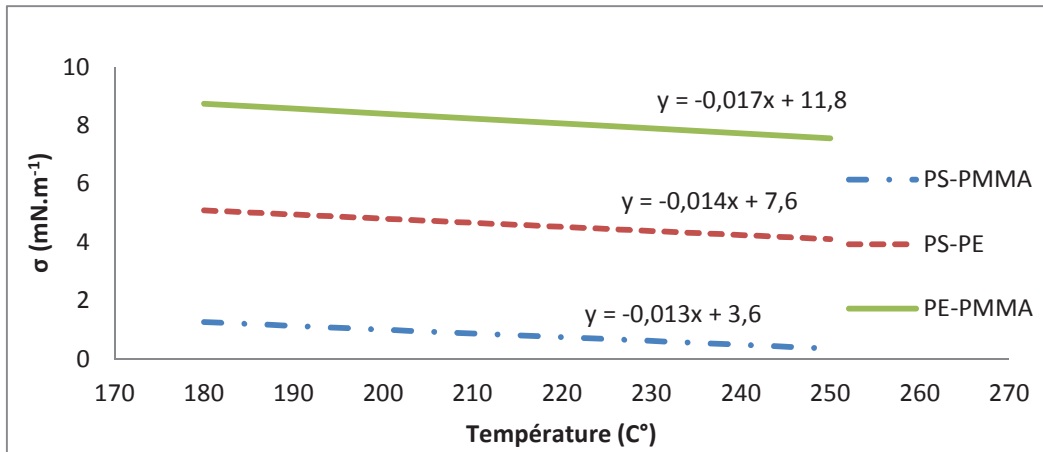


Figure II-7 : Evolution de la tension interfaciale pour différents couples de polymères en fonction de la température d'après Carriere [14] : $M_w(\text{PS}) = 280 \text{ kg.mol}^{-1}$ $I_p = 3,0$; $M_w(\text{PMMA}) = 26,9 \text{ kg.mol}^{-1}$ $I_p = 1,1$; $M_w(\text{PE}) = 135 \text{ kg.mol}^{-1}$

Quant à l'effet de l'indice de polydispersité, pour une même masse molaire moyenne la tension interfaciale sera la plus basse avec le polymère ayant la dispersion la plus grande (Figure II-8).

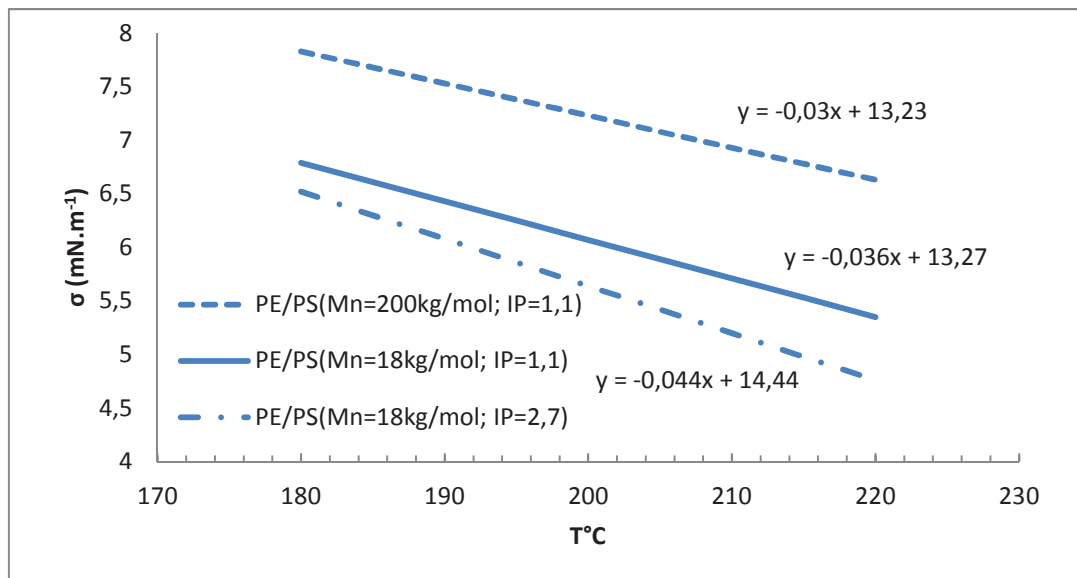


Figure II-8 : Evolution de la tension interfaciale entre un PE ($M_n = 82 \text{ kg.mol}^{-1}$, $I_p = 4$) et un PS en fonction de la température et de l' I_p du PS d'après l'étude de Arashiro [11].

La température de transition vitreuse

D'après Gaur *et al.* [16], la température de transition vitreuse du PS en fonction de la température suit une fonction du type : $\frac{1}{T_g} = \frac{1}{373} + \frac{0,864}{M_w}$. Callaghan *et al.* [17] ont déterminé expérimentalement la T_g du PS et du PMMA à différentes M_w , avec des I_p proches de 1.

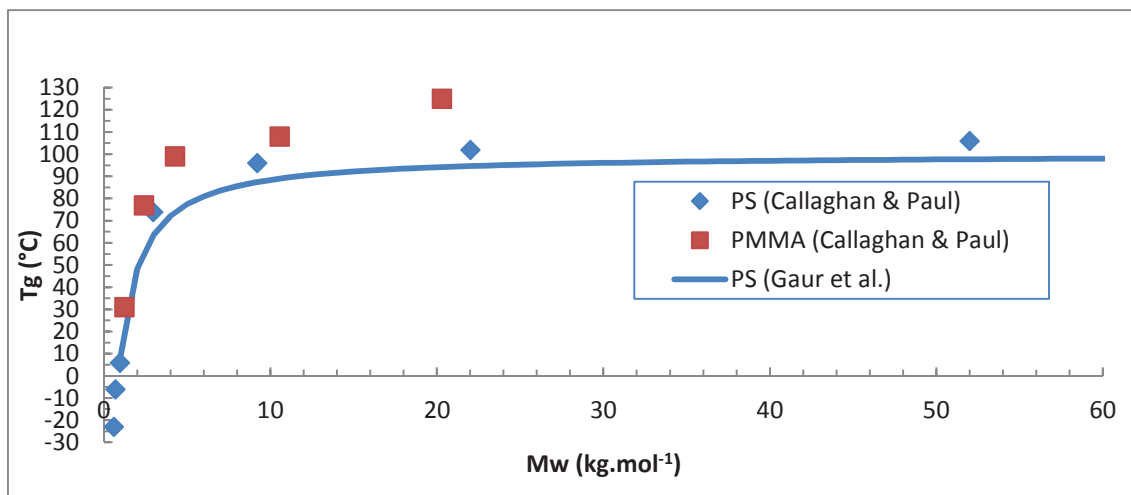


Figure II-9 : Tg en fonction de la masse molaire du PS et du PMMA. Les marqueurs représentent les valeurs expérimentales, les lignes représentent les modèles

La largeur de l'interface

Comme nous l'avons vu au chapitre I, la largeur de l'interface qui reflète en quelque sorte le degré de compatibilité entre deux polymères immiscibles est inversement proportionnel à la longueur des chaînes.

Des valeurs expérimentales de λ pour le PS et le PMMA provenant de la littérature sont représentées dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 : Largeur de l'interface PMMA/PS en fonction de la température et de la masse molaire des polymères

M _n (PMMA) (kg.mol ⁻¹)	M _n (PS) (kg.mol ⁻¹)	Températures (°C)	Largeur de l'interface λ (nm)	Références
72	90	140	2,5	Kressler [18]
		170	10	
6,6	635	140	5,5	Schubert [19]
145			3,3	
98	44	180	3,1 ^a	-

^aValeurs calculées à partir de l'équation $\lambda \sim \frac{2a}{\sqrt{6(\chi - \frac{\pi^2}{6}(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_B}))}}$ avec $\chi_{PS-PMMA} = 0,028 + \frac{3,9}{T} \sim 0,037$ [20], N_{PS}

$_{143E} = 942$ et $N_{PMMAvm100} = 440$ et $a = 0,67$ nm

A titre de comparaison, la distance entre deux points d'enchevêtrements est de l'ordre de 5-10 nm. On comprend ainsi la faiblesse de l'adhésion entre deux polymères incompatibles.

II-1.2 Le dispositif de mélange élongationnel RMX[®]

La vue schématique du mélangeur RMX[®] dans sa configuration mixte, pour la mise en œuvre de mélanges de polymères par polymérisation in-situ et sa photo sont reportées respectivement Figure II-10 et Figure II-11. Les principales caractéristiques du RMX[®] sont reportées dans le Tableau II-7.

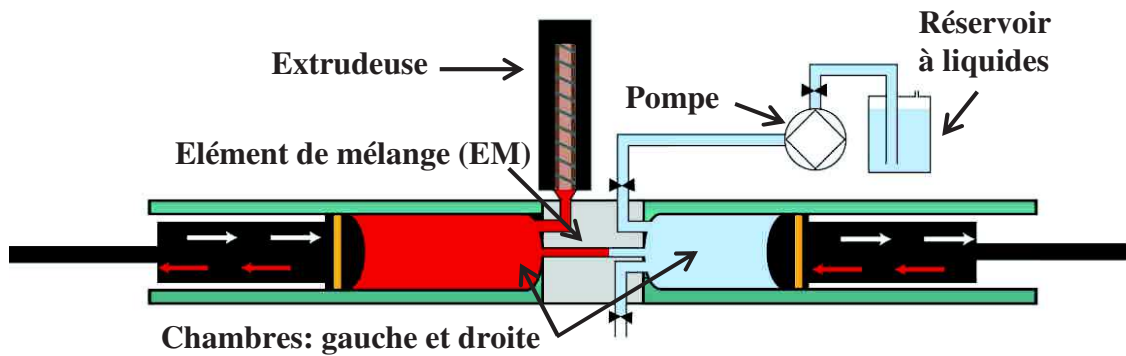


Figure II-10 : Vue schématique du RMX[®] dans sa configuration mixte pour les mélanges polymères/polymères et pour la polymérisation in-situ

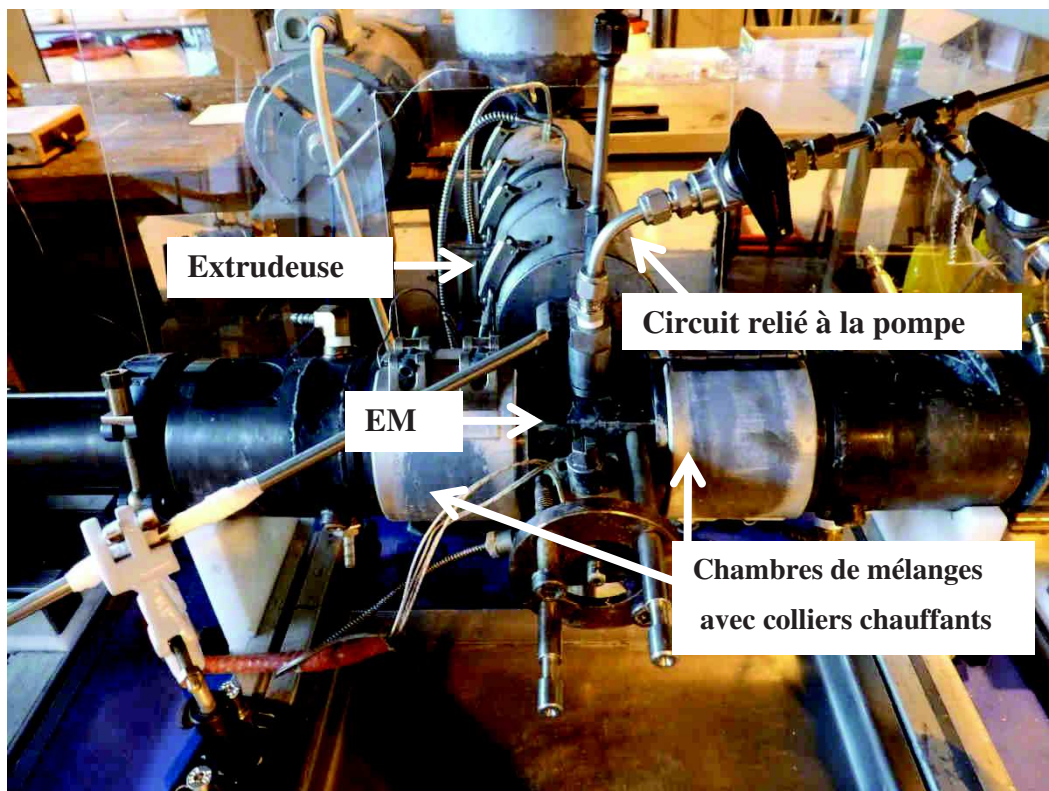


Figure II-11 : Photo du RMX[®] dans sa configuration finale

Tableau II-7 : Spécifications technique du RMX®

RMX®	
volume	1-130 cm ³
débit	1-25 cm ³ .s ⁻¹
température	Ambient – 300°C
pression	0-250 bar
Rayon de la chambre (mm)	15
Rapport Longueur/Diamètre du canal	15 mm/3 mm = 5

Sa mise au point a pris une part importante dans ce projet de recherche. Deux modifications majeures ont été apportées par rapport à la version originale pour permettre une introduction séquencée du polymère fondu et du monomère et ainsi d'utiliser le RMX® comme réacteur-mélangeur.

Nous avons modifié l'élément de mélange du RMX® pour permettre d'une part d'y accoupler une extrudeuse pour un remplissage rapide avec des polymères fondus, et d'autre part pour connecter une pompe haute pression afin d'y introduire une phase liquide constituée de monomères et d'amorceurs.

L'extrudeuse est une mono-vis de marque Scamex®, ses caractéristiques sont reportées en Tableau II-8.

Tableau II-8 : Spécifications de l'extrudeuse

Extrudeuse	
Nombre de vis	1
Débit (cm ³ .min ⁻¹)	0-10
Température (°C)	Ambient – 300
Longueur de la vis (mm)	500
Diamètre de la vis (mm)	20

La pompe utilisée est une pompe doseuse à double membranes de marque MiltonRoy : MILROYAL MD140G6M390.

L'ajout de cette pompe a nécessité par ailleurs la mise en place d'un circuit d'admission étanche aux hautes pressions constitué :

- de deux réservoirs de stockage, l'un pour les monomères et l'autre pour les solvants de rinçages du circuit
- d'un dispositif de vidange constitué d'une vanne en point bas du circuit et d'une autre en point haut pour la prise d'air. Cette dernière sert aussi à chasser l'air du circuit lors du remplissage des conduites

- d'une protection anti-surpressions constituée d'une vanne de sécurité tarée à 250 bars pour protéger la pompe. La pression de fonctionnement tolérée par la pompe est de 390 bars
- de systèmes de refroidissement à air pour éviter que le styrène ne polymérise dans la tuyauterie en contact avec le RMX[®] chaud. La tuyauterie est ainsi maintenue à une température inférieure à 60 °C par projection d'air.

Pour la préparation du mélange réactif nous procédons tout d'abord à l'introduction du polymère dans le RMX[®] avec l'extrudeuse. Le piston gauche est libre de reculer sous l'effet de la pression de la matière, puis se bloque lorsque le volume souhaité de matière fondu est atteint. Le monomère est ensuite introduit dans la chambre opposée à l'aide de la pompe haute pression. Pour éviter que les pistons ne reculent sous l'effet de la pression lors de l'introduction du styrène dans le RMX[®] ($T_{\text{ébullition}} = 145 \text{ °C}$ à la pression atmosphérique), nous avons été conduit à maintenir une contre pression constante sur les pistons ce qui a nécessité le développement d'un logiciel spécifique. Néanmoins, l'introduction du monomère liquide se fait avec le piston droit libre au départ. Cela permet de détecter le début de l'introduction du styrène. En effet, une fois démarrée la pompe met un certain temps à fournir une pression suffisante pour faire passer le styrène au travers du clapet anti-retour qui fait la connexion RMX[®]/circuit liquide. Un recul du piston nous indique que le styrène commence à être introduit dans la chambre. A ce moment-là, le piston recule en marche forcée à une vitesse paramétrée. Le recul est alors contrôlé par le moteur. Cette vitesse est choisie suffisamment rapide pour minimiser le temps d'introduction (et donc la polymérisation du styrène avant le mélange) mais aussi suffisamment lente pour permettre à la pompe de suivre au niveau du débit.

Le nouveau programme de gestion du pilotage du RMX[®] tient compte de ces particularités.

En amont des essais de mélanges, nous avons procédé à des tests pour corréler les valeurs de volumes cibles à celles des masses récupérées. Pour cela, nous avons procédé à des essais en répétitions consistant à introduire un volume cible de polymère et de monomères, puis à peser les masses des polymères récupérées en sortie de l'appareil RMX[®]. Dans le cas des monomères de styrène, il est nécessaire d'attendre sa complète polymérisation pour éviter les projections de styrène en ébullition à l'ouverture de la vanne. Le rapport entre la masse récupérée et le volume introduit nous donne alors la masse volumique apparente. Les résultats de ces mesures sont indiqués dans les Tableau II-9, Tableau II-10 et Tableau II-11.

Tableau II-9 : Résultats des tests de volumes avec le PMMAvm100 au RMX® à 195°C

Volume cible (cm ³)	Masse récupérée (g)	Masse volumique apparente (g/cm ³)
20	20,57	1,03
30	32,20	1,08
40	42,30	1,06
50	53,80	1,06

Nous trouvons une masse volumique apparente moyenne du PMMA de $1,06 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$. Rodgers [10] et Arashiro *et al.* [11] trouvent $1,13 \text{ g.cm}^{-3}$.

Tableau II-10 : Résultats des tests de volumes avec le styrène au RMX® à 195°C

Volume cible (cm ³)	Masse récupérée (g)	Masse volumique apparente (g.cm ⁻³)
10	9,60	0,96
20	16,90	0,85
30	25,70	0,86
30	24,04	0,80

Nous trouvons une masse volumique apparente moyenne du styrène de $0,87 \pm 0,05 \text{ g.cm}^{-3}$. Par extrapolation des mesures de densité par dilatométrie effectuées par Patnode *et al.* [3] entre 30 °C et 120 °C on trouve une valeur de $0,74 \text{ g.cm}^{-3}$. Cette différence provient certainement du fait que le styrène commence à se polymériser durant l'étape de remplissage.

Tableau II-11 : Résultats des tests de volumes avec le PE003 au RMX® à 170 °C et 195 °C

Volume cible (cm ³)	Masse récupérée (g)		Masse volumique apparente (g.cm ⁻³)	
	170°C	195°C	170°C	195°C
30	22,17	19,76	0,732	0,642
40	29,68	28,67	0,734	0,711
50	36,98	36,27	0,734	0,721
60	44,16	42,57	0,732	0,706

Nous trouvons une masse volumique apparente moyenne du PE 003 à 170 °C de $0,73 \pm 0,001 \text{ g.cm}^{-3}$ et de $0,70 \pm 0,03 \text{ g.cm}^{-3}$ à 195 °C. Rodgers et Al. [10] avait 0,78 et 0,76 g.cm^{-3} à respectivement 170 °C et 195 °C mesures de densité effectuées par dilatométrie.

Le contrôle des volumes des matières introduites dans le RMX® semble relativement précis et répétable.

II-1.3 Préparation des mélanges TP/TP

Les différentes méthodes de préparation des mélanges binaires et ternaires à base de TP dans le RMX[®] seront décrites dans cette partie.

Pour l'ensemble des mélanges, le volume total de remplissage est de 50 cm³.

II-1.3.1 Préparation des mélanges réactifs polymère/monomères au RMX[®] par la méthode A

Le but de cette méthode est de disperser les monomères puis de les laisser polymériser.

Voici les étapes de cette méthode (Figure II-12) :

- 1) Introduction des polymères (PMMA, PE) au débit de 9 cm³.min⁻¹ dans la chambre de gauche du RMX[®] grâce à l'extrudeuse. Le RMX[®] et l'extrudeuse sont maintenus à la température de 195 °C par des colliers chauffants.
- 2) Introduction au débit de 10 cm³.min⁻¹ du monomère liquide avec amorceurs ou non dans la chambre de droite grâce à la pompe. La contre-pression appliquée sur le piston pour garder le styrène sous la forme liquide est maintenue durant l'ensemble des étapes de la méthode.
- 3) Mélange des matières grâce aux cycles d'aller-retour des pistons. Les cycles débutent dès la fin de l'introduction du liquide.
- 4) Arrêt des pistons et maintien du mélange dans le RMX[®] pendant plusieurs minutes pour obtenir un taux de conversion du styrène en PS maximal. Ce temps varie en fonction de la vitesse des pistons, du nombre de cycles, de la présence d'amorceur et leur nature. Le temps de polymérisation (t_{pol}) pour obtenir la conversion maximale est de 40 min, 15 min et 10min pour respectivement le styrène sans amorceur, le styrène/Trigonox[®] 311 et le styrène/Luperox[®] Di. Ce temps a été défini en accord avec les mesures de « cinétiques » de polymérisations préalablement conduits par DSC (voir II-1.4.2).
- 5) L'ensemble de la matière est récupérée après ouverture de la vanne de sortie. Le matériau est refroidi à température ambiante.

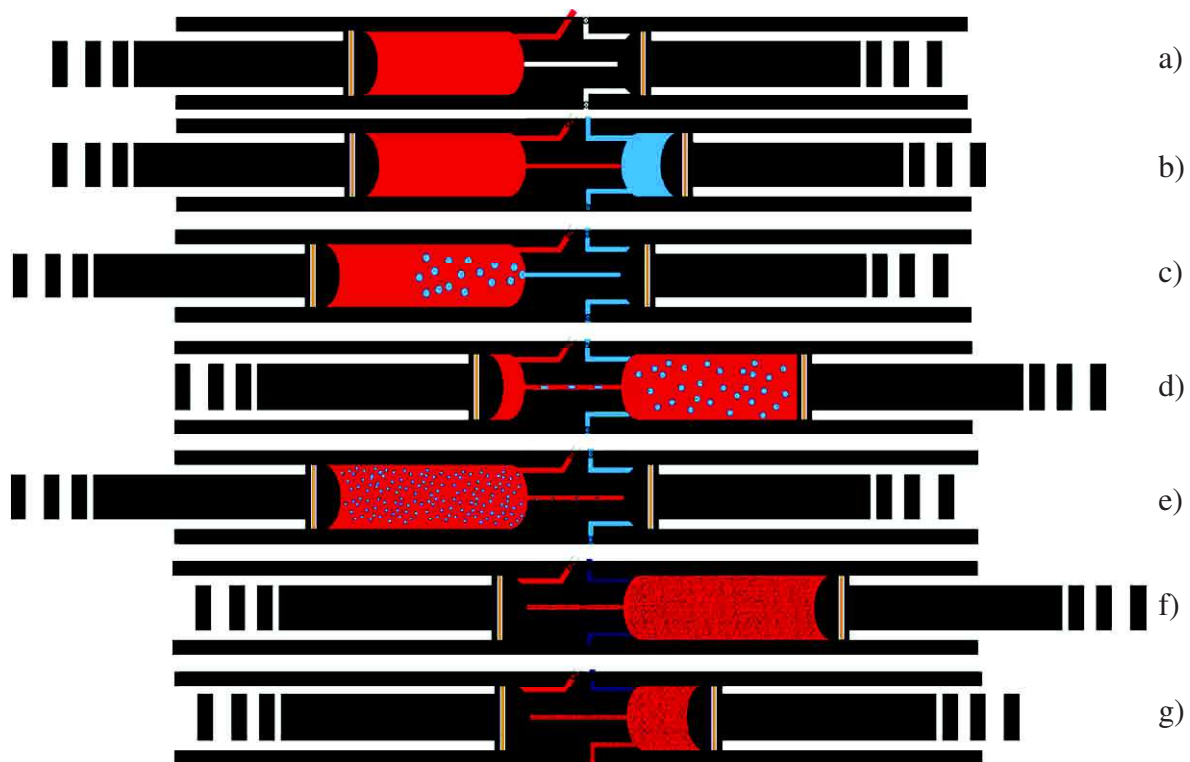


Figure II-12 : Séquence de la méthode A avec a) et b) l'introduction des polymères, du styrène et des amorceurs; c), d) et e) la séquence de mélange ; f) et g) la sortie du mélange

II-1.3.2 Préparation des mélanges polymère/polymères au RMX[®] par la méthode B

Cette méthode consiste à utiliser le RMX[®] d'abord comme réacteur de polymérisation puis comme mélangeur. Voici les étapes de cette méthode (Figure II-13) :

- 1) Introduction du polymère fondu (PMMA, PE) dans la chambre du RMX[®].
- 2) Introduction du monomère et amorceurs dans la chambre opposée.
- 3) Polymérisation du styrène sans mouvement des pistons. Le temps de polymérisation (t_{pol}) varie en fonction de la cinétique de réaction. Il est de 40 min, 15 min et 10 min pour respectivement le styrène sans amorceur, le styrène styrène/ Trigonox[®] 311 and styrène/Luperox[®] Di. A ce stade les monomères ne sont pas encore « en contact » avec le PMMA.
- 4) Mélange des deux phases TP dans le RMX[®] grâce aux mouvements d'aller-retour des pistons.
- 5) Récupération du mélange

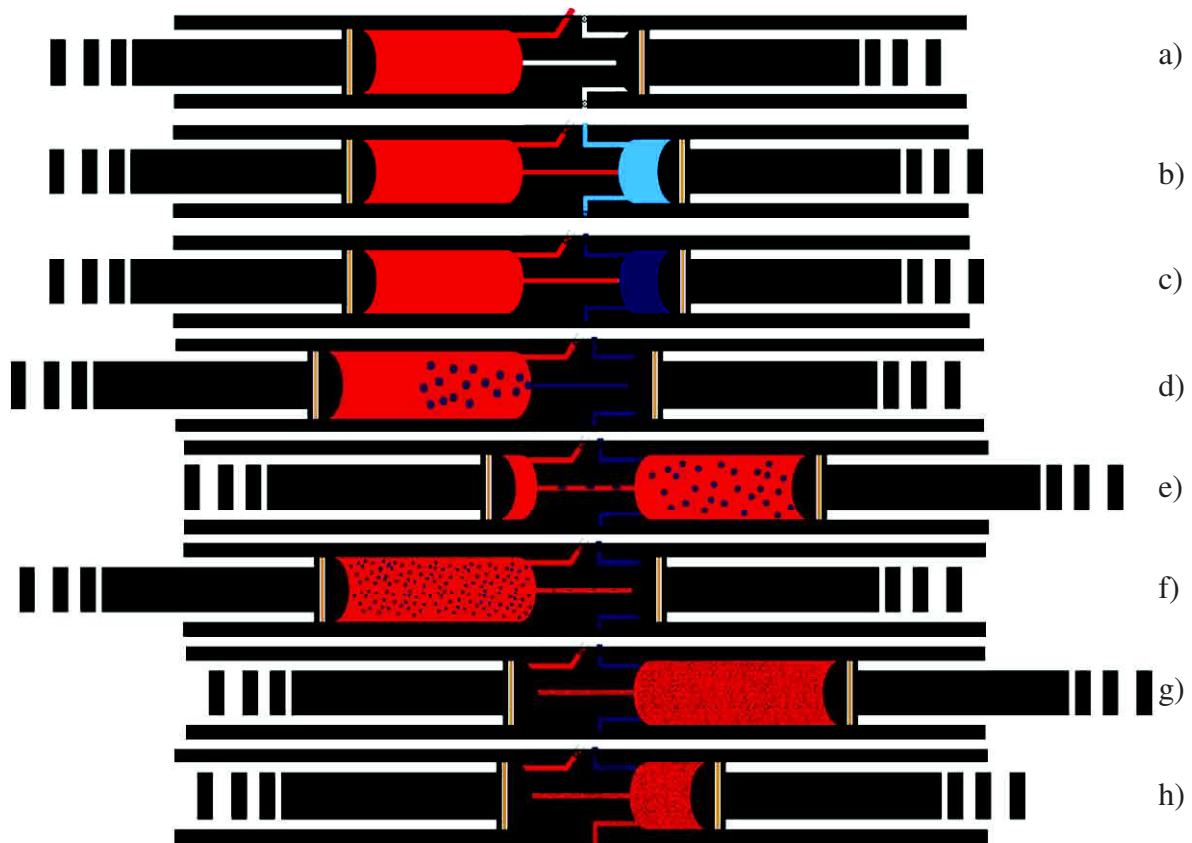


Figure II-13 : Séquence de la méthode B avec a) et b) l'introduction du PMMA (ou PMMA + PE) et du styrène (et amorceurs) ; c) la polymérisation du styrène dans le RMX[®], d) à g) la séquence de mélange ; h) la sortie du mélange

Les différentes phases d'un mélange effectué avec la méthode A et B sont résumées en Figure II-14.

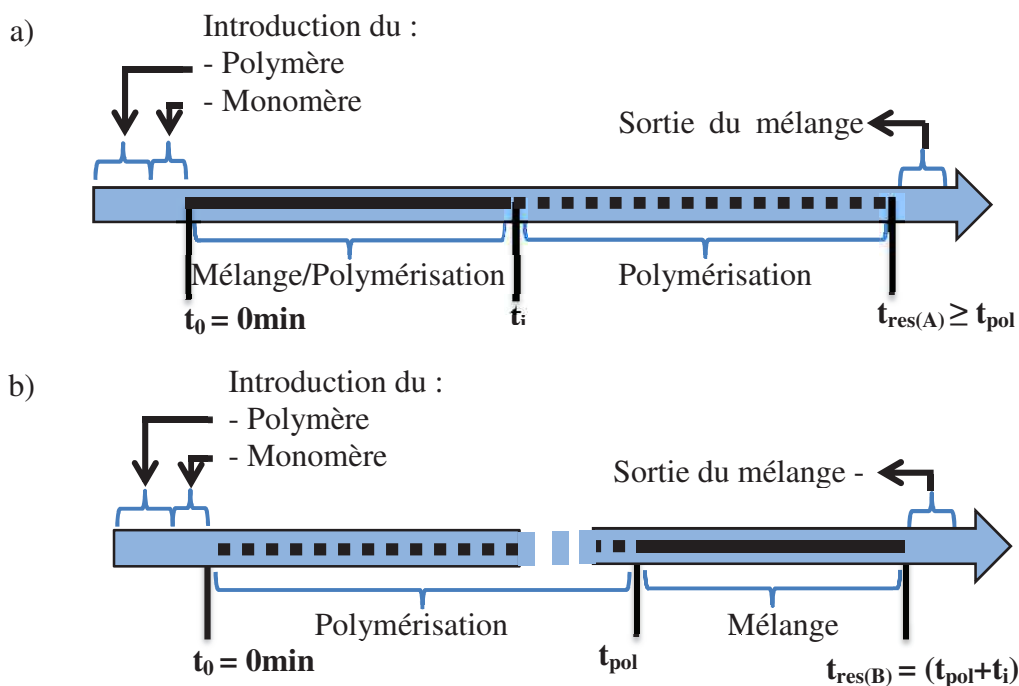


Figure II-14 : Schéma récapitulatif des différentes phases de mélange pour a) la méthode A et b) la méthode B. avec t_i le temps de mélange

Le temps de mélange (t_i) varie en fonction du nombre de cycles et de la vitesse des pistons (Tableau II-12).

Dans le cas de la méthode A, le temps de résidence total de la matière dans le RMX[®] (t_{res}) varie donc en fonction du temps de polymérisation nécessaire pour obtenir une conversion maximale (t_{pol}) et de t_i . Si t_i est supérieur à t_{pol} , le mélange est immédiatement sorti à la fin des cycles de mélange.

Tableau II-12 : Correspondance entre les vitesses des pistons, le nombre de cycles et le temps pour effectuer ces cycles

Temps de cycle (t_i) (min)	Vitesses des pistons : (cm.min ⁻¹)			
	Nombre de cycles	50	100	150
10	3,2	1,7	1,3	
40	12,7	7,0	5,1	
90	28,5	15,7	11,5	
Débit (cm³.min⁻¹)	353,4	706,9	1060,3	

II-1.3.3 Préparation des mélanges polymère/polymère au HAAKE[®] par la méthode C

Cette méthode consiste à utiliser le RMX[®] comme réacteur de polymérisation uniquement puis le HAAKE[®] comme mélangeur. Le styrène liquide est chauffé à l'intérieur du RMX[®] durant un temps (t) suffisamment long ($t \geq t_{pol}$) pour obtenir la conversion maximale. Lorsque la polymérisation du styrène est complète, le polystyrène est récupéré puis introduit avec le polymère de la phase continue dans le HAAKE[®].

Les principales caractéristiques du mélangeur HAAKE[®] utilisé sont reportées dans le Tableau II-13.

Les étapes de cette méthode sont les suivantes :

1. Introduction du monomère et amorceur dans la chambre de droite du RMX[®]. Comme pour la méthode A. Le RMX[®] et l'extrudeuse sont maintenus à la température de 195 °C par des colliers chauffants.
2. Polymérisation thermique sans action mécanique du styrène. Comme pour l'étape 3 de la méthode B.
3. Le polymère est sorti du RMX[®] puis refroidi à température ambiante.
4. Mise en œuvre du mélange (195 °C) au HAAKE[®] par addition simultanée du polymère synthétisé au RMX[®] et grossièrement concassé avec les granules de

polymères de la phase majoritaire. Le temps de mélange est calculé pour avoir la même énergie spécifique (voir chapitre I) de mélange que celle « dépensée » dans le RMX[®]. La chambre du HAAKE[®] est remplie à environ 70 % de son volume disponible pour assurer une bonne circulation de la matière, ce qui correspond à environ 50 g de matière.

Tableau II-13 : Caractéristiques du mélangeur interne HAAKE[®] Rheomix 600

Volume de la chambre (cm ³)	sans rotors	120
	avec rotors	69 (roller rotors)
Rapport de vitesse des rotors Gauche/Droite		3 : 2
Vitesse de rotation (rpm)		0 - 206
Couple maximal (Nm)		160
Température maximale d'utilisation (°C)		300

II-1.3.4 Préparation des mélanges par pré-impregnation par la méthode D

Dans le cas particulier du mélange réactif PMMA/styrène où le PMMA est soluble dans le styrène, nous avons élaboré des mélanges par pré-impregnation. Cette méthode consiste à imprégner à température ambiante les granulés de polymères de la matrice dans une solution réactive de monomères puis de les faire se polymériser.

II-1.3.4.1 Méthode D_{HP}

Pour observer l'état de la morphologie sans aucune action de mélange, nous avons conçu un réacteur « Haute Pression » (Figure II-15). Il est constitué d'un corps cylindrique en acier inox, d'une sonde de température, de deux colliers chauffants, d'un régulateur de température, d'une soupape de sécurité (100 bar) et d'une « tête » vissée. L'ensemble du dispositif est étanche.

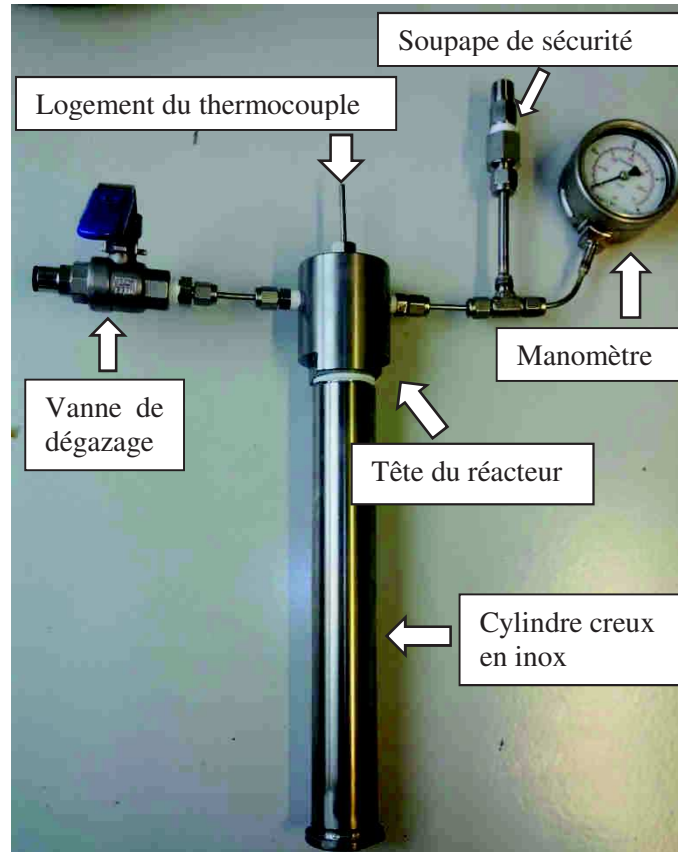


Figure II-15 : Réacteur “haute pression”

La méthode consiste à introduire à température ambiante les granules de polymères puis la solution de styrène dans le corps du cylindre. Le cylindre est ensuite scellé grâce à la tête étanche. Le PMMA est laissé au contact du styrène durant 24 h à température ambiante. Le réacteur est mis en chauffe grâce à deux colliers chauffants régulés par une sonde de température qui se trouve au centre de la matière. Le système est laissé 40 mn à 195 °C. La matière est ensuite récupérée après refroidissement. Le manomètre permet de contrôler l’avancement de la polymérisation. En effet, à la température de 195 °C le styrène est gazeux à pression atmosphérique. Lors de la mise en chauffe, la pression augmente donc sous l’effet de la température. Avec l’avancement de la réaction le styrène est consommé, et la pression diminue à nouveau. Nous avons confirmé par pesée de l’ensemble avant et après polymérisation qu’il n’y avait pas de fuite et donc de perte de matière durant la chauffe.

II-1.3.4.2 Méthode $D_{RMX}^{\text{®}}$

Pour cette méthode, le polymère est préalablement solubilisé à température ambiante dans une solution de styrène durant 24h puis introduit directement dans le $RMX^{\text{®}}$ chauffée à 60 °C. La consigne de chauffe est ensuite mise à 195 °C. Le $RMX^{\text{®}}$ est donc utilisé comme réacteur.

II-1.3.5 Nomenclature des mélanges

Pour les mélanges préparés avec les méthodes A, B et C les morphologies ont été évaluées en fonction de différentes conditions expérimentales suivant deux aspects :

1. La formulation : l'utilisation ou non d'un amorceur, la concentration en styrène
2. Les paramètres de mélange : la vitesse des pistons, le nombre de cycles.

La nomenclature utilisée pour les différentes conditions expérimentales est la suivante: A-L82v100N90: « A » réfère à la méthode A, B ou C; « L », réfère à la présence si c'est le cas de l'amorceur Luperox® DI : **L**, du Trigonox® 311 : **T** ou du PS 143E : **PS**; « 82 » en référence à la composition (%m/%m) 80/20 dans ce cas; « v100 » réfère à la vitesse des pistons de 50, 100 ou 150 cm.min⁻¹ (v = 100 cm.min⁻¹ dans ce cas) et « N90 » représente le nombre de cycles de 10,40 ou 90 (90 cycles dans ce cas).

II-1.3.6 Mise en forme des mélanges

Une partie de nos mélanges de polymères ont été mis en forme par injection dans un moule à éprouvettes de traction à la micro presse à injecter HAAKE® MiniJet. La matière est injectée après préchauffage à 195 °C dans un moule chauffé à 90 °C. L'injection se fait à 900 bars pendant 20 s puis 450 bar durant 10 s.

Les dimensions des éprouvettes obtenues (Figure II-16) correspondent à la norme DIN 53504-S2, ISO 527-2-5A.

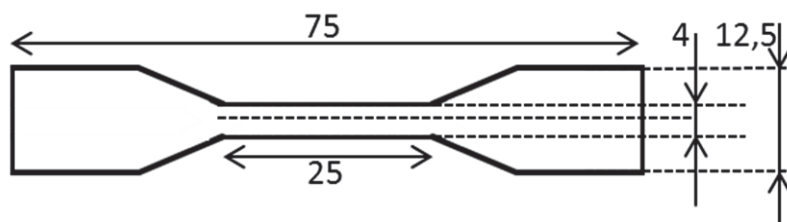


Figure II-16 : Dimensions en millimètre de l'éprouvette de traction de norme DIN 53504-S2, ISO 527-2-5A

II-1.4 Caractérisations des produits et mélanges

Dans cette partie nous détaillerons les analyses réalisées sur les différentes matières premières qu'il s'agisse du monomère, des amorceurs, des polymères ou des mélanges.

Seuls les résultats des caractérisations des matières premières seront présentés ici, ceux des mélanges de polymères seront donnés dans la partie résultats.

II-1.4.1.1 Test de dégradations par analyse thermo gravimétrique (ATG)

Les polymères peuvent se dégrader lorsqu'on les chauffe, nous avons donc réalisé des tests de dégradation à chaud. Ces tests ont été conduits suivant deux protocoles, l'un avec une rampe de température, l'autre avec un isotherme à différentes températures proches de nos températures d'élaboration de mélange. Les analyses ATG ont toutes été élaborées dans une machine Mettler-Toledo ATG TG50.

Pour chaque essai, environ 15 mg de produit a été introduit dans la nacelle en platine de l'appareil.

Protocoles 1 : rampe de température

- La température est élevée de l'ambiante à 300 °C à 10 °C.min⁻¹.

Protocoles 2 : isotherme

- La température est élevée de l'ambiante à la température souhaitée (180, 195 ou 230 °C) à 10 °C.min⁻¹ puis maintenue durant 120 min.

Les résultats de ces analyses sont donnés en Figure II-17 pour le protocole 1 et en Figure II-18 pour le protocole 2.

