

Thèse

Stabilité des écoulements stratifiés en coextrusion : étude multi-échelle du rôle de l'architecture du copolymère aux interfaces

présentée devant

l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir

Le grade de docteur

École Doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

Par

Arnaud BONDON

Soutenue le 13 novembre 2015 devant la Commission d'Examen :

JURY

Rapporteur	El KISSI Nadia	Directrice de Recherche CNRS (<i>Grenoble INP</i>)
Rapporteur	COVAS José António	Professeur (<i>University of Minho, Portugal</i>)
Examineur	CASSAGNAU Philippe	Professeur (<i>Université Lyon 1</i>)
Examineur	DEVISME Samuel	Docteur (<i>ARKEMA</i>)
Directeur de thèse	MAAZOUZ Abderrahim	Professeur (<i>INSA de Lyon</i>)
Co-directeur de thèse	LAMNAWAR Khalid	Maître de Conférences (<i>INSA de Lyon</i>)

Ingénierie des Matériaux Polymères (UMR 5223)

INSA de Lyon - Université de Lyon

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e etage 04 72 43 80 46 Insa : R. GOURDON secretariat@edchimie-lyon.fr	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://eдея.ec-lyon.fr Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN Ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec : Safia AIT CHALAL Bat Atrium- UCB Lyon 1 04.72.44.83.62 Insa : S. REVERCHON Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	M. Fabrice CORDEY Laboratoire de Géologie de Lyon Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Géode – Bureau 225 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.44.83.74 Sylvie.reverchon-pescheux@insa-lyon.fr fabrice.cordey@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://www.ediss-lyon.fr Sec : Safia AIT CHALAL Bat Atrium – UCB Lyon 1 04 72 44 83 62 Insa : Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.11.90.13 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e etage infomaths@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Direction 1 ^{er} et. Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 Ed.materiaux@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://mega.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Direction 1 ^{er} et. mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr	Mme Isabelle VON BUELTZINGLOEWEN Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 isavonb@dbmail.com

Résumé

Le procédé de coextrusion permet de combiner à l'état fondu plusieurs couches de polymères dans une même structure. La compatibilisation des différentes couches est généralement réalisée à l'aide de liants qui réagissent in-situ. Bien que la compatibilisation puisse permettre de réduire ou même supprimer les instabilités macroscopiques d'écoulement, un défaut qualifié de « granité » peut apparaître. Très peu de travaux de la littérature traitent les mécanismes gouvernant ce type de défaut. Les phénomènes mis en jeu sont particulièrement complexes puisqu'ils impliquent de façon couplée des phénomènes hydrodynamiques via l'écoulement, la rhéologie des différentes couches et des phénomènes physico-chimiques via la diffusion et la réaction chimique aux interfaces polymère/polymère. Ce mémoire s'articule autour d'une étude multi-échelle du rôle des copolymères aux interfaces sur la stabilité des écoulements stratifiés.

L'étude a été réalisée à la fois sur des systèmes non-réactifs et réactifs constitués d'une couche barrière, le polyamide 6 (PA6) ou le poly(éthylène-co-alcool vinylique) (EVOH), avec un polypropylène (PP) ou un polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-AM). Le défaut de « granité » a été mis en évidence en coextrusion. Les paramètres procédé et matériaux influençant son apparition ont été identifiés. Il a pu être différencié des défauts et des instabilités interfaciales généralement rencontrées en coextrusion. Le phénomène de compatibilisation a également été étudié via les caractérisations morphologiques (MET, MEB, AFM) et physico-chimiques (XPS) aux interfaces. Le comportement rhéologique en cisaillement et élongation en viscoélasticité linéaire et non linéaire s'est révélé très sensible à l'effet la présence de copolymères aux interfaces et à leur architecture moléculaire. Cette étude a permis de déterminer les propriétés intrinsèques de l'interface/interphase en fonction du copolymère formé entre le liant et le PA6 ou l'EVOH. Elles ont pu être corrélées aux défauts macroscopiques observés dans les films multicouches coextrudés. La stabilité de ces écoulements stratifiés résulte d'un couplage de phénomènes qui se produisent à différentes échelles : nano (réaction de copolymérisation), micro (interphase) et macro (écoulement dans le procédé).

Mot clés : Coextrusion, rhéologie linéaire et non linéaire, étude multi-échelle, morphologie aux interfaces, interphase, architecture moléculaire, réaction aux interfaces, instabilités, défauts d'écoulement

Abstract

Several polymers can be combined in one multilayer structure by reactive coextrusion. Tie-layers are often used to compatibilize the adjacent layers and may reduce or suppress the interfacial instabilities and the defects in the multilayer coextrusion flow. However, a new additional defect defined as the “grainy” defect can be observed. In the best of our knowledge, no study in literature has been devoted to understand its origin. The phenomena are quite complex due to the coupling of the effects of flow and the physico-chemical mechanisms at the interface. The aim of this work is to understand the relations between the instabilities and the defects encountered in multilayer coextruded films and the role of the copolymer formed in-situ between tie and barrier layers. Polyamide 6 (PA6) and ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH) were used as the barrier layers sandwiched in a polypropylene (PP) with or without a polypropylene grafted maleic anhydride (PP-g-MA) as a tie-layer. The effect of the process parameters and the structure of the polymers on the generation of the “grainy” defect was assessed in correlation with the rheological and the physicochemical properties of the layers. These experiments have shown that this defect appeared mainly in the compatibilized EVOH system and could be distinguished from the usual coextrusion instabilities. The interfacial properties between tie and barrier layers were investigated. The characterization of the interfacial morphology by TEM and AFM highlighted an irregular and rough interface between PP-g-MA and EVOH while a flat interface was observed with PA6 and PP-g-MA. Step shear and startup elongation rheology was shown to be sensitive to the copolymer at the polymer/polymer interface. The study of the interfacial properties highlighted that the copolymer architecture significantly impacts the interfacial roughness and the rheology of the multilayer structures. Hence, relations between the relaxation process, the interfacial morphology and the copolymer architecture were established in correlation with the generation of the macroscopic grainy defect in coextrusion.

Key-words : coextrusion, instabilities, rheology, defects, multilayer films, tie-layer, compatibilization, interface, morphology

Table des matières

Liste des abréviations.....	1
Liste des figures et des tableaux	3
Introduction générale.....	12
Chapitre 1 : Etat de l'art	15
1. Introduction.....	16
2. Coextrusion de structures multicouches	17
2.1 Principe & applications	17
2.2 Technologies de stratification.....	18
2.3 Défauts et instabilités d'écoulement.....	20
2.3.1 Encapsulation	20
2.3.2 Instabilités interfaciales.....	22
3. Etude des liants	29
3.1 Greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène	29
3.2 Voies d'optimisation du greffage sur le PP	33
4. Phénomènes aux interfaces polymère/polymère.....	34
4.1 Interdiffusion.....	34
4.2 Phénomène de glissement aux interfaces	40
4.3 Réaction aux interfaces.....	43
4.3.1 Cinétique	43
4.3.2 Morphologie aux interfaces polymère/polymère	49
5. Rhéologie aux interfaces	54
5.1 Expériences de relaxation de contrainte	54
5.2 Rhéologie en régime transitoire en élongation uniaxiale.....	61
6. Conclusion	68
7. Positionnement de l'étude et démarche de travail	69
Chapitre 2 : Matériaux et caractérisations.....	70
1. Matériaux de l'étude	71
1.1 La couche externe : le polypropylène (PP)	71
1.2 Les liants : les polypropylènes greffés anhydride maléique.....	72
1.3 La couche interne.....	73

1.3.1	Le polyamide 6 (PA6).....	73
1.3.2	Le copolymère éthylène-alcool vinylique (EVOH).....	74
1.4	Réactions de compatibilisation.....	74
1.4.1	Réaction PP-g-AM/PA6.....	74
1.4.2	Réaction PP-g-AM/EVOH.....	75
2.	Propriétés physico-chimiques.....	76
2.1	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	76
2.1.1	Dispositif expérimental.....	76
2.1.2	Résultats et discussions.....	77
2.2	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	79
2.2.1	Dispositif expérimental.....	79
2.2.2	Résultats et discussions.....	79
2.3	Chromatographie d'exclusion stérique (CES).....	81
2.3.1	Dispositifs expérimentaux.....	81
2.3.2	Résultats et discussions.....	82
2.4	Spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire).....	85
3.	Etude rhéologique.....	86
3.1	Indices de fluidité et masses volumiques à l'état fondu.....	86
3.2	Rhéologie dynamique en viscoélasticité linéaire.....	86
3.2.1	Etude rhéologique de la stabilité thermique des matériaux.....	87
3.2.2	Propriétés viscoélastiques.....	91
3.2.3	Thermodépendance et détermination des viscosités à cisaillement nul.....	93
3.2.4	Courbes maitresses.....	94
3.2.5	Temps de relaxation.....	96
3.2.6	Spectres de relaxation.....	98
3.3	Rhéométrie capillaire et défauts d'extrusion.....	99
3.4	Spectrométrie mécanique dynamique à l'état solide.....	102
4.	Conclusion.....	104
Chapitre 3 : Mise en forme de structures multicouches et étude du défaut de granité - approche macroscopique.....		106
1.	Procédés de coextrusion.....	107
1.1	Lignes de coextrusion semi-industrielle (CERDATO).....	107
1.1.1	Coextrusion de film à plat (cast).....	107