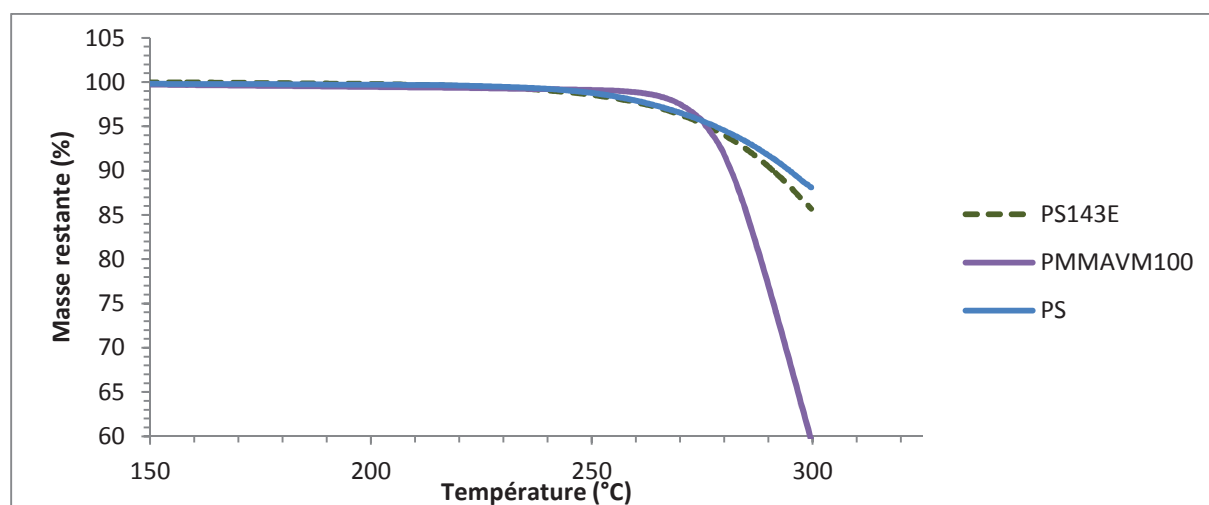


Figure II-17 : Résultats d'ATG suivant la procédure 1 pour le PS commercial PS 143E, le PMMA commercial PMMA VM100 et le PS obtenue dans le RMX[®] par auto polymérisation

La masse des PS reste stable jusqu'à 245 °C environ avec moins de 1 % de perte de masse. Pour le PMMA, la perte de masse est supérieure à 1 % à partir de 270 °C.

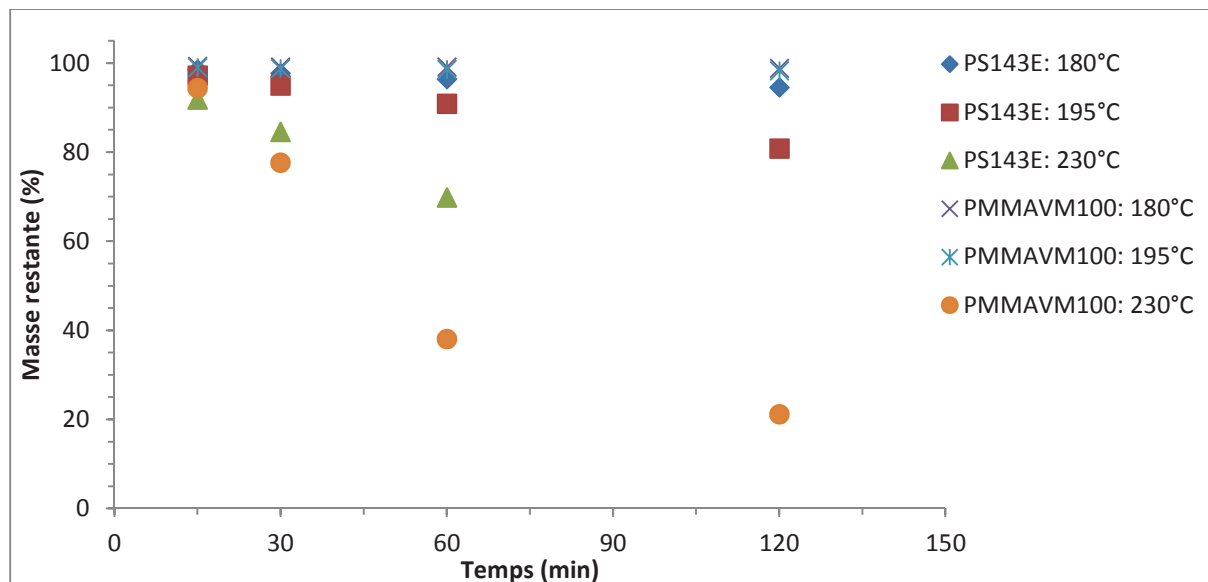


Figure II-18 : Résultats d'ATG suivant la procédure 2 pour le PS commercial PS 143E, le PMMA commercial PMMA VM100

D'après la Figure II-18, le PMMA est assez stable dans le temps jusqu'à 195 °C où la perte de masse est quasi nulle alors qu'à 230 °C, après seulement 30 minutes, on a une perte de masse de 25 %.

Le PS est plus sensible à la température, il y a une perte de masse de 5 % environ après 30 minutes à 195 °C et 25 % à 230 °C.

II-1.4.2 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les analyses DSC ont été conduites sous azote dans une DSC Q200 de TA instruments et dans une Perkin Elmer DSC 8500.

II-1.4.2.1 Détermination de la réactivité des amorceurs

Pour déterminer l'efficacité des amorceurs en présence de styrène nous avons utilisé des capsules de mesures DSC en inox de volume 60 μ L étanches jusqu'à 24 bars de pression. Elles ont préalablement été pesées puis remplies avec environ 12 mg de produit (styrène et d'amorceurs).

La procédure d'essai est la suivante :

- équilibre à 40 °C
- rampe de chauffe à 245 °C à 5 °C.min⁻¹
- isotherme 3min
- rampe de refroidissement à 40 °C à 10 °C.min⁻¹
- rampe de chauffe à 230 °C à 10 °C.min⁻¹.

En fin d'analyse DSC, chaque capsule a été pesée à nouveau pour détecter une éventuelle perte de matière due à un défaut d'étanchéité.

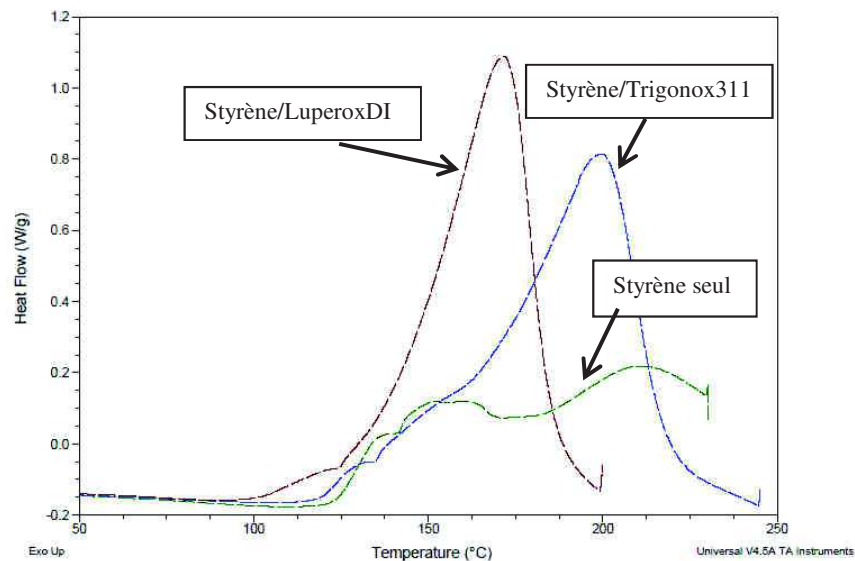


Figure II-19 : Détermination de la réactivité du styrène seul et avec amorceurs

II-1.4.2.2 Détermination de la température de transition vitreuse T_g

Environ 10 mg de polymère a été introduit dans des capsules de mesures étanches en inox.

La procédure d'essai est la suivante :

- Equilibre à 25 °C
- rampe de chauffe de 25 °C à 180 °C à 10 °C.min⁻¹
- rampe de refroidissement de 180 °C à 25 °C à 5 °C.min⁻¹
- rampe de chauffe à de 25 °C à 180 °C à 10 °C.min⁻¹

La détermination de la T_g a été effectuée sur la deuxième rampe de chauffe.

II-1.4.2.3 Détermination du taux de conversion des monomères de styrène

Nous nous sommes intéressés au taux de conversion et aux masses molaires des PS synthétisés à haute température en fonction de l'utilisation d'amorceur.

Pour cela, les mêmes capsules de mesures étanches en inox que celles utilisées pour déterminer la réactivité des amorceurs ont été utilisées. Elles ont préalablement été pesées puis remplies avec environ 12 mg de styrène seul ou d'un mélange de styrène et d'amorceurs.

La procédure d'essai est la suivante :

- équilibre à 30 °C et isotherme 1 min
- saut de température à 195 °C à environ 90°C.min⁻¹ et isotherme 5, 10, 20, 30 et 50 min
- refroidissement à 30 °C à 50 °C.min⁻¹
- équilibre à 30 °C et isotherme 2 min

Après l'essai, chaque capsule a été pesée pour identifier une éventuelle perte de masse due à un défaut d'étanchéité qui aurait rendu la mesure inexploitable. Les capsules ont finalement été ouvertes et mises sous vide à 50 °C pour extraire le styrène n'ayant pas polymérisé. Le taux de conversion a été calculé ainsi :

$$\text{taux de conversion (\%)} = 100 \frac{\text{masse du PS après séchage}}{\text{masse des produits introduits dans la DSC}}$$

Les résultats de ces mesures sont reportés sur la Figure II-20 et la Figure II-21.

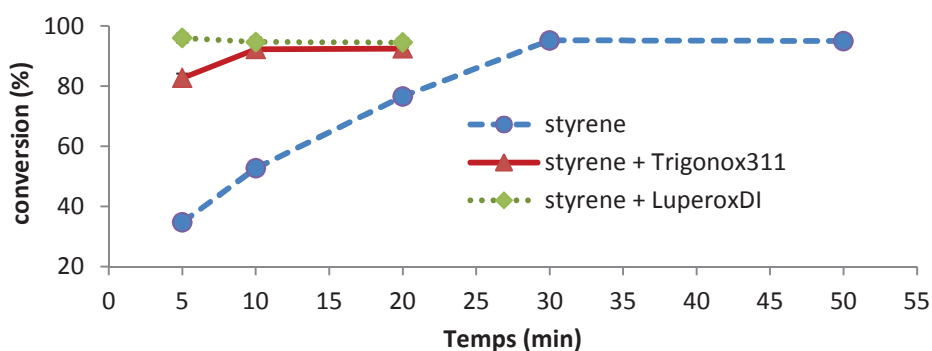


Figure II-20 : Conversion du styrène en fonction du temps à 195 °C et de la présence ou non d'amorceur radicalaire (2 %m). Résultats obtenus par la méthode présentée en II-1.4.2.3

Pour mesurer les masses molaires obtenues, le PS a été extrait des capsules par dissolution dans le THF, filtré et analysé par GPC (II-1.4.5). Les résultats sont reportés en Figure II-21.

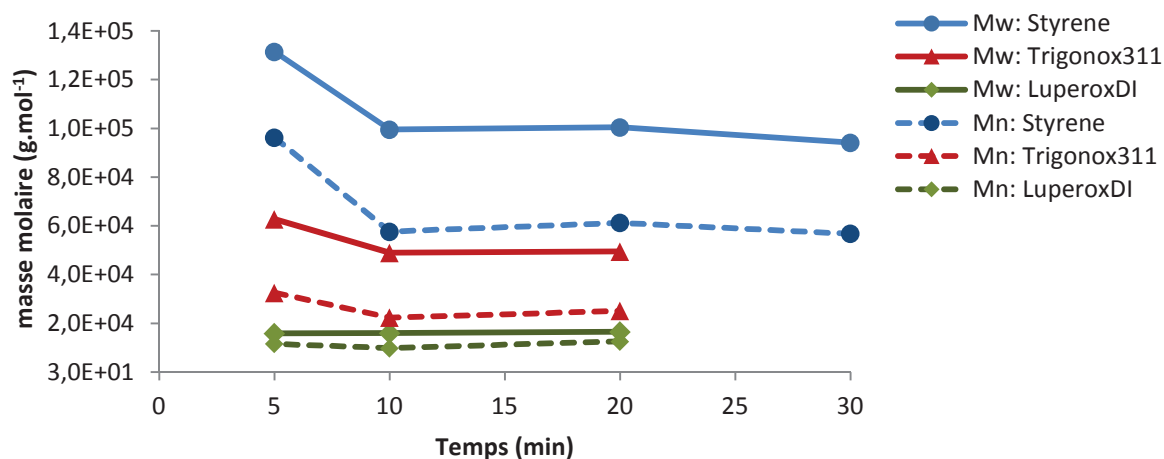


Figure II-21 : Masses molaires des PS en fonction du temps de polymérisation et de la présence ou non d'amorceur radicalaire. Résultats obtenus par la méthode présentée en II-1.4.2.3

Plus le temps de demi-vie de l'amorceur est court, plus la conversion maximale en monomères est atteinte rapidement. Ce temps est inférieur à 5 min, 10 min et 30 min avec respectivement l'utilisation du Luperox® DI du Trigonox® 311 et sans utilisation d'amorceur.

L'évolution de la masse molaire n'est pas habituelle pour une polymérisation radicalaire classique [9, 21] mais cohérente avec la littérature à des températures supérieures à 180 °C [6, 9]. Sans utilisation d'amorceurs, les valeurs de Mn et Mw que nous obtenons au taux d'avancement maximal sont : Mn/Mw de 57/94 kg.mol⁻¹. Elles sont plus élevées que celles mesurées par Hui *et al.* [9] (Mn/Mw de 35/71 kg.mol⁻¹) ou Taherzadeh *et al.* [22] (Mn/Mw de 52/97 kg.mol⁻¹) à 200 °C.

II-1.4.3 La rhéométrie dynamique

La viscosité des polymères varie en fonction de leurs natures, leurs masses molaires, la température et pour ceux qui n'ont pas un comportement newtonien, du taux de cisaillement.

On observe la variation de viscosité du PS en fonction de la température et de la masse molaire d'après les mesures de Fox *et al.* [23] sur la Figure II-22.

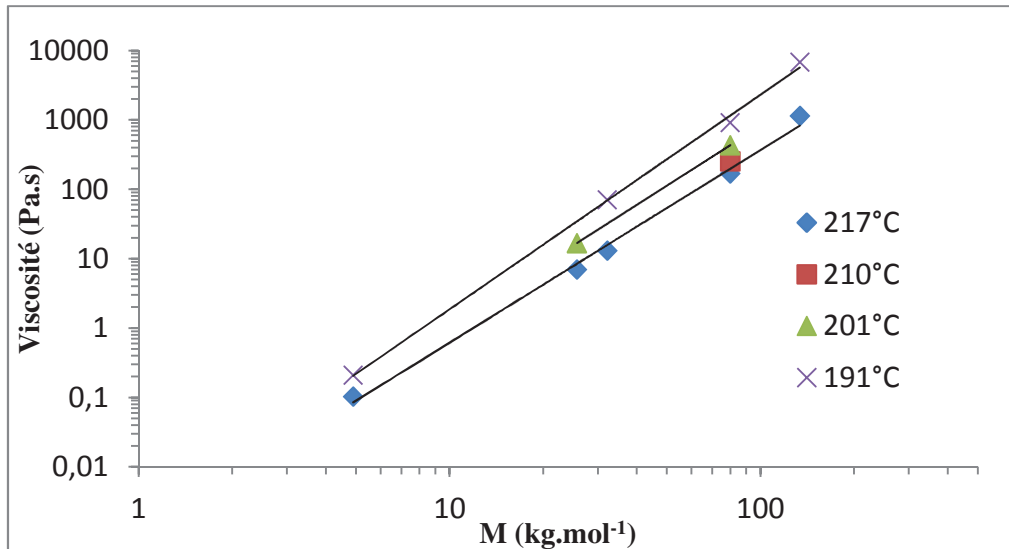


Figure II-22 : Variation de la viscosité en fonction de la température et de la masse molaire du PS d'après Fox [23]

Lorsque la longueur des chaînes est suffisante pour que le mouvement d'une chaîne de polymère engendre le mouvement des chaînes voisines, les chaînes sont dites enchevêtrées. Elles commencent à s'enchevêtrer lorsque leurs masses molaires atteignent une valeur critique M_{cr} . Lorsque la masse molaire est inférieure à M_{cr} , la viscosité est généralement proportionnelle à la masse molaire ($\eta \propto M^1$) et le comportement est dit newtonien. Lorsqu'elle est supérieure à M_{cr} , la viscosité suit un comportement non newtonien, elle est généralement proportionnelle à la masse molaire exposant 3,4 ($\eta \propto M^{3,4}$). Les masses molaires critiques des polymères que nous avons utilisés sont reportées dans le Tableau II-14.

Tableau II-14 : Masse molaire critique de différents polymères, d'après van Krevelen [24]

Polymère	Masse molaire critique M_{cr} (kg.mol ⁻¹)
PE	3,5
PP	7
PMMA	30
PS	35-40

II-1.4.3.1 Caractérisations rhéologiques

Lors d'un mélange de polymères immiscibles, le rapport de viscosité des phases à mélanger conditionne la morphologie et la qualité de la distribution (voir chapitre I). Nous avons donc mesuré les propriétés viscoélastiques de nos polymères de référence. Pour cela nous avons utilisé un rhéomètre dynamique à déformation imposée (ARES, Rheometric Scientific) équipé d'une géométrie plan-plan (diamètre = 25 mm). Les tests ont été effectués sur des disques de 2 mm d'épaisseurs mis en forme sous presse chauffante ou directement sur les matériaux

broyés. Les propriétés mesurées sont identiques entre l'utilisation de disque ou directement de matériaux concassés. Nous avons donc supprimé l'étape de mise en forme de disque sous presse. Des balayages en fréquence de 100 à 1 rad.s⁻¹ ont été réalisés à 195 °C. Le taux de déformation choisi, en accord avec les mesures de balayages en déformation aux fréquences 100 et 1 rad.s⁻¹, est de 1 % pour tous les échantillons. Un rhéomètre capillaire Rosand RH2000 de Malvern Instruments, avec les corrections de Bagley et de Rabinovitch, nous a permis de compléter ces mesures à des taux de cisaillement plus importants utilisant la loi empirique de Cox-Merz qui permet de relier directement les mesures de viscosité en oscillatoire (η') et en élongationnel (η_E), en posant $\eta_E = \eta'$ et $\omega = \dot{\gamma}_E$. Les résultats de ces mesures sont représentés sur le même graphique en Figure II-23.

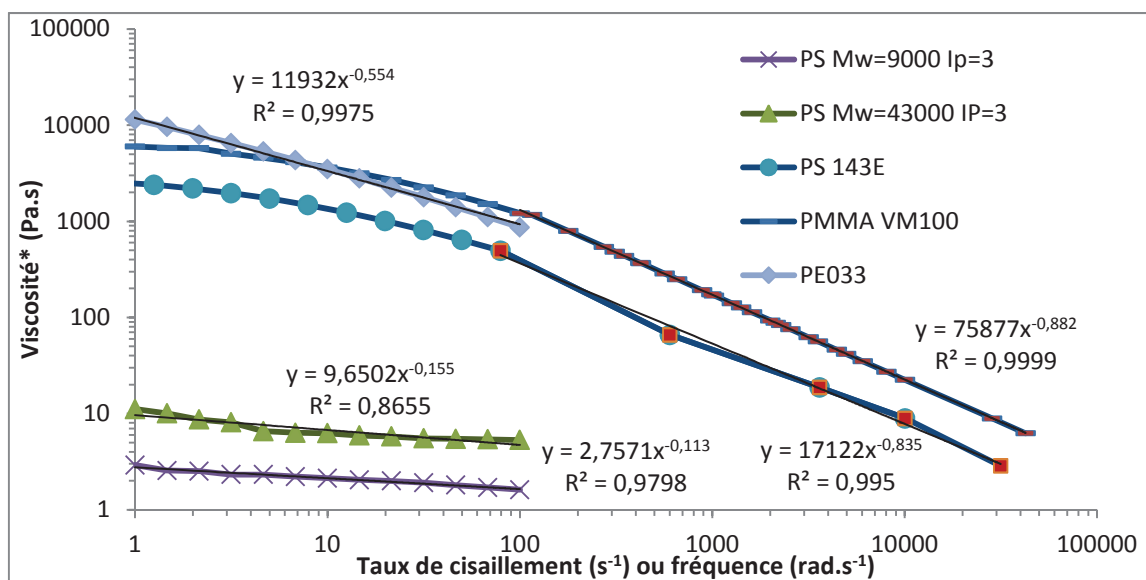


Figure II-23 : Viscosité des PS synthétisés dans le RMX[®], du PS 143E et du PMMA VM100 à 200 °C

Nous pouvons observer que le comportement rhéologique du PS synthétisé dans le RMX[®] est quasi newtonien. Les masses molaires des PS sont inférieures à la masse molaire critique du PS ($M_c \approx 35 \text{ kg.mol}^{-1}$), la viscosité devrait donc être proportionnelle à M_w^1 . Le rapport de viscosité entre les deux PS est d'environ 4 comme le rapport des M_w , la loi semble donc bien respectée.

II-1.4.3.2 Evaluation de la dégradation des polymères due aux contraintes de cisaillement et élongationnelles.

Pour évaluer si les polymères ont subi des dégradations dues à la température, aux contraintes de cisaillement et d'élongation lors de leur passage dans l'extrudeuse et dans le RMX[®] nous avons fait deux tests.

Le test deg. 1 qui consiste à introduire avec l'extrudeuse le polymère dans le RMX[®] chauffé à 195 °C et le laisser durant 45 min.

Le test deg. 2 qui consiste à introduire avec l'extrudeuse le polymère dans le RMX[®] chauffé à 195 °C puis à effectuer 90 cycles à la vitesse de piston de 150 cm.min⁻¹ avec un temps de résidence total de 45 min.

Les polymères sont recueillis à la suite des deux tests puis passés au rhéomètre dynamique avec le même protocole qu'en II-1.4.3.1 . Les résultats sont reportés en Figure II-24 et en Figure II-25 pour respectivement le PMMA VM100 et le PE 003.

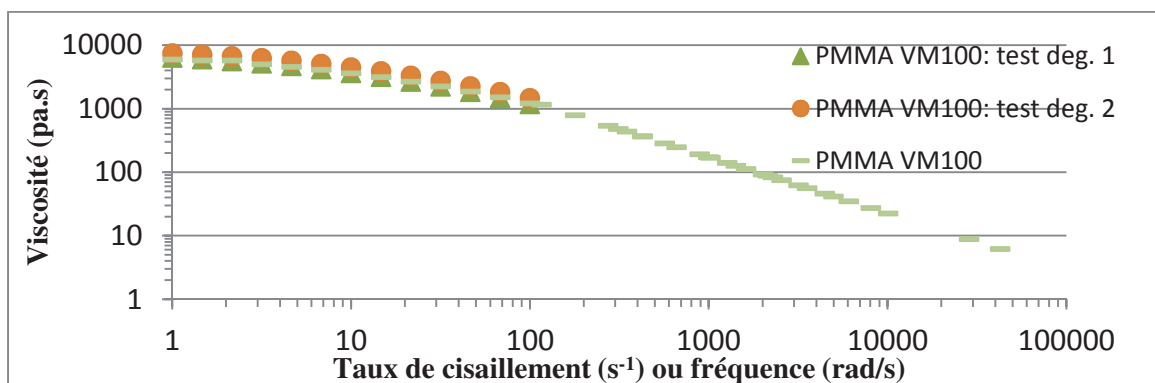


Figure II-24 : Résultats des test de dégradation 1 et 2 pour le PMMA VM 100

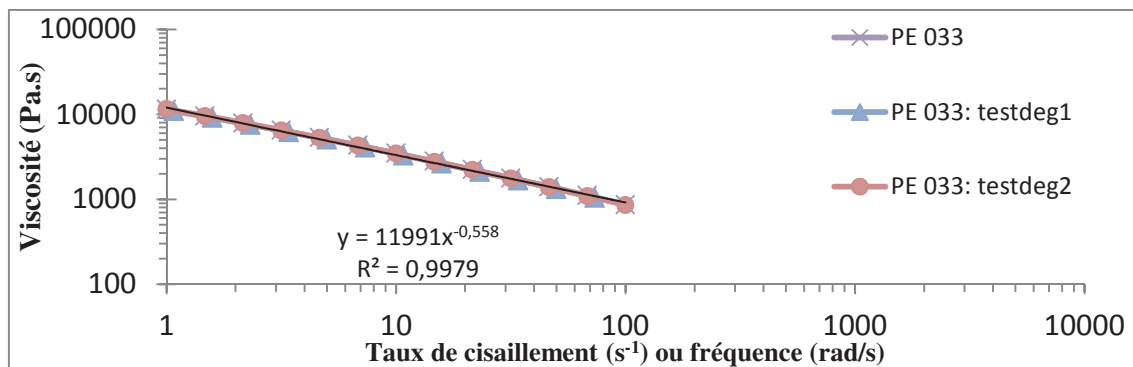


Figure II-25 : Résultats des test de dégradation 1 et 2 pour le PE 003

On n'observe pas de modification de viscosité ni pour le PMMA ni pour le PE. Cela montre que les polymères ne se dégradent pas dans les conditions qui leur sont imposées lors des mélanges.

II-1.4.4 La microscopie électronique

Le microscope utilisé est un Hitachi H 7500 sous 80 kV. Pour l'observation, nous avons prélevé un rectangle de 3x2 mm et d'épaisseur 80-100 nm sur le jonc (Figure II-26) obtenu en sortie du RMX[®] avec un ultra-microtome à couteau diamant. Les coupes ont été réalisées à

température ambiante sauf pour les mélanges contenant du PE pour lesquelles il a été nécessaire de couper sous azote liquide. Pour chaque mélange, des images ont été prises à des grossissements de 1000x à 40000x. Les analyses d'images portent sur au minimum trois zones provenant du centre d'un jonc (Figure II-26).

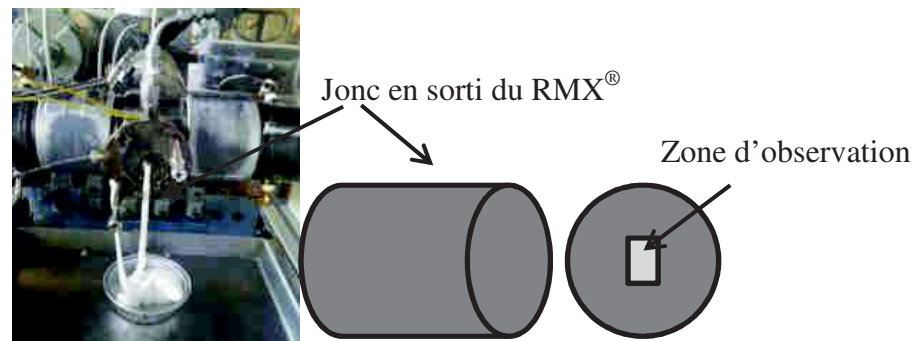


Figure II-26 : Zone d'observation sur le jonc sorti du RMX® (échelle 2:1)

Les mesures des tailles des nodules dispersés ont été réalisées directement sur des images de MET ou MEB aux grossissements 4, 7 et 15kx suivant leurs tailles avec le logiciel « libre » ImageJ.

La surface explorée pour chaque grossissement est indiquée dans le Tableau II-15.

Un exemple des étapes d'analyse d'une image de microscopie électronique est représenté en Figure II-27.

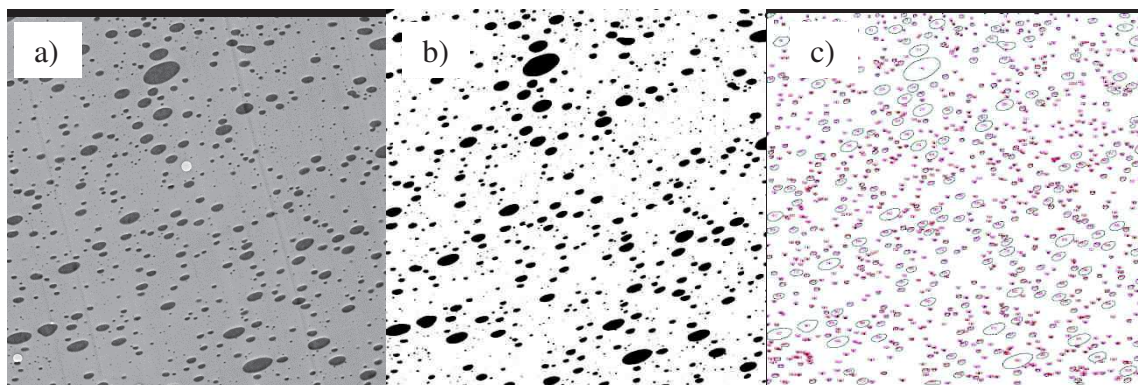


Figure II-27 : Etapes d'analyses sous ImageJ : a) image brute de MET, b) modification du "threshold" (seuil), c) comptage avec reconnaissance automatique des surface noires correspondantes aux nodules de phase dispersée

Pour les mélanges PE/PS, les images brutes de MET ont dues, par manque de contraste, être traitées sous un logiciel de traitement d'image (Microsoft Paint) pour « marquer » individuellement (Figure II-27) les zones de PS avant de les traiter avec le logiciel ImageJ.

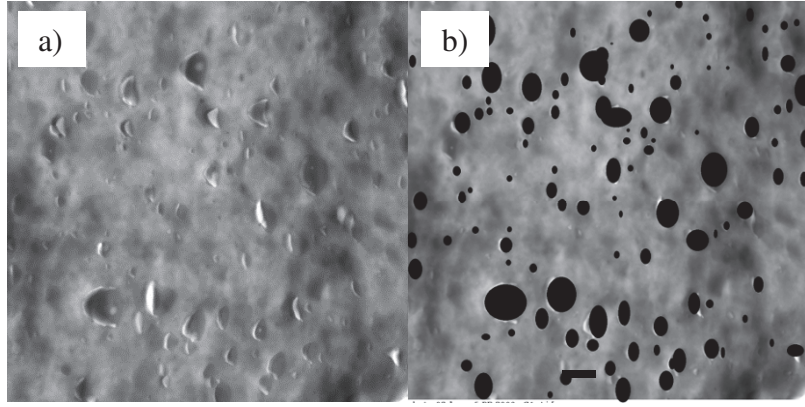


Figure II-28 : Exemple de traitement d'image sous Microsoft Paint : a) image "brute", b) image traitée

Les formes des nodules dispersés n'étant pas parfaitement sphériques, le rayon pris en compte est un rayon équivalent d'un disque de même surface que celle mesurée.

$$r_i = \sqrt{\frac{A_i}{\pi}} \quad \text{Équation II-1}$$

Le rayon moyen en nombre R_n , en volume R_v , et l'indice de polydispersité en taille PDI ont été calculés ainsi:

$$R_n = \frac{\sum_i n_i r_{ni}}{\sum_i n_i} \quad \text{Équation II-2}$$

$$R_v = \frac{\sum_i n_i r_{ni}^4}{\sum_i n_i r_{ni}^3} \quad \text{Équation II-3}$$

$$PDI = \frac{R_v}{R_n} \quad \text{Équation II-4}$$

Au minimum 300 surfaces (A_i) ont été utilisés pour déterminer les rayons équivalents (r_i).

Les barres d'erreurs sur les graphiques représentent la moyenne des écarts à la moyenne.

$$\frac{1}{n} \sum_i |R_i - \bar{R}| \quad \text{Équation II-5}$$

Avec n le nombre d'images étudiés, R_i = le rayon moyen sur l'image et \bar{R} le rayon moyen de l'ensemble des n images.

Les tailles de particules observées en MET représentent une projection 2D de la particule. Il est donc à noter que lorsque l'on prélève une tranche du matériau, le diamètre apparent de chaque particule est modifié en fonction du plan de coupe.

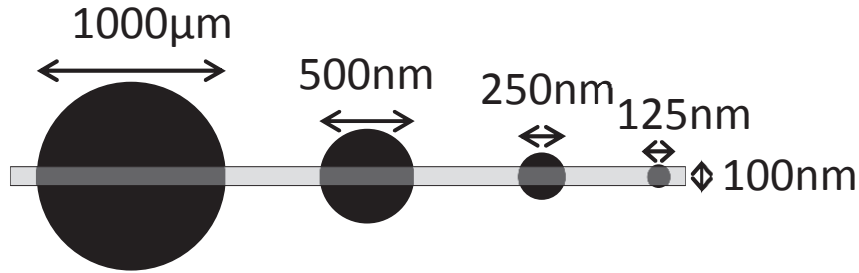


Figure II-29 : Schéma représentant l'épaisseur de la coupe comparé à différentes taille de gouttes sphériques (échelle 25000:1)

Les rayons observés sur les images de MET sont donc sous-estimés du fait que le plan de coupe de l'échantillon ne passe pas par l'ensemble des parties équatoriales des sphères présentes sur la coupe. Des corrections existent, mais modifient de façon très minime [25] les valeurs de R_n et R_v .

Au vu de l'épaisseur de coupe, 80-100 nm, comparée à la taille de nos particules et de la densité en particules, nous avons choisi de ne pas appliquer de corrections.

Tableau II-15 : Surfaces explorées en fonction du grossissement

Grossissement (kX)	dimension de la zone explorée (μm)	Surface explorée (μm ²)
1	120x120 (168x168 avec les barreaux)	14400
2	85x85	7225
2,5	67x67	4489
4	42x42	1764
7	24x24	576
15	11x11	121
40	4x4	16

Lorsque l'on observe une dispersion, le rapport $\frac{Surface_{dispersion}}{Surface_{totale}}$ varie suivant la taille des gouttes dispersées pour une même proportion volumique.

Par exemple si l'on observe une goutte de 1 μm de diamètre dans un volume de 4,0 μm³ (13 %vol) avec un plan de coupe de surface = 4 μm² passant par l'équateur de la sphère, le rapport $100 \frac{Surface_{D=1\mu m}}{Surface_{totale}} = 20 \%$. Si le diamètre de la sphère est divisé par 2 ($D = 0,5 \mu m$) et que le plan de coupe passe par les centres des 8 sphères (conservation du volume) de diamètre 0,5 μm $100 \frac{Surface_{8*D=0,5\mu m}}{Surface_{totale}} = 39 \%$ (Figure II-30).

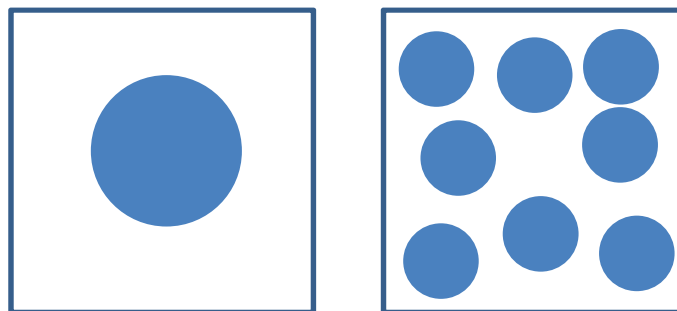


Figure II-30 : Schéma d'un plan de coupe qui passe par l'équateur de chaque sphère présente dans le volume. En a) une seule sphère et en b) 8 sphères dont le volume total est égale à celui de la sphère en a)

Pour un même rapport volumique, plus les particules sont petites, plus la surface occupée sur le plan de coupe est grande. Le rapport de surface a donc peu d'intérêt.

II-1.4.5 Détermination des masses molaires des polymères par chromatographie d'exclusion stérique (SEC/GPC)

Le dispositif de mesure des masses molaires est une GPC "multidétection", qui utilise les techniques de caractérisation physico-chimiques de diffusion de lumière multi-angles MALS, de diffusion dynamique de la lumière QELS, de viscosimétrie et de spectroscopie UV-visible. Un appareillage de Flow-FFF (Flow Field-Flow-Fractionation) est aussi sur la chaîne pour caractériser des systèmes polymères et colloïdaux "difficiles".

Les mesures de masses molaires ont toutes été effectuées dans du THF.

Pour déterminer les masses molaires du PS incorporé dans la matrice PMMA ou PE dans laquelle il a été synthétisé, il a fallu tout d'abord l'extraire.

Dans le cas des mélanges PMMA/PS, environ 3 g du mélange ont été prélevés puis trempés à la température ambiante dans de l'acide acétique pour solubiliser le PMMA. Pour récupérer le PS ce mélange a été centrifugé à 9000 tr.min^{-1} pendant 10 min. Pour chaque échantillon, 4 étapes de dissolution/centrifugation ont été faites pour ne récupérer que le PS. Pour nous en assurer nous avons réalisé des mesures IR.

Pour extraire le PS des mélanges PE/PS, nous avons réduit en poudre environ 25g de mélanges puis nous l'avons trempé à la température ambiante dans du cyclohexane pour solubiliser le PS. Le PS a été récupéré par évaporation du solvant sous vide à $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Nos morphologies n'étant pas co-continues il faut une grande quantité de mélange PE/PS pour récupérer seulement une faible fraction de PS.

Nous avons comparé les masses molaires des PS extraits des mélanges obtenus avec la méthode A à ceux obtenus dans le cas de la méthode B, avant le mélange, donc sans extraction (Tableau II-23).

Les masses molaires Mn et Mw indiquées dans les tableaux de la partie résultats ont été obtenues par l'analyse des PS extraits des mélanges dans le cas de la méthode A ou non extraits dans le cas de la méthode B.

II-1.5 Quelques résultats de la littérature sur les mélanges PMMA/PS

Calvao & Co [26, 27] ont réalisés des mélanges PMMA/PS non réactifs avec un HAAKE® PolyLab900/Rhéomix 600p à 200 °C, 50 rpm (le PS est malaxé 5 min puis le PMMA est ajouté, les deux polymères sont malaxés 7 min). Les propriétés des polymères utilisés sont résumées dans le Tableau II-16. Les rayons moyens qu'ils ont obtenu sont récapitulés dans le Tableau II-17.

Tableau II-16 : Propriétés des polymères utilisés par Calvao & Co

PMMA			PS _a			PS _b		
Mn (Kg.mol ⁻¹)	IP	MFI (200°C)	Mn (Kg.mol ⁻¹)	IP	MFI (200°C)	Mn (Kg.mol ⁻¹)	IP	MFI (200°C)
32,55	2	11,5	122,15	2	1,8	99,35	2	10,4

Tableau II-17 : Récapitulatif des résultats obtenus par Calvao & Co [26, 27]

Composition du mélange	PMMA/PS _a		PMMA/PS _b	
	Rn(nm)	Rv(nm)	Rn(nm)	Rv(nm)
90/10	60	120	72	130
80/20	183	330	250	500
70/30	263	500	258	620

Calvao & Co ont aussi réalisés des mélanges PMMA/PS_c avec l'ajout d'un copolymère statistique de styrène et de méthacrylate de méthyle qui joue le rôle d'agent compatibilisant [27]. Le PS_c est composé de : PS_b/P(S-stat-MMA). Les rayons moyens qu'ils ont obtenu sont récapitulés dans le Tableau II-18.

Tableau II-18 : Récapitulatif des résultats obtenus par Calvao & Co [27]

Composition du mélange	%m de P(S-ran-MMA)/mélange entier	Rn (nm)	Rv (nm)
80/20	0	243	510
	0,4	196	450
	0,8	191	420
	1,6	165	380
	2	165	380
	4	176	370
90/10	0	69	125
	0,2	44	83
	0,4	32	60
	0,8	28	50
	1,0	26	47
	2,0	23	44

Nous avons reporté dans le Tableau II-19 quelques exemples de rayons moyens de nodules de phase dispersée PS dans une matrice PMMA trouvés dans la littérature.

Tableau II-19 : Quelques résultats expérimentaux des mélanges PMMA/PS de la littérature

	Phase disp.	Matrice	p	Conc. (%m)	Rn (nm)	Rv (nm)	Conditions
Parent <i>et al.</i> [28]	PS	MMA	-	10	2050	-	Dissolution du PS ($M_n=9600$) dans du MMA puis polymerization du MMA sans agitation
					4350	-	PS ($M_n=19650$)
Jeon <i>et al.</i> [29]	PS	PMMA	0,02	30	212	3310	“Cup rotor mixer” 180 °C 20 min non compatibilisé
					98	1330	Compatibilisé avec PMMA-g-PS
					114	650	Compatibilisé avec PMMA-b-PS
					89	160	Compatibilisation réactive avec PS-NH ₂ et PMMA-An
Lee <i>et al.</i> [30]	PS	PMMA	0,08	30	241	480	Mélangeur interne 200°C 50 rpm 30min non compatibilisé
			0,1	40	Co-continue		220°C - 150rpm
			0,1	40	250	690	240°C - 50 rpm
					291	1250	

Parent et al. [28] ont étudié l'influence de la masse molaire du PS et de sa concentration sur sa solubilité dans une matrice PMMA de haute masse molaire ($> 1000 \text{ kg.mol}^{-1}$) à 100 °C. Les résultats de leurs travaux sont résumés sur la Figure II-31. On observe que les oligomères de PS de masses molaires inférieures à $3,1 \text{ kg.mol}^{-1}$ sont solubles dans le PMMA jusqu'à une certaine concentration.

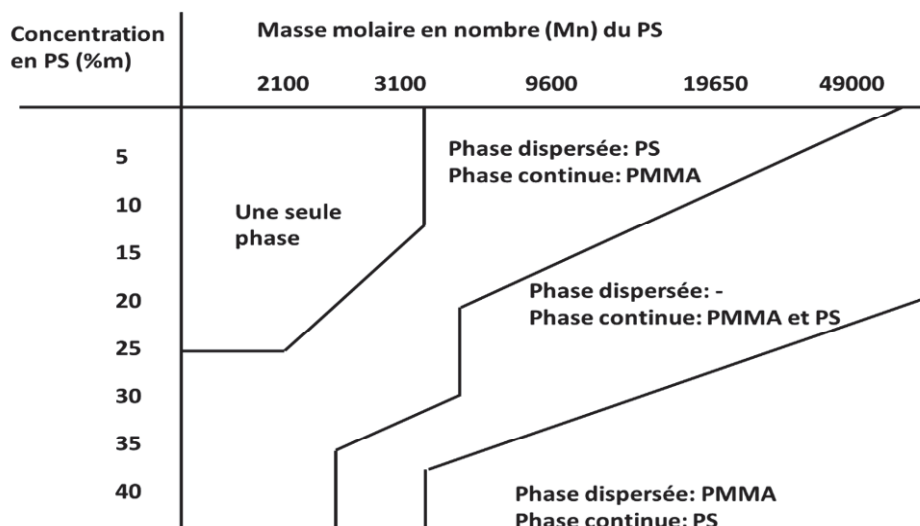


Figure II-31 : Influence de la masse molaire et de la concentration en PS sur la solubilité du PS dans une matrice PMMA de haut poids moléculaire à 100 °C d'après Parent *et al.* [28]. (Obtenu par polymérisation du MMA en présence de PS 48h à 50 °C puis 12h à 80 et 2h à 100 °C sans agitation)

II-1.6 Résultats des mélanges PMMA/PS élaborés dans le RMX®

Nous avons cherché ici à évaluer l'influence de la méthode de préparation (A ou B II-1.3) et de différents paramètres de mélanges sur les morphologies finales obtenues. Pour cela, nous avons fait varier les vitesses des pistons de 50 à 150 cm.min⁻¹, le nombre de cycles de 10 à 90 et la concentration en styrène dans le mélange de 10 à 50 %m. Nous nous sommes aussi intéressés à la nature de l'amorceur de polymérisation en choisissant deux amorceurs dont le temps de demi-vie est différent. Les propriétés de ces amorceurs ainsi que le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) en fonction de la température sont reportés respectivement dans le Tableau II-2 et la Figure II-3.

Les différentes conditions de mélange testées avec la méthode A et la méthode B sont résumées dans le Tableau II-20. Les temps effectifs des mélanges sont présentés Tableau II-12.

Tableau II-20 : Conditions de préparation des mélanges réactifs

Amorceur ^a	Concentration en styrène (%m)	Vitesse des pistons (cm.min ⁻¹)	Nombre de cycles
L, T et -	20	100	40, 90
-	10 à 50	100	90
-	20	50 à 150	90
-	20	100	10 à 90

^a L, T et - correspondent respectivement au Luperox Di, Trigonox 311 et le styrène sans amorceur.

Nous comparerons de façon systématique les méthodes A et B dans la partie II-1.6.5 .

Pour distinguer les différentes conditions de mélanges, nous utiliserons la nomenclature décrite en II-1.3.5 .

II-1.6.1 Influence de la vitesse des pistons

L'influence de la vitesse des pistons a été étudiée à : 50, 100 et 150 cm.min⁻¹, avec une concentration en styrène de 20 %, sans amorceur et pendant 90 cycles. Les images MET des mélanges correspondants sont reportées Figure II-32 et les tailles des nodules de PS en fonction de la vitesse des pistons Tableau II-21.

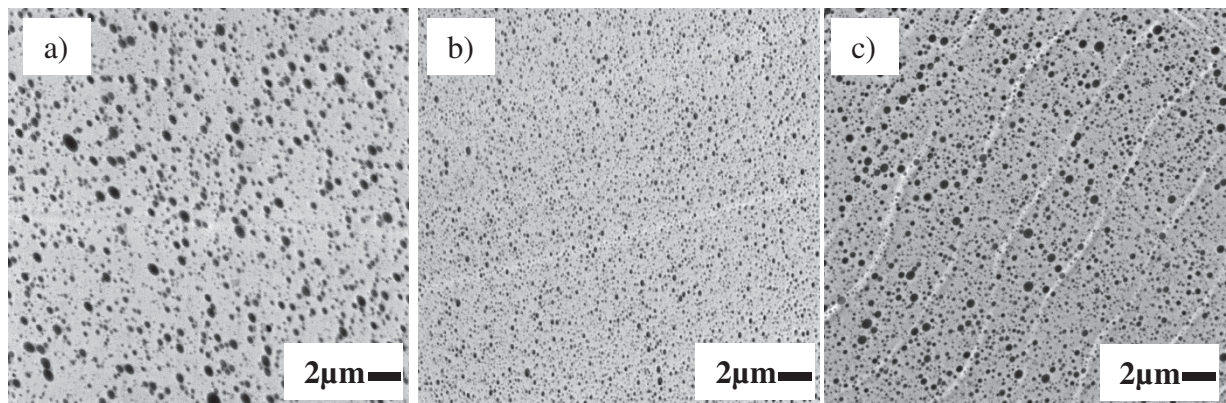


Figure II-32 : Image MET des mélanges a) A-82v50N90; b) A-82v100N90 et c) A-82v150N90. Le PS apparaît en gris foncé et le PMMA en gris clair

Tableau II-21 : Tailles moyennes des nodules et paramètres du flux en fonction de la vitesse des pistons pour les mélanges PMMA/PS réactifs

Vitesse (cm/min)	R _n (nm)	R _v (nm)	^a $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	^b $\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	η_{PMM} A (Pa.s)	p	C _{a crit} ^c	C _{a crit} ^d	$\Omega_m(p)$ ^e	X _m ^e
50	93 ± 4	345 ± 95	6500	825	32,9	0,08	1,76	0,81	0,23	0,57
100	59 ± 1	118 ± 5	13000	1650	17,9	0,13	1,28	0,75	0,17	0,58
150	68 ± 9	179 ± 14	19500	2475	12,5	0,17	1,10	0,71	0,16	0,58

$$^a \dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \left(\frac{3n+1}{4n} \right)$$

$$^b \text{valeur à } 1mm \text{ de l'entrée du canal } (L = 0,001m) \text{ avec } \dot{\epsilon} = \frac{Q}{L} \left(\frac{1}{s_c} - \frac{1}{s_p} \right)$$

^c C_{a crit} sous cisaillement : Oosterlinck [31];

^d C_{a crit} sous élongation : Utracki et Shi [32];

^e Manas-Zloczower p93 [33] (Ω_m est la vitesse d'accroissement de la longueur d'onde prédominante adimensionnelle; X_m est le nombre d'onde de l'onde prédominante)

On constate que les rayons moyens en nombre (R_n) comme en volume (R_v) sont minimaux pour la vitesse de 100 cm.min⁻¹ et sont respectivement de l'ordre de 60 et 120 nm.

Pour expliquer ces résultats, plusieurs phénomènes liés à notre système doivent être considérés simultanément.

Tout d'abord, si l'on se réfère à l'équation ($P_{coll} \propto \dot{\gamma} \phi t_{process}$) (chap. I), on remarque que la probabilité de collisions augmente avec le taux de cisaillement.

Lorsque l'on augmente la vitesse de déplacement des pistons, on augmente par voie de conséquence les contraintes de cisaillement et celles d'élongation et l'on devrait donc générer plus de collisions. Comme nous en avons discuté au chapitre 1, pour qu'une collision entre nodules donne lieu à de la coalescence, il est nécessaire que le temps et la force de contact soient suffisants pour qu'il y ait drainage du film interfaciale. Si la force de contact $F (\propto \eta_m \dot{\gamma} (\text{ou } \dot{\epsilon}))$ est directement proportionnelle aux contraintes, le temps de contact est quant à lui inversement proportionnel aux contraintes ($t_{contact} \propto \frac{1}{\dot{\gamma} (\text{ou } \dot{\epsilon})}$). La taille moyenne des nodules est donc le résultat d'un compromis entre les deux effets mis en jeu.

D'un autre côté, dans le cas de la dispersion d'un fluide newtonien dans une matrice newtonienne en régime dilué (sans coalescence) le rayon minimal théoriquement accessible peut se déduire d'une part de la relation : $R \propto \frac{\sigma}{\eta_m \dot{\gamma} (\text{ou } \dot{\epsilon})}$ [33], dans laquelle on montre en particulier qu'une augmentation des contraintes de mélange ($\dot{\gamma}, \dot{\epsilon}$) permet d'obtenir des rayons de nodules plus faibles en facilitant la rupture de gouttes. Il a été également mis en évidence dans la littérature [34], toujours pour ces mêmes conditions, que le rayon minimal des nodules dépend du rapport de viscosité en particulier sous écoulements cisailant ($R \propto \frac{\eta_d}{\eta_m}$ pour $\frac{\eta_d}{\eta_m} > 1$ ou $R \propto \frac{\eta_m}{\eta_d}$ pour $\frac{\eta_d}{\eta_m} < 1$). Dans notre cas (Tableau II-21) plus la vitesse des pistons est grande plus le rapport de viscosité est favorable à l'obtention de petits nodules. Il faut tout de même garder à l'esprit que le PS de faible masse molaire a bien un comportement newtonien, mais que le PMMA à un comportement rhéofluidifiant aux taux de cisaillement élevés générés lors de nos mélanges (Figure II-23).

La morphologie d'un mélange est un équilibre entre rupture de goutte et coalescence. Au vu de cette discussion, il n'est pas étonnant d'observer les tailles de nodules les plus petites pour des contraintes qui ne sont pas maximales. Cette forme en « U » de la courbe de $R = f(\dot{\gamma} \text{ ou } \dot{\epsilon})$ est d'ailleurs reportée de nombreuses fois dans la littérature [25, 35-39]. Alam *et al.* [40], par exemple, ont réalisé une étude portant sur la polymérisation réactive de PC (20 %m) dans une matrice PP (au HAAKE® Minilab) et compatibilisation réactive par ajout de polypropylène anhydride maléique qui génère des copolymères PC-g-PP lors du mélange. Ils ont observé un quasi doublement du rayon moyen des nodules de PC, qui passe de $\bar{R} = 296$ nm à $\bar{R} = 505$ nm, lorsque la vitesse de rotation passe de 70 RPM à 200 RPM.

Enfin, la valeur optimale de la contrainte est dépendante de nombreux paramètres, tels que la concentration en phase dispersée, la viscosité des différentes phases, leurs solubilités, le temps de mélange et des contraintes générées par le mélangeur. Elle est donc très difficile à prévoir. D'autant que dans notre cas, il faut tenir compte du fait que le système évolue au cours du temps. En effet, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de polymérisation du styrène, on a :

- Une augmentation de la viscosité de la matrice (η_m) PMMA due à la consommation du styrène (le styrène a un effet plastifiant sur le PMMA dû à leur miscibilité).
- Une augmentation de la viscosité de la phase dispersée (η_d) due à l'augmentation de la masse molaire.
- Une augmentation de la concentration en phase dispersée PS dû à la séparation de phase qui se produit lors de la polymérisation. En effet, le PS, à partir d'une certaine masse molaire fonction de la concentration et de la température est immiscible avec le PMMA.

On note que plus la dispersion est fine plus la viscosité du mélange se rapproche de celle du PMMA seul (Figure II-33).

Les valeurs de $\frac{\eta_d}{\eta_m}$ indiquées dans le Tableau II-21 représentent le rapport de viscosité (ρ) en fin de mélange, lorsque le styrène a atteint son taux de conversion maximal. Or la viscosité du PS augmente avec sa masse molaire (Figure II-22) et le rapport de viscosité est constamment modifié au fur et à mesure de l'avancement de la polymérisation. Il est donc difficile d'estimer le rapport de viscosité à tout instant t du mélange.

La tension interfaciale entre le PMMA et le PS varie elle aussi avec les masses molaires (Figure II-5). Dans le cas de la dispersion d'un fluide newtonien dans une matrice newtonienne en régime dilué (sans coalescence) le rayon minimal théoriquement accessible peut se déduire encore une fois de la relation : $R \propto \frac{\sigma}{\eta_m \dot{\gamma}(\text{ou } \dot{\epsilon})}$ [33]. D'après cette relation, plus la tension interfaciale entre le PS et le PMMA est élevée plus le rayon R devrait être élevé.

Bien que le temps de résidence du styrène dans le RMX[®] soit toujours de 40 minutes, en fonction de la vitesse des pistons, nous ne sommes pas au même taux d'avancement de la réaction à la fin des 90 cycles de mélanges (Tableau II-12). A 50 cm.min⁻¹ le temps pour

effectuer les 90 cycles (29 min) est légèrement inférieur au temps nécessaire pour avoir le taux de conversion maximal soit 30min (Figure II-20). A cette vitesse, la polymérisation se passe très majoritairement dans des conditions dynamiques, c'est-à-dire pendant la phase des cycles. A 100 cm.min^{-1} (90 cycles en 16 min) on a un taux de conversion de 60 % et environ 50 % pour la vitesse 150 (90 cycles en 11 min) à la fin des cycles de mélange.

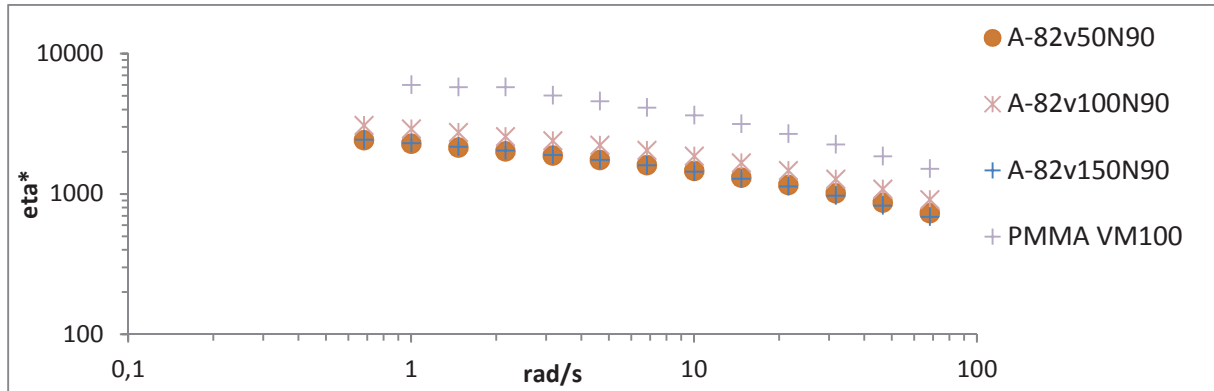


Figure II-33 : Viscosité des mélanges PMMA/PS élaborés à différentes vitesses de pistons

Pour résumer :

- Les tailles des nodules les plus petits sont obtenues à la vitesse de piston de 100 cm.min^{-1} .
- La variation de vitesse des pistons modifie les contraintes mais aussi le temps de polymérisation passé sous écoulement.
- La viscosité des différentes phases est en constante évolution jusqu'à l'arrêt de la réaction de polymérisation.
- La morphologie finale semble être gouvernée par la rupture/coalescence ainsi que par la diffusion du styrène et oligomères de PS.

II-1.6.2 Influence du nombre de cycles

L'influence du nombre de cycles a été étudiée à 10, 40 et 90 cycles, avec une concentration en styrène de 20 %m, sans amorceur et à une vitesse de piston du RMX[®] de 100 cm.min^{-1} . Les images MET des mélanges correspondants sont reportées Figure II-34 et les tailles des nodules de PS en fonction du nombre de cycle Tableau II-22.

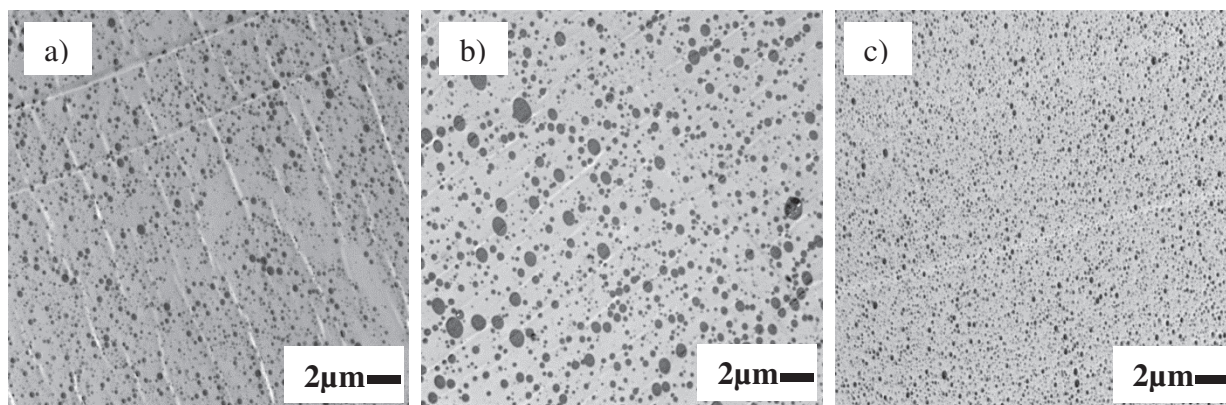


Figure II-34 : Images MET des mélanges PMMA/PS (80/20) en fonction du nombre de cycles : a) A-82v100N10; b) A-82v100N40 et c) A-82v100N90. Le PS apparaît en gris foncé et le PMMA en gris clair.

Tableau II-22 : Tailles des domaines de PS dans les mélanges PMMA/PS (80/20) en fonction du nombre de cycles.

Nomenclature	Rn (nm)	Rv (nm)
A-82v100N10	83 ± 2	221 ± 37
A-82v100N40	125 ± 2	342 ± 22
A-82v100N90	59 ± 1	118 ± 5

On s'attend à ce que la morphologie s'affine en augmentant le nombre de cycles ou tout au moins qu'elle atteigne une taille stationnaire [41, 42]. Or, l'image MET a) de la Figure II-34 présente une morphologie inattendue puisqu'avec 10 cycles on obtient une morphologie plus fine qu'avec 40 cycles (image b). La taille moyenne des nodules s'affine à nouveau avec 90 cycles.

Etant donné que ce sont des mélanges réactifs, il faut considérer le taux d'avancement de la réaction. En début de mélange, la miscibilité du styrène et de ses oligomères avec le PMMA (Figure II-31) favorise l'homogénéisation spatiale. Le temps nécessaire pour effectuer les 10 cycles du mélange A-82v100N10 est d'environ 2 minutes. A ce stade le taux d'avancement de la réaction de polymérisation est d'environ 20 %. Immédiatement après les 10 cycles, très peu de monomères ont donc déjà été consommés (Figure II-20). Le développement de la morphologie est alors principalement gouverné par la diffusion/polymérisation des monomères et des oligomères de PS. Cela permet de développer des morphologies très fines comme celles que nous avons obtenues (Figure II-52) par la méthode D_{HP} (II-1.3.4.1) où la morphologie est uniquement générée par diffusion/polymérisation. La coalescence statique à la concentration de 20 % de styrène ne semble donc pas jouer un rôle prépondérant. Le faible nombre de cycles (10) ne permet néanmoins pas d'obtenir un matériau parfaitement homogène dans tout l'espace, en d'autres termes, il persiste des gradients de concentration en styrène et oligomères dans la matrice PMMA et donc finalement des nodules de PS répartis de

façon inhomogène dans le matériau. Il est tout de même notable qu'avec à peine 10 cycles les rayons moyens des nodules soient si fins et répartis de façon quasi homogène dans le matériau.

Les 7 minutes nécessaires à l'aboutissement des 40 cycles permettent d'obtenir un taux de conversion d'environ 40 %. A ce stade, l'effet de l'incompatibilité des phases commence à devenir important et cela favorise la coalescence (dynamique) des nodules durant le mélange.

Dans ces mélanges réactifs de styrène avec du PMMA, il y a rapidement trois phases qui coexistent :

- du PMMA « gonflé » dans du styrène et oligomères
- du PS immiscible avec le PMMA
- du PMMA

Dans les premiers cycles de mélanges, les morphologies sont plutôt générées par de la diffusion, puis au fur et à mesure de l'avancement de la polymérisation, par rupture/coalescence si la phase de mélange dynamique n'est pas encore terminée.

On peut à nouveau observer sur les essais rhéologiques (Figure II-35) que les nodules de PS dans la matrice PMMA ont un effet plastifiant sur celle-ci, mais que plus la dispersion est fine plus la viscosité du mélange se rapproche de celle du PMMA seul.

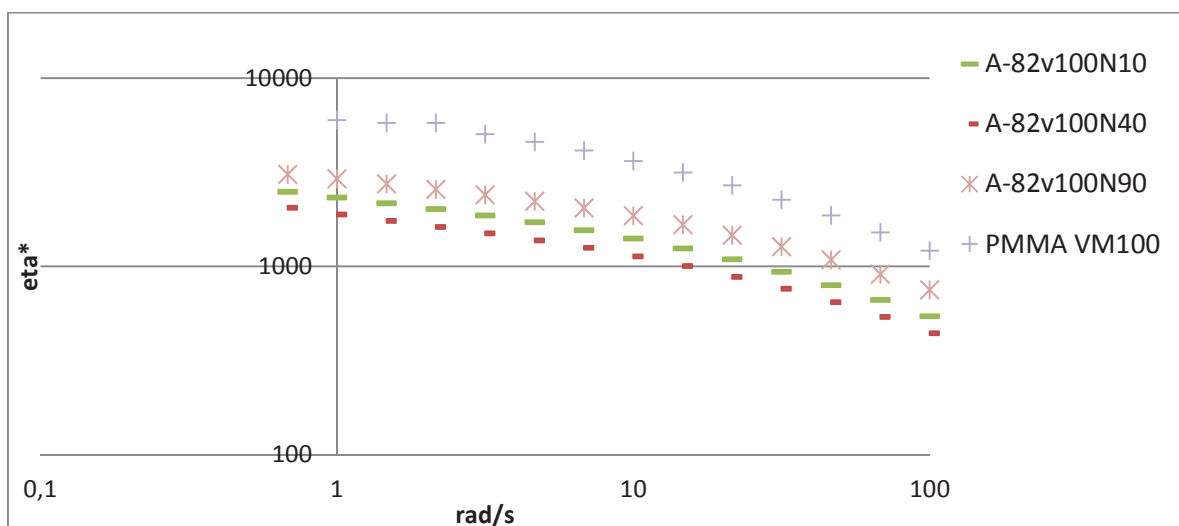


Figure II-35 : Viscosité des mélanges PMMA/PS élaborés à différents nombres de cycles

Des exemples d'augmentation avec le temps du rayon moyen de nodules de phase dispersés dans des mélanges TP/TP sont aussi présents dans la littérature [39, 43]. Li *et al.* [43]

observent que ce phénomène apparaît uniquement à des concentrations inférieures à 20 % et que le rayon moyen atteint un palier sans qu'il n'y ait de ré-affinage de la morphologie.

Alam *et al.* [40], par exemple, dans leur étude portant sur la polymérisation réactive du PC à 20 %m dans une matrice PP au HAAKE® Minilab avec compatibilisation réactive, ont observé un quasi triplement du rayon moyen des nodules de PC, qui passe de $\bar{R} = 296$ nm à $\bar{R} = 815$ nm en seulement 3 min de mélange supplémentaire. Dans cette dernière étude, on peut imaginer aussi que l'avancement de la réaction n'est pas le même dans les deux cas. La concentration finale en phase dispersée augmente avec le temps et donc les tailles des nodules aussi.

Pour résumer :

- A 90 cycles les tailles des nodules sont inférieures à celles obtenues à 10 et 40 cycles et les nodules sont mieux répartis dans le PMMA. Il faut noter qu'à 40 cycles nous observons une morphologie plus grossière qu'à 10.
- Modifier le nombre de cycles revient aussi à modifier le temps de mélanges (Tableau II-12). Par voie de conséquence, la cinétique de polymérisation joue un rôle déterminant dans le développement de la morphologie comme nous en avons discuté précédemment.
- Les conditions : 90 cycles à la vitesse $100 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ semblent les plus appropriées pour générer une morphologie fine et distribuées de façon homogène à la concentration de 20 %m de styrène sans amorceur.

II-1.6.3 Influence de la concentration en phase dispersée

L'influence de la concentration en styrène dans la matrice PMMA a été étudiée à quatre concentrations différentes, 10, 20, 30 et 50 %m, à la vitesse de $100 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ et à 90 cycles. Les images MET des mélanges sont reportées Figure II-36 et les tailles moyennes des nodules de PS sur la Figure II-37.

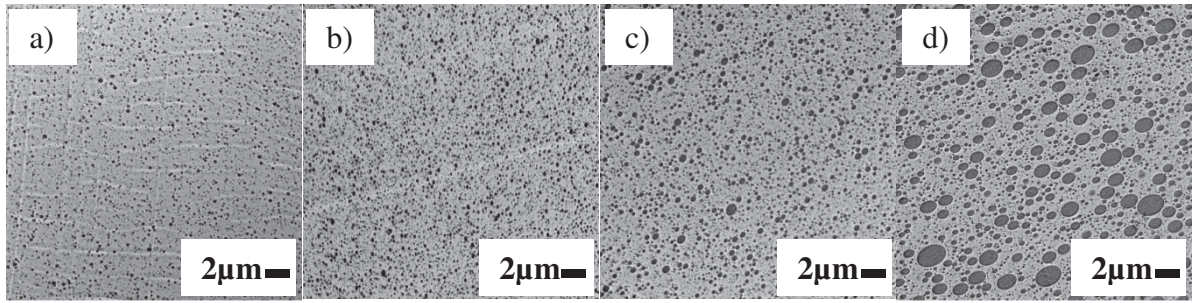


Figure II-36 : Images MET des mélanges : a) A-91v100N90; b) A-82v100N90; c) A-73v100N90 et d) A-55v100N90. Le PS apparaît en gris foncé et le PMMA en gris clair

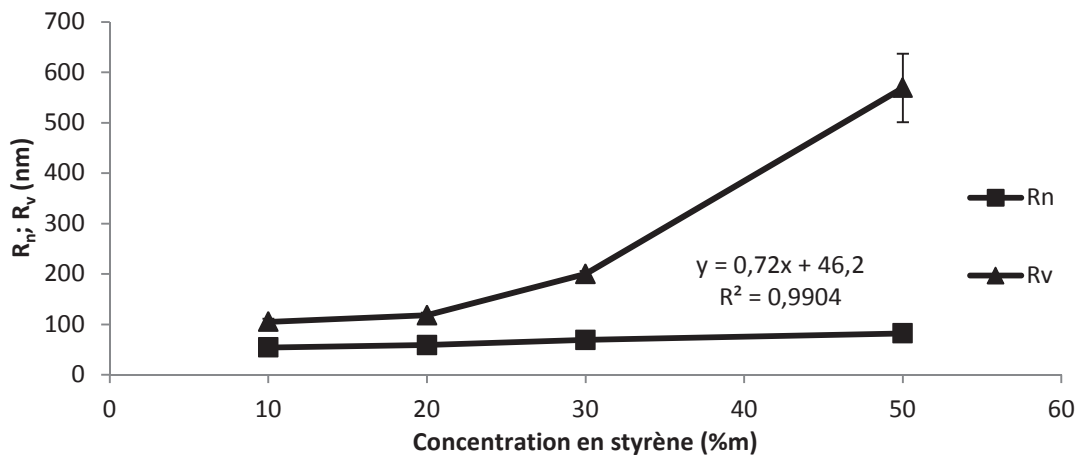


Figure II-37 : Tailles moyennes des nodules de PS dans les mélanges PMMA/PS en fonction de la concentration en PS

Les résultats mettent en évidence que les rayons moyens des nodules de PS sont d'autant plus grands que la concentration en styrène augmente dans la phase majoritaire. Ce résultat déjà décrit dans la littérature [25], peut s'expliquer dans une première approche en exploitant à nouveau l'équation : $P_{coll} \propto \dot{\gamma} \phi t_{process}$.

Ainsi en augmentant la concentration en styrène (ϕ) on augmente la probabilité de collisions entre particules. Cela devrait favoriser la coalescence et donc des tailles de nodules plus importantes.

Si cette tendance est bien observée dans nos échantillons, la brusque augmentation de la taille des nodules (R_v) que nous obtenons à partir de 20 %m de styrène est en revanche plus difficile à justifier avec ce raisonnement.

Pour chacun de ces mélanges, la phase dynamique dure environ 16 minutes. Ils sont ensuite maintenus 24 minutes en mode statique pour atteindre un taux de conversion en styrène maximal. Or, il est admis que la probabilité de coalescence en statique devient importante

lorsque la distance qui sépare deux nodules (\bar{d}_0) (chapitre I) est inférieure à 0,5x leurs rayons R (dans le cas de nodules monodisperses). Cette condition est toujours vérifiée lorsque la concentration φ est supérieur à 20 %m [44] .

Les théories établies pour étudier le comportement de nodules sous écoulement sont difficiles à mettre en œuvre. Elles nécessitent des simplifications du système, notamment en considérant uniquement un couple de particules sphériques sans interaction avec d'autres particules et un seul type de flux cisailant ou élongationnel. Or le RMX[®] génère ces deux types de flux dont ni l'un ni l'autre ne peut être négligé. De plus le comportement des nodules dans la matrice peut être perturbé par la présence d'autres nodules. Les interactions sont de plus en plus importantes à mesure que l'on augmente la concentration en phase dispersée. Dans l'état actuel des connaissances, les modélisations permettent de prévoir une tendance mais pas le comportement exact des différentes phases lors d'un mélange.

Pour des mélanges PMMA/PS (70/30) non compatibilisés (Tableau II-19), comme c'est le cas dans notre étude, Lee *et al.* [30] obtiennent des rayons environ trois fois plus grands que ceux que nous obtenons en polymérisation réactive (méthode A). Quant à Jeon *et al.* [29], ils obtiennent des rayons moyens R_n et R_v respectivement 3 et 15 fois supérieur aux nôtres.

De même, pour des mélanges PMMA/PS (70/30) compatibilisés selon différentes méthodes (Tableau II-19), Jeon *et al.* [29] obtiennent des rayons moyens de nodules R_n et R_v respectivement de 1,4 à 1,7 et 3,3 à 6,7 fois supérieur aux nôtres. Seule la méthode de compatibilisation réactive conduit à des rayons de nodules sensiblement identiques à ceux que nous obtenons.

D'une manière générale, il est donc remarquable de constater que notre procédé de polymérisation in-situ réalisé dans notre mélangeur RMX[®] conduit systématiquement à des tailles de nodules bien plus petites que celles obtenues dans la littérature, même pour des systèmes compatibilisés [29].

Pour résumer :

- La taille moyenne des nodules augmente avec la concentration en phase dispersée sur la plage de concentration comprise entre 10-50 %m.

- On observe une brusque augmentation du Rv entre 20-30 %m de phase dispersée alors que Rn est relativement constante sur l'ensemble de la plage des concentrations testé avec une augmentation de 7 nm par 10 %m.
- Les tailles finales des nodules sont bien inférieures à celles observées dans la littérature pour des systèmes PMMA/PS avec compatibilisant ou non.

II-1.6.4 Influence des amorceurs

L'influence de l'utilisation d'amorceurs de polymérisation du styrène a été étudiée avec deux amorceurs de temps de demi-vie différents, le Trigonox 311 et le Luperox DI (Tableau II-2), à une concentration en styrène de 20 %, une vitesse de 100 cm.min⁻¹ et à 90 cycles de mélange. Les images MET des mélanges sont reportées Figure II-38 et les tailles des nodules de PS correspondant dans le Tableau II-23).

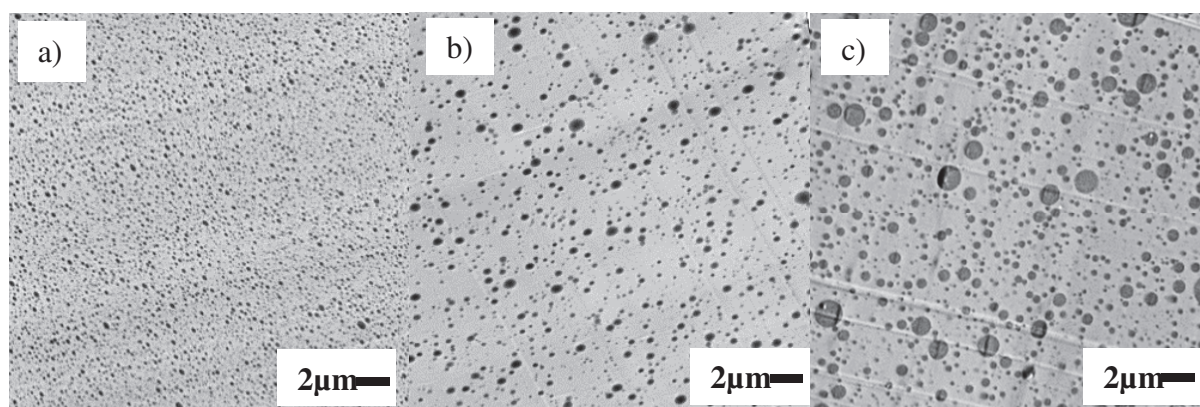


Figure II-38 : Images MET des mélanges a) A-82v100N90; b) A-T82v100N90 and c) A-L82v100N90. Le PS apparaît en gris foncé et le PMMA en gris clair

Tableau II-23 : Taille des particules de PS dans les mélanges PMMA/PS (80/20) en fonction de l'amorceur utilisé

Nomenclature	Rn (nm)	Rv (nm)	M _n /M _w (kg.mol ⁻¹)		σ _{PS- PMMA} ^a (mN.m ⁻¹)	p
			Extrait	Non extrait		
A-82v100N10	59±1	118±5	14±3/43±4	12±2/40±1	1,05	0,13
A-T82v100N10	85±1	223±10	7±1/22±2	2/24	0,90	0,05
A-L82v100N10	114±4	452±149	4±1/8±1	3/9	0,75	0,05

^a d'après Ellingson [15] à 190 °C σ_{PS-PMMA} varie comme (1,2-1,2.M_n^(-0,73)) mN.m⁻¹

L'analyse des images (Tableau II-23) met en évidence que les tailles moyennes des nodules sont inversement proportionnelles à la réactivité (Figure II-19) des amorceurs. Les morphologies les plus fines étant obtenues sans amorceur.

La réactivité des amorceurs détermine la cinétique de polymérisation. Ainsi, le rapport PMMA/PS/monomères varie au cours du temps de manière différente en fonction de l'amorceur choisi.

On peut émettre l'hypothèse qu'une vitesse de polymérisation assez lente permet aux monomères et oligomères de styrène solubles dans le PMMA de se répartir finement et de façon homogène lors du mélange avant que les chaînes de PS soient suffisamment longues pour qu'il y ait séparation de phase et donc coalescence possible. Ainsi, plus l'étape de distribution et la phase de polymérisation sont découplées, plus la dispersion devrait être fine. Une vue schématique du processus de mélange discuté ci-dessus est présentée en Figure II-39.

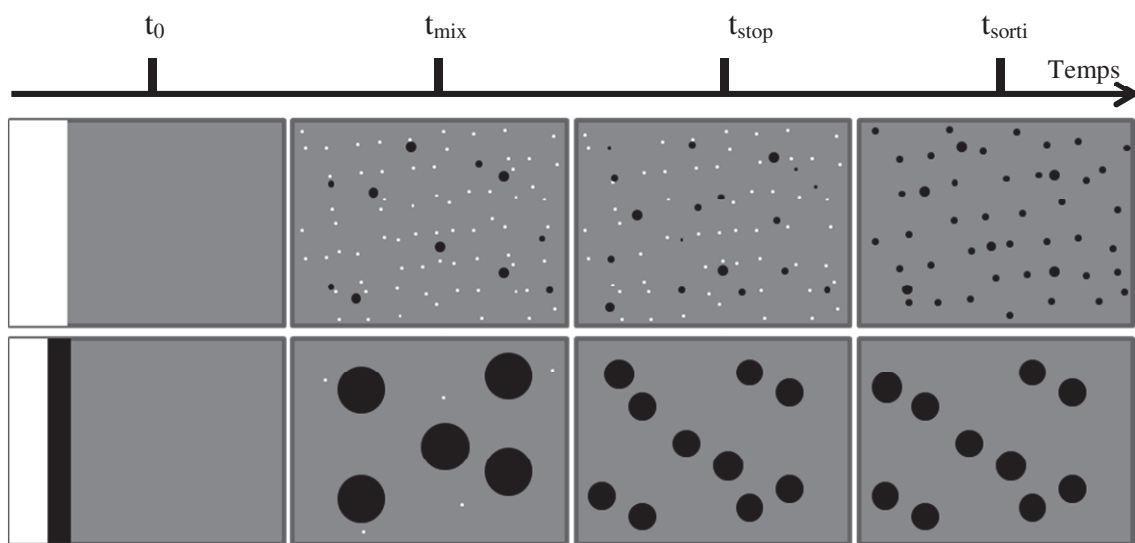


Figure II-39 : Représentation schématique de l'ensemble du processus de mélange réactif (méthode A) de:
Haut-dessus correspond à une vitesse de polymérisation lente qui permet une dispersion fine des espèces réactives pendant le mélanges;
En dessous une vitesse de polymérisation rapide qui ne permet pas une bonne dispersion des monomères avant polymérisation. Le blanc, le gris et le noir représentent respectivement les monomères de styrènes, le PMMA et le PS. Sur la flèche du temps sont représentés le moment de l'introduction des monomères (t_0), la phase de mélange (t_{mix}), l'arrêt du mélange (t_{stop}) et la sortie du matériau (t_{sorti}) après conversion totale

Il faut noter que le seul fait que le système soit miscible ne permet pas d'obtenir un système homogène sans action de mélange comme le montre les images MET Figure II-52 et Figure II-53 de nos mélanges effectués par la méthode D_{HP} (voir II-1.3.4.1).

A tout instant t de la phase de mélange, la concentration en PS dans la matrice diffère pour nos 3 systèmes (styrène seul, styrène/TrigonoX 311 et Styrène/Luperox Di). Néanmoins, au temps de polymérisation correspondant au taux d'avancement maximum (temps à partir duquel l'avancement est stationnaire voir Figure II-20) qui est différent dans les 3 cas, la concentration n'évolue plus et atteint la concentration en PS désirée d'environ 20 %m. Ainsi,

plus la vitesse de polymérisation est rapide, plus la concentration en phase PS augmente rapidement. Comme nous en avons discuté en II-1.6.3, on sait que la probabilité de coalescence dynamique des nodules de PS est proportionnelle à la concentration ($P_{coll} \propto \dot{\gamma} \phi t_{process}$). A un instant t du mélange, la coalescence devrait donc être plus importante pour les mélanges contenant les amorceurs les plus réactifs.

Sans amorceur, après les 16 minutes nécessaires au déroulement des 90 cycles le taux de conversion n'est que d'environ 60 % (Figure II-20). La polymérisation doit donc continuer en statique encore 19 minutes pour obtenir une conversion maximale. Avec l'utilisation de l'amorceur Luperox® Di la polymérisation est très rapide. Après 5 minutes, le taux de conversion est maximal (Figure II-20). La majorité des 90 cycles de la phase de mélange se déroule donc après complète polymérisation. Plus l'amorceur est réactif, plus les nodules de PS dispersés dans la matrice PMMA ont une probabilité importante de coalescer. Dans une première approche il est donc cohérent d'obtenir des tailles de nodules plus importantes avec l'utilisation d'amorceurs.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure II-21 les masses molaires des PS obtenus avec ces 3 systèmes sont d'autant plus petites que la polymérisation est rapide, les plus grandes étant obtenus sans amorceur. Cela s'explique par la vitesse d'initiation plus rapide lorsque l'on utilise des amorceurs. La longueur de chaîne cinétique λ varie comme $\frac{v_p}{v_i}$, avec v_p la vitesse de propagation et v_i la vitesse d'amorçage.

La viscosité du PS étant proportionnelle à sa masse molaire (Figure II-22), on peut écrire : $\eta_{PS \text{ auto /PMMA}} > \eta_{PS \text{ Trigonox /PMMA}} > \eta_{PS \text{ Luperox /PMMA}}$. Les monomères ou oligomères de styrène résiduels, de masse molaire inférieure à 3 kg.mol^{-1} sont solubles dans le PMMA (Figure II-31) et ont un effet plastifiant sur le PMMA.

Or, il est admis qu'augmenter le rapport de viscosité p (lorsque $p < 1$) est plus favorable à la rupture de goutte et conduit donc à des dispersions plus fines [34].

Quant à la tension interfaciale (σ) entre le PS et le PMMA, le rayon minimal théoriquement accessible peut se déduire de la relation ($R \propto \frac{\sigma}{\eta_m \dot{\gamma}(\text{ou } \dot{\epsilon})}$) [33] dans le cas particulier de la dispersion d'un fluide newtonien dans une matrice newtonienne en régime dilué (sans coalescence). Or, σ est proportionnel à la masse molaire du PS.

D'après le modèle de Hui *et al.* [9] les valeurs de M_n/M_w du PS élaboré par auto-polymérisation du styrène à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ devraient être de $34/70 \text{ kg.mol}^{-1}$. Expérimentalement ils

obtiennent 35/71 kg.mol⁻¹. L'influence du cisaillement sur la masse molaire lors de la polymérisation du styrène a été étudiée par Leveson *et al.* [45] qui concluent que le taux de cisaillement (271-2172 s⁻¹) n'influence pas la masse molaire du PS obtenu. Nous obtenons néanmoins des valeurs de Mn et Mw Figure II-21 très en deçà des valeurs théoriques et expérimentales [9]. Le RMX[®] n'est pas aussi « propre » que la verrerie de laboratoire, il peut être souillé par diverse polluants qui pourraient générer des réactions de terminaisons prématurés et donc limiter les masses molaires.

Tableau II-24 : Paramètres du flux en fonction de la vitesse des pistons pour les mélanges PMMA/PS réactifs

	$\eta_{(PMMA)}$ (Pa.s)	$\eta_{(PS)}$ (Pa.s)	p	$\Omega_m(p)$ ^d	X_m ^d	Ca_{crit}		R_{min} ^b (nm)
						cis ^a	el. ^c	
PS 143E	17,9	6,3	0,35	0,10	0,58	0,80	0,55	2,7
-		2,2	0,13	0,17	0,58	1,28	0,82	4,4
Trigonox [®] 311		0,9	0,05	0,29	0,53	2,54	1,02	8,7
Luperox [®] Di		0,9	0,05	0,29	0,53	2,54	1,02	8,7

^a d'après Oosterlinck [31];

^b d'après Manas-Zloczower [33] dans des conditions newtonienne et sans coalescence : $R_{min} = \frac{Ca_{crit} \cdot \sigma}{\eta_m \dot{\gamma}} 2^{-\frac{1}{3}}$;

^c d'après Utracki *et al.* [32];

^d d'après Manas-Zloczower [33] : Ω_m est la vitesse d'accroissement de la longueur d'onde prédominante adimensionnelle; X_m est le nombre d'onde de l'onde prédominante

Pour résumer :

- Plus la polymérisation est lente plus la morphologie obtenue est fine.
- A un instant t de la phase de mélange dynamique, le rapport styrène, oligomère de styrène, PS et PMMA varie avec l'utilisation d'un amorceur.
- La différence de taille de nodules obtenus avec ces 3 systèmes sont bien marquées.

II-1.6.5 Influence de la méthode : in-situ vs mélange. Comparaison entre méthodes A, B et C

L'influence de la polymérisation réactive sur la morphologie générée a été investiguée par la comparaison systématique des mélanges obtenus par la méthode A avec ceux obtenus par la méthode B. On rappelle que les masses molaires des PS contenus dans les mélanges obtenus par la méthode A (extraits) ou B (non extraits) sont très proches (Tableau II-23). Nous comparerons en fin de partie, l'un des mélanges obtenus avec la méthode A et B avec un mélange obtenu au HAAKE[®] (méthode C) à énergies de mélange identiques. Il est important

de noter que les masses molaires des PS obtenus in-situ par polymérisation en dynamique (méthode A) et par polymérisation statique (méthode B) sont sensiblement identiques (Tableau II-23).

II-1.6.5.1 Influence des amorceurs : méthode A vs B

Comme nous pouvons l'observer sur la Figure II-42, Tableau II-25 et Figure II-41, plus la polymérisation du styrène est rapide, plus les écarts des rayons moyens des nodules de PS (R_v) entre les méthodes A et B sont faibles. Les tailles de particules obtenue avec la méthode B sont dans les trois cas plus grandes qu'avec la méthode A.