1.1.2	Coextrusion gonflage.....	108
1.2	Lignes de coextrusion à l'INSA	108
1.2.1	Coextrusion pilote (cast)	109
1.2.2	Micro-coextrusion (cast)	110
1.3	Etude préliminaire (étalonnage des extrudeuses)	111
1.4	Evaluation des temps de séjour	112
1.5	Evaluation des taux de cisaillement apparents dans la zone de stratification....	114
2.	Etude du défaut de granité en coextrusion	115
2.1	Conditions opératoires	115
2.1.1	Mise en forme de films multicouches au CERDATO.....	115
2.1.1.a	Coextrusion cast	115
2.1.1.b	Coextrusion gonflage.....	117
2.1.2	Mise en forme de films multicouches à l'INSA.....	117
2.1.2.a	Coextrusion pilote (cast)	117
2.1.2.b	Micro-coextrusion (cast)	119
2.2	Stabilité des films multicouches coextrudés	120
2.2.1	Elaboration de cartes de stabilité expérimentales.....	120
2.2.2	Défaut de granité : description et caractérisations.....	126
2.2.3	Evaluation des paramètres influant sur le défaut de granité.....	129
2.2.3.a	Influence des paramètres procédé.....	130
2.2.3.b	Influence des paramètres matériaux	134
3.	Conclusion	137
Chapitre 4 : Propriétés physico-chimiques et morphologie aux interfaces – approche aux échelles nano et microscopiques		
1.	Analyse des interfaces réactives par spectroscopie de photoélectrons (XPS)	140
1.1	Principe de mesure et dispositif expérimental	140
1.2	Principe de la détermination de l'épaisseur de la couche de copolymères et de la densité de copolymères à l'interface	141
1.3	Analyse des interfaces réactives EVOH/PP-g-AM et PA6/PP-g-AM.....	142
2.	Morphologie aux interfaces	146
2.1	Dispositifs expérimentaux.....	146
2.1.1	Microscopie électronique à transmission (MET)	146
2.1.2	Microscopie à force atomique (AFM)	148

2.2	Morphologie sans écoulement	148
2.2.1	Préparation des échantillons.....	148
2.2.2	Influence de la couche barrière.....	149
2.2.3	Influence du liant.....	154
2.2.4	Influence du temps de réaction	158
2.3	Morphologie avec écoulement : effet de la stratification en coextrusion	160
2.3.1	Préparation des échantillons.....	160
2.3.2	Morphologie en sortie du bloc	161
2.3.3	Morphologie en sortie de filière.....	162
3.	Conclusion	164
Chapitre 5 : Rhéologie aux interfaces en cisaillement et en élongation		165
1.	Dispositifs expérimentaux.....	166
1.1	Préparations des échantillons.....	166
1.2	Rhéologie en cisaillement en viscoélasticité linéaire et non linéaire	167
1.3	Rhéologie en régime transitoire en élongation uniaxiale.....	167
1.4	Spectrométrie mécanique dynamique à l'état solide.....	168
2.	Etude préliminaire des mélanges.....	169
3.	Expériences de relaxation de contrainte	174
3.1	Polymères seuls.....	174
3.1.1	Linéarité et fonction d'amortissement.....	174
3.2	Etude comparative des structures multicouches	176
3.2.1	Propriétés de relaxation en fonction de la nature de la couche barrière	176
3.2.2	Influence du temps de réaction	181
3.3	Etude comparative des mélanges.....	183
4.	Rhéologie élongationnelle.....	184
4.1	Etude des polymères seuls.....	184
4.2	Etude des mélanges	186
4.3	Etude des structures multicouches.....	188
4.4	Expériences de relaxation	190
5.	Spectroscopie mécanique dynamique	191
5.1	Etude des mélanges	191
5.2	Structures multicouches	194
6.	Conclusion	196

Conclusions et perspectives	197
Publications et communications	201
Références bibliographiques.....	202
ANNEXES.....	220
Annexe 1 : Rhéologie en élongation	221
Annexe 2 : Adhésion dans les films multicouches coextrudés	227
Annexe 3 : Glissement aux interfaces polymère/polymère.....	229
Annexe 4 : Tentatives de détermination des cinétiques de réaction	231
Annexe 5 : Refroidissement d'une plaque de polymère.....	232

Liste des abréviations

- ADCB : Asymmetric Double Cantilever Beam
- AFM : microscope à force atomique
- AIBN : azobisisobutyronitrile
- AM, MAH : anhydride maléique
- ATG : analyse thermogravimétrique
- CES : chromatographie d'exclusion stérique
- CCR : Convective Constraint Release
- COOH : acide carboxylique
- DE : Doi-Edwards
- DSC : calorimétrie différentielle à balayage
- EPM : poly(éthylène-co-propylène)
- EVOH : poly(éthylène-co-alcool vinylique)
- GMA : méthacrylate de glycidyle
- IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- MEB : microscope électronique à balayage
- MET : microscopie électronique à transmission
- NH₂ : amine
- OX : oxazoline
- PA(6) : polyamide (6)
- PAH : anhydride phtalique
- PB: poly(1-butène)
- p-BT : p-(3butenyl)toluène
- PBT : poly(téréphtalate de butylène)
- PC : polycarbonate
- PDMS : polydiméthylsiloxane
- PE : polyéthylène
- PEBD : polyéthylène basse densité
- PEBDL : polyéthylène basse densité linéaire
- PEHD : polyéthylène haute densité
- PMMA : poly(méthacrylate de méthyle)
- PP : polypropylène
- PS : polystyrène

- PSMA : poly(styrène-co-anhydride maléique)
- PSU : polysulfone
- PVDF : poly(fluorure de vinylidène)
- RMN : Résonance magnétique nucléaire
- SAN : poly(styrène acrylonitrile)
- SANMA : poly(styrène-co-acrylonitrile-co-anhydride maléique)
- SBR : poly(styrène-co-butadiène)
- SIMS : spectrométrie de masse à ionisation secondaire
- TEMPO : (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy
- TRI : triazine
- XPS : spectroscopie de photoélectrons

Liste des figures et des tableaux

Figure 1 Schéma d'un un bloc de répartition et d'une filière monocanal [6]	18
Figure 2 Schéma d'une filière multicanal [1].....	19
Figure 3 Schémas (a) d'un multiplicateur classique et (b) de la version améliorée proposée par Harris et al. [12]	20
Figure 4 Schéma du phénomène d'encapsulation [19].....	21
Figure 5 Schéma de principe d'instabilités interfaciales dans un écoulement multicouche [27].....	22
Figure 6 Schéma illustrant le mécanisme proposé par Hinch et al. [32] pour un écoulement où la couche centrale est le fluide le plus élastique et a l'épaisseur la plus fine.....	23
Figure 7 Contrainte de cisaillement (a) à la paroi pour des structures PS/PEBD/PS (symboles ouverts) et PS/PEBD/PS/PEBD/PS (symboles fermés), (b) à l'interface pour des structures PS/PEBD/PS en fonction du ratio d'épaisseurs PS/PEBD; ronds et triangles respectivement pour les systèmes stables et instables [38].....	24
Figure 8 Carte de stabilité (a) ratio de viscosité en fonction du ratio des épaisseurs PS/PEBD et (b) ratio des premières différences de contrainte normale en fonction du ratio d'épaisseurs PS/PEBD; symboles ouverts pour les structures PS/PEBD/PS et symboles fermés pour les structures PS/PEBD/PS/PEBD/PS [38]	25
Figure 9 Photographies de films coextrudés présentant (a) des instabilités de type vagues (b) des instabilités de type zig-zag [40].....	25
Figure 10 Développement d'instabilités interfaciales dans un écoulement bicouche de PEBD, notées W pour celles de type vagues et ZZ pour celles de type zig-zag [41].....	26
Figure 11 Carte de stabilité expérimentale pour différents bicouches coextrudés en fonction du rapport de débits des deux polymères : PMMA/PE, PMMA/PVDF, PMMA/PMMA et PVDF/PVDF; m_0 sur l'axe des ordonnées correspond au ratio des viscosités à cisaillement nul des polymères [43]....	27
Figure 12 Photographies de films coextrudés : (a) instabilités dans un bicouche PA6/PE et (b) un bicouche stable PE-g-GMA/PA6 obtenus à 240°C et un ratio de débit égal à 1 (les polymères colorés en rouge sont le PE et le PE-g-GMA) [25].....	28
Figure 13 Schéma simplifié du processus radicalaire de greffage de l'anhydride maléique, I : décomposition du peroxyde, II : transfert , III : addition du monomère, IV : transfert, V : recombinaison, VI : dismutation et VII : β -scission [46].....	30
Figure 14 Evolution du taux de greffage d'anhydride maléique en fonction de la position dans l'extrudeuse et de la polyoléfine [49]	31
Figure 15 Réactions possibles lors du greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène [57]....	32
Figure 16 Schémas (a) d'une chaîne des segments des chaînes voisines qui limitent sa mobilité et (b) du tube représentant les contraintes topologiques appliquées à la chaîne [69]	35
Figure 17 Evolution de l'épaisseur et du module complexe de l'interphase en fonction du temps pour un bicouche PMMA/PVDF à 200°C et 0,1 rad/s [77].....	38