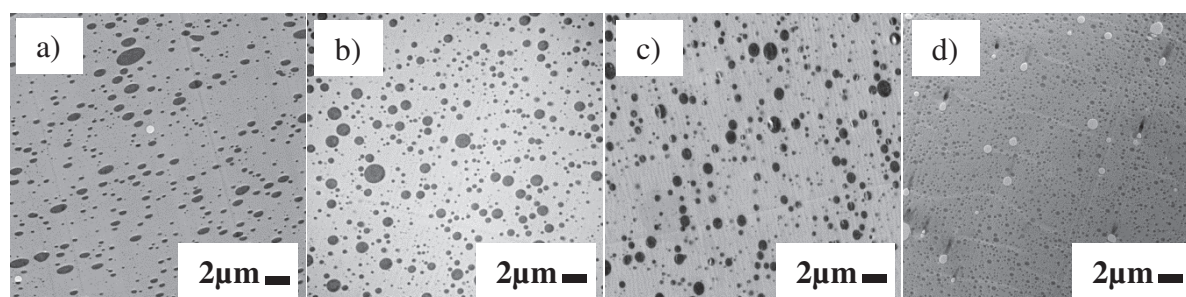


Figure II-40 : Images MET des mélanges a) B-82v100N90; b) B-T82v100N90, c) B-L82v100N90 et d) B-PS143E82v100N90. Le PS apparaît en gris foncé et le PMMA en gris clair

Tableau II-25 : Taille des particules de PS dans les mélanges PMMA/PS (80/20) en fonction de l'amorceur utilisé.

Nomenclature	R_n (nm)	R_v (nm)	M_n (kg.mol ⁻¹)	M_w (kg.mol ⁻¹)
B-82v100N90	78 ± 11	390 ± 49	12 ± 2	40 ± 1
B-T82v100N90	119 ± 3	379 ± 63	2	24
B-L82v100N90	157 ± 2	437 ± 24	3	9
B-PS82v100N90	60 ± 4	113 ± 12	98	256

Dans le cas de la méthode B, la cinétique de polymérisation n'a plus d'effet car nous faisons un mélange polymères/polymères. Seul le rapport de viscosité p et l'efficacité du mélangeur entrent en jeu. Dans ce cas, comme nous pouvions nous y attendre les morphologies sont d'autant plus fines que p (fonctions croissantes de la masse molaire du PS) est proche de 1 Figure II-41. En effet, avec l'utilisation du PS commercial (PS143E), qui est le cas le plus favorable en terme de rapport de viscosité, les tailles moyennes des nodules obtenus (Figure II-40 d) sont très proches de celles obtenues par la méthode A sans amorceur (Tableau II-23).

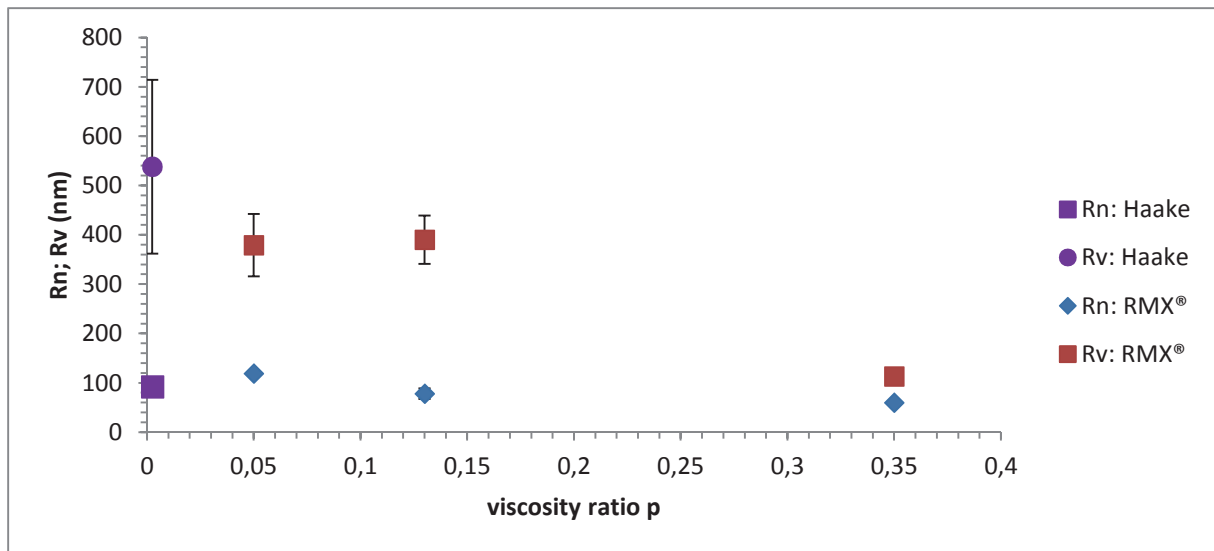


Figure II-41 : Rayons moyens des nodules obtenus avec la méthode B au RMX[®] et au Haak[®] en fonction du rapport de viscosité des mélanges PMMA/PS (80/20)

Ellingson *et al.* [15] (Figure II-5) ont montré que la tension interfaciale (σ) entre le PMMA et le PS augmente avec la masse molaire du PS. Cela a pour effet de diminuer C_a et donc de réduire l'efficacité du mélangeage mais aussi d'augmenter la probabilité de coalescence [44, 46]. Plus la tension interfaciale est élevée plus la goutte se déforme difficilement et plus la rupture du filament due aux instabilités de Rayleigh apparait tôt. Il en résulte une augmentation de la taille des gouttes.

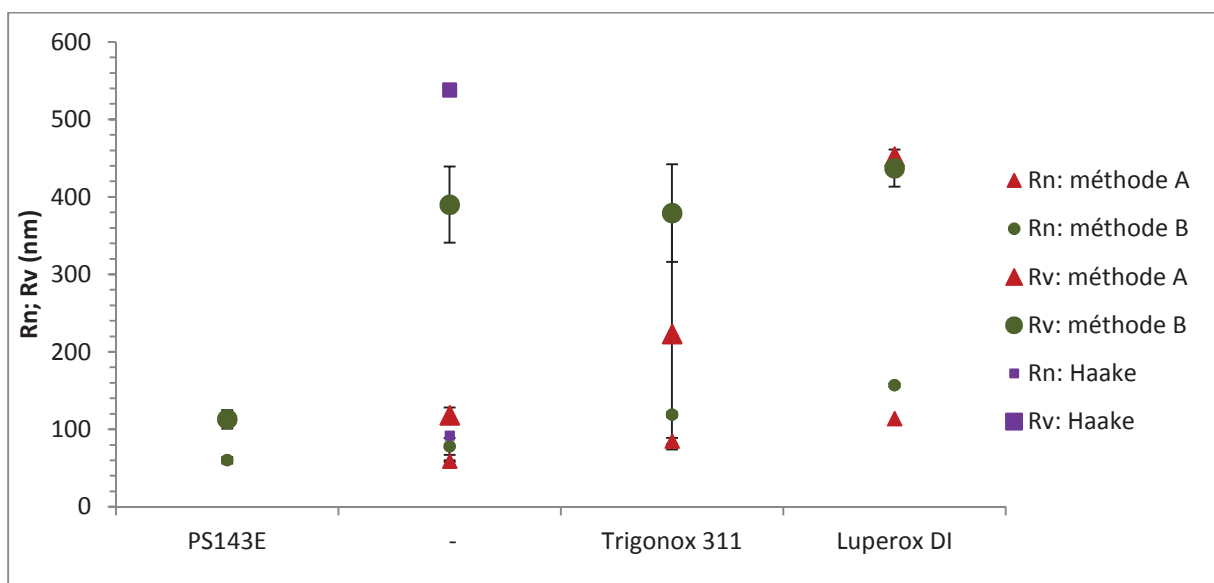


Figure II-42 : Tailles des domaines de PS dans les mélanges PMMA/PS (80/20) en fonction de la méthode et de l'utilisation ou non d'un amorceur

Pour résumer :

- Avec les méthodes A et B, plus la masse molaire du PS est grande plus la morphologie est fine.
- Les morphologies sont toujours plus fines avec la méthode A
- Lorsque la réactivité de l'amorceur est rapide (LuperoxDI) devant la vitesse de mélange, il y a peu de différence entre la méthode A et B.

II-1.6.5.2 Influence de la concentration en phase dispersée : méthode A vs B

Lorsque l'on augmente la concentration en phase dispersée, le rayon moyen observés des nodules dans le cas de la méthode B est plus grand que dans le cas de la méthode A, particulièrement à partir de 30 %.

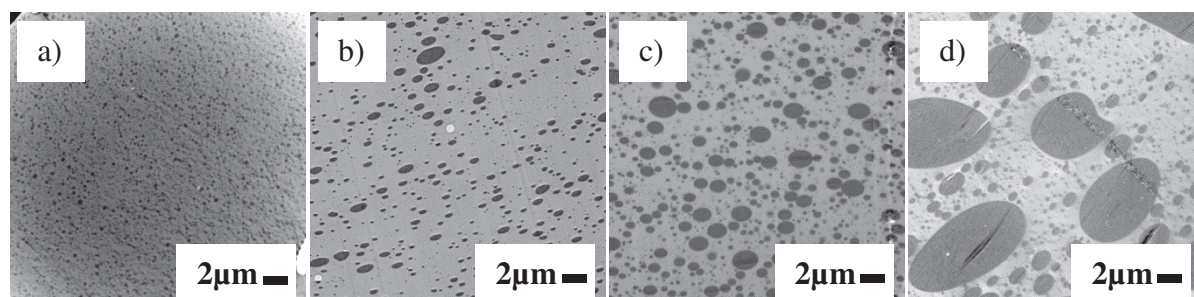


Figure II-43 : Images MET des mélanges a) B-91v100N90; b) B-82v100N90, c) B-73v100N90 et d) B-55v100N90. Le PS apparaît en gris foncé et le PMMA en gris clair

Tableau II-26 : Tailles moyennent des nodules de PS dans les mélanges PMMA/PS en fonction de la concentration en PS. Méthode B

Styrene %m	Rn (nm)	Rv (nm)	Mn (kg.mol ⁻¹)	Mw (kg.mol ⁻¹)
B-91v100N90	41 ± 5	104 ± 20		
B-82v100N90	78 ± 11	390 ± 49	12 ± 2	40 ± 1
B-73v100N90	144 ± 11	637 ± 90		
B-55v100N90	122 ± 17	4840 ± 769		

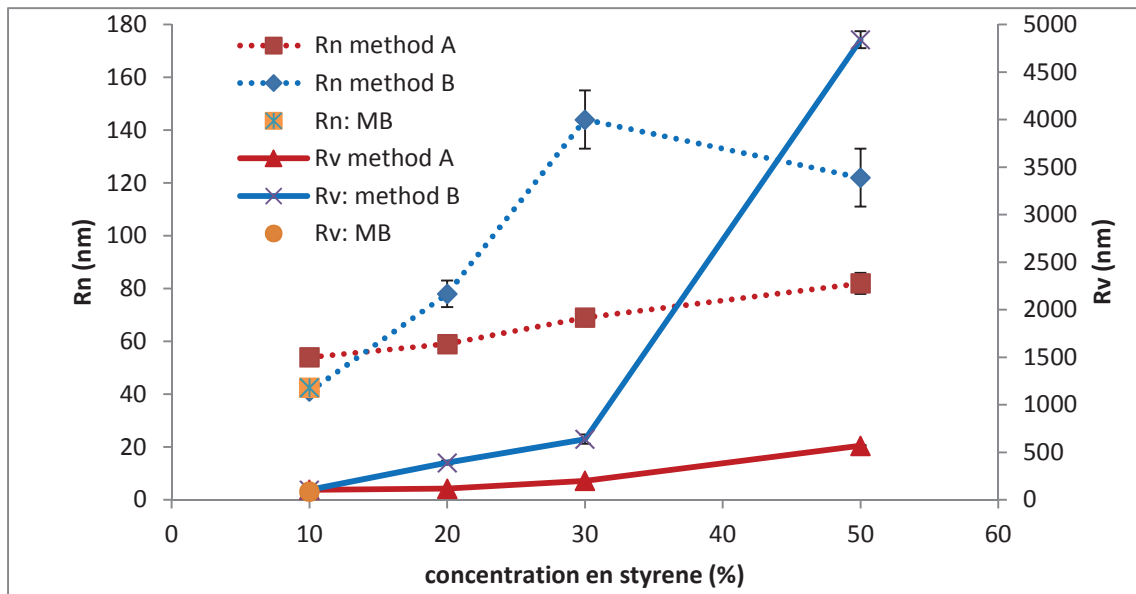


Figure II-44 : Tailles des domaines de PS dans les mélanges PMMA/PS en fonction de la concentration en PS. Rn et Rv MB font références aux rayons des nodules observé par M. Bouquey [41]

A 10 % de PS, nous obtenons des résultats très proches de ceux de Bouquey *et al.* [41] dans des conditions similaires (MB sur Figure II-44). Cela montre une certaine reproductibilité des essais. Entre 30 et 50 % de PS, on observe une brusque augmentation de la taille (Rv) des nodules de PS obtenus avec la méthode B. C'est le signe d'une coalescence importante. Cette augmentation brutale n'est pas observée avec la méthode A avec laquelle on limite la coalescence même à une concentration de 50 % de styrène.

Bien que nous obtenons des morphologies de forme relativement fines et sphériques avec le procédé B, le procédé A génère des nodules de Rv presque quatre fois inférieurs à ceux générés par la méthode B à des concentrations entre 20 et 50 % de PS. Dans l'ensemble des mélanges élaborés, nous avons un mélange bien distribué et de type nodulaire.

Pour résumer :

- Au delà de 20 % en PS, la méthode A conduit systématiquement à des morphologies nodulaires plus fines.
- A 50 % de PS, la coalescence est très importante avec la méthode B.
- A 50% de PS, on a des dispersions de PS dans PMMA avec les méthodes A et B

II-1.6.5.3 Influence de la vitesse des pistons : méthode A vs B

On verra ici, comparativement à la méthode A, l'influence du taux de cisaillement et d'élongation sur la morphologie générée avec la méthode B.

Avec la méthode B, à la différence de la méthode A, on observe une diminution du Rv avec l'augmentation de la vitesse des pistons. Le Rn le plus faible est, comme pour la méthode A obtenu à la vitesse 100 cm.min⁻¹ (Tableau II-27).

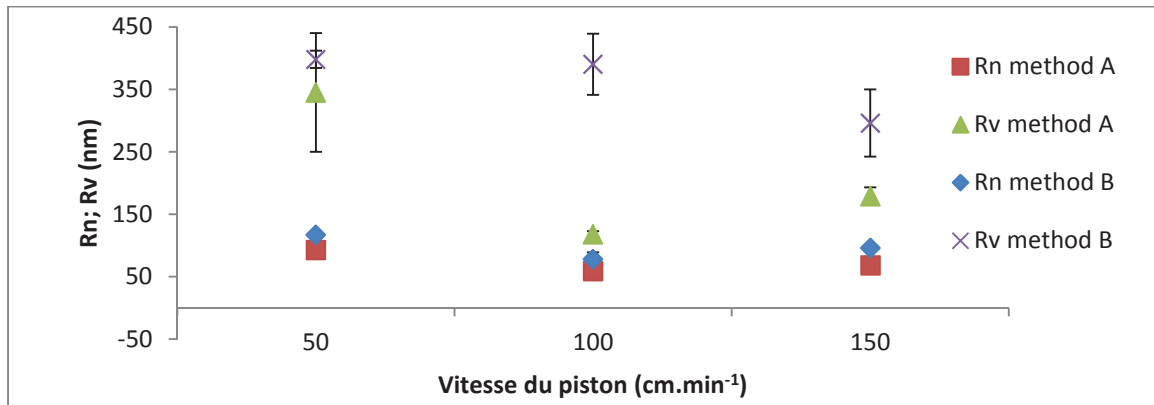


Figure II-45 : Tailles des domaines de PS dans les mélanges PMMA/PS (80/20) en fonction de la vitesse des pistons

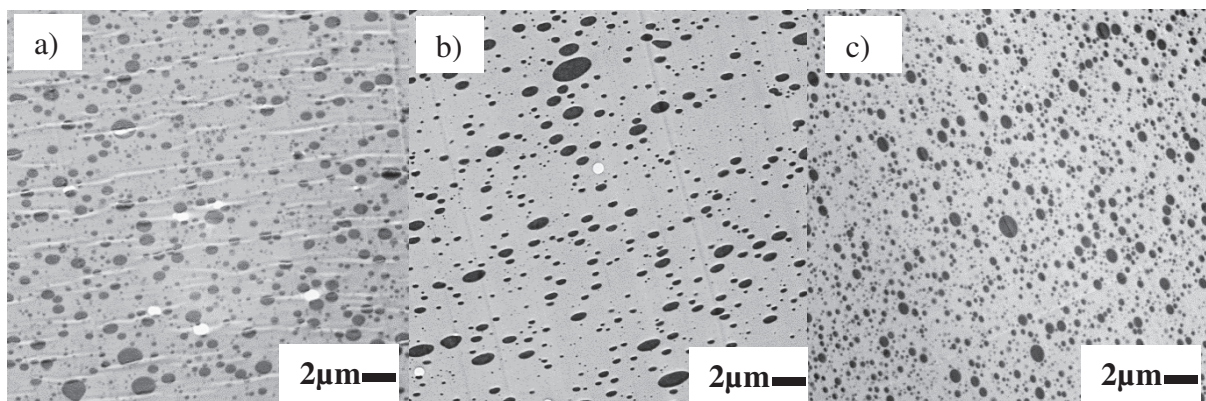


Figure II-46 : Image MET des mélanges a) B-82v50N90; b) B-82v100N90 et c) B-82v150N90. Le PS apparaît en gris foncé et le PMMA en gris clair

Tableau II-27 : Tailles moyennes des nodules des mélanges PMMA/PS en fonction de la vitesse des pistons

Nomenclature	Rn (nm)	Rv (nm)	Mn (kg.mol ⁻¹)	Mw (kg.mol ⁻¹)
B-82v50N90	117 ± 5	398 ± 14		
B-82v100N90	78 ± 11	390 ± 49	12 ± 2	40 ± 1
B-82v150N90	96 ± 5	296 ± 54		

Pour résumer :

- Les morphologies sont toujours plus fines avec la méthode A
- Avec la méthode B le Rv décroît avec la vitesse alors qu'avec la méthode A on avait un minimum à la vitesse 100 cm.min⁻¹

II-1.6.5.4 Influence du nombre de cycles : méthode A vs B

Les images MET des mélanges obtenus avec la méthode B sont reportées Figure II-47 et les tailles des nodules de PS en fonction du nombre de cycle dans le Tableau II-28.

A 10 cycles, on observe (Figure II-47a) les lignes de ruptures de gouttes.

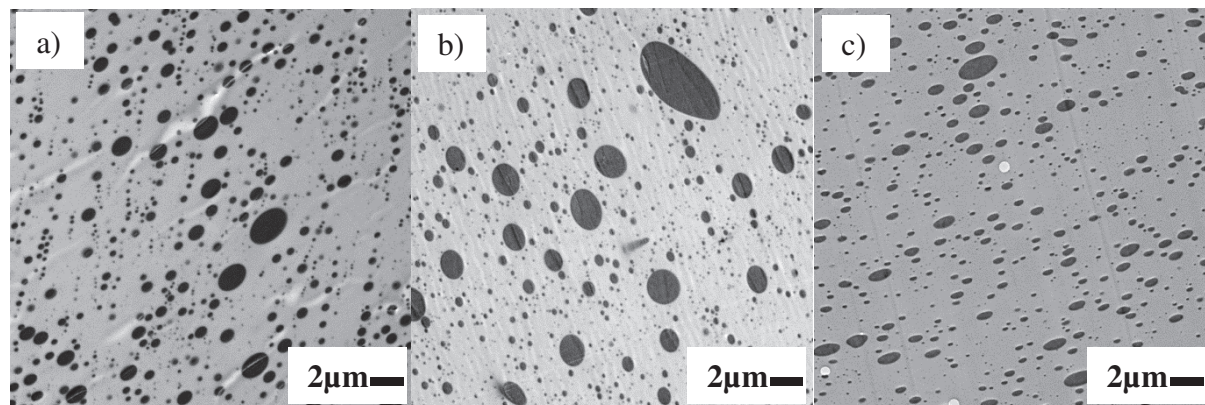


Figure II-47 : Images MET des mélanges PMMA/PS (80/20) en fonction du nombre de cycles: a) B-82v100N10; b) B-82v100N40 et c) B-82v100N90. Le PS apparaît en gris foncé et le PMMA en gris clair

Tableau II-28 : Tailles des domaines de PS dans les mélanges PMMA/PS (80/20) en fonction du nombre de cycles

Nomenclature	Rn (nm)	Rv (nm)	Mn (kg.mol ⁻¹)	Mw (kg.mol ⁻¹)
B-82v100N10	118 ± 11	354 ± 85		
B-82v100N40	100 ± 6	649 ± 474	12 ± 2	40 ± 1
B-82v100N90	78 ± 11	390 ± 49		

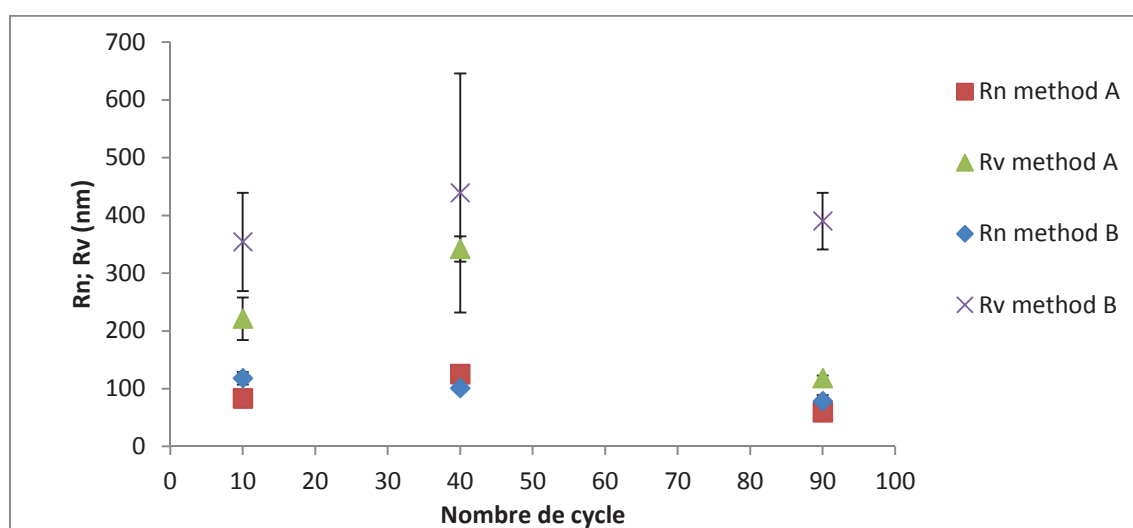


Figure II-48 : Tailles des domaines de PS dans les mélanges PMMA/PS (80/20) en fonction du nombre de cycles

Comme nous pouvons le constater sur l'analyse des images MET (Tableau II-28 et Figure II-48), à la différence de la méthode A où l'on observe une courbe en cloche pour les rayons R_n et R_v , avec la méthode B, seul le rayon moyen R_v suit le même type de courbe, alors que le R_n diminue avec l'augmentation du nombre de cycles.

Pour résumer :

- A 10 et 90 cycles les R_n et R_v sont plus petits dans le cas de la méthode A.
- Les R_v de la méthode A et B présentent un maximum à 40 cycles.

II-1.6.5.5 Comparaison entre la méthode A et la méthode conventionnelle C

Sur la Figure II-49 les morphologies d'un mélange obtenues avec la méthode A et avec la méthode C sont présentées. Nous avons fait en sorte que les énergies de mélange soient identiques. Les masses molaires finales des PS contenus dans les mélanges effectués par la méthode A et C sont similaires.

Les tailles moyennes et la polydispersité observées avec la méthode C (Tableau II-30) sont plus grandes qu'avec les méthodes A et B comme nous nous y attendions. En effet, il a été montré dans la littérature [41, 42] qu'à énergie de mélange identique, le RMX[®] était plus efficace en comparaison avec un mélangeur interne de type HAAKE[®] pour la dispersion fine de nodules.

Le Tableau II-29 permet de comparer les tailles des nodules de phase dispersée de nos mélanges PMMA/PS (70/30) avec d'autres études présentes dans la littérature. Par manque de données nous n'avons pas pu évaluer les énergies de mélanges mises en jeu. Il en ressort que la méthode A (A-73v100N90) est un moyen efficace d'obtenir une dispersion/distribution fine même à forte concentration. Avec notre méthode A, nous obtenons des valeurs très proches de celles obtenues par Jeon *et al.*² [29] avec une compatibilisation réactive.

Tableau II-29 : Tailles des nodules de PS dans des mélanges PMMA/PS (70/30) de la littérature

	R_n (nm)	R_v (nm)	p^c
A-73v100N90	69 ± 4	200 ± 6	0,1
B-73v100N90	144 ± 11	637 ± 90	0,1
Lee <i>et al.</i> ^a [30]	241	480	0,08
Jeon <i>et al.</i> ^a [29]	212	3310	0,02
Jeon <i>et al.</i> ^b [29]	89	160	0,02
Calvao <i>et al.</i> ^a [26, 27]	263	500	0,5

^aRésultats obtenus sans compatibilisants

^bMorphologie la plus fine obtenue par compatibilisation réactives à la concentration optimale de PS-NH₂(15 %) et PMMA-an(9,3 %) réactifs

^crapport de viscosité en fin de mélange

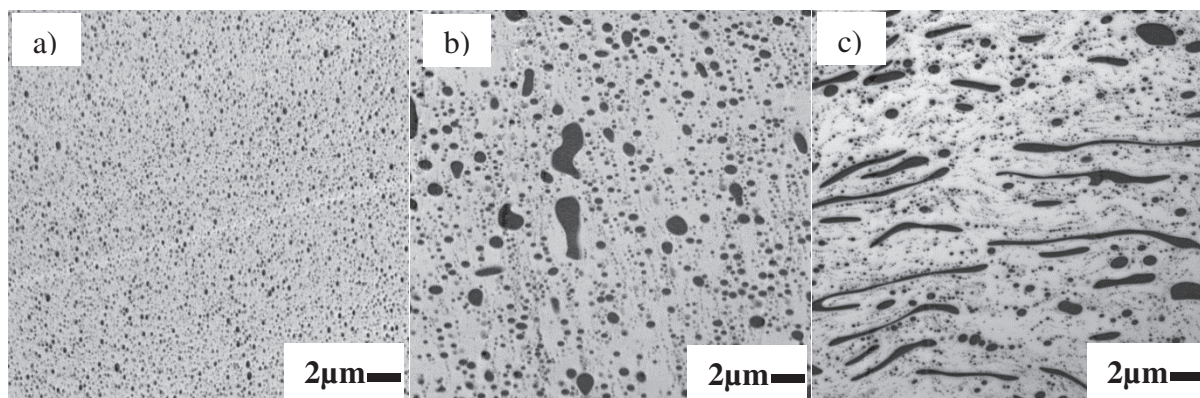


Figure II-49 : Images MET de a) A-82v100N90; b) et c) méthode conventionnelle: PMMA/PS (80/20); vitesse de rotation des roller : 50 rpm (taux de cisaillement généré $\approx 22 \text{ s}^{-1}$ avec $n(\text{PS}) = 0,526$ et $n(\text{PMMA}) = 0,544$ pendant 36 min (énergie spécifique de mélange = 763 J.g^{-1}) $p \approx 0,0023$. Le PS apparaît en gris foncé et le PMMA en gris clair

Tableau II-30 : Tailles des domaines de PS dans les mélanges PMMA/PS (80/20)

Méthode	R_n (nm)	R_v (nm)
A	59 ± 1	118 ± 5
C	92 ± 9	538 ± 176

Pour résumer :

- A énergie spécifique de mélange identique les tailles obtenues avec le HAAKE[®] sont nettement supérieures a celles de la méthode A ou B.

II-1.6.6 Influence de la mise en forme post mélange

Pour étudier la stabilité de nos mélanges PMMA/PS, une partie d'entre eux ont été mis en forme par injection dans un moule à éprouvette de traction. Le protocole est présenté en II-1.3.6 .

On observe clairement sur les clichés de MET ci-dessous (Figure II-50 et Figure II-51), qui représentent les morphologies obtenues après moulage, que celles obtenues avec la méthode A à 10 et 20 % sont restées stables, et cela, sans aucun compatibilisant. A 30 %, on obtient un début de coalescence et à 50 % la morphologie est devenue co-continue. Alors qu'avec la méthode B, on observe déjà un début de coalescence à 10 % de PS.

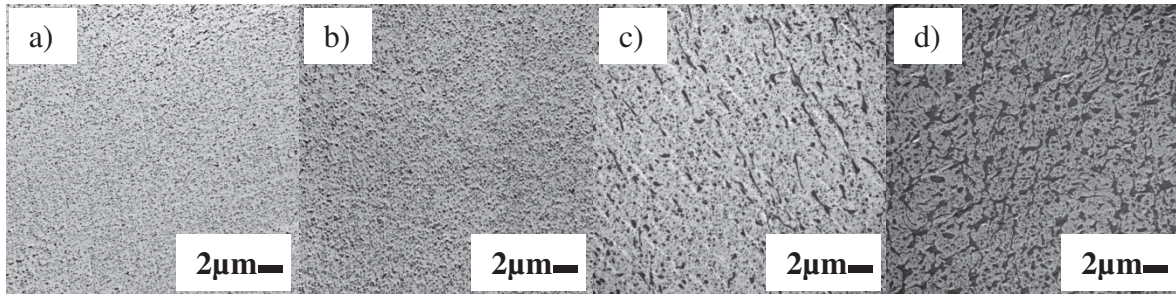


Figure II-50 : Images MET de a) A_EP -91v100N90; b) A_EP -82v100N90; c) A_EP -73v100N9 and d) A_EP -55v100N90 blends. Le PS apparait en gris foncé et le PMMA en gris clair

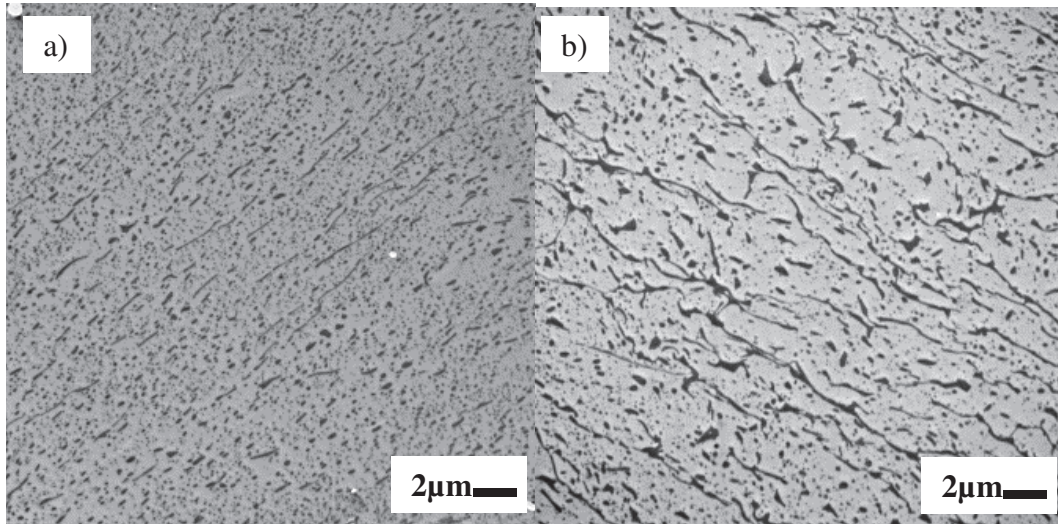


Figure II-51 : Images MET de a) B_EP-91v100N90; b) B_EP-82v100N90. Le PS apparait en gris foncé et le PMMA en gris clair

Pour résumer :

- La morphologie reste stable après injection pour les mélange à 10 et 20 % de PS avec la méthode A
- La coalescence est déjà visible à 10 % de PS avec la méthode B

II-1.6.7 Polymérisation in-situ en statique : méthode D (D_{HP} et D_{RMX})

Les deux méthodes D_{HP} et D_{RMX} sont sensiblement identiques, à l'exception du fait que pour les méthode D_{RMX} il est possible de lancer une phase de mélangeage directement après la polymérisation.

D_{HP}

On peut observer Figure II-52 une morphologie de mélange PMMA/PS (90/10) obtenue par la méthode D avec une solution de styrène à 2 %m de LuperoxDI. La morphologie est ici générée uniquement par diffusion/polymérisation du styrène dans le PMMA. Les rayons

moyens sont dans ce cas très petits et relativement monodisperse. La distribution est néanmoins très mauvaise. Si l'on augmente la concentration en styrène à 30 %, la morphologie devient principalement co-continue Figure II-53. La concentration n'est donnée qu'à titre indicatif car y a un fort gradient de concentration dans l'ensemble du matériau, d'autant plus qu'à ces concentrations, le PMMA n'est pas solubilisé entièrement.

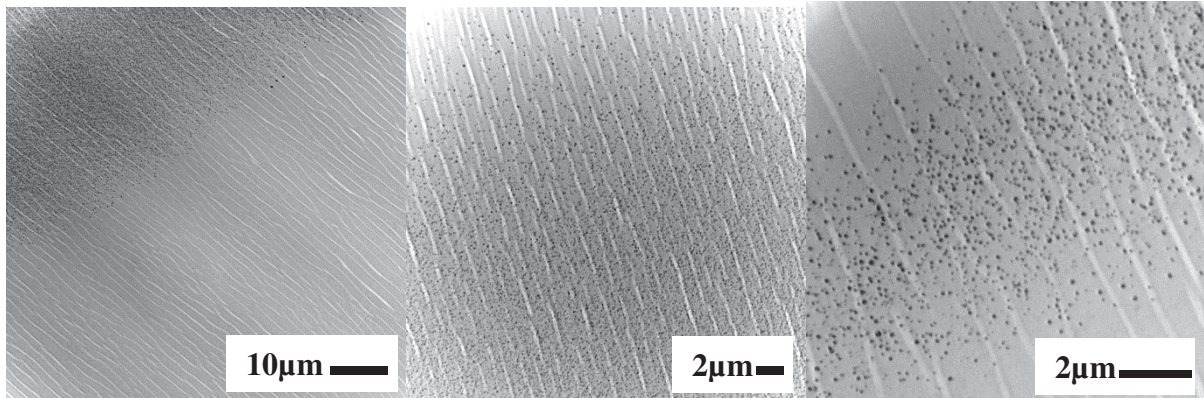


Figure II-52 : $D_{HP-L91v0N0}$. Le PS apparaît en gris foncé et le PMMA en gris clair

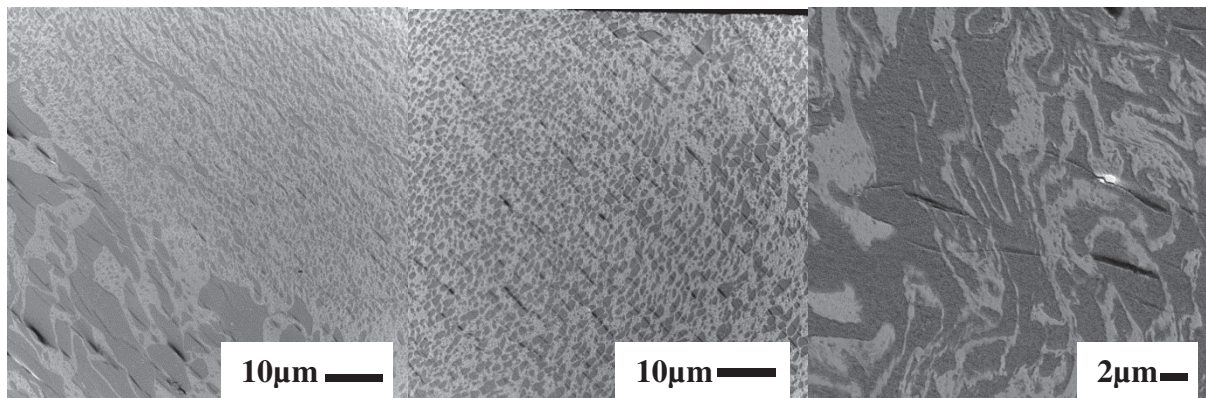


Figure II-53 : Images MET de $D_{HP-L73v0N0}$. Le PS apparaît en gris foncé et le PMMA en gris clair

Tableau II-31 : Tailles des domaines de PS dans les mélanges PMMA/PS

Méthode	Rn (nm)	Rv (nm)
$D_{HP-L91v0N0}$	46 ± 1	77 ± 7
$D_{HP-L73v0N0}$	co-continue	co-continue

D_{RMX}

Dans le cas de la méthode D_{RMX} , nous avons utilisé une concentration de 50 % de styrène à 2 % de Trigonox® 311. Cette concentration en styrène de 50 %m correspond à une valeur minimale pour avoir un PMMA totalement solubilisé. On voit clairement que la morphologie générée en statique (15 min) est co-continue. Si l'on ajoute une étape de mélange de 40

cycles, la morphologie se transforme en une dispersion de PMMA dans du PS avec des sous-inclusions de PS dans les domaines PMMA.

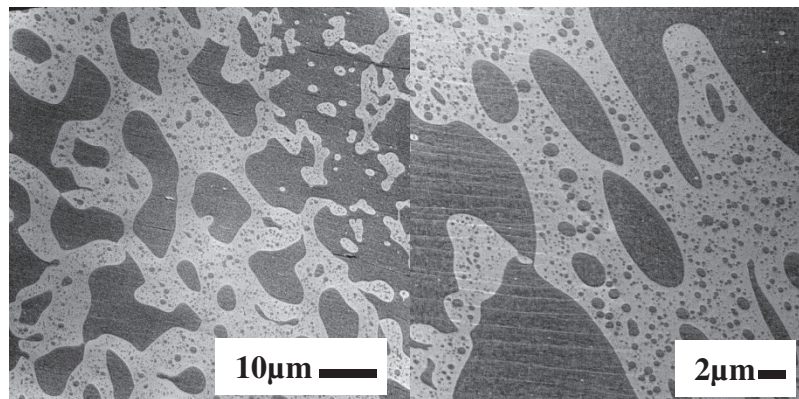


Figure II-54 : Images MET de D_{RMX} -T55v0N0. Le PS apparait en gris foncé et le PMMA en gris clair

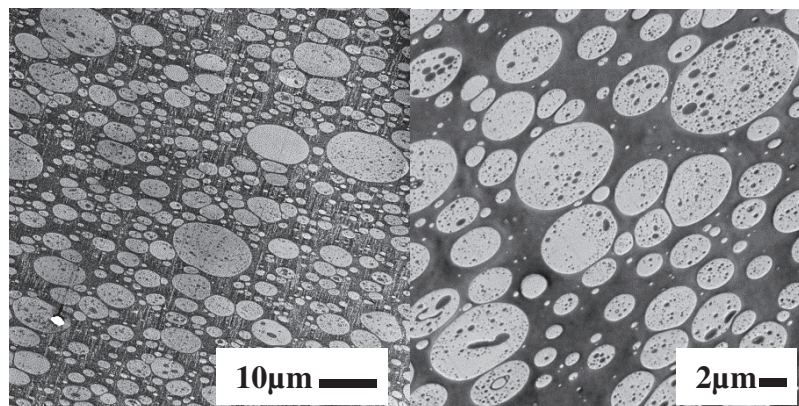


Figure II-55 : Images MET de D_{RMX} -T55v100N40. Le PS apparait en gris foncé et le PMMA en gris clair

Pour résumer :

- En polymérisation in-situ statique, la distribution est très mauvaise mais la dispersion est très fine.
- A 50 % de PS, en polymérisation in-situ statique, la dispersion est majoritairement co-continue
- En polymérisation in-situ dynamique, la morphologie co-continue à 50 % de PS obtenue en statique évolue vers une dispersion de nodule de PMMA avec des sous inclusions de PS

II-1.6.8 Conclusion sur les mélanges PMMA/PS

Même lorsque le rapport de viscosité est très bas, le RMX[®] permet d'avoir une très bonne efficacité de mélange dans le but d'obtenir une dispersion fine. En particulier avec la méthode A où les dimensions des nodules sont extrêmement fines sans même utiliser d'agents

compatibilisants. Nous pouvons attribuer cela à la méthode de polymérisation in-situ en elle-même mais aussi au dispositif RMX[®] qui génère des écoulements élongationnels dont le pouvoir dispersif est important. Pour expliquer les différences notables entre les morphologies générées avec la méthode A et la méthode B, avec des PS de masses molaires finales identiques, on peut émettre l'hypothèse de l'abaissement de la viscosité du PMMA dû au rôle plastifiant du styrène. En effet, si le styrène est suffisamment bien distribué dans la matrice, la polymérisation en statique permet de générer des morphologies très fines. Dans ce cas le mélangeur sert uniquement d'outil d'homogénéisation. Néanmoins lorsque les concentrations dépassent une certaine limite, le mélangeur doit aussi jouer un rôle dispersif pour « casser » les nodules. Dans le cas de nos travaux, nous avons généré des PS de relativement faibles masses molaires avec une polydispersité importante. Il a été relevé dans la littérature que dans le cas où le polymère de la phase dispersée a un indice de polydispersité supérieur à 2, les chaînes courtes de polymère se trouvent préférentiellement en périphérie des nodules [47] et peuvent ainsi jouer un rôle d'agent compatibilisant. Pour vérifier cette théorie, il faudrait que nous mesurions les tensions interfaciales entre nos PS et le PMMA. Si elles varient très peu avec la masse molaire et sont plus faibles que celles obtenues par mesure directe avec des polymères de polydispersité faible, cela serait en adéquation avec la théorie sus-citée.

Comme certains auteurs l'ont observé, le PS de faible masse molaire est miscible avec le PMMA, il se peut donc aussi que les très bons résultats obtenus au RMX[®] soient en partie dus au fait que les concentrations en phase dispersées soient plus faibles que le simple rapport PMMA/styrène initial.

Il faudrait aussi prendre en compte l'auto-échauffement généré par les frottements visqueux au passage de la restriction qui abaisseraient la viscosité de la matrice PMMA et donc auraient pour conséquences de rapprocher le rapport de viscosité de 1.

Nous n'avons dans le cadre de notre étude pas pu observer d'auto-échauffement important avec nos matériaux. En effet, la relativement faible viscosité des matériaux et la masse importante du RMX[®] qui absorbe rapidement l'excès de chaleur, permettent de limiter grandement l'auto-échauffement.

Les questions sont nombreuses, mais il semble, au vu de comparaisons faites avec des travaux publiés dans la littérature, que le RMX[®] a montré sa grande capacité pour homogénéiser et disperser des polymères.

II-1.7 Quelques résultats de la littérature sur les mélanges PE/PS

Nous avons pu expérimentalement vérifier que le PE, à température ambiante et pression atmosphérique n'est pas soluble dans le styrène. Le styrène semble néanmoins se diffuser lentement dans le PE qui devient alors translucide.

A des températures d'imprégnation du PE avec du styrène comprises entre 25 et 70 °C la concentration de styrène maximale obtenue (en 3h) est de 10 %m à la température de 55 °C. Il est à noter que ce n'est pas à la température la plus élevée que la solubilité du styrène dans les PE est la plus importante. Dans une autre étude, à 35 °C sous 120 bars, la concentration maximale atteinte de styrène dans le PE est de 8 %m au bout de 25 h. Li *et al.* [48], par imprégnation du PE avec du styrene-CO₂ supercritique (120 bar 35 °C), obtiennent un mélange à seulement 2-3 % de styrène après 5h et 18 % après 35 h.

Il a été montré par Kim *et al.* [49] que dans le cadre de mélanges réactifs uniquement composés de styrène et de PE, il n'y a pas de réaction de greffage de PS sur le PE possibles. Néanmoins, avec l'utilisation d'un amorceur radicalaire peroxyde de dicumyle, il se forme des copolymères PE-g-PS qui compatibilisent le mélange. Des nodules de PS d'environ 50 nm de diamètre sont ainsi obtenus au mélangeur interne.

En ce qui concerne les morphologies des mélanges PE/PS obtenues par d'autres auteurs de la littérature (Tableau II-32 :

Sundararaj *et al.* [25] obtiennent une dispersion nodulaire de $R_n = 250$ nm à 0,1 %m de PS de grade d'injection au mélangeur interne.

Avec le même type de mélangeur mais à 20 %m de phase dispersée PS, Heikens *et al.* [50] obtiennent un $R_n = 2000$ nm à 20 %m de PS.

A 20 % de PS, Diaz *et al.* [51] obtiennent quant à eux des R_n compris entre 1625 nm - 2250 nm en fonction de la masse molaire du PE utilisé. Avec compatibilisation réactive, Diaz *et al.* [51] obtiennent un R_n moyen de 250 nm qu'importe le PE utilisé.

Tableau II-32 : Récapitulatif des morphologies des mélanges PE/PS de la littérature

	Phase disp.	Matrice	p à $\dot{\gamma}$ du mélange	Conc. (%m)	Rn (nm)	Rv (nm)	Conditions
Sundararaj <i>et al.</i> [25]	^a PS	PP	1,1	5 0,5	400 200	- -	Mélangeur interne - 200°C 12min – non compatibilisé
	^a PS	PE	2,3	0,1	250		
Heikens <i>et al.</i> [50]	PS	LDPE	-	20	(Max:10500) 2000	-	Mélangeur interne de type Brabender à 30 RPM et 150 °C
Diaz <i>et al.</i> [51]	PS	PE M _w =50 kg.mol ⁻¹	-	20	b1625 ^b c250 ^c	-	Brabender 190 °C
		PE M _w =39 kg.mol ⁻¹			b2250 ^b c250 ^c		

^aMFI_{200°C} = 8 g.10min⁻¹

^bsans compatibilisation

^cavec compatibilisation réactive

Sundararaj *et al.* [25] trouvent que Rn est multiplié par 2 lors du passage d'une concentration en phase dispersée (PS) de 0,5 % (Rn = 200 nm) à une concentration de 5 % (Rn = 400 nm) dans des mélange PP/PS (p = 1,1).

II-1.8 Résultats des mélanges PE/PS élaborés dans le RMX[®]

Les mélanges PE/PS obtenus à partir de monomères ou de polymère de styrène ont tous été réalisés sans amorceurs et à 20 %m de phase dispersée. Le temps de résidence à la température de 195 °C est toujours de 40 min afin d'obtenir une conversion maximale du styrène.

Pour ces mélanges nous avons cherché à évaluer l'influence :

- de la vitesse des pistons : les vitesses 50, 100 et 150 cm.min⁻¹ ont été utilisées.
- du nombre de cycles : avec 10, 40 et 90 cycles.
- de la méthode de mélange : A vs B

Tableau II-33 : Résumé des conditions de mélanges pour évaluer l'influence des paramètres présentés ci-dessus

Méthode	Amorceur	Concentration en PS (%)	Vitesse des pistons (cm.min ⁻¹)	Nombre de cycles
A et B	-	20	50 - 150	90
A et B	-	20	100	10 – 40 - 90

II-1.8.1 Influence de la vitesse des pistons

L'influence de la vitesse des pistons a été étudiée lors du processus de polymérisation in-situ (méthode A) aux vitesses 50, 100 et 150 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, avec une concentration en styrène de 20 %, sans amorceur et 90 cycles.

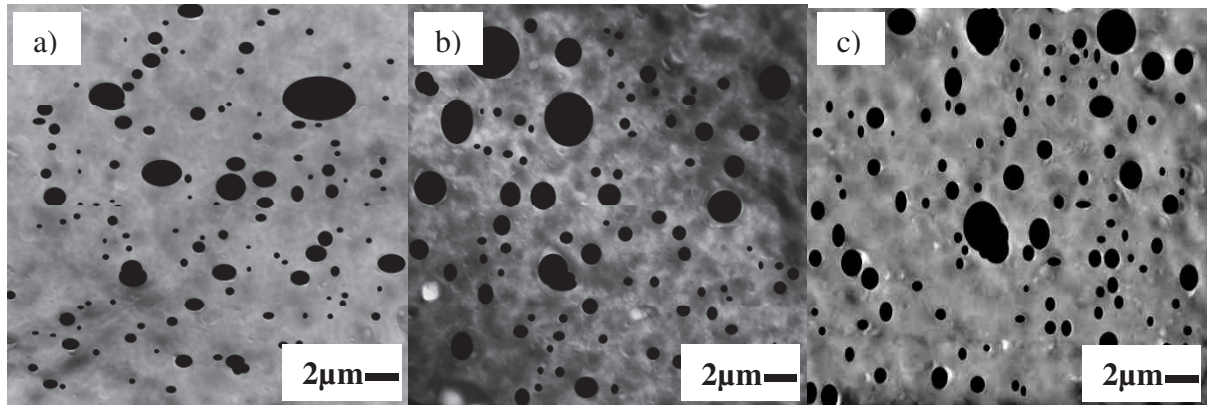


Figure II-56 : Image MET des mélanges a) A-82v50N90; b) A-82v100N90 et c) A-82v150N90

Tableau II-34 : Tailles moyennes des particules de PS dans les mélanges PE/PS en fonction de la vitesse des pistons

Méthode	Rn (nm)	Rv (nm)	^a $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	^b $\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	<i>p</i>	<i>C_a</i> (shear) ^c _{crit}	<i>C_a</i> (elong) ^c _{crit}
A-82v50N90	347 ± 32	1592 ± 3	3200	825	2,76/95 = 0,029	4,16	0,90
A-82v100N90	490 ± 41	1434 ± 208	6400	1650	2,48/61 = 0,041	3,01	0,85
A-82v150N90	485 ± 96	1649 ± 727	9600	2475	2,33/47 = 0,049	2,58	0,82

$$^a \dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \left(\frac{3n+1}{4n} \right)$$

$$^b \dot{\epsilon} = \frac{Q}{L} \left(\frac{1}{s_c} - \frac{1}{s_p} \right)$$

^cOosterlinck [31]

Les morphologies développées aux différentes vitesses sont présentées sur les images MET de la Figure II-56. Malgré des valeurs très proches, les résultats d'analyses d'image MET (Tableau II-34) montrent un Rv qui suit une courbe en U avec une valeur minimale à 100 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ comme nous l'avons aussi observé pour les mélanges PMMA/PS. Le Rn quant à lui augmente avec la vitesse des pistons.

Pour résumer :

- Le Rn moyen le plus petit est obtenu à la vitesse 50.
- Le Rv moyen le plus petit est obtenu à la vitesse 100.

II-1.8.2 Influence du nombre de cycles

L'influence du nombre de cycles sur les morphologies développées dans les mélanges réactifs contenant 20 % de styrène a été étudiée à une vitesse de piston du RMX[®] de 100 cm.min⁻¹.

Sur la Figure II-57 nous pouvons observer les différences de morphologies générées lors de la modification du nombre de cycles. L'analyse de ces images MET (Tableau II-35) font ressortir qu'avec seulement dix cycles, on génère des nodules plus fins qu'avec 40 cycles. Nous avons observé un comportement similaire dans le cas des mélanges réactifs PMMA/PS. Les tailles moyennes des nodules dispersés sont identiques entre 40 et 90 cycles et semblent donc avoir atteints une taille stable à partir de 40 cycles bien que la polymérisation n'ait pas encore atteint son avancement maximal (Tableau II-12 ; Figure II-20). Comme nous en avons discuté au sujet des mélanges PMMA/PS, le développement d'une morphologie fine est principalement dû à la diffusion/polymérisation des monomères de styrène au sein de la matrice PMMA. Dans le cas des mélanges PE/PS, bien que le PE et le PS soient immiscibles, le styrène peut certainement diffuser dans le PE à la température de nos essais (195°C). Ce phénomène joue très certainement un rôle important dans la génération de la morphologie.

Tableau II-35 : Taille des particules de PS dans les mélanges PE/PS en fonction du nombre de cycles

Méthode	R _n (nm)	R _v (nm)
A-82v10N10	407 ± 29	759 ± 30
A-82v100N40	507 ± 54	1367 ± 290
A-82v100N90	490 ± 41	1434 ± 208

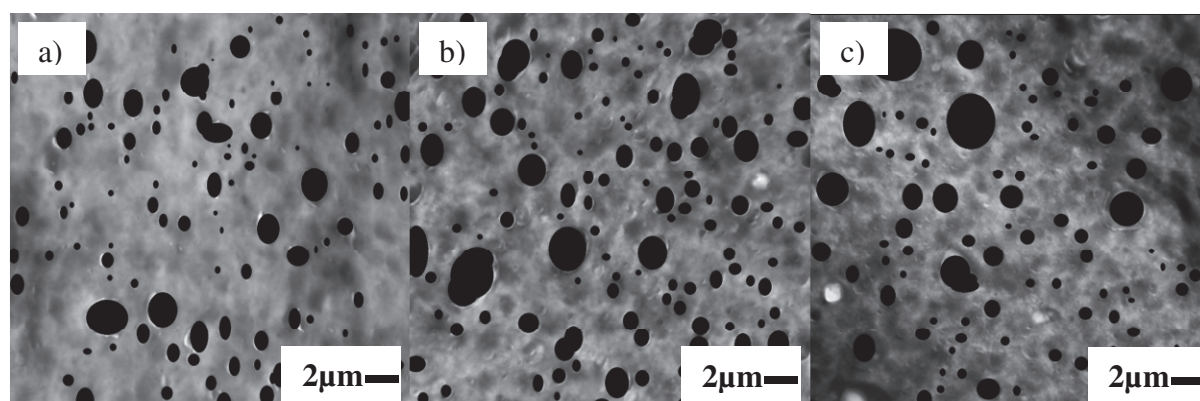


Figure II-57 : Images MET des mélanges PE/PS (80/20) en fonction du nombre de cycles : a) A-82v100N10, b) A-82v100N40 et c) A-82v100N90

Pour résumer :

- Les nodules de PS les plus petits sont obtenus à seulement cycles 10.
- Il y a peu de différences entre les morphologies obtenues à 40 ou 90 cycles.

II-1.8.3 Influence de la méthode

Comme dans le cas des mélanges PMMA/PS, l'influence de la polymérisation réactive sur la morphologie générée a été investiguée par la comparaison systématique des mélanges obtenus par la méthode A avec ceux obtenus par la méthode B. On rappelle que les masses molaires des PS contenus dans les mélanges obtenus par la méthode A ou B sont identiques.

II-1.8.3.1 Influence de la vitesse des pistons : méthode A vs B

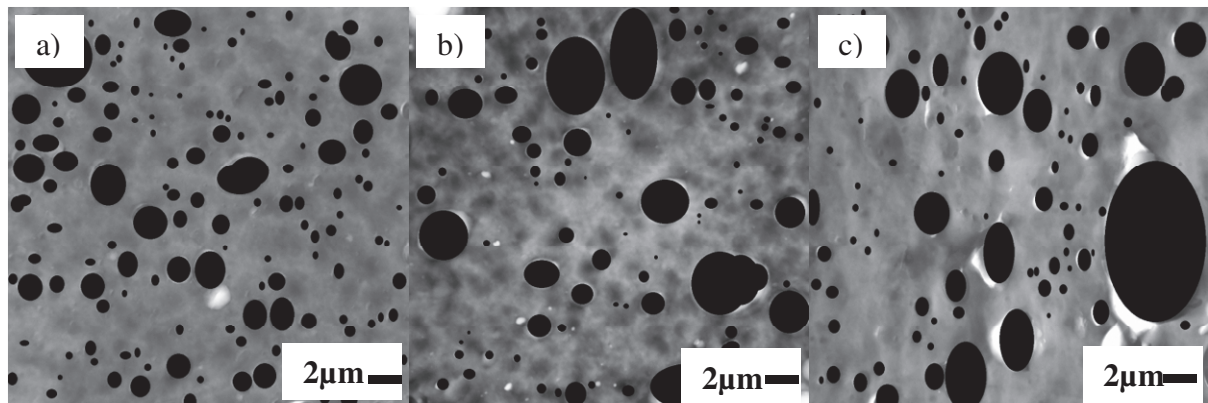


Figure II-58 : Image MET des mélanges a) B-82v50N90; b) B-82v100N90 et c) B-82v150N90

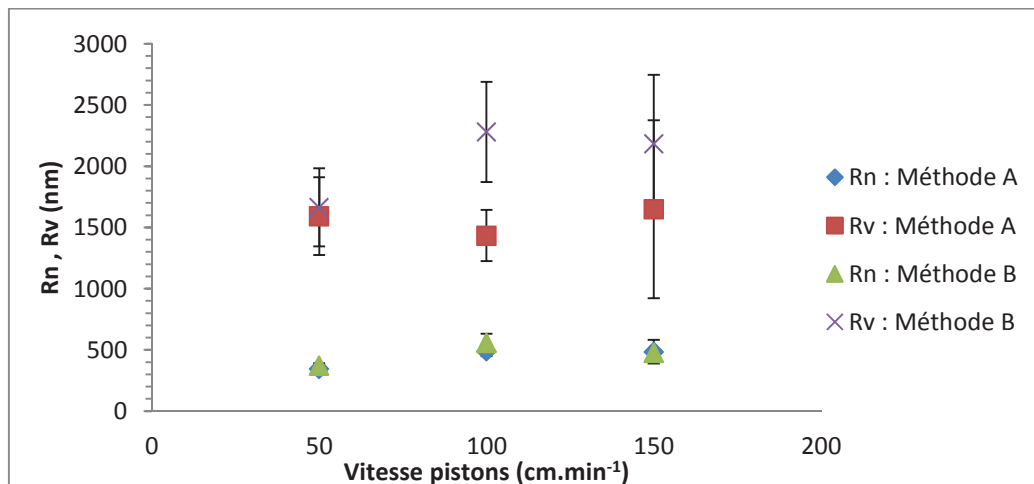


Figure II-59 : Rn et Rv des mélanges de PE/PS (80/20) durant 90 cycles effectués sans amorceurs avec un temps de résidence total de 33min en fonction de la vitesse des pistons

Tableau II-36 : Tailles moyennes des particules de PS dans les mélanges PE/PS en fonction de la vitesse des pistons

Méthode	R _n (nm)	R _v (nm)
B-82v50N90	371 ± 19	1664 ± 319
B-82v100N90	558 ± 72	2280 ± 408
B-82v150N90	477 ± 24	2183 ± 564

L'analyse des images MET (Figure II-58) a permis d'observer que les R_v et R_n obtenus avec la méthode B sont toujours supérieurs à ceux obtenus avec la méthode A (Figure II-59 et Tableau II-36). A la vitesse 50, 100 et 150, le R_v est respectivement 1,05, 1,6 fois et 1,3 plus grand avec la méthode B qu'avec la méthode A.

Les R_n sont relativement proches entre les deux méthodes, la différence la plus importante est à la vitesse 100 où le R_n est multiplié par 1,1 entre la méthode A et B.

Pour résumer :

- Les R_n moyens obtenus sont quasiment identiques entre la méthode A et B
- Aux vitesses 100 et 150 les R_v moyens sont plus grand de respectivement 60 et 30 % avec la méthode B.

II-1.8.3.2 Influence du nombre de cycles : méthode A vs B

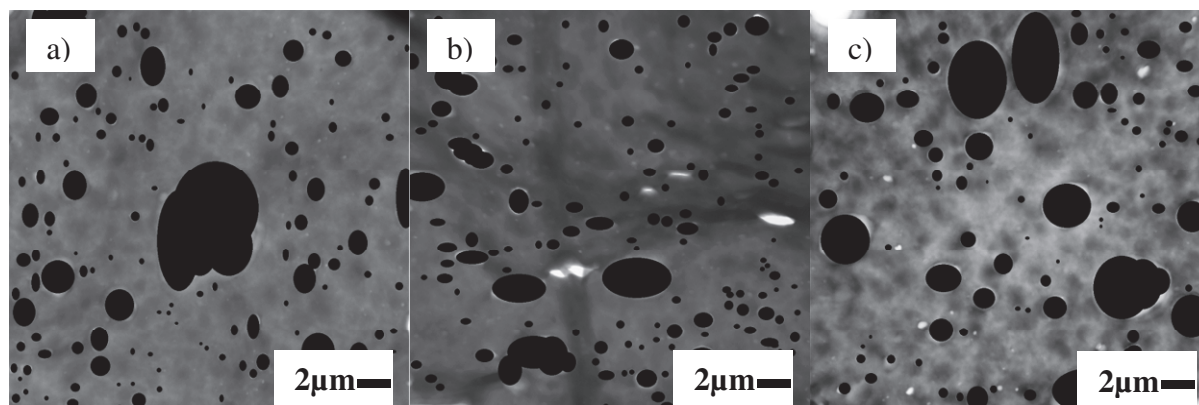


Figure II-60 : Images MET des mélanges PE/PS (80/20) en fonction du nombre de cycles : a) B-82v100N10, b) B-82v100N40, c) B-82v100N90

Tableau II-37 : Taille des particules de PS dans les mélanges PE/PS en fonction du nombre de cycles

Méthode	Nombre de cycles	R _n (nm)	R _v (nm)
B-82v100N10	10	331 ± 11	2199 ± 355
B-82v100N40	40	388 ± 37	1894 ± 486
B-82v100N90	90	558 ± 72	2280 ± 408

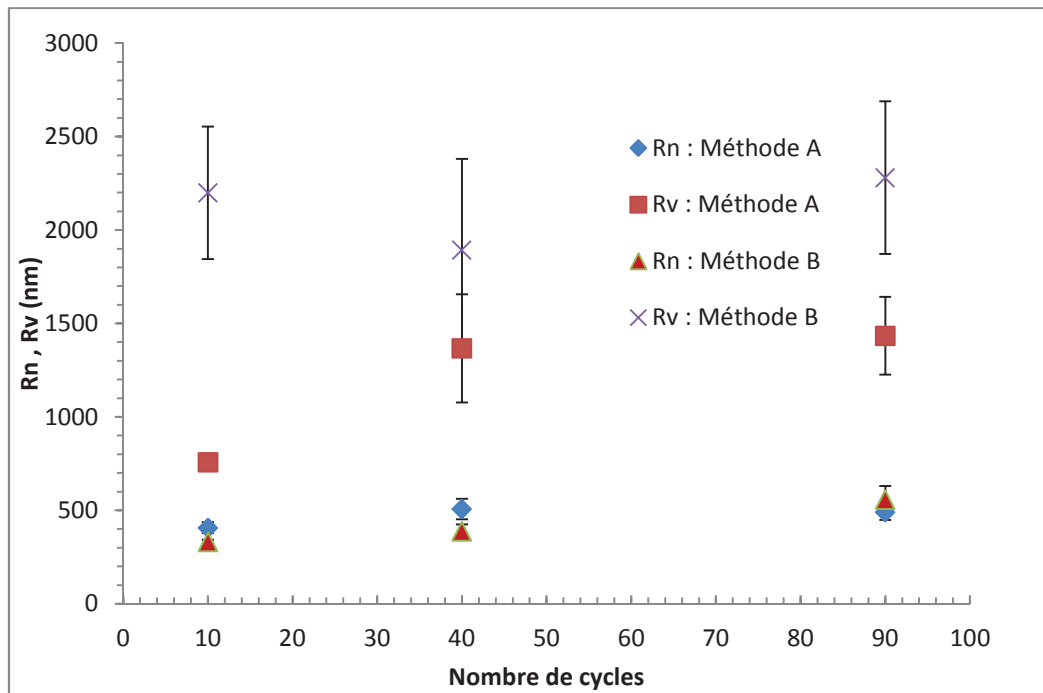


Figure II-61 : Rn et Rv des mélanges de PE/PS (80/20) à vitesse 10 cm.min⁻¹ effectués sans amorceurs en fonction du nombre de cycles

Avec la méthode B, le Rn suit la même tendance qu'avec la méthode A, il augmente avec le nombre de cycles.

Le Rv quant à lui atteint son minimum à 40 cycles avec la méthode B alors qu'avec la méthode A on obtenait quasiment la valeur maximale à ce nombre de cycle.

Pour résumer :

- Les Rv moyens obtenus avec la méthode B sont systématiquement très supérieurs à ceux obtenus avec la méthode A.
- La plus grande différence de Rv moyen est obtenue à 10 cycles.
- Les Rn obtenus avec la méthode A sont supérieurs de 20-30 % à 10 et 40 cycles à ceux de la méthode B.
- Les Rv obtenus avec la méthode A sont inférieurs de 70 et 30 %, à 10 et 40 cycles, à ceux de la méthode B.

II-1.8.4 Conclusion sur les mélanges PE/PS

A une concentration en phase dispersée de 20 %, les dimensions des rayons moyens des nodules de PS dispersés dans une matrice PE observés dans la littérature, oscillent autour de 2 μm sans compatibilisant. En termes de rayons moyens, nous obtenons des valeurs environ 4 fois inférieures mais avec une très grande polydispersité des tailles ($Rv/Rn > 4$).

II-2 Les mélanges ternaires TP/TP/TP

Nous avons ici réalisé des essais de mélanges ternaires TP/TP/TP (PE/PMMA/PS) à concentrations massiques 40/40/20 fixes avec un temps de résidence de 40 minutes. Comme pour les mélanges TP/TP ces mélanges ont été élaborés à partir soit de styrène (méthode A) soit de PS (méthode B) avec pour variable le nombre de cycles (10 et 90) uniquement.

Quatre mélanges ternaires PE/PMMA/PS (40/40/20) ont été réalisés.

Dans un premier temps, nous avons cherché à comprendre comment se repartissent les différentes phases dans le mélange final. Puis, pour évaluer l'influence du nombre de cycle de mélange ainsi que de la méthode, nous avons cherché à mesurer les tailles des nodules de PS dans la phase PMMA, de PMMA dans la phase PE et de PS dans la phase PE. Il faut noter que, dû au fort contraste en MET entre la phase PMMA et le PS, il est difficile de distinguer des nodules de PS dans la phase PE sans un marquage spécifique.

II-2.1 Analyse de la répartition des différentes phases PE, PMMA et PS

Si l'on se réfère au Tableau II-5, nous pouvons classer les tensions interfaciales des différents couples de polymères ainsi : $\sigma_{\text{PMMA/PS}} < \sigma_{\text{PE/PS}} < \sigma_{\text{PMMA/PE}}$

D'après la théorie [52, 53], résumée par la Figure II-63, avec dans notre cas la phase 1 qui correspond au PS, la phase 2 au PE et la phase 3 au PMMA on obtient les coefficients d'étalement suivant :

$$\lambda_{31} = \sigma_{12} - \sigma_{32} - \sigma_{13} = 4,83 - 9,40 - 0,91 = -5,48 \text{ mN.m}^{-1}$$

$$\lambda_{21} = \sigma_{13} - \sigma_{23} - \sigma_{12} = 0,91 - 9,40 - 4,83 = -13,32 \text{ mN.m}^{-1}$$

$$\lambda_{13} = \sigma_{32} - \sigma_{12} - \sigma_{31} = 9,40 - 4,83 - 0,91 = +3,66 \text{ mN.m}^{-1}$$

Nous sommes donc dans le cas d) de la Figure II-63. Le PS devrait donc se situer préférentiellement à l'interface entre le PMMA et le PE avec une morphologie de type dispersion de core(PMMA)-shell (PS) dans une matrice PE.

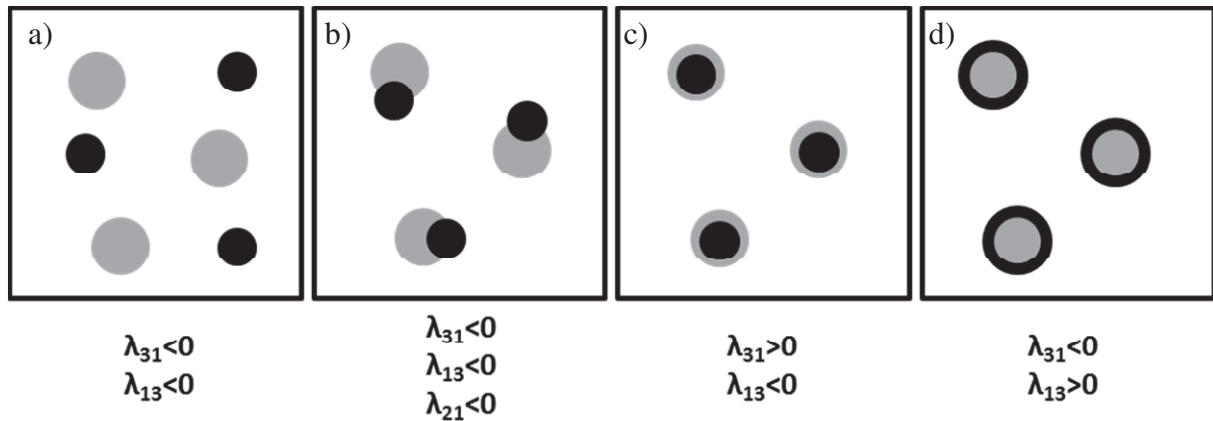


Figure II-63 : Schéma des morphologies possibles d'un mélange ternaire 1/2/3 en fonction de la tension interfaciale, d'après Reignier *et al.* [52] Hobbs *et al.* [53]. Phase 1 noir, phase 2 blanc, phase 3 gris. a) dispersion, b) partiellement inclus c) phase 1 incluse dans la phase 3, d) phase 3 incluse dans la phase 1 avec $\lambda_{31} = \sigma_{12} - \sigma_{32} - \sigma_{13}$

Pour vérifier la continuité du réseau PE, nous avons plongés les échantillons dans l'acide acétique (Figure II-65), solvant sélectif du PMMA. Aucun d'entre eux ne s'est désagrégé, il y a donc bien un réseau de PE continu. Nous avons aussi plongé les échantillons dans du cyclohexane (Figure II-66) pour extraire la phase PS.

Au vu des images de microscopie électronique obtenues (Figure II-64), le PE et le PMMA semblent former un réseau co-continu et dans une certaine mesure le PS aussi car il se situe à l'interface entre le PMMA et le PE. Il y a aussi des dispersions de nodules de PS dans les phases PMMA et PE ainsi que des dispersions de nodules de type core(PMMA)-shell (PS) dans la phase PE. Nos observations sont donc en cohérence avec la théorie.

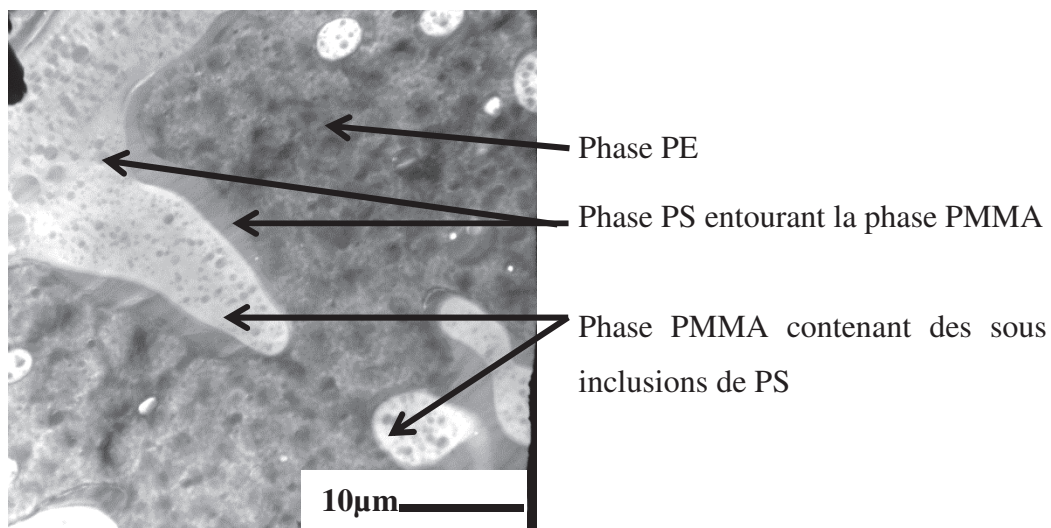


Figure II-64 : Image MET d'un du mélanges A-442v100N90

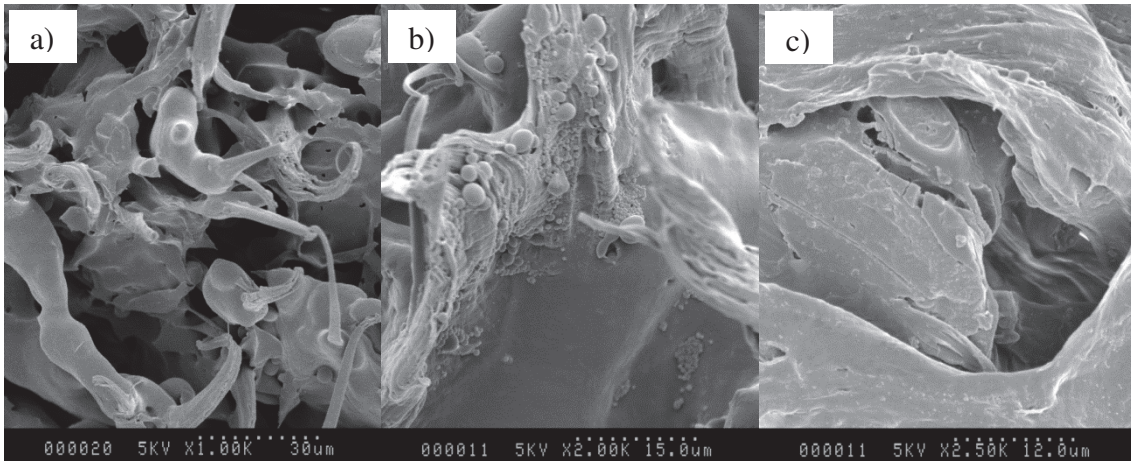


Figure II-65 : Image MEB : a) de l'échantillon témoins; d'un échantillon après dissolution dans l'acide acétique de b) A-442v100N10; c) A-442v100N90

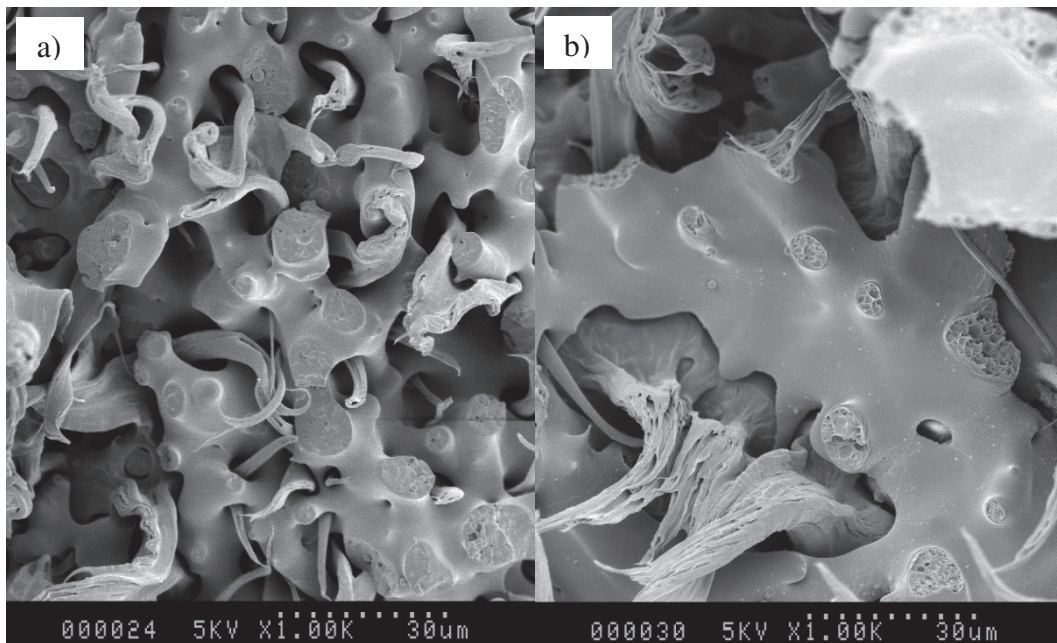


Figure II-66 : Image MEB, après dissolution dans du cyclohexane, d'un échantillon de a) A-442v100N10; b) A-442v100N90

Pour résumer :

- Les phases PE et PS se décollent parfois.
- Les phases PE et PMMA forme un réseau co-continu.
- Des nodules de type core(PMMA)-shell (PS) sont présents dans la phase PE
- Le PS se trouve à l'interface entre le PE et le PMMA ainsi que sous la forme de sous inclusions dans le PMMA

II-2.2 Influence du nombre de cycles

Nous avons ici évalué l'influence du nombre de cycles pour les mélanges ternaires PE/PMMA/PS à concentrations massiques constante 40/40/20, à la vitesse 100 cm.min⁻¹ avec la méthode A.

Tableau II-38 : Résultats des analyses d'images MET des mélanges PE/PMMA/PS

Mélanges	Rn	Rv	Rn	Rv	Rn	Rv
	PS dans PMMA	PS dans PMMA	PMMA dans PE	PMMA dans PE	PS dans PE	PS dans PE
A-442v100N90	177 ± 21	527 ± 162	1363 ± 393	2509 ± 1363	235 ± 37	566 ± 114
A-442v100N10	141 ± 16	320 ± 101	668 ± 234	388 ± 668	210 ± 74	536 ± 326

Avec seulement 10 cycles, les tailles des nodules de PS dispersés dans le PMMA sont plus petites (Rn : -20 % et Rv : -65 %) qu'avec 90 cycles (Tableau II-38). Au vu des images de microscopie (Figure II-67 et Figure II-68), il semble néanmoins que la quantité de PS incluse dans la phase PMMA soit aussi moindre dans le cas des mélanges réalisés avec seulement 10 cycles. Dans les deux cas, les nodules de PS dans la phase PMMA sont de formes sphériques.

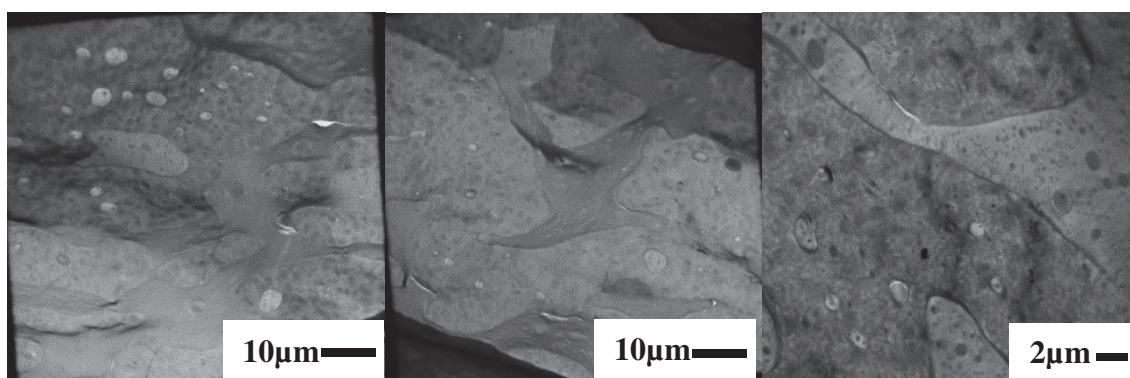


Figure II-67 : Images MET du mélange A-442v100N10

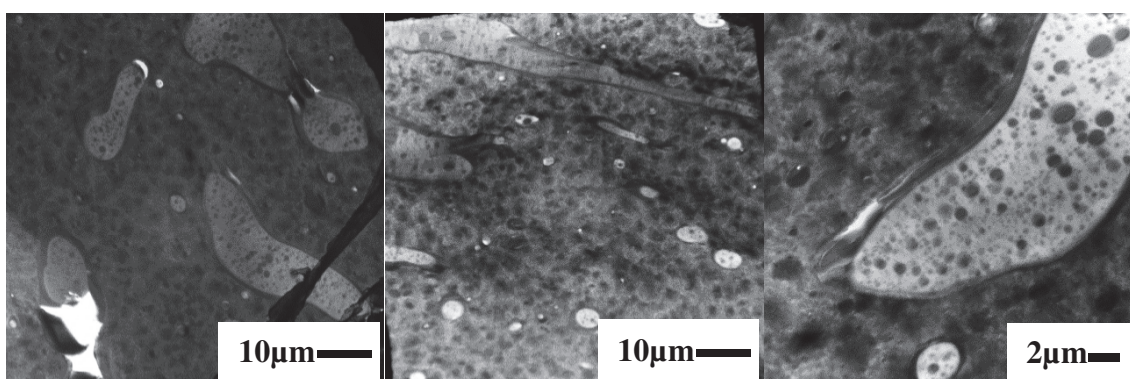


Figure II-68 : Images MET du mélange A-442v100N90

Pour résumer :

- Le matériau a une structure co-continue de PE et de PMMA avec quelques inclusions de PMMA.
- Des sous inclusions de PS sont présents dans la phase PMMA.
- La taille moyenne des sous inclusion de PS dans la phase PMMA est la plus faible à 10 cycles (Rn : -20 % et Rv : -65 %)
- Avec seulement 10 cycles, la concentration de phase PS de la phase PMMA semble un peu plus faible qu'avec 90 cycles.

II-2.3 Influence de la méthode

Nous avons ici évalué l'influence de la méthode A vs B, pour les mélanges ternaires PE/PMMA/PS à concentrations massiques constante 40/40/20, à la vitesse 100 cm.min⁻¹.

Les dimensions des nodules de PS dans la phase PE sont relativement indépendants de la méthode et du nombre de cycles, ils sont néanmoins toujours légèrement plus faibles dans le cas de la méthode A (Tableau II-38).

Tableau II-38 : Récapitulatif des résultats des analyses d'images MET pour les mélanges PE/PMMA/PS

Nomenclature	Rn PS	Rv	Rn PMMA	Rv	Rn	Rv
	dans PMMA	PS dans PMMA	dans PMMA	PMMA dans PE	PS dans PE	PS dans PE
(nm)						
A-442v100N90	177 ± 21	527 ± 162	1363 ± 393	2509 ± 1363	235 ± 37	566 ± 114
B-442v100N90	354 ± 194	580 ± 312	947 ± 26	2066 ± 947	296 ± 46	505 ± 94
A-442v100N10	141 ± 16	320 ± 101	668 ± 234	388 ± 668	210 ± 74	536 ± 326
B-442v100N10	194 ± 9	589 ± 106	555 ± 166	322 ± 555	245 ± 26	458 ± 84

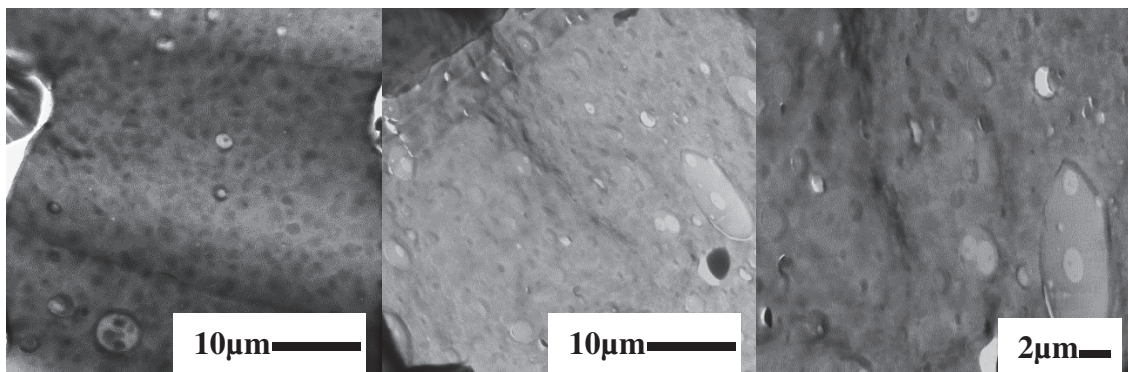


Figure II-69 : Images MET du mélange B-442v100N90

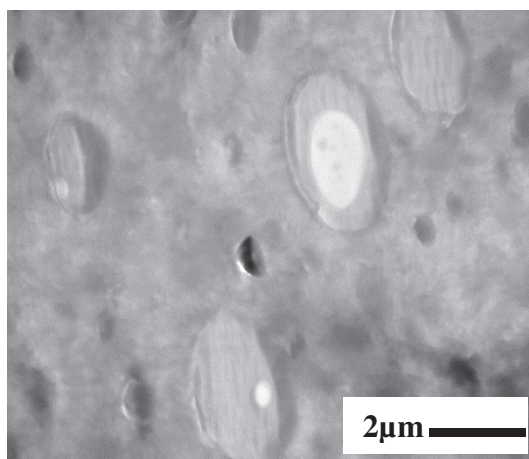


Figure II-70 : Images MET du mélange B-442v100N90

Dans le cas de la méthode B, on observe sur les images MET (Figure II-69 et Figure II-70) que de nombreux nodules de PMMA possèdent une interface constituée de PS dont l'épaisseur est importante comparativement aux dimensions des nodules.