Figure 18 Schéma (a) de la coextrusion d'un bicouche A/B et (b) du profil de vitesse et de l'orientation moyenne des chaînes de polymères à l'interface [79].....	39
Figure 19 Schéma de l'évolution de la morphologie aux interfaces de deux polymères présentant un contraste de viscosité sous l'effet du cisaillement [43]	40
Figure 20 Zone à l'interface de polymères faiblement incompatibles [10]	41
Figure 21 Viscosité nominale de multicouches et viscosité théoriques en fonction de la contrainte appliquée [85]	42
Figure 22 Evolution de la densité de copolymères formés à l'interface en fonction du temps [95]	45
Figure 23 Evolution de la viscosité complexe d'un bicouche PE/PA6 non réactif (NRS) et d'un bicouche PE-GMA/PA6 réactif à 240°C.....	46
Figure 24 Evolution de l'excès de copolymère à l'interface en fonction du temps pour différentes longueurs de chaînes de dPS-NH ₂ (M _n = 22, 37 ou 92 x10 ³ g/mol) [104]	47
Figure 25 Différentes architectures de greffage en fonction du polymère utilisé [109]	47
Figure 26 Densité de copolymères en fonction du temps de réaction entre un PE-AM et un PA6 formés lors de (triangle bleu) la coextrusion avec la filière classique à 230°C, (triangle inversé rose) la coextrusion avec la filière sans compression à 230°C, (rond rouge) la lamination à 170°C et (carré noir) la lamination à 230°C [120]	48
Figure 27 Evolution de la viscosité et de la morphologie à l'interface en fonction du temps de réaction [112]	50
Figure 28 Rugosités obtenues par AFM après 32h de réaction à 180°C entre le PMMA-COOH et le PS-GMA : a) fonction en bout de chaîne, rugosité de 20nm, b) fonction au 1/3 de la chaîne, rugosité de 40nm et c) fonction au milieu de la chaîne, rugosité de 80nm.....	51
Figure 29 Micrographies MET, a) fonction en bout de chaîne, 32h de réaction, b) fonction au 1/3 de la chaîne, 32h de réaction et fonction en milieu de chaîne, c) 25h et d) 32h de réaction	51
Figure 30 Schéma de l'interphase réticulée formée entre un PE-GMA et un PE-MA dans un procédé de coextrusion [129].....	52
Figure 31 Morphologies MET à l'interface de bicouches PP/PA6 après 10 min à 225°C en fonction du compatibilisant : (a) PP-g-AM et (b) polymère hyperbranché pré-greffé avec le PP-g-AM [130]	53
Figure 32 Schéma de l'évolution de la contrainte et de la déformation dans le cas d'un saut de déformation idéal et l'évolution réelle de la déformation avec le temps [135].....	55
Figure 33 Module de relaxation de contrainte d'un PMMA à 200°C en fonction de l'amplitude de déformation appliquée [132]	56
Figure 34 Classification des fonctions d'amortissement en comparaison au modèle de DE d'après Osaki [137].....	57
Figure 35 Schéma de principe du mécanisme de CCR. Les chaînes initialement enchevêtrés en a) vont se désenchevêtrer sous l'effet du champ de cisaillement et relaxer pour former un enchevêtrement de plus faible contrainte. Les cercles pleins représentent les chaînes impliqués dans un enchevêtrement et les cercles vides les chaînes qui s'enchevêtreront après le CCR [133]	57

Figure 36 Module de relaxation du PS, du PMMA et de leurs mélanges après un saut de déformation de 10% à 200°C [156]	59
Figure 37 Modules de relaxation des mélanges non-compatibilisés PLA/PBAT (80/20) et des mélanges compatibilisés PLA/PBAT/Joncryl (80/20/1) pour différentes amplitudes de déformation	60
Figure 38 Contrainte normalisée en fonction du temps pour les mélanges PMM/PS/PSOX	61
Figure 39 Schéma du SER lors d'un essai. A : cylindre maitre, B : cylindre esclave, C : paliers, D : engrenages, E : châssis, F et G : axe, H : échantillon, I : mors.....	63
Figure 40 Schéma de principe du mécanisme proposé par les équipes de Wang pour décrire l'effet d'un essai de démarrage en élongation uniaxiale ; A et A0 sont les aires de la section initiale et pendant l'élongation, λ est le ratio d'étirage [181]	64
Figure 41 Viscosité élongationnelle en fonction du temps pour des bicouches avec et sans interphase développée entre le PMMA et le PVDF [136]	65
Figure 42 Contrainte réduite (contrainte/vitesse de déformation ou viscosité apparente) de la paire PS-MA/PS-OX [186]	66
Figure 43 Viscosité élongationnelle de mélanges PA6/SAN avec 30% de PA6 compatibilisés avec différentes proportions de terpolymère SANMA. Les valeurs de chaque mélange sont décalé verticalement d'un facteur c [187].....	67
Figure 44 Schéma de structure d'un film 5 couches	71
Figure 45 Formule chimique du polypropylène (PP).....	71
Figure 46 Représentation schématique de la formule chimique du PP-g-AM.....	72
Figure 47 Formule chimique du polyamide 6 (PA6)	74
Figure 48 Formule chimique du copolymère éthylène-alcool vinylique (EVOH)	74
Figure 49 Schéma réactionnel entre le PP-g-AM et le PA6	75
Figure 50 Schéma des réactions entre le PA6 et l'anhydride maléique [192]	75
Figure 51 Schéma réactionnel entre le PP-g-AM et l'EVOH	76
Figure 52 Thermogrammes du PP et des liants.....	77
Figure 53 Thermogrammes des EVOH et du PA6.....	78
Figure 54 Perte de masse en fonction de la température pour le PP, le liant L0, les EVOH et le PA6..	79
Figure 55 Perte de masse en fonction du temps, sous air et sous azote, à 230°C pour le PA6 et l'EVOH32.....	80
Figure 56 Schéma des méthodes de calcul des masses molaires à partir des différents détecteurs [202]	81
Figure 57 Distribution des masses molaires des polyoléfines (ARKEMA).....	82
Figure 58 Distribution des masses molaires des polyoléfines et des couches barrières (INSA)	83
Figure 59 Masses molaires moyennes en nombre et en masse en fonction du temps de séjour dans la micro-bivis	85

Figure 60 Evolution du module de viscosité complexe normalisé en fonction du temps à 200°C à une pulsation de fréquence de 1 rad/s	87
Figure 61 Evolution du module de viscosité complexe normalisé en fonction du temps à 220°C à une pulsation de fréquence de 1 rad/s	88
Figure 62 Evolution du module de viscosité complexe normalisé en fonction du temps à 240°C à une pulsation de fréquence de 1 rad/s	88
Figure 63 Evolution du module de viscosité complexe normalisé de l'EVOH32 en fonction du temps, de 190 à 250°C à une pulsation de fréquence de 1 rad/s	89
Figure 64 Schéma du mécanisme de réticulation de l'EVOH par oxydation	90
Figure 65 Schéma du mécanisme de réticulation de l'EVOH par déshydratation intermoléculaire.....	90
Figure 66 Evolution du module de viscosité complexe de l'EVOH32 au cours du temps, en fonction de la température et de l'atmosphère.....	90
Figure 67 Viscosité complexe en fonction de la pulsation de fréquence à 230°C	92
Figure 68 Modules de perte et de conservation des polymères à 230°C. Les échelles de G' e de G'' sont décalées d'une décade pour mieux les visualiser	93
Figure 69 Courbes maitresses de viscosité complexe en fonction de la pulsation de fréquence à 230°C	95
Figure 70 Diagrammes Cole-Cole à 230°C.....	96
Figure 71 Temps de relaxation λ_0 des polymères en fonction de la température.....	97
Figure 72 Temps de relaxation λ_{Maxwell} des polymères en fonction de la température	97
Figure 73 Spectres continus de relaxation à 230°C.....	99
Figure 74 Viscosité complexe et viscosité apparente obtenues par rhéométrie dynamique et rhéométrie capillaire à 230°C.....	100
Figure 75 Photographies obtenues à la loupe binoculaire de l'aspect d'extrudats en fonction du taux de cisaillement à 230°C pour le PP, le liant L0 et l'EVOH32, 240°C pour le PA6.....	101
Figure 76 Evolution (a) des modules de conservation, (b) des modules de perte des polymères et (c) de tan δ en fonction de la température	103
Figure 77 Plans des écoulements dans le bloc et la filière (CERDATO, ARKEMA). Plans 3D obtenus par CAO à l'INSA à partir des plans fournis par ARKEMA	108
Figure 78 Plans des écoulements dans le bloc et la filière – coextrusion pilote (INSA).....	109
Figure 79 Schéma global de la micro-coextrusion (INSA)	110
Figure 80 Plans des écoulements dans le bloc et la filière – micro-coextrusion (INSA).....	111
Figure 81 Exemple de résultats donnant les débits en fonction de la vitesse de rotation des vis – coextrusion pilote (INSA).....	111
Figure 82 Carte de stabilité de films multicouches réactifs et non-réactifs avec le PA6 ou l'EVOH à 230°C	121

Figure 83 Photographies des films multicouches réactifs et non réactifs comprenant le PA6 ou l'EVOH32 – visualisation de la transparence des films en présence de défauts et des instabilités de type vagues.....	122
Figure 84 Rapports de viscosité complexe entre le PP ou le liant L0 et les couches barrières PA6 ou EVOH à 230°C	123
Figure 85 Carte de stabilité de films multicouches PP/liant/PA6/liant/PP à 230°C.....	124
Figure 86 Carte de stabilité de films multicouches PP/liant/EVOH32/liant/PP à 230°C.....	125
Figure 87 Carte de stabilité de films multicouches PP/liant/EVOH38/liant/PP à 230°C.....	125
Figure 88 Carte de stabilité de films multicouches PP/liant/EVOH38/liant/PP à 190°C.....	126
Figure 89 Photographie obtenue à la loupe binoculaire d'un film PP/PP-g-AM/EVOH/PP-g-AM/PP.	127
Figure 90 Schéma de (a) la mire et (b) du test de la mire optique.....	128
Figure 91 Comparaison des notes de granité et des mesures du niveau de gris d'une même série de films coextrudés	129
Figure 92 Photographies montrant l'aspect de films multicouches PP/L0/EVOH32/L0/PP à 210°C et 230°C	131
Figure 93 Photographie de l'apparition du défaut de granité dans un écoulement bicouche L0/EVOH32 en sortie de filière de la micro-coextrusion.....	133
Figure 94 Viscosités complexes à 210°C de l'EVOH38 et des liants en fonction de la matrice de dilution PPf ou PPv	135
Figure 95 Photographies de films PP/liant/EVOH38/liant/PP coextrudés à 210°C sur la micro-extrusion avec les liants L1f-0.05, L1f et L1f-0.2	136
Figure 96 Spectres de survol des liants L0 et L1f.....	143
Figure 97 Spectres haute-résolution (a) C1s des polymères seuls, (b) N1s du PA6 et du bicouche L0/PA6 et (c) O1s de l'EVOH et du bicouche L1f/EVOH	145
Figure 98 Clichés MET des interfaces (a) PA6/PP-g-AM et (b) EVOH/PP-g-AM, (1) sans marquage et (2) avec marquage au RuO ₄ ; barre d'échelle de (1) 1 µm et (2) 0,2 µm	147
Figure 99 Clichés MET de morphologies aux interfaces de bicouches (a) PA6/L0 et (b) EVOH/L0 après 5 min à 230°C; (1) barre échelle 2 µm, (2) barre d'échelle 200 nm	149
Figure 100 Images topographiques 3D des surfaces de PP après contact avec (a) le PA6 et (b) l'EVOH et des surfaces avec les copolymères formés entre liant L0 et (c) le PA6 et (d) l'EVOH.....	151
Figure 101 Clichés AFM sur la tranche d'un échantillon bicouche EVOH/L0 au niveau de l'interface ; (a) image de phase obtenue en mode tapping (6x3 µm), (b) image de module obtenue en mode peak force (2x2 µm) et (c) profil de module correspondant à la ligne blanche sur l'image (b)	152
Figure 102 Schémas de structures PP-g-AM/PA6	153
Figure 103 Schéma de structures PP-g-AM/EVOH.....	153