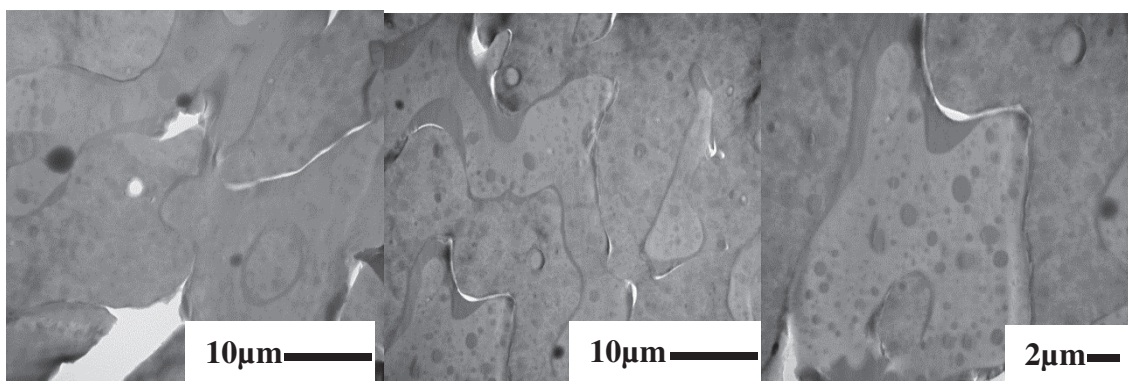


Figure II-71 : Images MET du mélange B-442v100N10

A 10 cycles, dans le cas de la méthode B, on peut observer sur les images MET (Figure II-71) que la phase PS ne semble pas répartie autour de la phase PMMA de manière aussi homogène qu'avec la méthode A (Figure II-68). Après dissolution de la phase PS on observe sur les Figure II-72 et Figure II-73 un réseau PS bien mieux développé à 90 cycles dans le cas de la méthode B.

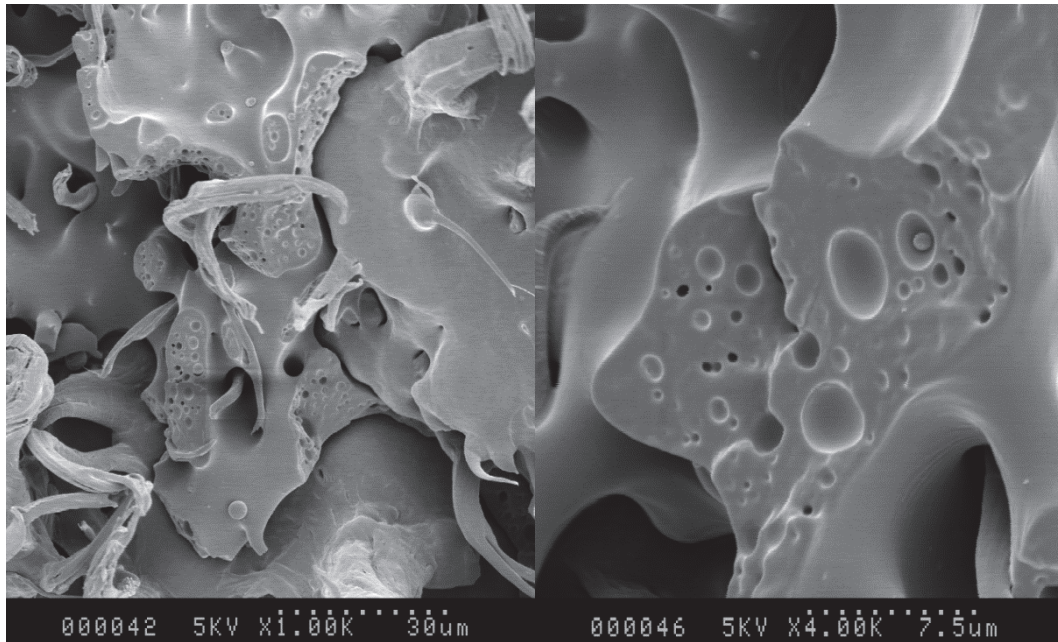


Figure II-72 : Images MEB du mélange : B-442v100N10 dissouts dans du cyclohexane

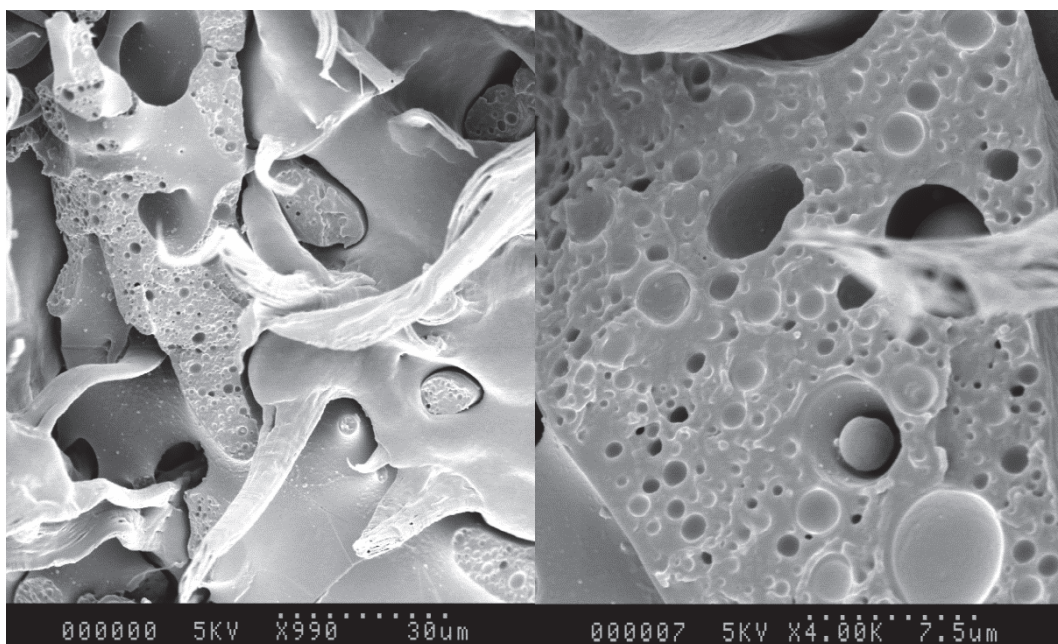


Figure II-73 : Images MEB du mélange B-442v100N90 dissout dans le cyclohexane

Au vu des images MEB de la Figure II-72 et de la Figure II-73, on observe une interpénétration des phases PE et PMMA dans le cas de la méthode B comme c'est le cas pour la méthode A (Figure II-66).

Pour résumer :

- Les sous-inclusions de PS dans le PMMA sont plus grossières avec la méthode B.
- Comme pour la méthode A, la phase PS se trouve à l'interface du PE et du PMMA

- Avec la méthode B, de nombreux nodules du type core(PMMA)-shell (PS) ont une coque (shell) d'épaisseur importante comparativement au diamètre des nodules de PMMA.
- La répartition de la phase PS autour de la phase PMMA est moins homogène dans le cas de la méthode B.
- Le PE et le PMMA forment un réseau interpénétré avec les deux méthodes A et B.
- Il y a parfois des décollements entre les phases PE et PS dans le cas de la méthode A et B.

II-2.4 Conclusion sur les mélanges PE/PMMA/PS

La structure générale des mélanges ternaires est de type co-continu, pour les phases PMMA et PE, le PS se situe quant à lui à l'interface des deux. Cette interface est plus fine et mieux répartie dans le cas de la méthode de polymérisation in-situ (méthode A). Le PS est aussi présent sous la forme de sous inclusions dans la phase PMMA. Ces sous inclusions sont plus nombreuses et plus fines dans le cas de la polymérisation in-situ. Les tailles des nodules de PS dans la phase PMMA des mélanges ternaires sont néanmoins 2-3 fois plus grossières que dans le cas des mélanges réactifs binaires PMMA/PS.

Les observations en MET de ces mélanges ont été difficiles car les échantillons se déchiraient rapidement sous l'effet des électrons. Pour éviter les déchirures au niveau de l'interface entre le PS et le PE, il serait intéressant d'utiliser l'amorceur du PS Trigonox 311 que nous avons utilisé dans le cas des mélanges réactifs PMMA/PS. En effet, cet amorceur est aussi utilisé pour la réticulation du PE. De cette manière on pourrait peut-être obtenir des réseaux PE et PMMA présentant une meilleure compatibilisation à l'interface grâce au PS et ainsi éviter les déchirures à ce niveau. Les faibles masses molaires et la polydispersité du PS devraient déjà, dans une moindre mesure agir comme agent compatibilisant entre le PE et le PMMA.

Références

1. Utracki, L.A., Commercial Polymer Blends. 1998: Springer.
2. Taillet, R., P. Febvre, and L. Villain, Dictionnaire de physique, ed. D.B. Supérieur. 2009.
3. Patnode, W. and W.J. Scheiber, The Density, Thermal Expansion, Vapor Pressure, and Refractive Index of Styrene, and the Density and Thermal Expansion of Polystyrene. J. Am. Chem. Soc, 1939. **61**(12): p. 3449–3451.
4. Odian, G., Principles of Polymerization, 4th Edition. 2004. 832.
5. Saini, S., A.K. Shukla, and A.K. Srivastava, Radical polymerization of styrene in the presence of ylide. Polymer Journal, 1985. **17**(10): p. 1117-1121.
6. Graham, W.D., J.G. Green, and W.A. Pryor, Radical production from the interaction of closed-shell molecules .10. chemistry of methylenecyclohexadiene and the thermal polymerization of styrene. journal of Organic Chemistry, 1979. **44**(6): p. 907-914.
7. Mayo, F.R., Chain Transfert in the Polymerization of styrene. VIII. Chain Transfer with Bromobenzene and Mechanism of Thermal Initiation. J. Am. Chem. Soc., 1953. **75**(24): p. 6133–6141.
8. Mayo, F.R., The dimerization of styrene. J. Am. Chem. Soc., 1968. **90**(5): p. 1289–1295.
9. Hui, A.W., Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. An experimental study. Journal of Applied polymer science, 1972. **16**: p. 749-769.
10. Rodgers, P.A., Pressure volume temperature relationships for polymeric liquids - a review of equations of state and their characteristic parameters for 56 polymers. journal of Applied Polymer Science, 1993. **48**(6): p. 1061-1080.
11. Arashiro, E.Y. and N.R. Demarquette, Influence of temperature, molecular weight, and polydispersity of polystyrene on interfacial tension between low-density polyethylene and polystyrene. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **74**(10): p. 2423-2431.
12. Fox, T.G. and P.J. Flory, Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. Influence of Molecular Weight. Journal of Applied Physics, 1950. **21**: p. 581.
13. Wu, S., Surface and interfacial tensions of polymer melts. II. Poly(methyl methacrylate), poly(n-butyl methacrylate), and polystyrene. J. Phys. Chem., 1970. **74**(3): p. 632-638.
14. Carriere, C.J., G. Biresaw, and R.L. Sammler, Temperature dependence of the interfacial tension of PS/PMMA, PS/PE, and PMMA/PE blends. Rheologica Acta, 2000. **39**(5): p. 476-482.
15. Ellingson, P.C., *et al.*, Molecular-weight dependence of polystyrene poly(methyl methacrylate) interfacial-tension probed by imbedded-fiber retraction. Macromolecules, 1994. **27**(6): p. 1643-1647.
16. Gaur, U. and B. Wunderlich, Heat-capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules .5. polystyrene. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1982. **11**(2): p. 313-325.
17. Callaghan, T.A. and D.R. Paul, Interaction energies for blends of poly(methyl methacrylate), polystyrene, and poly(alpha-methylstyrene) by the critical molecular-weight method. Macromolecules, 1993. **26**(10): p. 2439-2450.
18. Kressler, J., *et al.*, Study of polymer polymer interfaces - a comparison of ellipsometric and tem data of pmma/ps and pmma/san systems. Macromolecules, 1993. **26**(8): p. 2090-2094.
19. Schubert, D.W. and M. Stamm, Influence of chain length on the interface width of an incompatible polymer blend. Europhysics Letters, 1996. **35**(6): p. 419-424.
20. Russell, T.P., R.P. Hjelm, and P.A. Seeger, Temperature-dependence of the interaction parameter of polystyrene and poly(methyl methacrylate). Macromolecules, 1990. **23**(3): p. 890-893.
21. Zetterlund, P.B., S. Yamauchi, and B. Yamada, High-temperature propagation and termination kinetics of styrene to high conversion investigated by electron paramagnetic resonance spectroscopy. Macromolecular Chemistry and Physics, 2004. **205**(6): p. 778-785.

22. Taherzadeh, M. and J.W. Hodgins, Temperature effects on gamma-initiated polymerization of styrene .3. conversion in range 150-200 degrees. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1975. **13**(2): p. 425-435.
23. Fox, T.G. and P.J. Flory, Viscosity-Molecular Weight and Viscosity-Temperature Relationships for Polystyrene and Polyisobutylene. Goodyear Tire and Rubber, 1948. **70**: p. 2384.
24. Van Krevelen, D.W., Properties of Polymers (fourth Edition): Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions. 2008: Elsevier.
25. Sundararaj, U. and C.W. Macosko, Drop breakup and coalescence in polymer blends - the effects of concentration and compatibilization. Macromolecules, 1995. **28**(8): p. 2647-2657.
26. Calvao, P.S., M. Yee, and N.R. Demarquette, Effect of composition on the linear viscoelastic behavior and morphology of PMMA/PS and PMMA/PP blends. Polymer, 2005. **46**(8): p. 2610-2620.
27. Yee, M., P.S. Calvao, and N.R. Demarquette, Rheological behavior of poly(methyl methacrylate)/polystyrene (PMMA/PS) blends with the addition of PMMA-ran-PS. Rheologica Acta, 2007. **46**(5): p. 653-664.
28. Parent, R.R. and E.V. Thompson, Fracture surface morphology and phase relationships of polystyrene-poly(methyl methacrylate) systems .1. low-molecular-weight polystyrene in poly(methyl methacrylate). Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1978. **16**(10): p. 1829-1847.
29. Jeon, H.K., J.B. Zhang, and C.W. Macosko, Premade vs. reactively formed compatibilizers for PMMA/PS melt blends. Polymer, 2005. **46**(26): p. 12422-12429.
30. Lee, J.K. and C.D. Han, Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer. Polymer, 1999. **40**(23): p. 6277-6296.
31. Oosterlinck, F., *et al.*, Morphology development of a PS/PMMA polymer blend during flow in dies. Rheologica Acta, 2005. **44**(6): p. 631-643.
32. Utracki, L.A. and Z.H. Shi, Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder .1. droplet dispersion and coalescence - a review. Polymer Engineering and Science, 1992. **32**(24): p. 1824-1833.
33. Manas-Zloczower, I., Mixing and compounding of polymers : theory and practice (2nd Ed.). 2009: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG.
34. Grace, H.P., Dispersion phenomena in high-viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. Chemical Engineering Communications, 1982. **14**(3-6): p. 225-277.
35. Plochocki, A.P., S.S. Dagli, and R.D. Andrews, The interface in binary-mixtures of polymers containing a corresponding block copolymer - effects of industrial mixing processes and of coalescence. Polymer Engineering and Science, 1990. **30**(12): p. 741-752.
36. Favis, B.D. and J.P. Chalifoux, The effect of viscosity ratio on the morphology of polypropylene polycarbonate blends during processing. Polymer Engineering and Science, 1987. **27**(21): p. 1591-1600.
37. Huneault, M.A., Z.H. Shi, and L.A. Utracki, Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder .4. a new computational model with coalescence. Polymer Engineering and Science, 1995. **35**(1): p. 115-127.
38. Ghodgaonkar, P.G. and U. Sundararaj, Prediction of dispersed phase drop diameter in polymer blends: The effect of elasticity. Polymer Engineering and Science, 1996. **36**(12): p. 1656-1665.
39. Breuer, O., U. Sundararaj, and R.W. Toogood, The design and performance of a new miniature mixer for specialty polymer blends and nanocomposites. Polymer Engineering and Science, 2004. **44**(5): p. 868-879.
40. Alam, T.M., *et al.*, Nanostructured polymer blends: Synthesis and structure. Polymer, 2005. **46**(26): p. 12468-12479.

41. Bouquey, M., *et al.*, Morphological Study of Two-Phase Polymer Blends During Compounding in a Novel Compounder on the Basis of Elongational Flows. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. **119**(1).
42. Rondin, J., *et al.*, Dispersive mixing efficiency of an elongational flow mixer on PP/EPDM blends: Morphological analysis and correlation with viscoelastic properties. *Polymer Engineering and Science*, 2014. **54**(6): p. 1444-1457.
43. Li, H.X. and G.H. Hu, The early stage of the morphology development of immiscible polymer blends during melt blending: Compatibilized vs. uncompatibilized blends. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2001. **39**(5): p. 601-610.
44. Fortelny, I. and A. Zivny, Film drainage between droplets during their coalescence in quiescent polymer blends. *Polymer*, 1998. **39**(12): p. 2669-2675.
45. Leveson, P., W.A.E. Dunk, and R.J. Jachuck, Investigation of shear effects on styrene free radical polymerization using a narrow channel reactor. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. **94**(4): p. 1365-1369.
46. Miroshnikov, Y.P., A.K. Egorov, and M.V. Egorova, Measuring of Coalescence in Polymer Melt Blends Flowing Through Converging Channels. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. **120**(5): p. 2724-2733.
47. Guido, S., M. Simeone, and M. Villone, Diffusion effects on the interfacial tension of immiscible polymer blends. *Rheologica Acta*, 1999. **38**(4): p. 287-296.
48. Li, D. and B.X. Han, Impregnation of polyethylene (PE) with styrene using supercritical CO₂ as the swelling agent and preparation of PE/polystyrene composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000. **39**(12): p. 4506-4509.
49. Kim, B.S. and S.C. Kim, Free radical grafting of styrene onto polyethylene in intensive mixer. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998. **69**(7): p. 1307-1317.
50. Heikens, D. and W. Barentsen, Particle dimensions in polystyrene-polyethylene blends as a function of their melt viscosity and of concentration of added graft copolymer. *Polymer*, 1977. **18**(1): p. 69-72.
51. Diaz, M.F., S.E. Barbosa, and N.J. Capiati, Reactive compatibilization of PE/PS blends. Effect of copolymer chain length on interfacial adhesion and mechanical behavior. *Polymer*, 2007. **48**(4): p. 1058-1065.
52. Reignier, J. and B.D. Favis, Control of the subinclusion microstructure in HDPE/PS/PMMA ternary blends. *Macromolecules*, 2000. **33**(19): p. 6998-7008.
53. Hobbs, S.Y., M.E.J. Dekkers, and V.H. Watkins, Toughened blends of poly(butylene terephthalate) and bpa polycarbonate .1. morphology. *Journal of Materials Science*, 1988. **23**(4): p. 1219-1224.

Chapitre III Elaboration et caractérisations de mélanges réactifs

TP/TD

Depuis la fin des années 1970 a été mise en œuvre une stratégie visant à mélanger au moins deux phases polymères afin d'élaborer de nouveaux matériaux bénéficiant d'une synergie de propriétés. Dans ce contexte, l'idée d'associer une phase thermodurcissable (TD) à une phase thermoplastique (TP) a souvent été envisagée.

L'insertion de nodules souples thermoplastiques dans une matrice rigide de type réseau époxyde permet par exemple un renforcement de la ténacité de ce dernier en jouant le rôle de concentrateur de contraintes [1, 2].

A l'inverse, la présence de domaines réticulés et rigides dans une matrice thermoplastique peut contribuer à augmenter la résistance du matériau à la déformation.

De par leur nature infusible, il est nécessaire d'effectuer la réaction de polymérisation des TD durant la phase de mélange ou à posteriori de celle-ci.

Plusieurs situations relatives aux mélanges réactifs à base de TD sont décrites dans la littérature.

- Situation 1 : Le mélange réactif initial est miscible. Il comprend une phase thermoplastique (TP) solubilisée dans des monomères. Deux cas sont alors envisageables :

- 1 La séparation de phase a lieu en cours de polymérisation du TD. Différents types de morphologies peuvent alors être envisagées : une phase continue riche en TD ou en TP ou une structure bi-continue [1, 3].
- 2 Aucune séparation de phase n'a lieu au cours de la polymérisation du TD (c'est le cas lorsque la concentration en TP est très faible ou lorsqu'une réaction chimique entre le TP et le TD a lieu en cours de polymérisation) [4, 5].

- Situation 2 : Le mélange réactif initial n'est pas miscible et consiste en une suspension de particules TP dans une phase de monomères précurseurs d'un réseau TD. Ces particules peuvent être des TP déjà synthétisés ou des liquides constitués de monomères précurseurs du TP. Au final, on obtient une structure hétérogène sans qu'une séparation de phase n'ait lieu [6, 7].

- Une dernière situation est envisageable pour parvenir à élaborer des matériaux TP/TD. Elle consiste à disperser tout d'abord des monomères polycondensables ou polyadditionnables précurseurs d'un réseau TD dans une matrice TP visqueuse puis à les polymériser in-situ. Dans ce cas, il est à nouveau possible d'avoir les deux situations où le mélange est initialement miscible ou immiscible.

Cette stratégie, bien que très séduisante, s'est toujours heurtée à des problèmes de procédé freinant du même coup son exploitation à une échelle industrielle.

En effet, comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, les écoulements cisailant majoritaires dans les mélangeurs classiquement utilisés telles que les extrudeuses bi-vis, ne favorisent pas la dispersion d'une phase minoritaire dont la viscosité est très différente de la phase majoritaire TP. Les morphologies obtenues sont très grossières et ne contribuent généralement pas à améliorer les performances du matériau final. En augmentant la température de mise en œuvre, on parvient à réduire ce rapport de viscosité et donc à améliorer la dispersion du mélange mais il faut alors choisir des systèmes bien moins réactifs, ce qui limite le choix des matrices TD [8, 9]. De plus, la quantité de monomères pouvant être incorporée dans la matrice visqueuse est limitée à quelques pourcents en poids, pour éviter le problème bien connu de lubrification à la paroi dans le mélangeur, synonyme d'une mauvaise qualité de mélange.

A la faveur de ce constat et en s'appuyant sur les très bons résultats de la polymérisation in-situ du styrène dans une matrice de PMMA à l'aide du RMX[®], nous avons adapté notre procédure à des systèmes réactifs de type TP/TD. Dans ce chapitre seront exposés les conditions expérimentales de mise en œuvre de ces matériaux ainsi que les principaux résultats que nous avons obtenus à partir de mélanges réactifs : initialement miscibles (PS/Epoxyde) puis initialement immiscibles (PE/Epoxyde). Nous discuterons enfin des perspectives à explorer pour poursuivre dans cette voie qui semble très prometteuse.

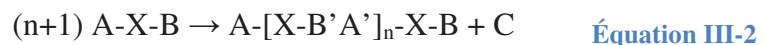
III-1 Quelques généralités sur les polymères thermodurcissables

Les polymères thermodurcissables sont des polymères réticulés chimiquement. Cette réticulation peut être faite directement durant la polymérisation avec l'ajout de monomères de fonctionnalités supérieures à 2 ou par pontage de chaînes de polymères (qui présentent des insaturations) déjà existants. Lorsque le taux de réticulation est suffisant pour faire un

maillage dans l'ensemble du matériau, il devient un matériau thermodur et ne peut plus être mis en forme. Le module élastique au plateau caoutchouteux est d'autant plus bas que la masse molaire entre deux nœuds de réticulation est élevée.

Les élastomères sont des polymères thermodurs utilisés bien au-dessus de leur température de transition vitreuse. Ils ne s'écoulent pas et possèdent une très grande déformabilité car ils sont composés de longues chaînes rassemblées en pelotes au repos et faiblement réticulés. En effet, lorsque l'on étire l'élastomère, ses chaînes se déplient mais ne peuvent se séparer du fait de la réticulation chimique (liaisons covalentes entre les chaînes) et mécanique (points d'enchevêtrement). Il existe néanmoins des élastomères thermoplastiques qui sont généralement des copolymères constitués d'une partie souple et d'une partie rigide à la température d'utilisation. Ils présentent une réticulation physique en raison de l'immiscibilité des phases souple et rigide. L'action de la température permet cependant la mobilité des chaînes, ce qui permet de les mettre en œuvre théoriquement infiniment comme des thermoplastiques. C'est le cas du SBS par exemple.

La réticulation peut par exemple être réalisée par du soufre dans le cas de la vulcanisation, par polymérisation radicalaire avec du styrène dans le cas des résines polyester, par polyaddition de diamines dans le cas des résines polyépoxyde ou encore par réaction de polycondensation. Les réactions de polycondensation se poursuivent jusqu'à l'équilibre avec les sous-produits de la réaction qu'elles produisent. Pour déplacer l'équilibre au bénéfice du produit voulu, il est nécessaire de les évacuer au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Les réactions de polyaddition ne génèrent pas de sous-produit. Les équations générales des réactions de polycondensation et de polyaddition sont présentées ci-dessous (Équation III-1, III-2) :



Dans le cas des résines époxydes, différentes voies sont possibles pour former des réseaux tridimensionnels :

- L'homo-polymérisation de molécules contenant des fonctions oxiranes grâce à l'action d'amorceurs acides ou basiques.
- La copolymérisation avec des composés contenant des fonctions (di-amines primaires et secondaires, phénols, etc...) capables de réagir avec les fonctions oxiranes.

III-2 Les mélanges TP/TD

Nos mélanges réactifs TP/TD ont été réalisés sur la base d'une matrice TP constituée soit de PS, soit de PE. La phase TD quant à elle est constituée d'une résine époxy. Ces mélanges réactifs ont été élaborés suivant deux modes de mélanges et deux vitesses de déplacement des pistons différents. Comme dans le cas des mélanges TP/TP (voir chapitre II), nous avons évalué les morphologies des mélanges grâce à la microscopie électronique MET et MEB.

III-2.1 Les matériaux pour l'élaboration des mélanges TP/TD et leurs caractéristiques.

Il existe un grand nombre de possibilités dans le choix d'un agent réticulant pour les époxydes. Le choix du système thermodurcissable DGEBA(n = 0,15)/MDEA initialement miscibles avec le PS, identique à celui présenté dans les travaux de L. Meynié [8, 10], a principalement été motivé par la possibilité de se comparer aux morphologies de mélanges PS/époxyde obtenues précédemment. Dans le cas des mélanges initialement immiscible nous avons choisi comme matrice le PE pour cette fois nous comparer aux morphologies de mélanges présentés dans la thèse de T. Vivier [11].

Les caractéristiques du PS (PS143E) et du PE (PE033) que nous avons utilisé comme matrice TP ont été décrites au chapitre II. Ces deux systèmes sont très différents, car à la température de mélange (180°C), contrairement au PS, le PE n'est ni miscible avec la DGEBA ni avec la MDEA.

Les constituants de la résine époxyde.

La résine époxyde utilisée comme TD est constituée :

- de DGEBA (n = 0,15) : oligomères di-époxydes de diglycidyl éther de bisphénol A (Figure III-1).

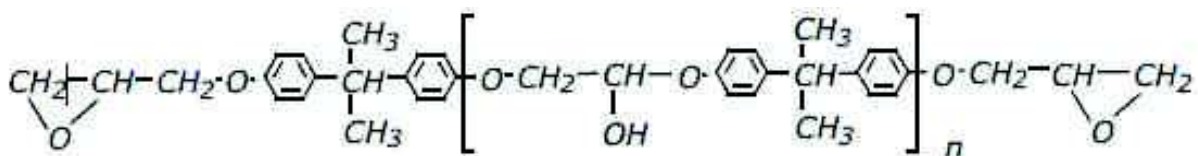


Figure III-1 : Formule générale de la DGEBA : Diglycidyl éther du bisphénol A [10]

- de MDEA : monomères de diamine 4,4 méthylènebis 2,6 diéthylaniline (Figure III-2). Cette diamine se présente sous la forme d'une poudre à température ambiante mais est liquide à partir de 90 °C.

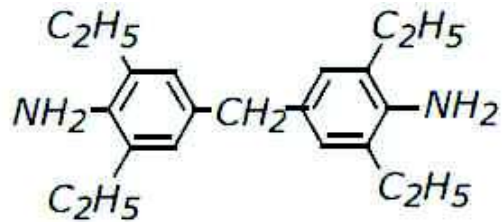


Figure III-2 : Structure chimique de la MDEA [10]

Les deux composants de la résine sont miscibles entre eux à une température supérieure à 90 °C [10, 11].

Quelques caractéristiques de la résine époxyde utilisée sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau III-1) :

Tableau III-1 : Propriétés des constituants de la résine époxyde

	M_n (g.mol ⁻¹)	Tg (°C)	Tf (°C)
DGEBA : n=0,15 (Bakélite 0164 Interdesco),	382,6	-27	47
MDEA (Sigma-Aldrich)	310,5	-	88

La réaction de polyaddition des groupes époxydes de la DGEBA avec les groupes amines de la MDEA conduit à la formation de la résine thermodur (Figure III-3).

Etant donné que la MDEA a quatre protons réactifs et que la DGEBA a deux groupes oxiranes réactifs, il faudra donc mettre deux fois plus de moles de DGEBA que de MDEA pour être dans des proportions stœchiométriques. On rappelle que le rapport stœchiométrique R est égale au quotient entre le nombre de protons réactifs de l'amine et le nombre de groupes oxiranes présent sur la DGEBA.

Dans les proportions stœchiométriques, le rapport molaire sera donc : $\frac{n_{DGEBA}}{n_{MDEA}} = 2$ et le rapport massique : $\frac{m_{DGEBA}}{m_{MDEA}} = 2,47$.

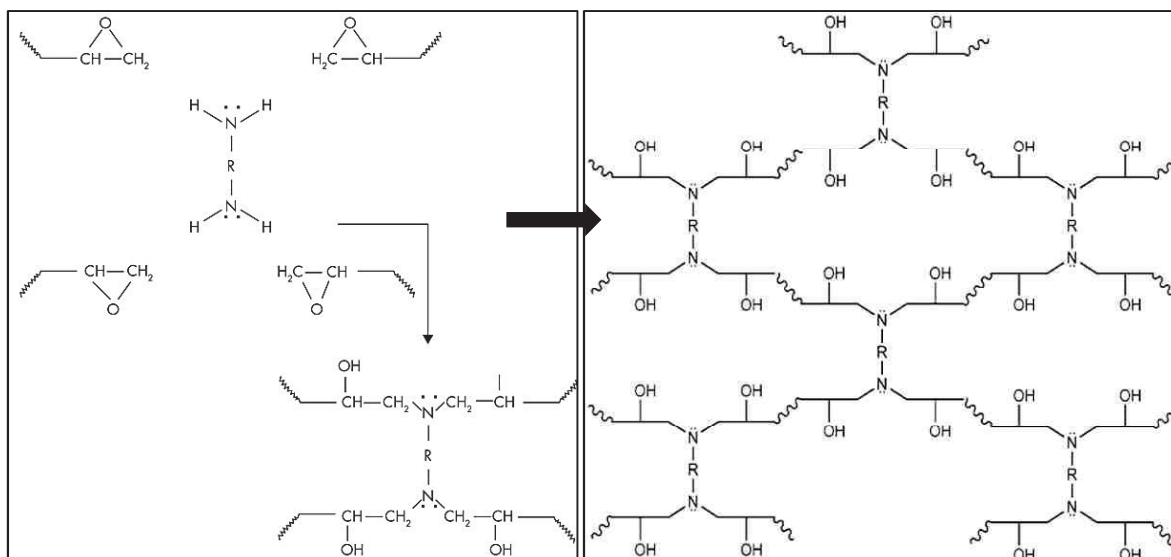


Figure III-3 : Formation de la résine époxyde à partir de MDEA et de DGEBA

La détermination de la cinétique de polymérisation de la résine :

Pour déterminer la cinétique de la réaction de réticulation à 180°C de la DGEBA avec la MDEA, nous les avons dans un premier temps mélangés en proportion stœchiométrique dans des tubes à essais. La DGEBA et la MDEA ont été mélangés environ 15 minutes à 90°C, température à laquelle la réactivité est très faible, avec un mélangeur simple hélice jusqu'à obtenir un mélange homogène. Une masse de 2,5 g de ce mélange réactif a été introduit dans sept tubes à essais Pyrex. Ces tubes ont ensuite été préchauffés dans un bain d'huile thermostaté à 90°C puis dans un second bain à 180°C pour effectuer la polymérisation. Le temps de résidence de chaque tube dans le bain d'huile est indiqué dans le Tableau III-2. Immédiatement après leur sortie du bain d'huile, les tubes ont été plongés dans un bain de carboglace pour bloquer la réaction de polymérisation.

Une fois extraits des tubes, les échantillons de résine concassés ont été plongés dans du toluène durant 48h pour en extraire la partie de la résine non réticulée, puis séchés sous vide à 30°C durant 48h.

Pour déterminer « l'avancement » de la réaction, la masse restante après dissolution a été comparée à la masse introduite (Tableau III-2).

Tableau III-2 : Résultats de la détermination de la cinétique de polymérisation de la résine

Temps de réaction (min)	Masse restante après dissolution/séchage (%)	Réticulation
80	99,71	oui
65	99,68	oui
50	99,28	oui
35	92,63	partiel
20	81,84	partiel
10	0	non

En accord avec nos résultats et ceux de Laure Meynié (Figure III-4), pour obtenir un avancement de la réaction de réticulation quasi maximal nous avons choisi un temps de résidence de la résine dans le RMX[®] de 50 min.

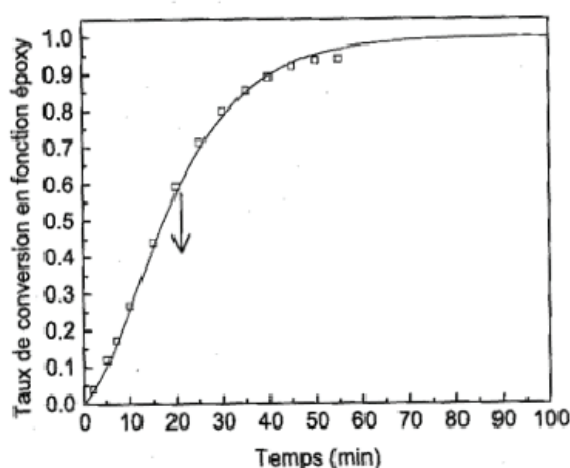


Figure III-4 : Taux de conversion en fonction époxyde du système DGEBA/MDEA à 170°C en fonction du temps de réaction d'après Meynié [10]. La flèche représente le temps de gélification

La gélification correspond à l'augmentation rapide de la masse molaire moyenne du TD, qui indique la formation d'un réseau tridimensionnel. On passe donc d'un état visqueux à un état caoutchoutique. D'après les résultats que nous avons obtenus (Tableau III-2), le temps de gélification à 180°C du couple DGEBA/MDEA est de 20 min environ, ce qui est en accord avec la bibliographie (Figure III-4).

Nous avons tenté d'évaluer, par mesure DSC, l'enthalpie de la réaction de réticulation époxy/amine par intégration du pic exothermique ainsi que la Tg pour déterminer le degré d'avancement de la réaction. Bien que ces techniques aient été déjà utilisées [10], les mesures n'ont pas été concluantes et devront être investiguées davantage.

III-2.2 Préparation des mélanges TP/TD

Nous avons préparé les mélanges TP/TD dans le RMX[®] tel qu'il a été décrit au chapitre II avec l'élément de mélange 15/3 (L/D) suivant 2 modes, l'un nommé « continu », l'autre « simple ».

- Dans un cas, nous avons utilisé un temps de temporisation entre chaque nouveau cycle de mélange (aller-retour de la matière) pour que l'ensemble des cycles soient étalés sur une durée de séjour dans le RMX[®] de 50 min. On parlera alors de « mélange continu ».
- Dans un deuxième cas, les cycles de mélanges commencent dès la fin de l'introduction de la DGEBA comme dans le cas des « mélange continus » mais sans temporisation. A la fin de l'ensemble des cycles de mélange, la matière est maintenue au repos dans le RMX[®] un temps suffisant pour obtenir une durée de polymérisation de 50 minutes. Dans ce cas, on parlera de « mélange simple ».

Dans les deux cas, la MDEA et la DGEBA ont été introduits séparément pour éviter que la polymérisation débute dans les canaux d'admission.

En accord avec les mesures de « cinétique » de polymérisation préalables (Tableau III-2) le temps de résidence total des différents composants doit être de 50 minutes pour obtenir un avancement de la polymérisation suffisant pour avoir un réseau tridimensionnel.

Les mélanges ont été élaborés avec 5 g de résine (1,44 g de MDEA et 3,56 g de DGEBA) pour 45 g de TP, donc à 10 %m de TD dans la matrice TP.

III-2.2.1 La méthode de mélange « continu » (CO)

Le but de cette méthode est d'obtenir un mélange TP/TD dont le thermodur a entièrement été polymérisé durant la phase de mélange (dynamique).

Voici les étapes de cette méthode :

- 1) Introduction des polymères (PS ou PE) sous forme de granulés avec la diamine (MDEA) au débit de $9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ dans la chambre de gauche du RMX[®] grâce à l'extrudeuse. Le RMX[®] et l'extrudeuse sont maintenues à 180°C par des colliers chauffants.

- 2) Introduction de l'époxyde (DGEBA), préalablement chauffé à 90°C pour qu'il soit liquide, dans la chambre de droite grâce à la pompe haute pression. Une contre-pression, maintenue durant l'ensemble des étapes de la méthode, est appliquée sur le piston.
- 3) Mélange des matières grâce aux cycles d'aller-retour des pistons. Les 94 cycles d'aller-retour débutent dès la fin de l'introduction du DGEBA liquide. Un temps de temporisation entre chaque nouveau cycle est appliqué pour que l'ensemble des 94 cycles durent 50 min. Le temps de temporisation est de 10 et 21 s pour des vitesses respectivement de 50 et 100 cm.mn⁻¹.
- 4) Récupération de l'ensemble de la matière par la vanne de sortie. Le matériau subit une trempe à température ambiante.

III-2.2.2 La méthode de mélange « simple » (SI)

Le but de cette méthode est de disperser les composants précurseurs du thermoset en dynamique puis de les laisser polymériser en statique.

- 1) Introduction des polymères comme pour les « mélanges continus ».
- 2) Introduction de l'époxyde (DGEBA) comme pour les « mélanges continus ».
- 3) Mélange des composants en 94 cycles d'aller-retour des pistons qui débutent dès la fin de l'introduction du liquide. Le temps de mélange est de 33 et 17 min pour une vitesse de piston de respectivement 50 et 100 cm.mn⁻¹.
- 4) Maintien du mélange à 180°C dans le RMX[®] le temps nécessaire pour obtenir un temps de résidence total (mélange + attente) de 50 mn, soit un temps d'attente de 17 et 33 min pour respectivement une vitesse de piston de 50 et de 100 cm.mn⁻¹.
- 5) Etape de récupération de la matière, comme pour les « mélanges continus ».

III-2.2.3 Nomenclature des mélanges

Pour les mélanges préparés avec les méthodes CO et SI, les morphologies ont été évaluées suivant deux aspects :

1. La concentration en phase époxy
2. La vitesse des pistons

La nomenclature utilisée pour les différentes conditions expérimentales est la suivante : CO-91v100N90 : « CO » réfèrent à la méthode CO ou SI; « 91 » en référence à la composition

(%/m) 90/10; « v100 » réfère à la vitesse des pistons de 50 ou 100 cm.min⁻¹ (v = 100 cm.min⁻¹ dans ce cas).

III-2.3 Quelques résultats de la littérature sur les mélanges TP/époxyde

III-2.3.1 Résultats de T. Vivier [11]

Dans son étude, T. Vivier a effectué des mélanges réactifs TP/TD : PS (M_n = 175 kg.mol⁻¹ I_p = 2,3) /époxyde, PE/époxyde et PP/époxyde. Les mélanges ont été réalisés suivant deux modes :

- un mode statique où la matrice ainsi que les différents composants de la résine sont mélangés au malaxeur durant quelques minutes à 120 °C pour homogénéiser les composants puis mis sous presse chauffante à 180 °C.
- un mode dynamique au malaxeur HAAKE® à 64 tr.min⁻¹ à 180 °C

En statique :

Dans le cas des mélanges PS/époxyde, il obtient une dispersion sphérique de TD de rayon moyen : R_n = 350 nm et R_n = 700 nm pour respectivement des mélanges à 10 %m et 25 %m de DGEBA+IPD.

En dynamique :

Dans le cas des mélanges PS/époxyde à 25 %m de DGEBA+IPD : la dimension moyenne des nodules n'a pas été évaluée mais ils ont la forme de bâtonnets de longueur 50-100 μm pour une épaisseur de 10 μm environ.

Dans le cas des mélanges PE/DGEBA à 10 %m de DGEBA seul, il obtient des gouttelettes de diamètre de 1-15 μm et parfois de plusieurs centaines de micromètres.

Pour le système PP/DGEBA ou PE/DGEBA à 5,5 %m de DGEBA seul, il obtient des dispersion sphériques de diamètres inférieurs à 3 μm.

Lors de la réticulation de l'époxyde dans un système PP/époxyde à 5,5 %m de DGEBA+DDM, les nodules de TD perdent leurs formes sphériques et présentent des dimensions de l'ordre de 20 μm.

Les conditions ainsi que les résultats qui ont été obtenus par T. Vivier dans le cas des mélanges TP/TD sont résumés dans le tableau (Tableau III-3).

Tableau III-3 : Récapitulatif des mélanges TP/TD de T. Vivier

Dispersion de	% de phase dispersée	Matrice	Mode	Forme et dimension
DGEBA+IPD	10	PS	statique	Sphérique R = 350 nm
DGEBA+IPD	25	PS	statique	Sphérique R = 700 nm
DGEBA+IPD	25	PS	dynamique	Batonnet 50-100 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$
DGEBA	10	PE	dynamique	Sphérique R = 0,5-7,5 μm
DGEBA	5,5	PP	dynamique	Sphérique 1,5 μm
DGEBA	5,5	PE	dynamique	Sphérique 1,5 μm
DGEBA+DDM	5,5	PP	dynamique	Non sphérique d'environ 20 μm

III-2.3.2 Résultats de L. Meynié [8-10]

Dans son étude L. Meynié a aussi élaboré des mélanges PS/époxyde suivant deux modes de polymérisation, l'un statique l'autre dynamique. Le PS (Lacqrene) utilisé a une $M_n(\text{PS}) = 163 \text{ kg.mol}^{-1}$ et un $I_p = 2$.