Figure 104 Clichés MET de morphologies aux interfaces de bicouches (a) EVOH/L0, (b) EVOH/L1f et (c) EVOH/L2f après 5 min à 230°C ; (I) barre échelle 0,5 μm , (II) barre d'échelle 200 nm et (III) barre d'échelle 50 nm	155
Figure 105 Images topographiques obtenues par AFM pour les quatre systèmes réactifs après dissolution des chaînes de PA6 ou d'EVOH non greffées; zone analysée de 2x2 μm	156
Figure 106 Rugosité des bicouches réactifs en fonction du liant (L0, L1f ou L2f) et des chaînes greffées (PA6 ou EVOH) et de systèmes non réactifs (PP en contact avec le PA6 ou l'EVOH).....	157
Figure 107 Clichés MET de morphologies aux interfaces de bicouches EVOH/L0 en fonction du temps de réaction à 230°C : (a) 1 min, (b) 5min et (c) 10min ; (i) barre échelle 0,5 μm , (ii) barre d'échelle 0,2 μm et (iii) barre d'échelle 100 nm	159
Figure 108 Schéma de (a) la microcoextrusion, (b) l'écoulement d'une structure trois couches C/AB dans le bloc de répartition et (c) de l'écoulement dans la fin du bloc et la filière ; les positions (1) et (2) sont respectivement la sortie du bloc et la sortie de la filière où sont prélevés les échantillons .	160
Figure 109 Clichés MET de morphologies aux interfaces de bicouches coextrudés à 230°C prélevés en sortie du bloc de répartition : (A) PA6/L0 et (B) EVOH/L0; (i) barre échelle 2 μm , (ii) barre échelle 0,5 μm et (iii) barre d'échelle 200 nm	162
Figure 110 Clichés MET de morphologies aux interfaces de bicouches coextrudés à 230°C prélevés en sortie de filière : (A) PA6/L0 et (B) EVOH/L0; (i) barre échelle 2 μm , (ii) barre échelle 0,5 μm et (iii) barre d'échelle 0,2 μm	163
Figure 111 Modules de conservation G' à 230°C des mélanges avec (a) le PA6 et (b) l'EVOH	170
Figure 112 Morphologies des mélanges PA6/PP, PA6/L0, EVOH/PP, EVOH/L0 et EVOH/L2f (x500)..	172
Figure 113 Morphologies des mélanges PA6/PP, PA6/L0, EVOH/PP, EVOH/L0 et EVOH/L2f (x2000)	173
Figure 114 Evolution du module de relaxation et de la déformation en fonction du temps pour le PP à 230°C à différentes amplitudes de saut de déformation	175
Figure 115 Fonction d'amortissement $h(\gamma)$ des polymères en fonction de l'amplitude de la déformation à 230°C et comparaison par rapport au modèle de Doi-Edwards	176
Figure 116 Modules de relaxation des polymères et des bicouches réactifs et non réactifs avec (a) le PA6 et (b) l'EVOH après 5 min de réaction à 230°C pour une déformation de 0,05.....	177
Figure 117 Modules de relaxation des bicouches pour une déformation de 0,05 et comparaison au modèle proposé par Silva et al. [160]	179
Figure 118 Comparaison des modules de relaxation expérimentaux des bicouches (a) avec le PA6 et (b) avec l'EVOH pour une déformation de 0,05 et les valeurs calculées à partir d'une loi de mélange	180
Figure 119 Modules de relaxation de bicouches (a) PA6/L0 et (b) EVOH/L0 en fonction du temps de réaction pour une déformation de 0,05.....	181
Figure 120 Evolution du module de relaxation en fonction du temps du (a) PP, (b) EVOH, (c) L0 et (d) PA6 à 230°C pour une déformation de 0,05 et différents temps de réaction : 1, 5 et 10 min	182

Figure 121 Modules de relaxation des mélanges EVOH/PP, EVOH/L0 et EVOH/L2f à 200°C pour une déformation de 0,05.....	183
Figure 122 Viscosités élongationnelles des polymères (a) à 230°C et (b) à 200°C à différentes vitesses de déformation de Hencky.....	185
Figure 123 Viscosités élongationnelles des mélanges avec (a) le PA6 et (b) l'EVOH à 230°C et différentes vitesses de déformation de Hencky.....	186
Figure 124 Viscosités élongationnelles des mélanges avec l'EVOH à 200°C et différentes vitesses de déformation de Hencky.....	188
Figure 125 Viscosités élongationnelles des structures multicouches à 200°C et différentes vitesses de déformation de Hencky.....	189
Figure 126 Schémas de l'élongation de structures multicouche de (a) 2 couches et (b) 20 couches en fonction du nombre de couches et des copolymères formés aux interfaces.....	189
Figure 127 Module de relaxation E(t) en élongation uniaxiale de mélanges avec (a) le PA6 à 230°C et (b) l'EVOH à 200°C pour un saut de déformation de Hencky de 0,1.....	191
Figure 128 Evolution des modules de conservation E' et de perte E'' en fonction de la température pour les mélanges avec le PA6 non-compatibilisé avec le PP et compatibilisé avec le liant L0	192
Figure 129 Evolution des modules de conservation E' et de perte E'' en fonction de la température pour les mélanges avec l'EVOH non-compatibilisé avec le PP et compatibilisé avec le liant L0	193
Figure 130 Evolution des modules de conservation E' et de perte E'' en fonction de la température pour les mélanges avec l'EVOH compatibilisés avec les liants L0 et L2f	194
Figure 131 Evolution des modules de conservation E' et de perte E'' en fonction de la température pour les structures de 10 et 20 couches et du mélanges avec l'EVOH et le liant L0.....	195
Figure 132 Schéma des différents écoulements en élongation [135].....	221
Figure 133 Définition des déformations de Cauchy et de Hencky en élongation.....	221
Figure 134 Schéma du SER2	224
Figure 135 Résistance au pelage dans les films coextrudés PP/liant/EVOH/liant/PP au CERDATOR en fonction des liants et des débits utilisés	227
Figure 136 Viscosités apparentes des structures multicouches réactives et non-réactives avec (a) le PA6 et (b) l'EVOH à 230°C	230
Figure 137 Viscosité normalisée en fonction du temps pour les bicouches réactifs et non-réactifs avec le PA6 ou l'EVOH	231

Tableau 1 Comparaison des conversions obtenue après 2 min de mélange à 180°C pour différentes paires réactives de polymères [117]	46
Tableau 2 Détails des concentrés de PP-g-AM utilisés dans le cadre de la thèse.....	72
Tableau 3 Caractéristiques des liants de PP-g-AM (« f » indique fluide et « v » indique visqueux)	73
Tableau 4 Méthode d'analyse des polymères en DSC	77
Tableau 5 Propriétés thermiques des polymères	78
Tableau 6 Pertes de masses des EVOH lors d'isothermes à 230 et 250°C sous atmosphère inerte.....	80
Tableau 7 Masses molaires mesurées par CES, indices de polymolécularité et nombres moyens de fonctions réactives par chaîne	84
Tableau 8 Mesures d'indice de fluidité et masses volumiques.....	86
Tableau 9 Viscosités newtonienne des polymères en fonction de la température.....	94
Tableau 10 Energies d'activation des polymères	94
Tableau 11 Taux de cisaillement critique pour l'apparition de défauts d'extrusion.....	101
Tableau 12 Températures de transition des polymères déterminées par spectrométrie mécanique dynamique.....	104
Tableau 13 Caractéristiques des extrudeuses de la coextrusion pilote (INSA)	109
Tableau 14 Caractéristiques des extrudeuses de la micro-coextrusion (INSA).....	110
Tableau 15 Facteur reliant vitesse de rotation des vis (tr/min) et débits (kg/h) des extrudeuses (coextrusions INSA)	112
Tableau 16 Volume occupée par la matière dans le bloc de répartition et la filière des lignes de coextrusion cast	112
Tableau 17 Valeurs minimale et maximale des débits utilisées pour évaluer les temps de contact et les taux de cisaillement dans le bloc de répartition et la filière des procédés de coextrusion	113
Tableau 18 Volumes et temps de contact de l'écoulement multicouche dans les procédés de coextrusion.....	113
Tableau 19 Taux de cisaillement maximal aux parois dans les procédés de coextrusion	114
Tableau 20 Liste des débits et des temps de contact entre le liant et la couche centrale dans le bloc et la filière pour des films 5 couches obtenus sur la ligne COLLIN Cast du CERDATO	115
Tableau 21 Matériaux utilisés lors des essais sur la coextrusion Collin Cast (CERDATO)	116
Tableau 22 Matériaux utilisés lors des essais sur la coextrusion Collin Gaine (CERDATO).....	117
Tableau 23 Matériaux utilisés lors des essais sur la coextrusion pilote (INSA).....	117
Tableau 24 Liste des débits et des temps de contact entre le liant et la couche centrale dans le bloc et la filière pour des films 5 couches obtenus sur la coextrusion pilote de l'INSA.....	118
Tableau 25 Matériaux utilisés lors des essais sur la micro-coextrusion (INSA)	119

Tableau 26 Liste des débits et des temps de contact entre le liant et la couche centrale dans le bloc et la filière pour des films 5 couches obtenus sur la micro-coextrusion.....	119
Tableau 27 Taux de cisaillement à la paroi à 230°C dans la zone terminale de la filière de la coextrusion COLLIN Cast en fonction des débits et de l'entrefer	132
Tableau 28 Ratios atomiques des atomes oxygène/carbone et azote/carbone, comparaison des résultats aux données théoriques.....	143
Tableau 29 Polymères et débits utilisés pour chacune des extrudeuses.....	160
Tableau 30 Composition des mélanges de polymères préparés par microextrusion bivis.....	166
Tableau 31 temps de refroidissement des échantillons en fonction de la température de l'interface EVOH/PP-g-M	232

Introduction générale

Les films multicouches de polymères sont largement utilisés industriellement. Les domaines d'application sont variés depuis l'emballage alimentaire à la fabrication de réservoirs de carburant ou de lentilles en optique par exemple. Ces multimatériaux permettent de combiner les propriétés de chacun des polymères (transparence, comportement barrière à l'eau, aux solvants ou aux gaz, résistance mécanique...) dans une seule structure. Leur avantage est aussi la réduction des coûts de production grâce à l'utilisation de fines couches de polymères techniques.

Le procédé de coextrusion permet la mise en œuvre rapide de structures multicouches sous forme de plaques, de films ou de tubes. Les polymères sont extrudés puis stratifiés en voie fondue dans le bloc d'alimentation puis la filière. Ils sont ensuite rapidement refroidis et peuvent ensuite être étirés. Des défauts et des instabilités peuvent apparaître dans les films coextrudés selon les polymères et les conditions de procédé utilisés. L'aspect et les propriétés des films multicouches dépendent de la stabilité des écoulements en coextrusion. Les paramètres procédé doivent donc être optimisés pour limiter ou supprimer les instabilités macroscopiques aux interfaces.

La plupart des polymères étant incompatibles, il est nécessaire d'introduire un liant entre deux couches pour les compatibiliser. Le copolymère présent à l'interface est généralement composé par deux blocs respectivement compatibles dans les deux polymères en contact. La compatibilisation physique consiste à introduire des copolymères préparés en amont tandis que la compatibilisation chimique correspond à la réaction in-situ lors de la mise en œuvre. Dans notre cas, la formation des copolymères a lieu dans le procédé de coextrusion lors de la stratification des polymères en voie fondue.

Un défaut dit de « granité » peut apparaître dans les structures multicouches compatibilisées et dégrader les propriétés optiques du produit final. Il peut également affecter la tenue mécanique ou la perméabilité des films. L'objectif du projet ASPECT (Advanced Stabilizing Properties Enhancement for Coextrusion Tie-layers) est de mieux comprendre l'origine de ce défaut de granité et notamment d'étudier le rôle du liant sur son apparition. Les phénomènes mis en jeu sont particulièrement complexes puisqu'ils impliquent de façon couplée des mécanismes hydrodynamiques via l'écoulement, la rhéologie des différentes couches et des mécanismes physico-chimiques via la diffusion et la réaction de formation des polymères aux interfaces.

La stabilité des écoulements stratifiés résulte alors de phénomènes multi-échelles : nano (copolymères aux interfaces), micro (interphase) et macro (écoulement multicouche). L'architecture moléculaire des matériaux en contact peut influencer la formation d'instabilités aux interfaces polymère/polymère mais les mécanismes mis en jeu ne sont que partiellement expliqués. En effet, il y a peu d'études portant sur l'effet de la formation de copolymères sur le développement d'instabilités interfaciales en coextrusion.

En parallèle, l'objectif du projet ASPECT est aussi de pouvoir recycler les chutes de production et les remettre en œuvre dans les procédés comme l'extrusion ou l'injection. Il est cependant difficile de conserver de bonnes propriétés mécaniques en recyclant des films multicouches composés

essentiellement de polymères incompatibles. Leur recyclage doit donc être amélioré et être pris en compte dans la conception de nouveaux liants. Le but final du projet est de pouvoir développer de nouveaux liants permettant de s'affranchir du défaut de granité tout en conservant de bonnes propriétés optiques et mécaniques, une adhésion suffisante et une meilleure recyclabilité des films multicouches coextrudés. L'axe d'étude portant sur le recyclage ne sera pas présenté dans le cadre de ces travaux de thèse.

La réponse à la problématique du défaut de granité nécessite une démarche pluridisciplinaire couplant le procédé de mise en forme, la structure des matériaux et la rhéologie aux interfaces. Dans le cadre de cette thèse, une étude multi-échelle de systèmes multicouches compatibilisés a été menée en vue de comprendre la stabilité des films et l'apparition du défaut de granité à l'échelle macroscopique. On s'intéresse ensuite aux propriétés de l'interphase entre les polymères réactifs à l'échelle micro et des copolymères formés aux interfaces à l'échelle nano.

Ce mémoire présente dans une première partie un état de l'art sur les défauts et instabilités d'écoulement rencontrés en coextrusion ainsi que les phénomènes physico-chimiques ayant lieu aux interfaces entre deux polymères tels que la diffusion, la réaction ou le glissement. Les liants de notre étude étant des polypropylènes (PP) greffés, les détails du greffage de l'anhydride maléique sur les polyoléfines et en particulier sur le polypropylène sont ensuite présentés afin de mieux comprendre la structure et les propriétés de ces liants. De plus, on présente une bibliographie relative au cœur de ce travail et qui porte sur la rhéologie de systèmes multicouches et de mélanges en cisaillement et élongation en régime linéaire et non linéaire. Les effets de la compatibilisation chimique sur les propriétés rhéologiques sont particulièrement pris en compte.

Parmi les problèmes identifiés concernant l'élaboration de ces multicouches, nous retiendrons les instabilités d'écoulement inhérentes à la rhéologie des matériaux. Le développement de ces instabilités dépend aussi de la compatibilisation des polymères et de la rhéologie aux interfaces. Outre ces problèmes, la question principale que nous nous sommes posée dès le départ est la suivante : « Est-il nécessaire de coupler les facteurs rhéologiques (rapports de viscosité et d'élasticité) à la physico-chimie aux interfaces se manifestant physiquement par la présence d'une interphase ? » Un positionnement de l'étude par rapport à l'état de l'art est finalement présenté afin d'esquisser l'originalité de notre travail.

Dans une seconde partie, les matériaux et leurs principales caractérisations physico-chimiques sont présentés. La caractérisation fine des matériaux permet de déterminer leur structure moléculaire et leur stabilité thermique afin de connaître leur comportement lors de la mise en œuvre. Les résultats de l'étude rhéologique en viscoélasticité linéaire des polymères seuls sont également détaillés. Une corrélation structure/propriétés est ainsi présentée.

Le troisième chapitre est dédié à la mise en forme de ces matériaux afin de préciser la problématique du défaut de granité. Il décrit la mise en œuvre de films multicouches en coextrusion réalisée au CERDATO (ARKEMA) et à l'INSA. Les essais sont réalisés sur plusieurs machines, en film à plat et en gonflage. L'apparition du « défaut » de granité est étudiée en fonction des paramètres procédé et de la nature des matériaux utilisés. L'analyse comparative du défaut de granité avec les instabilités interfaciales rencontrées en coextrusion est également proposée.

Les chapitres suivants ont comme objectif la présentation de la démarche pour la compréhension des mécanismes entraînant l'apparition de ce défaut. La quatrième partie constitue l'étude des phénomènes interfaciaux et notamment l'effet de la compatibilisation sur la morphologie aux interfaces. On s'intéresse à l'influence des copolymères sur les propriétés interfaciales en fonction des matériaux en contact et du temps de réaction. Les résultats sont d'abord découplés de l'écoulement. Ensuite, l'effet de l'écoulement dans le procédé de coextrusion est aussi pris en compte. Les couches de copolymères greffés aux interfaces sont également étudiées. Pour ce faire, les résultats des études au microscope électronique à balayage (MEB), au microscope électronique en transmission (MET), au microscope à force atomique (AFM) et en spectroscopie de photoélectrons (XPS) sont présentés.

Le cinquième chapitre porte sur l'étude rhéologique des systèmes multicouches et de leurs mélanges équivalents, compatibilisés ou non. Tout d'abord, les expériences modèles de relaxation de contrainte après un saut de déformation en cisaillement sont réalisées afin de sonder les propriétés des copolymères. Ensuite, la rhéologie en régime transitoire en élongation uniaxiale est examinée afin d'évaluer la sensibilité de cet outil aux propriétés interfaciales en fonction des copolymères créés. Les viscosités élongationnelles et la présence (ou non) du phénomène de « strain hardening » sont déterminées en parallèle à d'autres expériences de relaxation. Les résultats obtenus sont corrélés à la présence des copolymères et de leur architecture aux interfaces.

Enfin, les conclusions et les perspectives de ce travail sont présentées.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1. Introduction

Ce premier chapitre présente de manière non exhaustive l'état de l'art sur les différents aspects qui seront abordés au cours de notre étude. Cette bibliographie peut se décliner en trois sections traitant du procédé de mise en forme, des matériaux et en particulier de la problématique de compatibilisation et enfin de la rhéologie des assemblages multicouches. Ainsi, la première partie porte sur la technologie de mise en forme par coextrusion et les outillages pour la stratification des polymères. Les principaux défauts et instabilités rencontrés dans les écoulements multicouches sont ensuite détaillés et les paramètres influant sur leur apparition sont alors mis en évidence à partir des résultats d'études théoriques et expérimentales.

Dans notre étude, un liant est utilisé pour compatibiliser les couches externe et interne des films multicouches coextrudés. Les liants de notre étude sont des polypropylènes (PP) sur lesquels sont greffés des groupements réactifs d'anhydride maléique (AM). La préparation des liants impacte fortement la structure et les propriétés de ce type de matériau. Dans une seconde partie, on s'intéresse donc en détail à l'obtention de ce type de liant et des modifications induites du polymère initial.