Des pré-mélanges de PS/MDEA et de PS/DGEBA ont été introduits dans un malaxeur plastographe HAAKE® équipé d'une chambre Rheomix 540 p. à 177 °C avec une vitesse de rotation des pales de 60 RPM.

En statique :

En mode statique, la phase de mélange dure 6 min de malaxage pour homogénéiser les pré-mélanges de PS/MDEA et de PS/DGEBA. Puis la rotation des pales est arrêtée pour laisser place à une polymérisation statique. Dans ces conditions, les tailles des nodules augmentent jusqu'à un temps de réaction égal à 50 min à 177°C. Au-delà plus aucune évolution n'est constatée. Le mélange final à ($t_{\text{final}} > 50 \text{ min}$) est constitué de sphères de rayon moyen : $R_n = 1.4 \mu\text{m}$ (Figure III-5).

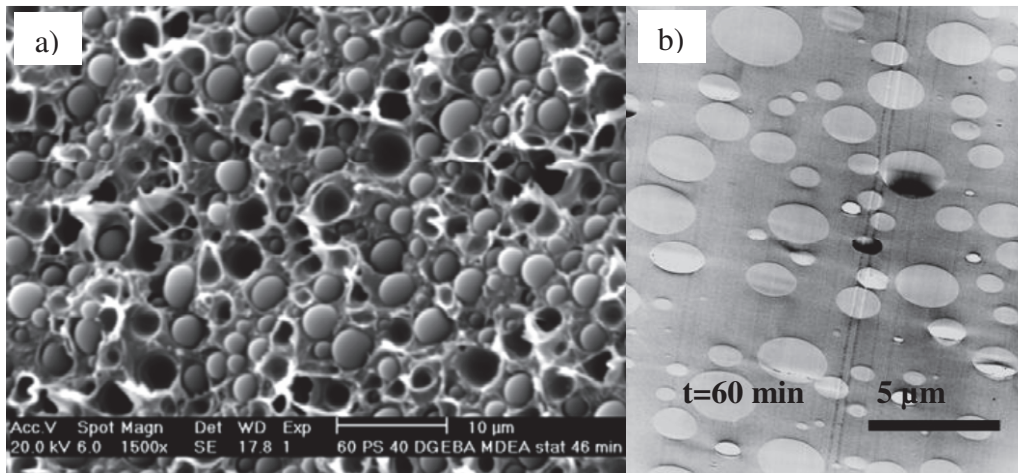


Figure III-5 : Images a) MEB et b) MET du mélange PS/DGEBA-MDEA (60/40) en statique à environs $t_{res} = 60 \text{ min}$

En dynamique :

En mode dynamique, la totalité de la réaction du mélange PS/DGEBA-MDEA (60/40) est conduite au malaxeur. Le mélange est constitué de nodules de formes irrégulières avec un $R_n = 4,5 \mu\text{m}$, alors que les nodules sont plutôt de formes sphériques de rayon $1,5 \mu\text{m}$ dans le cas d'une polymérisation statique. En mode dynamique, une distribution en taille bimodale, à savoir, des nodules de $0,4$ à $0,5 \mu\text{m}$ de rayon et des particules plus grosses et de formes irrégulières de $9 \mu\text{m}$ sont obtenus (Figure III-6). Les nodules de $0,4$ à $0,5 \mu\text{m}$ subissent un nombre important de collisions et coalescent pour finalement laisser place à une morphologie grossière. Sous cisaillement, la relaxation de la goutte sous forme sphérique est impossible à cause de la formation de liaison covalente. Les particules s'agglomèrent dès qu'elles ont toutes atteint la conversion au gel. L. Meynié a montré que l'évolution du taux de conversion et de la T_g du mélange PS/DGEBA-MDEA (60/40) est indépendante du mode de polymérisation : « statique » ou « dynamique ». Au contraire, les morphologies finales sont nettement impactées par le mode de polymérisation.

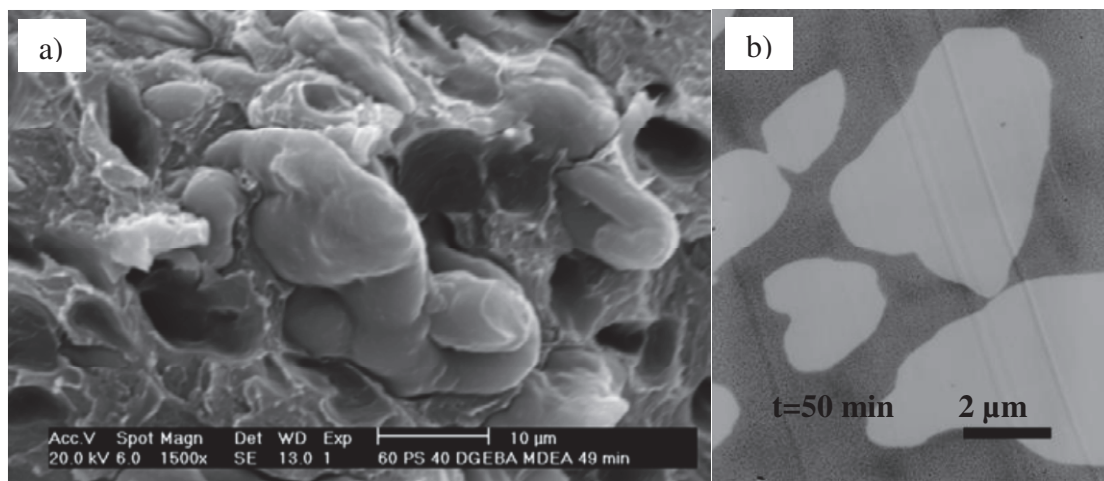


Figure III-6 : Morphologies a) MEB et b) MET du mélange PS/DGEBA-MDEA (60/40) à $t_{res}=50$ min à 177 °C en dynamique

III-2.4 Résultats des mélanges initialement miscibles PS/époxyde élaborés dans le RMX®

Les morphologies des mélanges PS/époxyde ont été analysées par microscopie électronique, sans marquage spécifique, puis traitées avec le logiciel ImageJ comme dans le cas des mélanges TP/TP (voir chapitre 2). La phase époxyde apparaît en gris clair sur les clichés.

Nous avons ici évalué les morphologies des mélanges TP/TD (90/10) obtenues à 2 vitesses de pistons différentes (50 et 100 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$) mais aussi en réalisant la polymérisation entièrement sous écoulement (mode dynamique) ou sous écoulement uniquement avant le temps de gel (mode statique) estimé à 20 min.

III-2.4.1 Influence de la vitesse des pistons

Si l'on compare les mélanges CO-91V50N94 et CO-91V100N94, on observe (Figure III-7) une augmentation d'un facteur 2 des rayons moyens R_n et R_v (Tableau III-4) lorsque la vitesse des pistons passe de 50 à 100 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Comme nous en avons déjà discuté au chapitre II, il n'est pas rare d'obtenir des morphologies plus grossières lorsque la vitesse de cisaillement augmente, étant donné que l'on favorise la coalescence. Sur les clichés de microscopie électronique à transmission, la concentration en phase époxyde semble néanmoins bien moindre. Il se peut donc aussi que la phase époxyde soit mal répartie dans le volume.

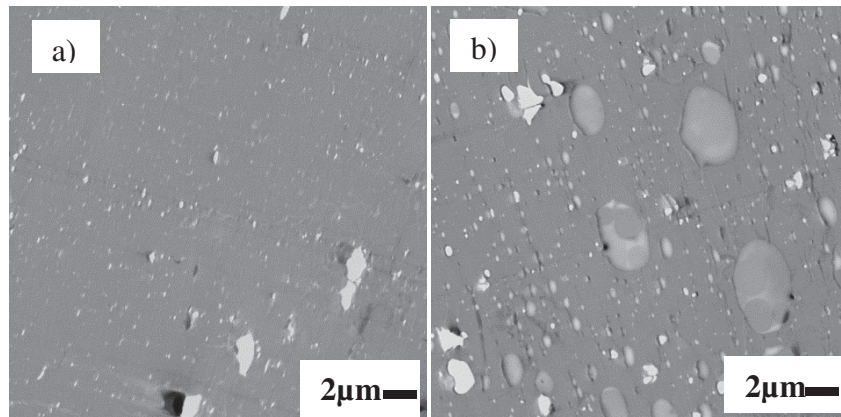


Figure III-7 : Images MET de a) CO-91V50N94; b) CO-91V100N94

Tableau III-4 : Tailles des nodules obtenus pour les mélanges PS/époxyde : 94 cycles, méthode CO

Méthode	Rn (nm)	Rv (nm)
CO-91V50N94	65 ± 5	817 ± 278
CO-91V100N94	137 ± 16	1668 ± 110

Pour résumer :

- Plus le taux de cisaillement est haut plus la morphologie obtenue est grossière
- La polydispersité en taille est importante aux deux vitesses : $Rn/Rv > 12$
- Doute sur la concentration réelle en époxyde à la vitesse $50 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$

III-2.4.2 Influence de la méthode

Dans le cas des mélanges réactifs PS/époxyde, nous pouvons observer sur les images MET obtenues (Figure III-8), que la forme des nodules d'époxyde est relativement sphérique pour l'ensemble des mélanges. Comparativement à la méthode simple SI (SI-91V100N94), le Rn moyen des nodules de TD dans le cas de la méthode continue CO (CO-91V100N94) est environ 30 % supérieur (+70% pour Rv) et présente une polydispersité en taille un peu plus importante (Tableau III-5).

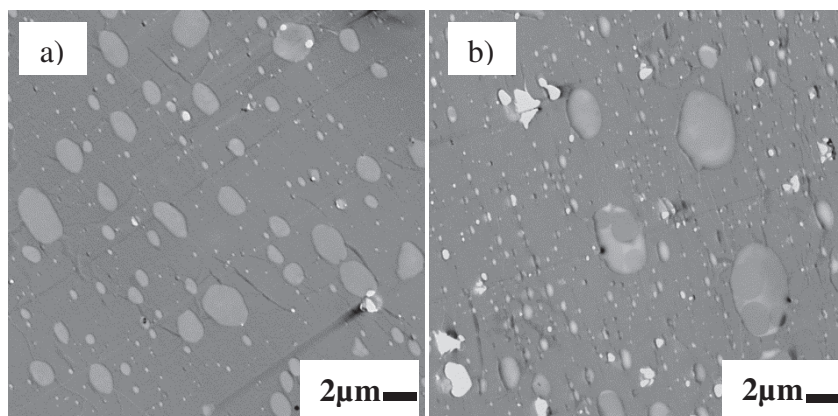


Figure III-8 : Images MET de a) SI-91V100N94; b) CO-91V100N94

Tableau III-5 : Tailles des nodules obtenus pour les mélanges PS/époxyde: 94 cycles, vitesse 100 cm.min⁻¹

Méthode	Rn (nm)	Rv (nm)
SI-91V100N94	106 ± 6	1023±203
CO-91V100N94	137 ± 16	1668±110

Pour résumer :

- Pour les deux méthodes la polydispersité est importante : $R_n/R_v > 10$
- Morphologie sphérique pour les deux méthodes SI et CO
- Avec la méthode statique, R_n et R_v sont diminués respectivement de 30 et 70%.

III-2.5 Résultats des mélanges initialement immiscibles PE/époxyde élaborés dans le RMX[®]

De la même manière que pour les mélanges PS/époxyde, les morphologies des mélanges PE/époxyde ont été analysées par microscopie électronique à transmission, sans marquage spécifique, puis traitées avec le logiciel ImageJ. Les images brutes de MET ont néanmoins dues, par manque de contraste, être traitées préalablement avec un logiciel de traitement d'image (Microsoft Paint) pour « marquer » individuellement les zones de PS avant d'être traités avec le logiciel ImageJ.

Nous avons cherché à évaluer l'influence de la vitesse des pistons mais aussi du fait que la polymérisation s'effectue entièrement sous écoulement (mode dynamique) ou sous écoulement uniquement avant le temps de gel (mode statique) estimé à 20 min.

III-2.5.1 Influence de la vitesse des pistons

L'analyse des images MET obtenues (Figure III-9) permet d'observer que le passage de la vitesse de 50 à la vitesse 100 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, dans le cas de la méthode CO, permet de réduire d'environ un facteur de 2 les R_n et d'un facteur de 1,5 les R_v (Tableau III-6).

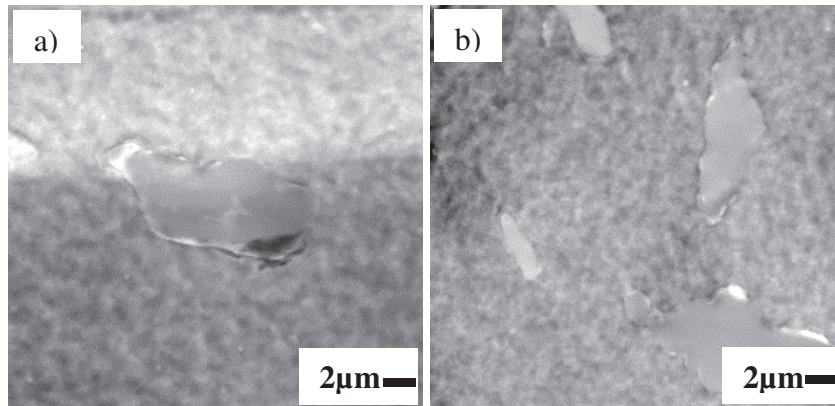


Figure III-9 : Images MET de a) CO-91V50N94; b) CO-91V100N94

Tableau III-6 : Tailles des nodules obtenus pour les mélanges PS/époxyde: 94 cycles, méthode CO

Méthode	R_n (nm)	R_v (nm)
CO-91V50N94	3351 ± 223	5906 ± 1323
CO-91V100N94	1457 ± 164	3577 ± 1152

Pour résumer :

- Pour les deux vitesses, la polydispersité est relativement faible : $R_n/R_v \approx 2$
- Plus le taux de cisaillement est haut plus la morphologie obtenue est fine : -50% pour R_n et R_v
- Les morphologies sont de formes irrégulières

III-2.5.2 Influence de la méthode

Comparativement à la méthode SI, avec la méthode CO nous obtenons des nodules dont les dimensions sont 50% plus grossières (Tableau III-7). Dans les deux cas, les nodules sont de formes irrégulières (Figure III-10).

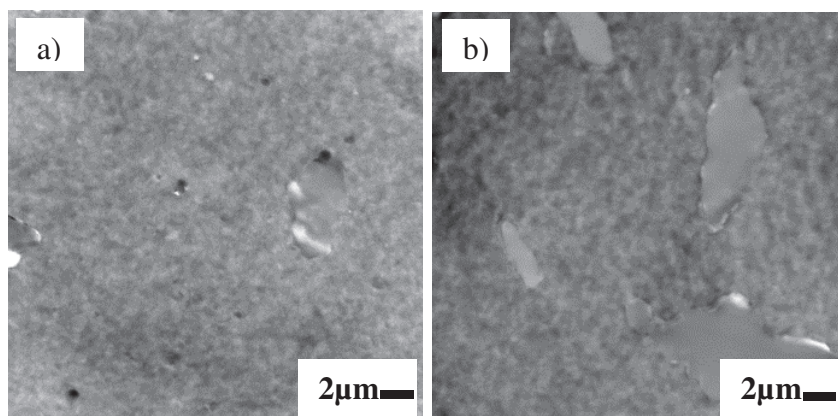


Figure III-10 : Images MET de a) SI-91V100N94; b) CO-91V100N94

Tableau III-7 : Tailles des nodules obtenus pour les mélanges PE/époxyde: 94 cycles, vitesse 100 cm.min⁻¹

Méthode	R _n (nm)	R _v (nm)
SI-91V100N94	1065±587	2330±1099
CO-91V100N94	1457±164	3577±1152

Pour résumer :

- Pour les deux méthodes la polydispersité est plutôt faible : $R_n/R_v \approx 2,5$
- Morphologie irrégulière pour les deux méthodes SI et CO
- Avec la méthode statique, R_n et R_v sont diminués respectivement de 35 et 50 %.

III-2.6 Conclusion sur les mélanges TP/TD

Grâce au RMX[®], nous avons pu élaborer des mélanges TP/TD dans deux situations bien différentes, l'une où les précurseurs de la résine époxyde sont solubles dans la matrice et l'autre situation où ils sont insolubles. Les dimensions des nodules dans le cas des mélanges PE/époxyde sont nettement supérieures à celles obtenus avec le PS et leurs formes sont plutôt irrégulières.

Nos résultats sont prometteurs car les tailles des nodules générés par notre méthode sont nettement inférieures à celle de la littérature. Pour les mélanges PS/époxyde 60/40 %m Meynié obtient des morphologies plus grossières d'un facteur 10 et 40 au minimum comparativement à celles que nous obtenons pour respectivement un mode de polymérisation statique et dynamique. Il faut noter tout de même que ces mélanges contiennent 40 %m de résine époxyde.

Si l'on se compare cette fois aux résultats obtenus par T. Vivier, que ce soit pour des systèmes PE ou PS époxyde, même à des concentrations inférieures à celles que nous avons utilisé, nous obtenons à chaque fois des dimensions notablement plus fines.

Au contraire des résultats obtenus dans la littérature [10, 11], nous n'observons pas d'augmentation importantes de la dimension des nodules lors du passage du mode statique au mode dynamique. De plus, dans le cas des mélanges PS/époxyde la forme des nodules reste relativement sphérique.

Références

1. Bucknall, C.B. and I.K. Partridge, Phase-separation in epoxy-resins containing polyethersulfone. *Polymer*, 1983. **24**(5): p. 639-644.
2. Pearson, R.A. and A.F. Yee, Abstracts of Papers of the American Chemical Society. American Chemical Society, 1990. **200**(69).
3. Pearson, R.A. and A.F. Yee, Sources of toughness in modified epoxies. 1990. **63**: p. 311-314.
4. Abbate, M. and E. Martuscello, Toughening of a highly crosslinked epoxy resin by reactive blending with bisphenol A polycarbonate I : FTIR spectroscopy. 1994. p. 395-408.
5. Di Liello, V. and E. Martuscelli, Toughening of a highly crosslinked epoxy resin by reactive blending with bisphenol A polycarbonate, II : Yield and fracture behavior. 1994. **32**: p. 409-419.
6. Girodet, C. and E. Espuche, Influence of the addition of thermoplastic performed particles on the properties of an epoxy/anhydride network. *J. Mater. Sci.*, 1996. **31**: p. 2997-3002.
7. Kim, J. and R.E. Robertson, Possible phase transformation toughening ofthermoset polymers by poly(butylene terephthalate),. *J. Mater. Sci.*, 1992. **27**: p. 3000-3009.
8. Meynie, L., F. Fenouillot, and J.P. Pascault, Influence of the gel on the morphology of a thermoset polymerized into a thermoplastic matrix, under shear. *Polymer*, 2004. **45**(15).
9. Meynie, L., F. Fenouillot, and J.P. Pascault, Polymerization of a thermoset system into a thermoplastic matrix. Effect of the shear. *Polymer*, 2004. **45**(6).
10. Meynié, L., Evolution et contrôle de la morphologie d'un mélange thermoplastique / thermodurcissable polymérisé sous cisaillement. 2003.
11. Vivier, T. and G. D., Formation de nodules thermodurcis au sein d'une matrice thermoplastique. <http://www.theses.fr>, 1996.

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse était de disperser puis de polymériser une phase monomère dans un polymère à l'état fondu, à l'image de ce qui est réalisé dans des polymérisations en phase aqueuse. Pour ce faire, le prototype du mélangeur RMX[®] a été installé et adapté pour la polymérisation in-situ. Ce mélangeur génère des écoulements élongationnels en forçant le passage de la matière au travers d'une restriction par l'intermédiaire de pistons. Des systèmes très différents ont pu être testés.

En continuité des travaux précédents portant sur des mélanges de polymères thermoplastiques PMMA/PS, nous avons choisi dans un premier temps de travailler sur le système réactif PMMA/styrène.

Ce système apparemment simple est en réalité relativement compliqué à mettre en œuvre car à la température de mélange du PMMA, qui se situe aux alentours de 200 °C, le styrène est en ébullition.

Le dispositif de mélange doit donc être parfaitement étanche au gaz sous pression même lors du mouvement des pistons. De plus, l'admission du liquide doit s'effectuer sous pression et sans polymérisation préalable dans les canalisations d'admission. Pour s'adapter à ces contraintes, des modifications structurelles ont été réalisées. Le pilotage du dispositif a aussi dû être repensé.

La mise en place du dispositif a donc été longue mais a abouti à un prototype de mélangeur RMX[®] capable de s'adapter à l'ensemble de ces contraintes. Une version commerciale du mélangeur, basée sur ces modifications, est tout à fait envisageable.

Nous avons obtenu des dispersions de PS très fines pouvant atteindre un rayon moyen d'environ 50 nm. Ces très bons résultats, comparativement à ce que l'on peut trouver dans la littérature, peuvent être imputables au procédé de polymérisation in-situ mais aussi à la qualité du mélangeur. Comme nous l'avons observé dans nos essais et confirmée par la littérature, la polymérisation in-situ statique conduit à des dispersions très fines mais dès que l'on essaie d'obtenir une distribution homogène dans la matière on génère de la coalescence qui conduit à une augmentation des tailles des nodules dispersés. Il est donc tout à fait

remarquable que l'on aboutisse à des dispersions très fines et correctement distribuées en fin de mélange en utilisant le RMX[®]. Dans le cas particulier où la matrice est soluble dans les monomères précurseurs de la phase dispersée on aurait pu travailler à des températures moindres pour homogénéiser le mélange PMMA/styrène. Cela est possible uniquement si la matrice est entièrement solubilisée dans le monomère. Pour le PMMA, il faut 50 % de styrène minimum pour avoir un mélange monophasique et dans ce cas on génère nécessairement une morphologie co-continue en polymérisation statique.

Dans le cas où la matrice est du PE, insoluble dans le styrène, on obtient des morphologies plus grossières, de l'ordre de 400 nm de rayon moyen. Ces résultats sont néanmoins toujours très en deçà des dimensions obtenues dans la littérature.

Dans un deuxième temps, les dispersions du thermodurcissable époxyde dans une matrice thermoplastique ont aussi été testées. Les résultats semblent prometteurs mais nécessitent encore une phase d'ajustement pour contrôler de manière plus précise la quantité de réactifs du polymère thermodur époxyde. A nouveau, en se comparant à ce qui peut se faire dans la littérature nous obtenons une phase dispersée thermodur de forme sphérique très fine, d'un rayon moyen en nombre (R_n) de 65 nm dans le cas le plus favorable.

L'étape suivante serait de pouvoir contrôler précisément le type de morphologie que l'on génère lors de nos mélanges, pour par exemple obtenir des morphologies du type inclusions/sous-inclusions de dimensions choisies.

Annexe 1

Article publié : Pierrot, F.X., Ibarra-Gómez, R., Bouquey, M., Muller, R., and Serra, C.A., 2017, In situ polymerization of styrene into a PMMA matrix by using an extensional flow mixing device: A new experimental approach to elaborate polymer blends: *Polymer*, v. 109, p. 160–169, doi: 10.1016/j.polymer.2016.12.045.

In situ polymerization of styrene into a PMMA matrix by using an extensional flow mixing device: a new experimental approach to elaborate polymer blends

François-Xavier Pierrot¹, Rigoberto Ibarra-Gómez¹, Michel Bouquey¹, René Muller¹, Christophe Serra¹

¹*Precision Macromolecular Chemistry Group, Institut Charles Sadron, CNRS-UPR 22, 23 rue du Loess, 67034, Strasbourg Cedex 2(France)*

Corresponding author: francois.pierrot@etu.unistra.fr

ABSTRACT

The present work consisted in the *in situ* polymerization of a liquid monomer (styrene) into a melt polymer matrix (PMMA) as an innovative method to prepare polymer blends at fine dispersions. That was possible by using an original mixing/reactor device called RMX®, which significantly develops extensional flow, greatly enhancing the mixing efficiency. Resultant morphology was characterized by TEM and average particle sizes were obtained by means of image analysis. A high distributive efficiency was observed at very fine dispersed phase morphology, tens of nanometers in diameter, in fact, in the absence of compatibilizing agents. It was found, by comparing self (thermal) and peroxide-initiated systems, that morphology strongly depends on the balance between polymerization rate and monomer diffusion into the polymer matrix (as enhanced by PMMA solubility into styrene) during mixing. Finally, a comparison of morphology between compounds prepared by reactive blending and those elaborated by conventional melt mixing was done.

Keywords: *in situ* polymerization, reactive blending, extensional mixer

I. Introduction

Different approaches have been used nowadays to elaborate new and functional plastic compounds. The synthesis of copolymers is one of them, either by combining monomers or by synthesizing new types of them intended for specific applications. Nevertheless, in a practical and economic way, a wide range of bulk properties for polymeric materials is still obtained by direct blending of polymers. Particularly, the mechanical melt blending of polymers was described for the first time in a patent registered in 1855 [1] to obtain a blend of cellulose nitrate with natural rubber and gutta percha. With the advent of synthetic rubbers, elastomer blends of natural rubber and styrene-butadiene rubber become popular in the 1940s [2]. Over time, the golden age for polymer blends arrives in the 60's. Ever since, academic and industrial works in this domain have exponentially grown [2].

Among different routes found in literature, it is clear that melt blending continues to be the most common method used to produce polymer blends at large scale because of the ease of implementation, high rates and volumes of production. On the context of this technique factors governing polymer mixing like the natural immiscibility of most polymer pairs, the viscosity ratio, p , of the blend's components and the flow geometry have been largely analyzed. However, despite the technical success of melt blending, important limitations linked to fundamental parameters, prevent it in general to go further than the elaboration of rather commercial compounds. For example, it is well-known that most of the conventional melt mixers work under shear flow regimes, which limits the efficiency of mixing to low and medium p values [3-7] (minimum size of dispersed domains hardly reaches $1\mu\text{m}$ without the aid of compatibilizers). Moreover, the inherent downstream direction of the melt blending process by starting out from polymers as raw materials makes quite difficult the targeting or tuning of desired morphologies, thus, final properties of blends.

Different strategies other than direct melt mixing have been continuously evolving to prepare innovative polymer blends. Among the most interesting ones are those based primarily on the *in situ* polymerization approach applied to polymer processing, which is the frame of the present work to be detailed below. In this, unlike the conventional melt blending, one or more monomers in addition to polymeric components may be present in the starting mixture. In this way, a monomer generally soluble in a polymer component undergoes *in-situ* polymerization along with the mixing process. As long as the polymerization reaction proceeds phase separation and morphology development take place. Although the approach itself is not recent, the technique has had to be adapted over time to melt mixing procedures in order to foster both, the mixing efficiency and the potential for the continuous elaboration of polymer blends. From the existing literature, Parent and Thompson [8] had already essayed the *in situ* polymerization of methyl methacrylate into PS and styrene into PMMA. Also, Uchida *et al.* [9] polymerized styrene into PEG and PDMS. In both references, the reactive blending was carried out in small flasks under relatively controlled conditions. On the other hand, Cassagneau

et al. (1998) [10] and Alam *et al.* (1995) [11] have attempted *in situ* polymerization to elaborate polymer blends via melt mixing, the first one by polymerizing PU into a PE matrix using a twin-screw extruder. The second one polymerized PC into chemically modified PP, using an internal mixer. Furthermore, some additional examples of materials produced by this technique include HIPS, PP/poly(epsilon-caprolactone) [12] and PS/polyepoxide [13,14]. It is important to distinguish, though, the approach just described from that processes where only functionalization or cross-linking occur [15] i.e. reactive processing.

The potential of the *in situ* polymerization technique adapted to melt has to be unavoidably linked to quality of mixing. On this respect our strategy introduces a new brand mixing device, RMX®, in order to highly enhance the dispersion capacity. In literature, the influence of flow geometry in mixing efficiency has been extensively treated i.e. breakup mechanisms of dispersed droplets in a continuous matrix in shear flow [16,17] or in extensional flow [18-20]. In particular, Grace [7] has studied the dispersive efficiency in shear flow fields using a Couette device and in extensional using a four roll device flow for different pairs of Newtonian polymers in a wide range of viscosity ratio. The Grace's study showed that the average size of droplets has a high dependence with the viscosity ratio in a mixer based on predominantly shear flow while under extensional flow the average size is smaller and almost independent of p . Other works confirm the general trends observed in Grace's work and the higher efficiency of extensional flow even for the case of polymers as viscoelastic materials [3-6,21]. Based on this, attempts to develop extensional mixers are widely describe by the literature [22-28] since the current processing and mixing technology are mainly based on shear flow. Among extensional flow mixers, an interesting type is that based on contraction flows where an extensional flow field is generated by flow acceleration in the convergence and/or divergence zones. Mackley's multipass rheometer [25], Son's microcompounder [27] and, more recently, the RMX® [29-33] are representative examples.

In our present work, we developed an original and powerful technique which, in one step, combines the *in situ* polymerization approach along with extensional mixing with the aim of preparing innovative polymer blends. By using this method, a fine and controlled balance between formulation design, desired morphologies and mixing efficiency is intended to be attained. Specifically, our strategy consists in polymerizing a liquid monomer into a melt polymer matrix within an extensional mixer in order to elaborate new type of material such as thermoplastic/thermoset/thermoplastic blends without the use of solvents. The reactor/mixing device to carry out the experimental work was recently developed and patented by our laboratory [33] with the name of RMX® (reactor and mixer device), a contraction flow type mixer capable of generate strong extensional flow fields. In this paper, we present our first experiment, PMMA/styrene system leading to PMMA/PS blends, to valid the feasibility of our technic.

Given the multivariable nature of the present approach, in this paper we focus on testing the conception of the idea, analysing the fundamental phenomena implied. In a second paper to be published shortly, we will discuss on the effect of changing different formulation and processing parameters.

1.1.Raw materials and properties

As reactive raw materials we have selected Styrene (stabilized with 0.005% 4-tert-butylcatechol) from Sigma-Alrich as a monomer along with two initiators, Luperox® DI (L) provided from Sigma Aldrich and Trigonox® 311 (T) from Akzo Nobel. Table 1 and Table 2 present some important physicochemical properties for the monomer and initiators respectively. On the other hand, the polymer used in this study was Poly(methyl methacrylate) (PMMA: Altuglas® VM 100) from ARKEMA. A set of properties is shown in Table 3.

Table 1
Monomer properties

Monomer	Boiling temperature (°C)	Viscosity at 20°C (Pa.s).10 ³	Equilibrium vapor pressure (bar)		Density (g/cm ³) 25°C
			37.7°C	195°C	
Styrene	145-146	0.7	0.017 ^b	4.0 ^a	0.906 ^b

^a Extrapolation based on the Dupré [34]

^b From specifications

Table 2
Initiators properties

Chemical name	Product name	E _a ^a (kJ/mol)	t _{1/2} at 195°C (s)	Density at 25°C (g/cm ³)
3,3,5,7,7-pentamethyl-1,2,4-trioxepane 95% (9.18% active oxygen)	Trigonox® 311 (AkzoNobel®)	194.92	132	0.905
Tert-Butyl peroxide 98% (10.94% active oxygen)	Luperox® DI (Sigma-Aldrich®)	153.46	23	0.796

^a The activation energy from Arrhenius equation

Table 3
Polymer properties

Polymer	MFI ^a 230°C (g/10min)	M _n (kg/mol)	M _w (kg/mol)	Density ^b (g/cm ³)		Surface tension ^c (mN/m)	
				25°C	20°C	180°C	180°C
PMMA VM100	14.5	44	88	1.18	41.1	28.9	28.9

^a ISO-1133

^b From specifications

^c From reference [35]

1.2. Blend preparations

1.2.1. Experimental set up

Fig. 1 shows a scheme of the overall mixer assembly from which the RMX®, where reactive mixing takes place, constitutes the central processing dispositive. As can be observed, the system also consists of two important outlying accessories: a single screw extruder aimed for feeding the melt polymer into the RMX® and a reservoir/pump device in charge of supplying the monomer. On the other hand, already discussed in detail elsewhere [29-33,36], the key operational principle of the RMX® is based in the generation of strong extensional stresses by means of convergent/divergent flow. To this end, a pair of pistons running along two opposite chambers forces the material to pass through a central round die or mixing element fixed between the two chambers, thus creating accelerating (extensional) flow. A back and forth motion (cycle) allows for the multiple passage of the compound through high stress regions, which, in addition to the increased extensional flow contribution, represents a basic requirement for an efficient dispersive mixing [7,37]. In practice, once the dimensions of the mixing element have been defined, a mixing sequence can therefore be commanded by controlling three main parameters: temperature, piston's speed and number of cycles. Moreover, Table 4 presents the RMX® specifications.

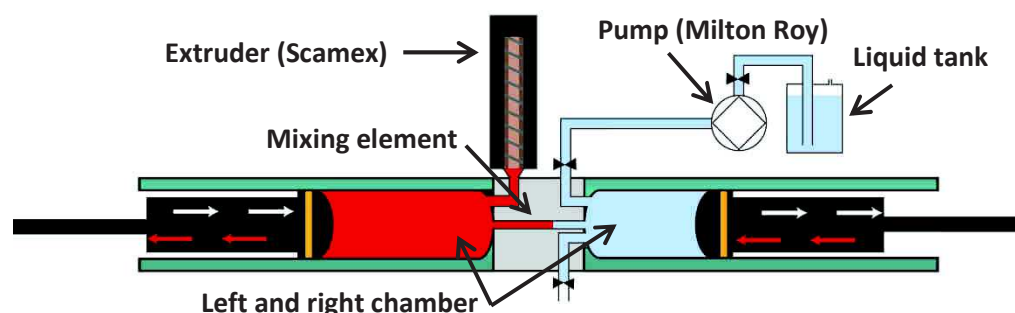


Fig. 1. General scheme of the RMX® configuration of in-situ polymerization and peripheral units.

Table 4
General RMX® specifications

	RMX
available volume	1-130cm ³
flow rate	1-25cm ³ /s
working temperature	room temperature – 300°C
working pressure	0-250bar
Chamber radius (mm)	15
Length/Diameter ratio of the mixing element	15(mm)/3(mm)=5

1.2.2. Method A: simultaneous polymerization and mixing in the RMX[®]

The central scope of this method consisted on the immediate start up of the mixing step once the blend's components have been finished to be fed into the RMX[®]. In this way, polymerization is intended to evolve along with the mixing process. For each blends, the total volume correspond to 50cm³. Next, we present a detailed description of the approach:

- 1) Introduction of melt polymers into the *left chamber* (Fig. 1) of the RMX[®] is carried out by the single screw extruder (Scamex) at 9cm³/min. Both, the RMX[®] and extruder were kept at 195°C.
- 2) Introduction of liquid monomer as received with or without initiator into the *right chamber* was done through the use of a high pressure pump (MiltonRoy MILROYAL MD140G6M390). A counter-pressure built up to the piston of the introduction chamber in order to keep the styrene in the liquid form.
- 3) Reactive mixing takes place, i.e. polymerization reaction with or without initiators along with the mixing mechanism. RMX[®] pistons motion start at the end of the monomer introduction, therefore, throughout the mixing sequence both, monomer conversion and blend morphology are expected to evolve simultaneously. In this step mixing conditions were fixed to 90 cycles at a speed of pistons of 100 cm/min which corresponds to 16 minutes of mixing.
- 4) After the mixing/polymerization step (16 minutes) is finished, the compound was allowed to remain at rest within the RMX[®] a period of time, when needed, enough to ensure maximum monomer conversion according to the kinetics of each reactive system in Fig. 3. Thus, in the case of the thermal-initiated polymerization a resting time of 24 minutes in addition to previous 16 minutes of polymerization during mixing (summing up to 40 min) was considered sufficiently ahead the time for maximum monomer conversion to PS according to Fig. 3 (30 minutes). In the same direction, among the peroxide-initiated systems, the reactive blending of the less reactive of them was completed with 4 minutes of resting time whereas in the case of the most reactive one no resting time was added on considering that 16 minutes during the mixing/polymerization step was more than enough to ensure completion of the reaction. In summary, the total residence time for this method was considered as the addition of the mixing time plus the resting time when needed: 40min, 20 and 16min for the thermal-initiated system, Trigonox 311 and Luperox DI, respectively.
- 5) The releasing of the final blend is carried out by opening up the exit valve and moving forward one of the pistons. Finally, the material is let cool down at room temperature.

1.2.3. Method B: polymerization followed by mixing in the RMX

Method B is indeed an inversion of method A. Here, the polymerization of the monomer is firstly allowed to go to completion within the RMX® before the start up of the mixing back and forth motion. This method is described as follows.

- 1) Feeding of melt polymer. As in method A
- 2) Introduction of monomer/initiator. As in method A.
- 3) Once the components are fed into the RMX® the polymerization reaction takes place in static conditions until complete conversion of the monomer. The corresponding polymerization time varies according to Fig. 3 which shows the conversion kinetics of the different reactive systems. Accordingly, 40, 20 and 16 minutes for styrene without initiator, styrene/Trigonox® 311 and styrene/Luperox® Di, respectively (again, these times are well beyond those founded in Fig. 3 in order to ensure complete polymerization).
- 4) Start up of the mixing step (no further or remaining polymerization is expected); dispersion and distribution of the *in situ* formed polystyrene throughout the PMMA matrix. The mixing step, as in A, was carried out at 90 cycles and 100 cm/min so as to represent 16 minutes of mixing as well. So this, total time in method B corresponds to the addition of the polymerization plus the mixing times.
- 5) Releasing of final blends. As in method A.

Fig. 2 shows a schematic representation of both methods A and B for the sake of clarity.

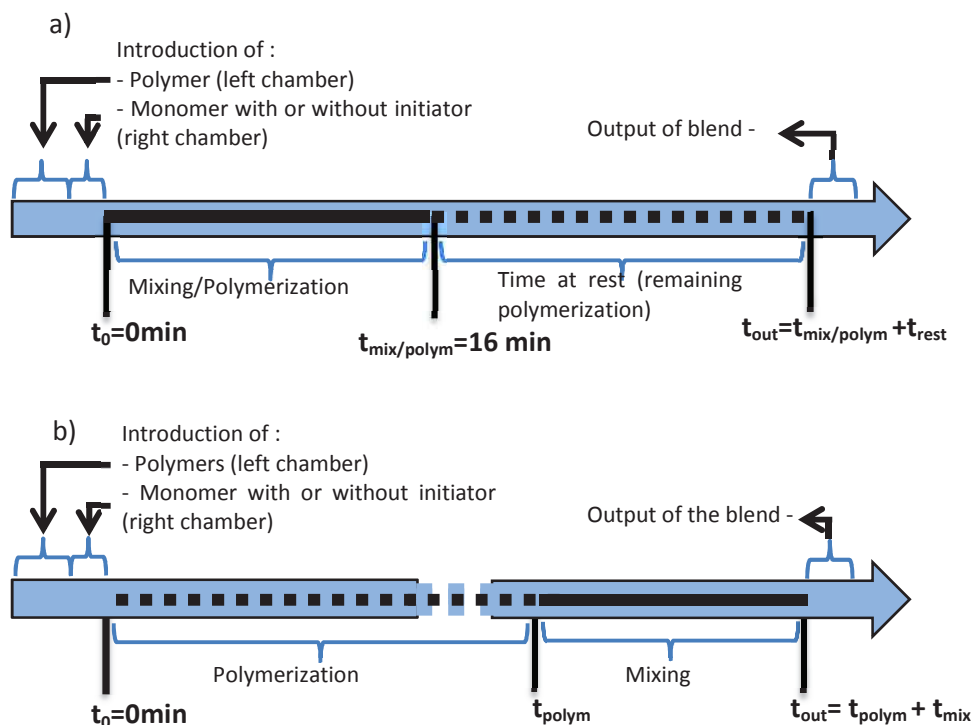


Fig. 2. Schematic view of a) Method A and b) Method B

Finally, in order to facilitate the identification of samples in the Figures caption the following nomenclature is followed: A-82v100N90, where A means method A, 82 refers to commanded polymer concentration (80/20 wt/wt) at a speed v of 100 mm/s and 90 cycles. A letter T or L preceding the concentration digits designs the use of peroxides in the formulation.

1.2.4. Method C: mixing of two polymers in internal mixer (Conventional method)

For the sake of morphology comparison, a conventional melt blending starting out from a pair of polymers was also done. Solid PMMA pellets and PS obtained from a previous polymerization reaction of styrene within the RMX® were introduced to an internal mixer chamber (Haake®). It is important to remark that the aim of using freshly polymerized PS was having the same molar mass and polydispersity as those present in the final blend coming from method A. The blending step was carried out at a temperature of 195° C and 50 rpm. The mixing time was calculated to match the same specific mixing energy [36] than that of the RMX® in method A. The specific mixing energy was taken as a reliable criterion for morphology comparison since operation principles between devices greatly differ. The specific mixing energy is calculated as follows [32]:

$$E_{Haake} = \sum_i \frac{\Omega_i T_i \Delta t_i}{m} \quad (1)$$

With: Ω_i the rotation speed (rad/s), T_i is the torque (N.m), Δt_i the time range and m is the total mass of materials in the mixer.

$$E_{RMX} = \frac{\Delta P \cdot N}{\rho} \quad (2)$$

With, ΔP the pressures drop between the upstream and downstream chambers; ρ the mass density and N is the number of cycles.

1.3.Characterization

1.3.1. Monomer conversion

Monomer conversion was characterized by a DSC Q200 (TA instruments) under nitrogen. A sealed stainless steel cup previously weighted was filled with around 10mg of raw styrene or mixture of styrene and initiator, then proceeding as follows: equilibrium at 30°C; isothermal for 1 minutes; jump to 195°C at almost 90°C/min; isothermal of 5, 10, 20, 30 and 50 minutes; cooling to 30°C at 50°C/min; equilibrium at 30°C; isothermal for 2 minutes. After the experimental procedure cups were weighted to verify a possible mass loss. Finally, cups were thoroughly open and dry under vacuum at 50°C, and weighted again. Thus, the rate of conversion is calculated as follow:

$$100 \cdot \left(\frac{\text{mass after drying}}{\text{mass introduced in the DSC}} \right).$$

The Fig. 3 shows the kinetics of the polymerization reaction of styrene. As expected, according to the half-life times of each initiator, a conversion plateau is reached faster by using Luperox® DI, the most reactive agent. At 10 minutes, polymerization goes to completion under the influence of any of initiators. Differently, the pure thermal initiated polymerization reaches a conversion plateau until about 30 minutes but at the same percentage as in the case of initiators. As described in section 2.2, this information has been critical to design and explore different reactive blending routes looking for a better mixing efficiency.

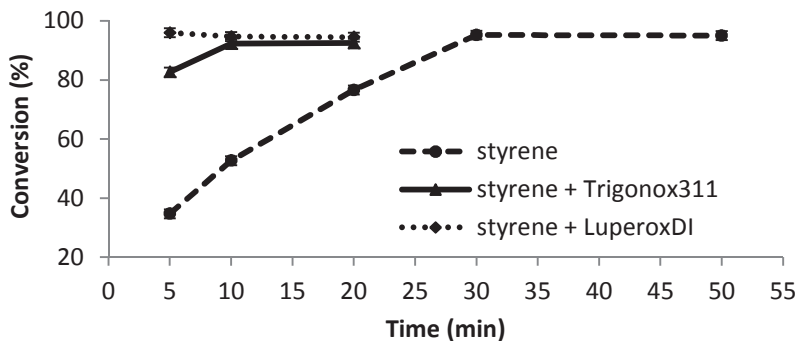


Fig. 3. Styrene conversion as a function of time at 195°C for raw styrene, 2wt.% Trigonox® 311 initiator added with raw styrene and for 2wt.% Luperox® Di initiator added with raw styrene

1.3.2. Molar mass

Fig. 4 presents the molar mass attained in the polymerization of styrene in the DSC with and without initiators. The evolution of the molar mass with time is not usual [38,39] but consistent with the literature at temperature over than 180°C [38,40]. Values of M_n and M_w are quite similar than those found by Hui *et al.* [38] or Taherzadeh *et al.* [41] at 200°C. In order to account for these findings a first approach is that at the early stage of the polymerization a strong competition between propagation and termination rates is present. Nevertheless, as recombination is said to be a significant mechanism of chain termination at this stage, the overall result is a rather relatively high molar mass polymer [42]. As long as the reaction proceeds the increase of viscosity normally hinders long radicals for recombination to occur and propagation is supposed to be favoured. However, in the case of the *high temperature* employed in the present case joined to very low PS molar mass the overall viscosity of the system is lower compared to conventional low temperature polymerization. As a result, a higher diffusion of active species is quite probable and termination modes other than and including recombination overcome propagation, specifically chain transfer to intermediates [43,44], giving place to chains of low molar mass. Furthermore, chain transfer modes may keep a significant concentration of actives species as to initiate numerous short chains in small remaining portion of monomer, thus contributing as well to lowering molar mass.

On the other hand, M_w and M_n are significantly higher for the pure thermal activated polymerization of styrene. This may be explained since the presence of initiator generates, along the reaction, shorter and numerous propagating radicals, hence, able to lead to faster termination reactions due to a higher coefficient of diffusion.

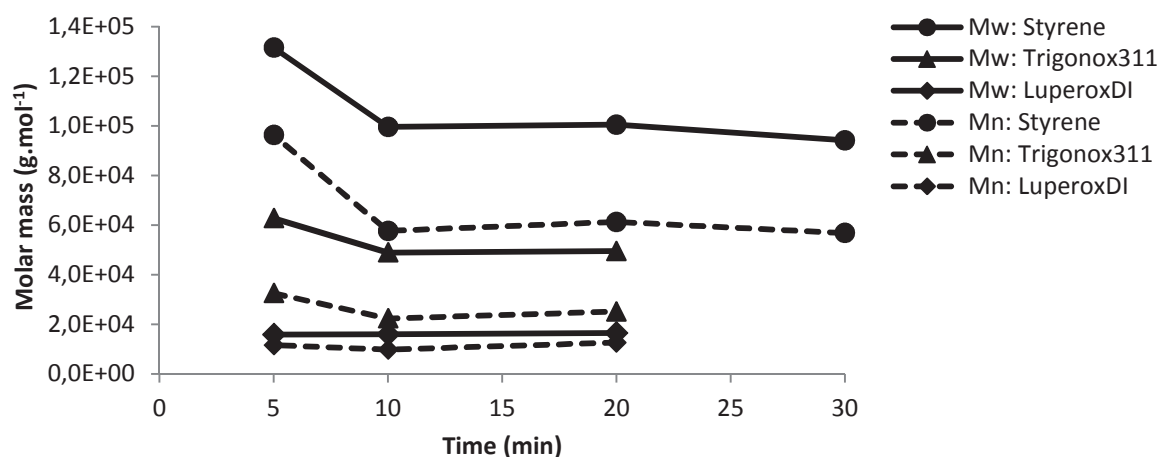


Fig. 4. Polystyrene molar mass as a function of time for the polymerization of styrene at 195°C: with 2wt.% Trigonox® 311; 2wt.% Luperox® DI and pure thermal initiated.

The molar mass of PS synthesized in the presence of the PMMA matrix was obtained by dissolution of the PMMA phase in acetic acid followed by centrifugation. This operation was repeated four times in

order to recover solely the PS phase. IR analysed confirmed the fact that only PS was recovered. The molar mass of the PS synthesized in the RMX without PMMA or in the PMMA matrix was analysed by GPC. The results are reported in Table 5.

1.3.3. Microscopy and image analysis

The blend morphology was characterized using a Hitachi H 7500 Transmission Electron Microscope. Prior to the analysis, samples were cut into thin slices (80-100nm thickness) by means of an ultramicrotome at a room temperature. For each blend, micrographs were taken on one sample at three different areas (size of the areas: 24x24 μm or 11x11 μm) using a voltage of 80kv. The obtained micrographs were then analysed using Image J, software for image analysis. At least 300 equivalent radii (r_i) by micrograph were determined by measuring 2D surface area (A_i). The surface areas are not perfectly spherical, so we consider that r_i correspond to the radius of an equivalent sphere with the same surface than the real surface area.

$$r_i = \sqrt{\frac{A_i}{\pi}} \quad (3)$$

The number-averaged radius R_n , volume-average radius R_v , and molar mass distribution PDI were calculated according to:

$$R_n = \frac{\sum_i n_i r_{ni}}{\sum_i n_i} \quad (4)$$

$$R_v = \frac{\sum_i n_i r_{ni}^4}{\sum_i n_i r_{ni}^3} \quad (5)$$

$$PDI = \frac{R_v}{R_n} \quad (6)$$

R_n and R_v values to be shown below are based on the average of at least 3 micrographs. On the graphics, the bars are the average of the deviations from the average.

1.3.4. Rheological measurements

Dynamic rheological characterization of the raw materials and the blends was carried out at 195°C with a strain-controlled rheometer (ARES, Rheometrics Scientific) with parallel-plate geometry. Time and strain sweep measurements were first carried out to determine the thermal stability and the domain of linear viscoelasticity. A frequency sweep from 100 to 0.5 rad/s with strain amplitude at 1% was performed to determine the rheological behaviour of the blends. It was completed by capillary rheometer (Rosand RH2000, Malvern Instruments) with both the Bagley and the Rabinovitch corrections.

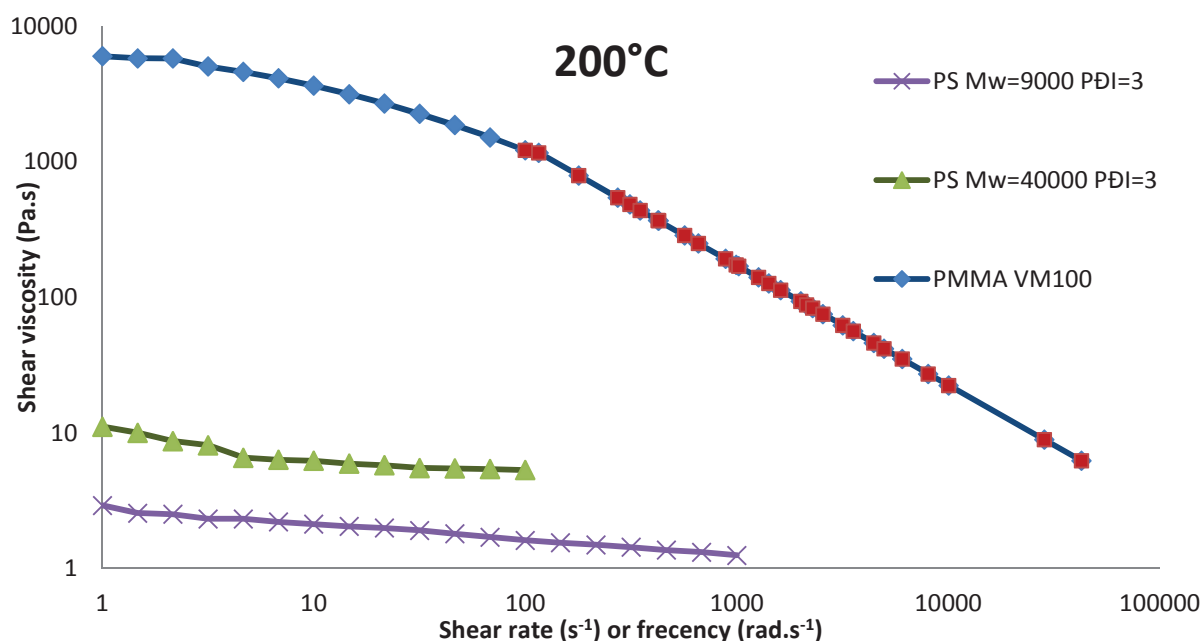


Fig. 5. Shear viscosity of *in situ* polymerized PS and pristine polymers. The Cox-Merz approach was used for the upper curves.

In Fig. 5, we can observe that the viscosity behaviour of the PS synthesized in the RMX without ($M_w=40000\text{g/mol}$) and with initiator ($M_w=9000\text{g/mol}$) are pretty close to that of a Newtonian fluid. This behaviour may be explained in general by the vicinity and lower value, respectively, of the actual molar masses in comparison to the critical molar mass reported for the PS ($M_{cr}(\text{PS})=35000\text{-}40000\text{g/mol}$ [45]). According to literature[46,47], in this conditions, where entanglements are absent or their effects negligible ($M \leq M_{cr}$) the viscosity dependence of M_w approaches to: $\eta = KM_w^1$. In fact, an approximate viscosity ratio between the two PS (3.8) is not that far from the molar mass ratio (4.4) which is in good agreement with the discussed above.

Results and discussion

1.4. Morphology of polymer blends obtained by *in-situ* polymerization, method A

Fig. 6 shows the comparison between the morphology obtained by running a just thermal-initiated monomer polymerization during the reactive blending, (a), and those employing initiators of low and high reactivity, (b) and (c), respectively. As observed in the pictures and confirmed by the image analysis, Fig. 7, the lowest dispersed domain average size corresponds to the blend obtained without the use of any initiator whereas among the peroxide-initiated systems a finer dispersion is attained by using an initiator of longer half life time (Trigonox® 311). At a first glance, from the morphology observed in Fig. 6, an already remarkable fact is that the order of drop size obtained in (a) is far below than that found in literature [4] even for well compatibilized melt polymer/polymer systems.

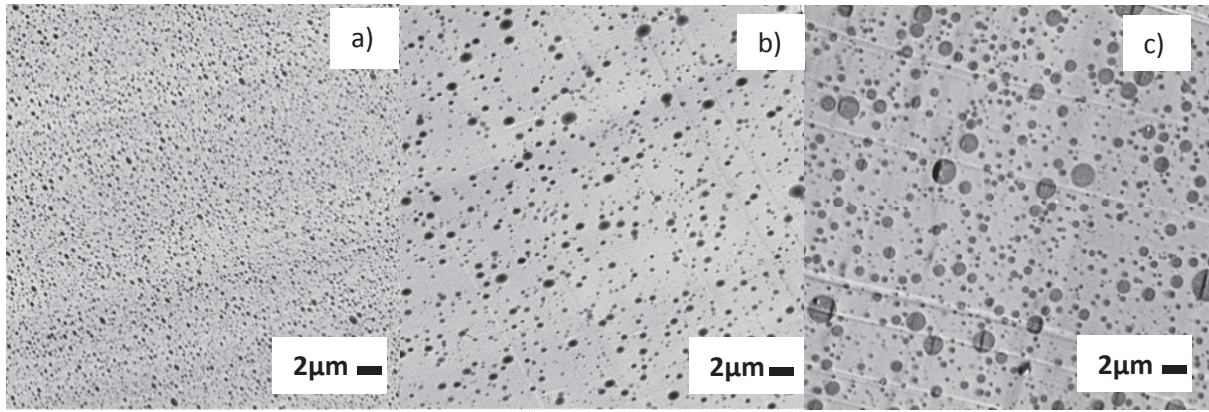


Fig. 6. Micrographs of a) A-82v100N90; b) A-T82v100N90 and c) A-L82v100N90 blends

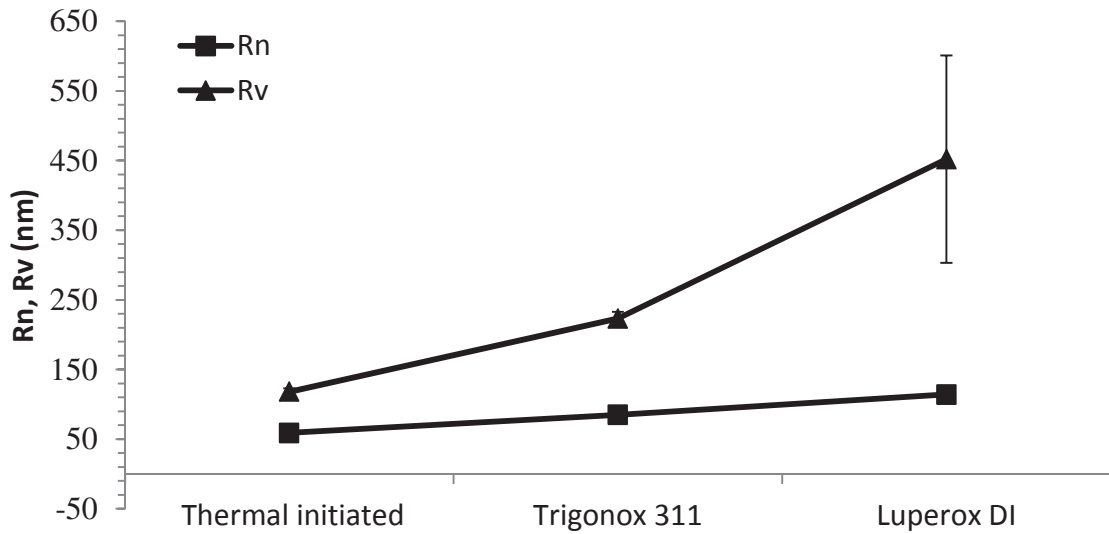


Fig. 7. Number (R_n) and volume (R_v) average particle sizes of PMMA/PS (80/20) blends as a function of the initiation system in the *in situ* polymerization of styrene.

With the aim of accounting for the observations in Fig. 7, we can evidently make use of Fig. 3, which shows up the course of the bulk polymerization of pure styrene over time, although, some reserves have to be pointed out before. The mechanisms of bulk polymerization of styrene are well-known and are described among others, by Mayo & Co [48]. However, in the actual reactive system, the introduction of a monomer-soluble polymeric phase (PMMA) would make polymerization kinetics, in principle, dependent also on the thermodynamics of the monomer/polymer solubility process. Unfortunately, because of processing constraints, so far we couldn't count on a reliable way to know the evolution of the polymerization kinetics of styrene, and associated diffusion phenomenon, directly from the reactive mixture inside the RMX®. Instead, we compared the molar mass of a PS issued from pure styrene bulk polymerization to that of a PS extracted from a reactive PMMA/styrene mixture, both using the RMX®, until the completion of the reaction at same mixing conditions. This approach allowed us to indirectly have an insight of the effect of the polymeric species on the styrene polymerization kinetics for any of the activation system. Results are showed in Table 5. It can be seen that the overall differences in values of M_n and M_w for the PS, issued from both bulk and reactive

blending, are not that significant with the exception of the M_n corresponding to the use of Trigonox® 311. In spite of the reserve given to this particular result, and given the complexity of the system, from the global data in Table 5 we consider the approach that polymerization kinetics of styrene in the reactive mixture approximately follows the kinetic law of a classical bulk polymerization in the given processing conditions. Indeed, Casagneau *et al.* [10] found similar results when compared bulk and *in situ* polymerization of PU into PE melt matrix.

Table 5

Comparison of molar mass of bulk PS to that of PS extracted from blends, both issued from the RMX®

Initiator	M_n	M_w	M_n	M_w
	(kg/mol)	(kg/mol)	(kg/mol)	(kg/mol)
	Extracted from blends		Bulk	
Thermal initiated	14 ± 3	43 ± 4	12 ± 2	40 ± 1
Trigonox® 311	7 ± 1	22 ± 2	2	24
Luperox® DI	4 ± 1	8 ± 1	3	9

Polymerization rates and mixing. From Fig. 3, as expected, the monomer conversion in the case of the peroxide-initiated systems has gone, or almost, to completion at much shorter time (5 minutes) than the thermal-initiated polymerization, which has reached only about 40% of monomer conversion in the same period. As an important reference the effective mixing time within the RMX® for the three reactive systems was 16 minutes (90 cycles). It may then follow that in the case of the thermal-initiated system the slower polymerization speed respect to peroxide ones allows more time for bigger amounts of styrene, along with the increasing new formed PS phase, to be efficiently distributed and homogenized throughout the PMMA matrix during the mixing step. Since PMMA is soluble into styrene the overall mixing efficiency of the monomer phase increases although only a portion of PMMA is able to be solubilized given the monomer amount. Thus, on the one hand, the PMMA/styrene surface to volume ratio is highly increased giving place to tiny PMMA/styrene “seeds” or “nano-reactors” homogeneously distributed from where very fine PS domains can be formed. On the other hand, as another consequence of the difference in polymerization rates, the new formed PS in the thermal-initiated system is always in lower concentration over time respect to peroxide counterparts. This condition would limit the probability of coalescence.

Accordingly, the influence of initiators is expected to be remarkable in the context of the mixing efficiency. In this case, from the first 5 minutes of the polymerization reaction the styrene is practically absent, so that, for the long remaining of the mixing step the systems “resembles” a more common incompatible polymer/polymer mixing. In here, by virtue of the high reaction speeds, big amounts of styrene was readily polymerized from the very first minutes and prevented to be efficiently spread out throughout the PMMA matrix. As a result, on the one hand, the styrene appears to be rather polymerized out of large monomer droplets and, on the other hand, a net higher concentration of PS

phase is present during the most of the mixing time; both leading to coarser morphologies compared to the thermal-initiated system. It has to be pointed out that initiators are both soluble in styrene and not in PMMA, which fosters the polymerization rates. The schematic drawing in Fig. 8 is intended to illustrate the above discussion.

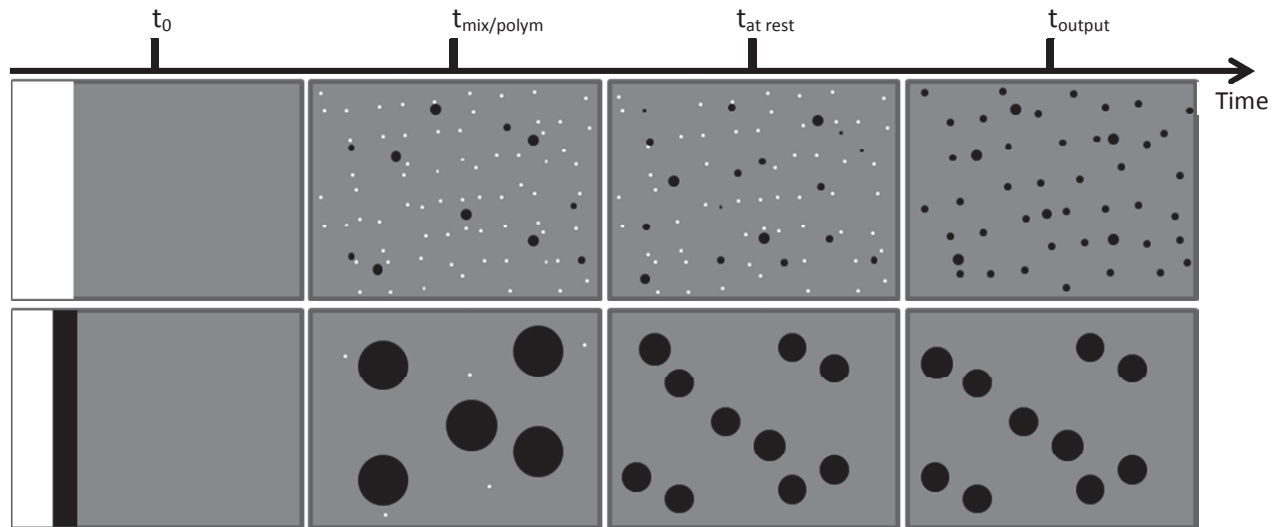


Fig. 8. Schematic representation of the overall reactive blending process, method A. Above: thermal-initiated polymerization proceeds at the lowest polymerization rate allowing for diffusion and fine dispersion of the reactive species during the mixing step giving place to eventually fine PS particles. Below: the presence of initiators accelerates the polymerization reaction drastically reducing the time for the reactive species to be diffused and dispersed. Coarse PS domains are present at short times. White areas represent either styrene monomer or solubilized PMMA/styrene domains, and black and grey areas, polystyrene and PMMA matrix, respectively.

Respect to the role of the resting time after mixing, it seems not easy to address. Nevertheless, the well-defined tendency of average drop size shown in Fig. 7 and its correspondence with the difference in polymerization speed suggests that the keys for morphology development could only lie in the mixing step. In order to support this hypothesis, the case of the thermal-initiated system, by virtue of showing up the lowest drop size, is again quite illustrative. About it, when mixing is stopped the polymerization reaction is supposed to be just in the middle of the road according to Fig. 3, and expected to be completed under the remaining static conditions by means of diffusional processes. Despite of that, the final morphology obtained suggests that during the resting time the homogeneous spatial distribution of well dispersed PMMA/styrene domains originated in the mixing step was not significantly altered as to favours coarsening. Results from further sections will allow revisiting this particular point.

Molar mass and viscosity ratio. By its part, along with the kinetic approach, molar mass differences found between reactive systems (Fig. 4) could also contribute to account for the final morphology in terms of viscosity ratio influence. The Fig. 4 shows that the maximum value of M_w for the PS corresponds to the thermal-initiated system followed by the Trigonox® 311 and finally by the Luperox® DI system. Firstly, in order to explain these differences, the effect of the initiator in the bulk polymerization of styrene is to be addressed. According to Zetterlund *et al.* [39], the presence of the

initiator affects the termination kinetics and, hence, the molar mass in two ways: 1) it affects the average chain length of the propagating radicals i.e. higher initiator concentrations leads to shorter propagating radicals with higher diffusion coefficients; 2) it affects the medium; a higher initiator concentration result in the formation of dead polymer of shorter chain length , resulting in higher free volume of the system and lower diffusion resistance. Both conditions lead to higher values of k_t , the termination rate coefficient. Moreover, in the present case, although the starting concentration of peroxides is the same, the most reactive one (Luperox® DI) present higher rates of initiator decomposition giving as a result a lowest molar mass.

On the other hand, it is noteworthy that the obtained PS M_w values are quite low respect to that of PMMA. However, it is important to assert that even the lowest M_w value, corresponding to Luperox® Di initiated system is above the threshold where PMMA/PS solubility may occur, according to Parent *et al.* [8,49], thus significant solubility effects between polymeric species can be discarded. Back on Fig. 4, it is remarkable that after ten minutes of reaction the average molar mass is constant for the three reactive mixtures. This would mean that in the remaining of the mixing time the dispersion of PS into PMMA turn to be ruled by p . However, while this fact could be straightforward for the peroxidated-initiated systems, for the thermal-initiated one is less obvious since at 10 minutes of reaction/mixing approximately the half of the initial amount of styrene is still present in the reactive mixture. Nevertheless, a comparison of final average molar mass traduced on p effects could be valid if the following is assumed: 1) the influence of the amount of monomer on the viscosity of PMMA is considered negligible, given its relative low content and continuous consumption, and 2) we take into account the already formed PS population with stable M_w (~50% conversion). Furthermore, despite the low order of the M_w values, it can be also observed that among the three reactive systems the M_w difference is quite significant. Accordingly, the corresponding viscosity ratios and tendency can be established as follows: $p_{PMMA/PS(thermal)} > p_{PMMA/PS(Trigonox® 311)} > p_{PMMA/PS(Luperox® DI)}$. In order to provide with quantitative support, Table 6 present flow data and values of Ca_{crit} . Indeed, at the estimated strain rates at the prevailing RMX® mixing conditions, viscosity ratio for the thermal-initiated system would be the highest, according to Fig. 5 which presents the viscosity behaviour as a function of shear rate. This leads also to the lowest Ca_{crit} value among the different reactive systems as well. As can be seen, therefore, the tendency of p and Ca_{crit} in Table 6 correlates well that of morphology and morphology analysis in Fig. 6 and 7, respectively. It means, morphology results are consistent with the more favourable conditions for efficient dispersive mixing according to Grace's theory of droplet breakup phenomenon [7].

Table 6

Particles flow data of PMMA/PS (80/20) blends as a function of the initiator at 100cm/min.

Initiator	Mixing time (min)	Shear rate ^a $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	Elongational strain rate ^b $\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	p	$C_{a\text{ crit}}^c$		$\sigma_{\text{PS-PMMA}}^d$ (190°C) (mN/m)
					cis	ext	
Thermal initiated	16	13000	950	0.13	1.28	0,82	1.02
Trigonox® 311				0,05	2,54	1,02	0.90
Luperox® DI				0,05	2,54	1,02	0.75

$$^a \dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \left(\frac{3n+1}{4n} \right)$$

$$^b \dot{\epsilon} = \frac{Q}{L} \left(\frac{1}{s_c} - \frac{1}{s_p} \right)$$

^c Oosterlinck [50]

^d From Ellingson [51]

In addition, still on the implications of molar mass, Ellingson [51] showed that the interfacial tension of the PMMA/PS pair increases as the molar mass of PS increases in the range of 0 – 100 kg/mole. The effect of the solely increase of σ would favour the overall contribution to resisting droplet deformation (increasing of time to breakup). Since this phenomenon contravenes the observed drop refining at higher M_w , we consider it was surpassed significantly by mixing and viscosity contributions to morphology development.

1.5. Morphology comparison between different methods of blend preparation at equivalent mixing energies.

1.5.1. Comparison of method A vs method B

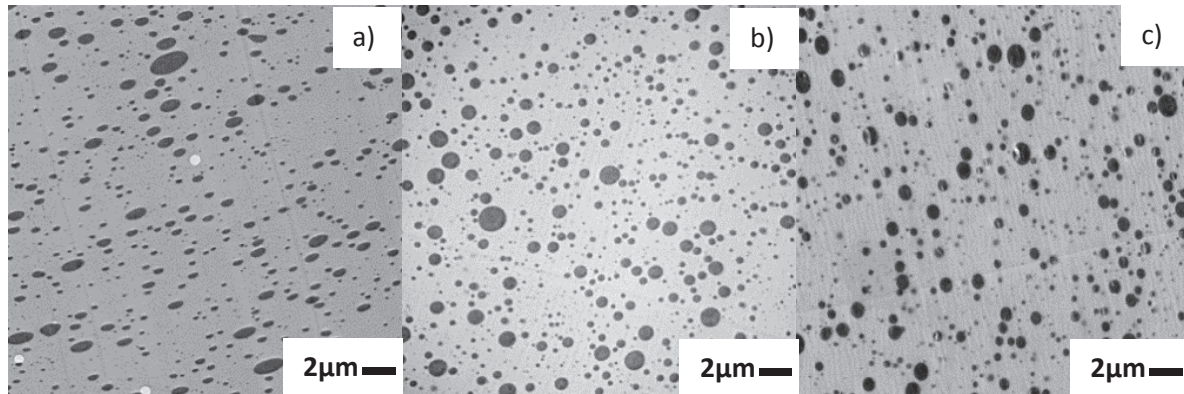


Fig. 9. Micrographs of a) B-82v100N90; b) B-T82v100N90, c) B-L82v100N90

Table 7

Particles sizes of PMMA/PS (80/20) blends

Method	R_n (nm)	R_v (nm)	M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)
B-82v100N90	78 ± 11	390 ± 49	12 ± 2	40 ± 1
B-T82v100N90	119 ± 3	379 ± 63	2	24
B-L82v100N90	157 ± 2	437 ± 24	3	9

In the first place, comparison between Fig. 6 and Fig. 9 clearly evidences that method A generates a significantly finer dispersion than method B especially regarding the thermal-initiated and low reactivity initiator. Recalling the main difference between the two methods, in method B mixing takes place only after the styrene bulk polymerization has gone to completion in one of the chambers of the RMX® whereas the PMMA is placed in the other one. Thus, a significant fact is that monomer diffusion and solubility phenomena are absent in method B. Practically, the system resembles a conventional polymer/polymer melt blending from the starting of the mixing stage (the effective mixing time is the same for both methods A and B) in such a way that final morphology in all cases is said to be only viscosity ratio-dependent. Indeed, the whole mixing step is carried out at a constant value of p , a value depending on PS molar mass differences coming from the original reactive mixtures, given that only polymeric species coexist. Revisiting the discussion about the influence of p according to Grace's results [7] and corresponding values for the actual systems in Table 6, in method B one would expect a finer morphology for the thermal initiated sample since its p value point to more favourable conditions to enhance mixing efficiency. Although Fig. 9 and table 7 tend to this direction, the overall differences in particle size average are not that large as founded for method A between reactive mixtures. Therefore, results in method B indirectly confirm that monomer diffusion into the PMMA matrix comes out to be a central phenomenon behind the success of method A, leaving the influence of differences in molar mass (viscosity ratio) as a complementary driving force in morphology evolution. Furthermore, this argument is strengthened in particular when using the most active peroxide for both methods A and B whose correspondent particle size averages are relatively close. In this case, method A approaches method B since net PS polymer of similar molar mass is present from the very early in the mixing stage because of the prevailing effect of polymerization rate over monomer diffusion.

1.5.2. Comparison of method A vs conventional method

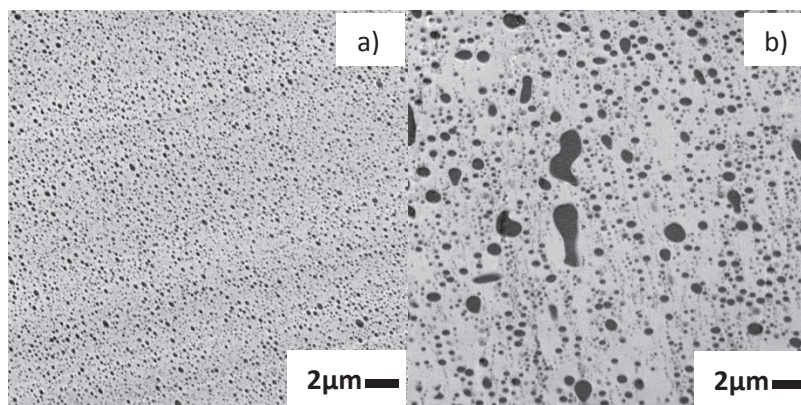


Fig. 10. Micrographs of a) A-82v100N90; b) conventional method at PMMA/PS 80/20; speed rotation of roller: 50 rpm during 36 minutes (specific energy=763J/g) blends

Table 8

Particles sizes and molar mass of PMMA/PS (80/20) blends

Method	R _n (nm)	R _v (nm)
A	59 ± 1	118 ± 5
Internal mixer	92 ± 9	538 ± 176

In Fig. 10 morphology of a sample from method A is compared to that of a sample prepared by direct melt mixing using an internal mixer. In order for the comparison to be valid in the context of our work, two aspects have been addressed: the specific mixing energies of both procedures were equalized and, the molar mass of PS used in direct melt mixing is equivalent to that obtained after the end of polymerization in method A.

The appreciated difference in morphology observed in Fig. 10, average size and polydispersity (Table 8), is even more drastic than that found between method A and B in the precedent section. This was somewhat expected since it has been proved in literature [32] that the mixing efficiency *per se* at same specific energies is significantly higher for the RMX® than for an internal mixer. That is, if method A presented a much finer morphology than method B in the precedent section, both come up from the RMX®, morphology obtained by an internal mixer would be expected to be necessarily coarser than the highly efficient method A, just as shown. Nevertheless, the comparison is well justified since internal mixer is a popular and traditional method to carry out polymer blend research. Table 9 shows a morphology comparative of method A to two different works using the same PMMA/PS pair; a reactive compatibilization of blends by Jeon *et al.* [42] and melt direct blending by Lee [43]. Although, comparison of specific energies is not involved, the table shows the more relevant results. It is then highlighted that method A comprises an effective way of getting fine morphologies.

Table 9

Particles sizes and molar mass of PMMA/PS (70/30) blends

Method	R _n (nm)	R _v (nm)
A-73v100N90	69 ± 4	200 ± 6
Lee [52]	241	480
Jeon ^a [53]	212	3310
Jeon ^b [53]	89	160

^aresults obtained by Jeon without compatibilizer^bthe finest morphology obtained with an optimum ratio of reactive PS-NH₂(15%) and PMMA-an(9.3%) for reactive compatibilization

3. Conclusions

The results of this article have demonstrated the success of a new approach of reactive blending based on *in-situ* polymerization along with predominantly extensional mixing exerted by the RMX® mixer. By means of this new approach is possible to obtain polymer blends morphologies at average particle size in the range of 100-200nm (R_v) at concentrations 20% wt./wt. of *in situ* polymerized PS without the aid of compatibilizers. This average size order is lower in comparison to those obtained in literature by traditional methods even when compatibilizers are used. Method A, simultaneous

monomer polymerization and mixing, showed by far the best results especially when no initiators are used. It is sustained that, given its lower polymerization rate, thermal-initiated system allows for efficient mixing and homogenization of monomer and/or monomer solubilized regions during the mixing step, given place to smaller monomer “seeds” thus finer morphologies. This argument was validated since it was found that, at the given mixing conditions, *in situ* PS polymerization kinetics follows the classical law of bulk polymerization. On the other hand, when initiators are used, the balance between monomer diffusion by solubility/mixing and polymerization rate is highly inclined to the last leading to grosser domains.

This new approach opens the way for the designing of a great variety of polymer blends and morphologies; although, a deeper insight has to be done for a better understanding of the physico-chemical implications i.e. roles of diffusional and chemical phenomena.

References

- [1] L.A. Utracki, *Polymer Engineering and Science* 35 (1995).
- [2] L. Robeson, *Polymers* 6 (2014) 1251.
- [3] L.A. Utracki, Z.H. Shi, *Polymer Engineering and Science* 32 (1992) 1824.
- [4] U. Sundararaj, C.W. Macosko, *Macromolecules* 28 (1995) 2647.
- [5] W.J. Milliken, L.G. Leal, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 40 (1991) 355.
- [6] I. Delaby, B. Ernst, R. Muller, *Journal of Macromolecular Science-Physics* B35 (1996) 547.
- [7] H.P. Grace, *Chemical Engineering Communications* 14 (1982) 225.
- [8] R.R. Parent, E.V. Thompson, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 16 (1978) 1829.
- [9] T. Uchida, S. Kawaguchi, K. Ito, *Designed Monomers and Polymers* 5 (2002) 285.
- [10] P. Cassagnau, T. Nietsch, M. Bert, A. Michel, *Polymer* 40 (1999) 131.
- [11] T.M. Alam, J.U. Otaigbe, D. Rhoades, G.P. Holland, B.R. Cherry, P.G. Kotula, *Polymer* 46 (2005) 12468.
- [12] G.H. Hu, H. Cartier, C. Plummer, *Macromolecules* 32 (1999) 4713.
- [13] L. Meynie, F. Fenouillot, J.P. Pascault, *Polymer* 45 (2004).
- [14] R. Bella, P. Cassagnau, F. Fenouillot, *Macromolecular Symposia* 233 (2006) 59.
- [15] R.W. Venderbosch, H.E.H. Meijer, P.J. Lemstra, *Polymer* 36 (1995) 1167.
- [16] G.I. Taylor, *Proc. R. SOC. Lond.* 138 (1932) 41.
- [17] K. Min, J.L. White, J.F. Fellers, *Polymer Engineering and Science* 24 (1984) 1327.
- [18] M. Meller, A. Luciani, J.A.E. Manson, *Polymer Engineering and Science* 42 (2002).
- [19] M. Meller, A. Luciani, A. Sarioglu, J.A.E. Manson, *Polymer Engineering and Science* 42 (2002).
- [20] M. Meller, A. Luciani, J.A.E. Manson, *International Polymer Processing* 14 (1999).
- [21] B.D. Favis, *Journal of Applied Polymer Science* 39 (1990) 285.
- [22] M. Maric, C.W. Macosko, *Polymer Engineering and Science* 41 (2001) 118.
- [23] A.P. Harvey, M.R. Mackley, P. Stonestreet, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001).
- [24] A. Luciani, L.A. Utracki, *International Polymer Processing* 11 (1996) 299.
- [25] M.R. Mackley, R.T.J. Marshall, J. Smeulders, *Journal of Rheology* 39 (1995).
- [26] M.R. Mackley, D.G. Hassell, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 166 (2011) 421.
- [27] Y. Son, *Journal of Applied Polymer Science* 112 (2009).
- [28] D. Bourry, F. Godbille, R.E. Khayat, A. Luciani, J. Picot, L.A. Utracki, *Polymer Engineering and Science* 39 (1999).
- [29] R. Ibarra-Gomez, R. Muller, M. Bouquey, J. Rondin, C.A. Serra, F. Hassouna, Y. El Mouedden, V. Toniazzo, D. Ruch, *Polymer Engineering and Science* 55 (2015) 214.
- [30] H. Oxfall, J. Rondin, M. Bouquey, R. Muller, M. Rigdahl, R.W. Rychwalski, *Journal of Applied Polymer Science* 128 (2013) 2679.
- [31] I. Souilem, R. Muller, Y. Holl, M. Bouquey, C.A. Serra, T. Vandamme, N. Anton, *Chemical Engineering & Technology* 35 (2012).
- [32] M. Bouquey, C. Loux, R. Muller, G. Bouchet, *Journal of Applied Polymer Science* 119 (2011).
- [33] J. Terrisse, R. Muller, B. M., *Instrumented modular mixer for mixing at least two viscous materials*, 27 nov. 2008.
- [34] R. Taillet, P. Febvre, L. Villain, *Dictionnaire de physique*, 2009.
- [35] S. Wu, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 632.
- [36] J. Rondin, M. Bouquey, R. Muller, C.A. Serra, G. Martin, P. Sonntag, *Polymer Engineering and Science* 54 (2014) 1444.
- [37] G.I. Taylor, (1934) 501.
- [38] A.W. Hui, *Journal of Applied polymer science* 16 (1972) 749.
- [39] P.B. Zetterlund, S. Yamauchi, B. Yamada, *Macromolecular Chemistry and Physics* 205 (2004) 778.
- [40] W.D. Graham, J.G. Green, W.A. Pryor, *Journal of Organic Chemistry* 44 (1979) 907.

- [41] M. Taherzadeh, J.W. Hodgins, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* 13 (1975) 425.
- [42] G.R. Meira, H.M. Oliva, *Latin American Applied Research* 41 (2011) 389.
- [43] W.A. Pryor, J.H. Coco, *Macromolecules* 3 (1970) 500.
- [44] V.K.F. Müller, *Die Makromolekulare Chemie* 79 (1964) 128.
- [45] D.W. Van Krevelen, *Properties of Polymers (fourth Edition): Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier, 2008.
- [46] A. Izuka, H.H. Winter, T. Hashimoto, *Macromolecules* 25 (1992) 2422.
- [47] *Science and Technology of Rubber*, Fourth Edition.
- [48] F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 6133.
- [49] R.R. Parent, E.V. Thompson, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 175 (1978) 92.
- [50] F. Oosterlinck, I. Vinckier, M. Mours, H.M. Laun, P. Moldenaers, *Rheologica Acta* 44 (2005) 631.
- [51] P.C. Ellingson, D.A. Strand, A. Cohen, R.L. Sammler, C.J. Carriere, *Macromolecules* 27 (1994) 1643.
- [52] J.K. Lee, C.D. Han, *Polymer* 40 (1999) 6277.
- [53] H.K. Jeon, J.B. Zhang, C.W. Macosko, *Polymer* 46 (2005) 12422.

Polymérisation in-situ en milieu fondu et sous écoulement élongationnel pour l'élaboration de nouveaux matériaux

Résumé

Dans ce travail de thèse, des mélanges réactifs de polymères thermoplastiques immiscibles PMMA, PE et PS ont été réalisés dans un mélangeur (RMX[®]) qui génère principalement des écoulements élongationnels connus pour leurs pouvoirs distributifs et dispersifs même lorsque les composants ont une différence de viscosité importante. La polymérisation in-situ du styrène a été conduite par auto-polymérisation thermique et grâce à des amorceurs radicalaires. Différentes méthodes de préparations et paramètres de mélanges ont été testés puis évalués par l'analyse d'images de microscopie électronique. Les plus petits nodules de PS que nous avons obtenus ont un rayon moyen de l'ordre de 50 nm. Des mélanges binaires 90/10 à base de PS ou PE et d'un thermodur polyépoxyde (MDEA/DGEBA) ont également été réalisés. Les nodules sphériques les plus petits que nous avons obtenus ont un rayon moyen de l'ordre de 65 nm.

MOTS-CLÉS : Polymérisation in-situ, mélange de polymères, thermoplastique, thermodur, mélangeur élongationnel, séparation de phase, miscibilité, cinétique de polymérisation, PMMA, PE, PS, époxyde

Abstract

In this work, binary and ternary reactive blends based on immiscible thermoplastic polymers PMMA, PE and PS were realized. The in-situ polymerization of the styrene, precursor of PS, was led by thermal self-polymerization or still thanks to radical initiator. Blends were realized in a mixer named RMX who generates mainly extensional flows known for their distributive and dispersive skill even if components have an important viscosity difference. Various methods of preparation and parameters of mixtures were tested. Morphology was evaluated by the analysis of electronic microscopy images. The average radiuses of the dispersed PS phase were compared with those observed in the literature. The smallest that we obtained have an average radius of 50 nm.

Binary mixtures 90/10 %m with PS or PE and with a thermodur polyepoxide (MDEA/DGEBA) were also realized. The smallest spherical nodules that we obtained have an average radius of the order of 65 nm.

KEYWORDS: in situ Polymerization, mixture of polymers, thermoplastic, thermodur, extensional mixer, phase separation, Miscibility, polymerization kinetics, PMMA, PE, PS, epoxide