La troisième partie porte sur les phénomènes physico-chimiques aux interfaces : la diffusion, la réaction et le glissement entre les couches de polymère. La compréhension de ces mécanismes est utile pour expliquer les phénomènes macroscopiques lors de la mise en œuvre. En particulier, la structure des polymères en contact peut avoir une influence notable sur la diffusion et la réaction aux interfaces.

Enfin, la dernière partie est consacrée à l'étude rhéologique de structures multicouches et de leurs mélanges équivalents, compatibilisés ou non. On s'intéresse à la rhéologie en régime linéaire et non linéaire pour deux modes de sollicitation (cisaillement et élongation) qui représentent ce que les structures multicouches vont subir dans les conditions réelles de mise en forme.

2. Coextrusion de structures multicouches

2.1 Principe & applications

Le procédé de coextrusion consiste à extruder simultanément plusieurs polymères dans une même structure multicouche. Cette dernière peut être obtenue sous forme de film, de plaque ou de tube. L'assemblage de plusieurs polymères permet d'allier leurs propriétés dans un seul produit final [1, 2]. Les structures multicouches peuvent être facilement modulées selon les applications visées. Chaque propriété recherchée (barrière aux gaz, résistance à l'humidité couleur, tenue thermomécanique, apparence...) peut être limitée à une ou plusieurs couches définies. L'association de différents matériaux permet alors de diminuer les coûts de production en réduisant l'épaisseur des couches aux propriétés spécifiques. L'une des applications majeures de la coextrusion est l'emballage alimentaire. Les films multicouches possèdent alors généralement une couche centrale avec de bonnes propriétés barrières aux gaz tandis que les couches externes apportent une bonne tenue mécanique. Les couches barrières telles que les polyamides (PA) ou les copolymères éthylène-alcool vinylique (EVOH) sont sensibles à l'humidité et sont donc protégées par des couches de polyoléfines, polypropylène (PP) ou polyéthylène (PE). Les autres applications de la coextrusion sont, par exemple, les réservoirs de carburant dans l'industrie automobile ou l'élaboration de pipeline où les couches barrières aux hydrocarbures sont particulièrement intéressantes. Ces dernières années, les structures multicouches sont aussi utilisées dans le domaine de l'optique pour la fabrication de lentilles à partir de films à gradient de propriétés [3] et dans le développement de condensateurs organiques [4].

Dans le cas de polymères incompatibles, il est possible de délaminer les structures coextrudées. Afin de conserver une bonne cohésion, il est nécessaire d'utiliser un matériau liant pour compatibiliser deux couches adjacentes. La compatibilisation est physique si le liant est compatible avec un polymère et elle est chimique s'il y a formation de liaisons covalentes ou ioniques avec un autre polymère. C'est généralement la combinaison des deux mécanismes dans le cas d'une polyoléfine greffée d'un groupement réactif (anhydride, époxy, etc...) : elle est compatible avec une polyoléfine de même nature et réagit avec la seconde couche de polymère. La formation de copolymères aux interfaces réactives a lieu in-situ lors de la stratification des polymères à l'état fondu.

Le chapitre de livre de Lamnawar et al. [2] présente de manière exhaustive le procédé de coextrusion, les instabilités dans les écoulements multicouches et l'ensemble des phénomènes mis en jeu aux interfaces. L'étude détaillée de la stabilité des écoulements en coextrusion a également été proposée par El Kissi et al. [5]. Les sections suivantes portent sur ces différents aspects en se concentrant principalement sur la mise en forme des polymères par coextrusion de films à plat et la génération d'instabilités et de défauts dans ce type de procédé en lien avec les propriétés rhéologiques et la structure des matériaux.

2.2 Technologies de stratification

Lors de la mise en forme, chaque matériau provient d'une extrudeuse différente dont les écoulements se rejoignent à l'état fondu. Deux principales technologies existent pour la stratification des polymères, avant la filière dans un bloc de coextrusion puis dans une filière monocanal ou directement dans une filière multicanal. Les filières axisymétriques sont utilisées dans le procédé de coextrusion soufflage. On s'intéresse ici uniquement à la coextrusion de films ou de plaques via des filières planes.

Dans le premier cas, le bloc de coextrusion permet de faire la jonction entre les écoulements des extrudeuses et la filière monocanal (Figure 1). Les flux de chaque matériau peuvent être divisés en autant de canaux que le nombre de couches souhaité. Les polymères s'empilent successivement dans le bloc de la couche centrale jusqu'à la couche externe. L'écoulement multicouche passe ensuite dans la filière monocanal. L'épaisseur et la répartition des couches peuvent donc être modulées avec la géométrie du bloc et les débits des extrudeuses. En effet, il existe des blocs à géométries variables dans lesquels des inserts correspondant chacun à une répartition donnée des couches de polymères peuvent être inter-changés. Etant donné sa grande flexibilité, l'alliance bloc/filière est le système le plus utilisé dans les procédés de coextrusion à plat.

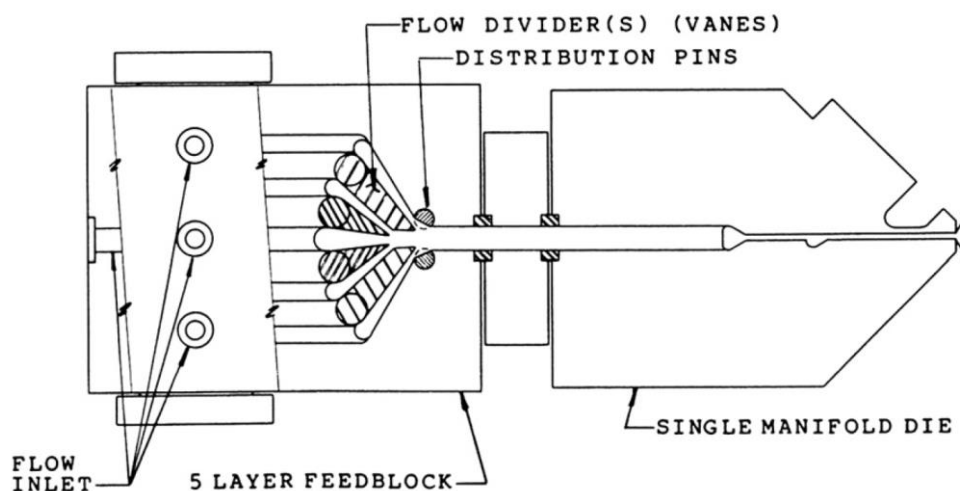


Figure 1 Schéma d'un un bloc de répartition et d'une filière monocanal [6]

Dans le second cas, la stratification des écoulements se fait directement dans la filière dite multicanal (Figure 2). Cette dernière possède autant de canaux que de couches et la filière est alors plus volumineuse qu'une filière monocanal. La configuration des couches et leurs épaisseurs sont donc fixées par la géométrie de la filière. Chaque polymère est distribué uniformément dans un canal séparé puis toutes les couches se superposent avant la sortie de la filière. Cette technologie permet d'avoir une meilleure répartition des épaisseurs, notamment pour des polymères présentant un grand contraste de propriétés rhéologiques. Par contre, il est coûteux de modifier la géométrie de la filière pour changer la configuration des différentes couches. L'autre inconvénient est le temps très court de stratification et donc un temps de compatibilisation plus faible pouvant altérer les propriétés d'adhésion de deux polymères réactifs.

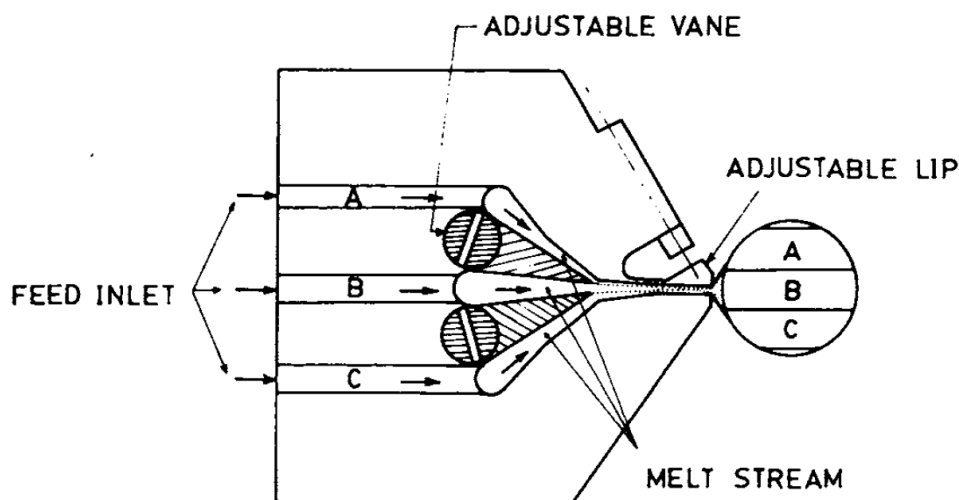
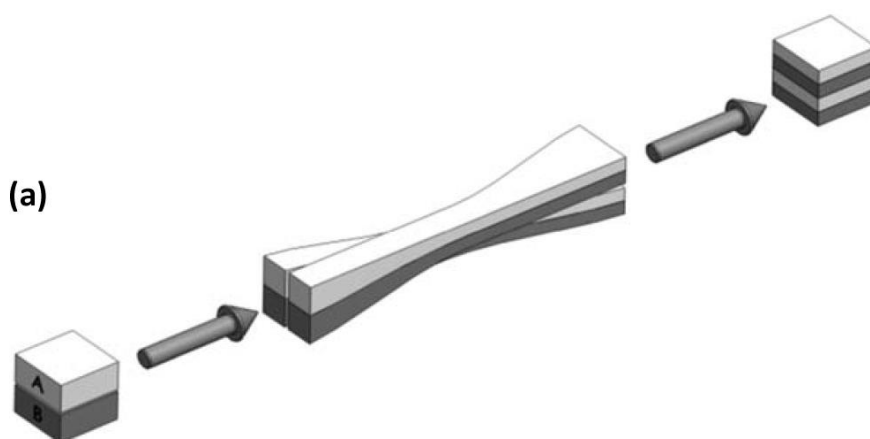


Figure 2 Schéma d'une filière multicanal [1]

Par ailleurs, les structures coextrudées peuvent être constituées de plusieurs centaines ou milliers de couches nanométriques grâce à l'utilisation de multiplicateurs [7–11]. La Figure 3(a) montre un exemple de système où chaque couche est divisée en deux dans le sens de la largeur dans un canal de largeur croissante. Les écoulements se combinent de nouveau et forment une structure avec deux fois plus de couches. En positionnant n multiplicateurs en série, on obtient une structure contenant 2^{n+1} couches à partir d'un écoulement bicouche. La limitation principale de cette technologie est le développement du phénomène d'encapsulation lorsque les polymères présentent un contraste important de viscosité. Afin de pallier la difficulté d'associer des polymères avec un ratio de viscosité supérieur à 10, une nouvelle génération de multiplicateurs a été conçue par les équipes de Maia [11, 12]. Comme le montre la Figure 3(b), l'aire de la section reste constante sur toute la longueur du canal. La contraction et la dilatation du fluide sont alors simultanées, ce qui assure une histoire thermo-mécanique plus homogène à l'écoulement multicouche et contribue à réduire fortement l'encapsulation.



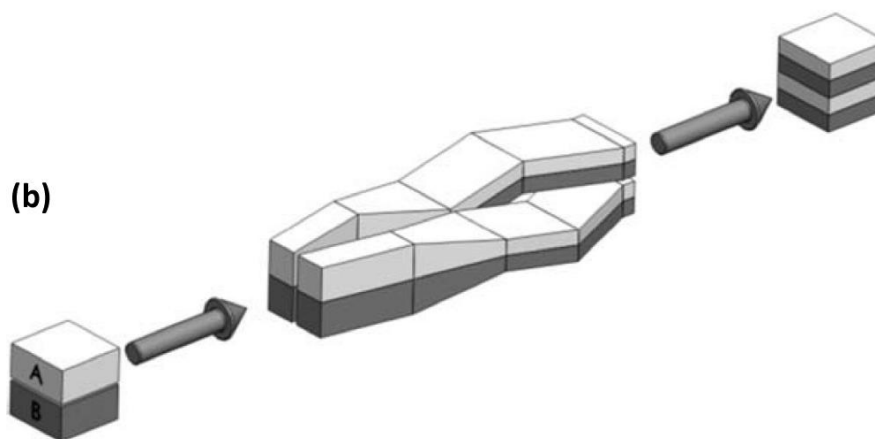


Figure 3 Schémas (a) d'un multiplicateur classique et (b) de la version améliorée proposée par Harris et al. [12]

La stratification des polymères à l'état fondu est l'étape critique du procédé, notamment pour la coextrusion via un bloc et une filière monocanal. La superposition de matériaux aux propriétés rhéologiques différentes peut engendrer des défauts et des instabilités dans l'écoulement multicouche au détriment des propriétés d'adhésion et d'aspect du produit final.

2.3 Défauts et instabilités d'écoulement

Les défauts peuvent dégrader fortement l'aspect et les propriétés mécaniques des structures coextrudées. En plus du manque d'adhésion entre les couches, il existe deux types de défauts dans le procédé de coextrusion : les non-uniformités d'épaisseur avec l'encapsulation et les instabilités interfaciales.

2.3.1 Encapsulation

L'encapsulation correspond à la non-uniformité des épaisseurs dans un écoulement multicouche. Des études théoriques [13, 14] et expérimentales [15–18] ont mis en évidence la différence de viscosité entre deux couches de polymères comme le paramètre à l'origine de l'encapsulation. La Figure 4 illustre ce phénomène où le fluide le moins visqueux (2) va être poussé par le fluide le plus visqueux (1). Il y a alors une surépaisseur de fluide le moins visqueux sur les bords de l'écoulement. Si le mécanisme se poursuit, le polymère le plus fluide peut finir par enrober totalement le plus visqueux. Le mécanisme de l'encapsulation donné dans la littérature est le mouvement du fluide le moins visqueux vers les zones de cisaillement élevé, c'est-à-dire les parois, afin de minimiser la dissipation visqueuse. Le fluide le plus visqueux reste alors dans le cœur de l'écoulement où les taux de cisaillement sont plus faibles.

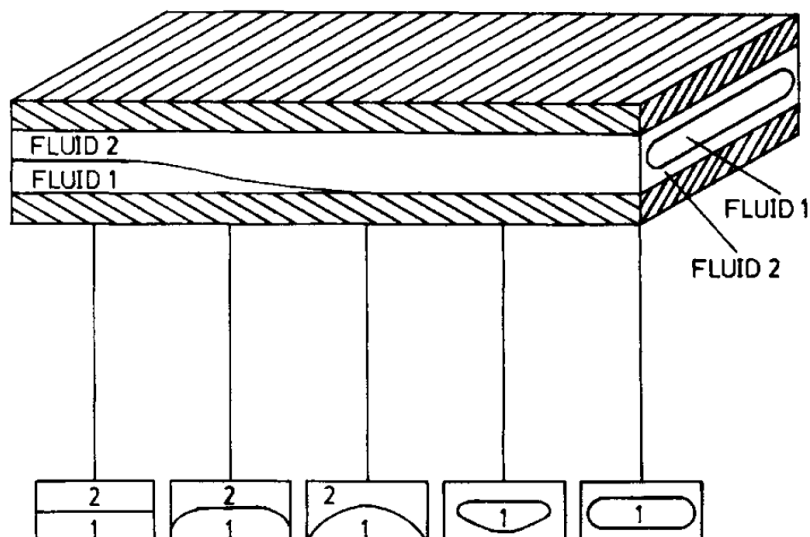


Figure 4 Schéma du phénomène d'encapsulation [19]

Lee et White [20] ont montré que l'encapsulation peut aussi être liée à une différence d'élasticité, le fluide le plus élastique va avoir tendance à déplacer le fluide le moins élastique. Leurs résultats confirment ceux de l'étude théorique de Khomami [14]. Les contrastes de viscosité mais aussi d'élasticité favorisent donc le phénomène d'encapsulation [16, 21, 22]. White et al. [23] ainsi que Borzacchiello et al. [24] ont cependant montré que le phénomène d'enrobage n'est pas simplement dû à un contraste de viscosité ou d'élasticité entre les polymères. En effet, un écart de pression ou de la deuxième différence de contraintes normales à l'interface serait le facteur prépondérant dans l'apparition des non-uniformités d'épaisseur. Huang et al. [11] ont également mis en évidence l'importance d'un saut de la deuxième différence de contraintes normales sur les instabilités aux interfaces dans une filière de coextrusion en présence de multiplicateurs. Par ailleurs, l'encapsulation a pu être observée dans des films coextrudés avec des polymères présentant un faible contraste de propriétés viscoélastiques [25].

L'étude couplée des propriétés viscoélastiques et de l'affinité chimiques entre les polymères est donc utilisée pour mieux comprendre la création de ce type de défaut. Dans cette optique, Lamnawar et al. [26] ont étudié des polymères modèles à base de polydiméthylsiloxane (PDMS) et des paires de polymères compatibles poly(fluorure de vinylidène)/poly(méthacrylate de méthyle) (PVDF/PMMA), incompatibles (PE/PVDF) et réactives PE greffé méthacrylate de glycidyle/PVDF greffé anhydride maléique (PE-g-GMA/PVDF-g-AM). La cinétique d'encapsulation a été mesurée et discriminée en fonction de l'effet des ratios de viscosité ou d'élasticité, de la géométrie, de la tension interfaciale et de l'affinité physico-chimique des polymères. Leurs résultats indiquent que le ratio de viscosités est le facteur principal et le moteur de l'encapsulation. Dans le cas de polymères compatibles, l'interdiffusion entre le PMMA et le PVDF a permis de réduire l'encapsulation via un processus de diminution de la tension interfaciale. De façon similaire, la compatibilisation chimique entre le PE-g-GMA et le PVDF-g-AM permet de réduire voire d'éliminer le phénomène. L'encapsulation dépend donc de la physico-chimie aux interfaces via la diffusion et la formation de copolymères entre deux polymères.

2.3.2 Instabilités interfaciales

L'objectif des nombreuses études portant sur les instabilités interfaciales en coextrusion est d'identifier les mécanismes à l'origine de ces instabilités et déterminer les paramètres influents sur leur apparition. Les approches à la fois théoriques et expérimentales permettent de proposer des solutions pour réduire et si possible, éliminer les instabilités interfaciales. Les structures multicouches impactées par ces instabilités présentent un aspect irrégulier et une épaisseur inhomogène dans les cas les plus sévères, comme le montre la Figure 5. Il faut noter que la frontière entre l'encapsulation et les instabilités d'épaisseur induites par les instabilités interfaciales est réduite. C'est pour cette raison que des auteurs définissent aussi l'encapsulation comme un défaut interfacial.

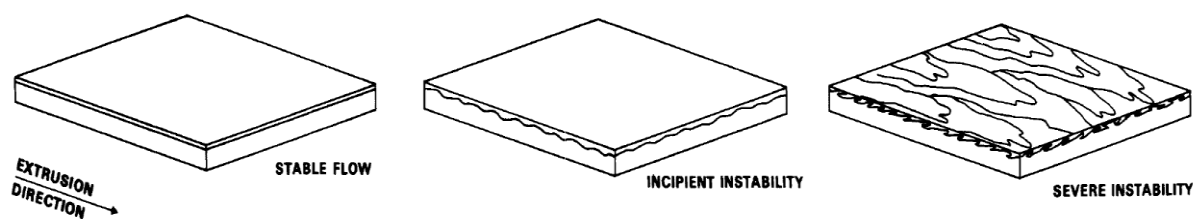


Figure 5 Schéma de principe d'instabilités interfaciales dans un écoulement multicouche [27]

Etudes théoriques

La majorité des travaux théoriques sont basés sur l'analyse de stabilité linéaire proposée initialement par Yih [15] pour des fluides newtoniens dans le cas d'écoulements plans de type Couette ou de Poiseuille. La méthode repose sur l'application d'une perturbation d'amplitude finie qui peut s'amplifier dans le cas de systèmes instables. Cette première étude a permis de montrer que l'écoulement de fluides de différentes viscosités pouvait engendrer des instabilités interfaciales. Des études complémentaires ont montré que la stabilité est améliorée lorsque le fluide le moins visqueux est le composant minoritaire [28, 29].

Dans le cas de fluides non-newtoniens, de nouveaux paramètres sont introduits afin de prendre en compte l'élasticité. Les études par la théorie de la stabilité linéaire ont mis en évidence qu'un saut de la première différence de contraintes normales peut aussi entraîner l'apparition d'instabilités [30]. Pinarbasi et Liakopoulos [31] ont étudié un écoulement bicouche de Poiseuille avec des fluides de Bingham ou de Carreau-Yasuda. Dans le cas de fluides rhéofluidifiants, la stabilité de l'écoulement est obtenue préférentiellement pour des ratios de viscosités à cisaillement nul proche de l'unité.

Hinch et al. [32] ont aussi montré qu'un saut de la première différence de contraintes normales peut créer des instabilités même si les différents fluides ont des viscosités similaires. Le mécanisme proposé est illustré sur la Figure 6. Lorsque la couche centrale est le fluide le plus élastique, la première différence de contraintes normales est négative et l'interface est déformée par la force normale. Etant donné le principe de conservation de la masse, il y a un flux de retour vers la couche la plus épaisse. Si la couche centrale est la plus fine (Figure 6), l'écoulement de retour est dans la même direction que la force normale et l'interface est déstabilisée. Par contre, si la couche centrale est la plus épaisse, la force normale et l'écoulement de retour ont des directions opposées et l'amplitude de la perturbation diminue.

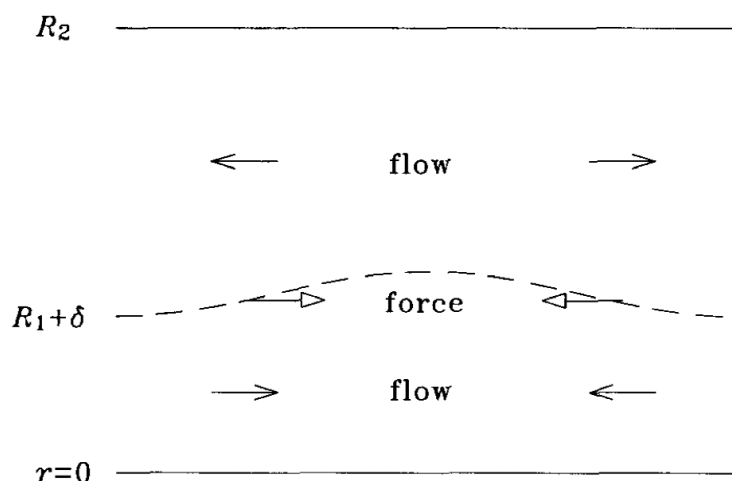


Figure 6 Schéma illustrant le mécanisme proposé par Hinch et al. [32] pour un écoulement où la couche centrale est le fluide le plus élastique et a l'épaisseur la plus fine

Su et Khomami [33] ont considéré des fluides d'Oldroyd-B avec des viscosités constantes ou dépendantes du taux de cisaillement. Leur étude a démontré que les ratios de viscosité et d'élasticité ont un rôle prépondérant dans la stabilité aux interfaces. Si le fluide le moins élastique constitue plus de la moitié de l'épaisseur, la différence d'élasticité déstabilise toujours l'interface. Ce résultat corrobore ceux de Hinch et al. [32], il faut privilégier le fluide le plus élastique comme composant majoritaire de l'écoulement pour stabiliser l'interface.

L'écoulement de Poiseuille bicouche ou tricouche a également été étudié par Laure et al. [34] pour des fluides d'Oldroyd-B. L'importance des rapports de viscosités et d'élasticités sur l'instabilité de l'interface a également été mise en évidence. Le profil de vitesse influence la stabilité de l'interface. L'écoulement est stable pour un profil de vitesse convexe tandis qu'un profil de vitesse qui n'est pas convexe entraîne toujours une instabilité de l'interface.

Etudes expérimentales

Plusieurs travaux expérimentaux ont été menés sur des procédés équipés de filières transparentes. Elles permettent de visualiser directement l'évolution de la perturbation périodique imposée à l'écoulement. Les premières études sont celles de Wilson et Khomami [16, 35] sur des écoulements bicouche PP/PEHD (PE à haute densité) et PEHD/PEBDL (PE à basse densité linéaire). Une extrudeuse est modifiée afin de générer une perturbation d'amplitude et de fréquence contrôlées. Leur filière multicanaux possède quatre fenêtres le long de la filière permettant d'observer et filmer l'évolution de l'interface. Les auteurs ont examiné le taux de croissance ou de décroissance de la perturbation en fonction des matériaux et des paramètres géométriques comme le ratio d'épaisseur ou le nombre d'onde. Dans le cas des polymères incompatibles PP/PEHD, l'écoulement devient instable pour certains nombres d'onde ou domaines de ratios d'épaisseurs. Leurs observations corroborent leur approche théorique par la stabilité linéaire. Dans leur deuxième étude, le ratio d'épaisseurs et des premières différences de contraintes normales ont varié tout en conservant un rapport de viscosité constant. Un contraste de première différence de contraintes normales à l'interface est directement relié au taux de croissance ou de décroissance de la perturbation et donc à la stabilité de l'interface. L'effet de l'élasticité sur la stabilité a donc été mis en évidence et ces résultats expérimentaux sont en accord avec les prédictions théoriques [13].

Dans le cas de la coextrusion axisymétrique et au travers du filière transparente, Chaigneau [36] a mis en évidence l'origine élastique des principales instabilités observées pour différents polymères (PE, PP et polystyrène (PS)). Le moteur de ces instabilités est le saut de la première différence de contraintes normales à l'interface. Le cas le plus défavorable est celui où la couche externe est constituée d'une faible épaisseur du fluide le plus élastique. Les résultats expérimentaux comparés aux résultats théoriques obtenus par l'étude de la stabilité linéaire de l'interface montrent également une bonne corrélation.

Quant à Valette et al. [37], ils ont utilisé un dispositif similaire à celui de Wilson et Khomami. Leur filière possède des parois latérales en verre permettant de visualiser la totalité de l'écoulement. Ils ont pu observer le développement d'une perturbation de faible amplitude le long de la filière alors qu'elle était initialement invisible. Ils ont observé la transition stable/instable dans des systèmes incompatibles PE/PS. Cette transition est contrôlée par les paramètres procédé comme la température et les ratios de débits. D'après leurs résultats, l'instabilité est de nature convective. Cette dernière se développe depuis la zone où convergent les polymères jusqu'à la sortie de la filière. Les résultats expérimentaux ont été comparés avec les résultats théoriques. Il n'y a pas une bonne cohérence avec les prédictions se basant sur la loi de Carreau-Yasuda. Ils ont ensuite utilisé le modèle de White-Metzner pour lequel l'accord avec les résultats expérimentaux est meilleur sauf pour les débits élevés de PE.

Han et Shetty [38] ont étudié expérimentalement des écoulements de 3 ou 5 couches contenant du PS ou du polyéthylène basse densité (PEBD). La stabilité des interfaces dépend fortement de la configuration de l'écoulement. Le tricouche PEBD/PS/PEBD est stable même à des débits élevés tandis que la structure PS/PEBD/PS présente des instabilités. Les auteurs ont alors suggéré l'existence d'une valeur critique de contrainte de cisaillement au-delà de laquelle l'instabilité apparaît. La valeur de la contrainte de cisaillement à la paroi correspondant à la transition stable/instable dépend du ratio des épaisseurs PS/PEBD (Figure 7(a)). Par contre, l'interface est instable au-delà d'une certaine contrainte de cisaillement à l'interface, indépendamment du ratio des épaisseurs (Figure 7(b)). De façon similaire, Schrenk et al. [27] ont également montré que les instabilités interfaciales se développent lorsqu'une contrainte de cisaillement à l'interface dépasse une valeur critique. Elle dépend à la fois des propriétés rhéologiques des polymères en contact et des conditions de mise en œuvre (débits, températures).

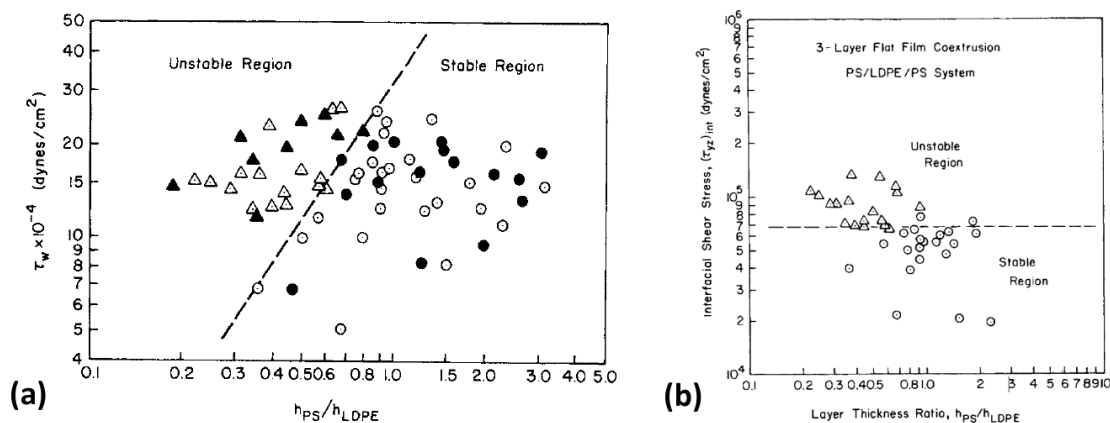


Figure 7 Contrainte de cisaillement (a) à la paroi pour des structures PS/PEBD/PS (symboles ouverts) et PS/PEBD/PS/PEBD/PS (symboles fermés), (b) à l'interface pour des structures PS/PEBD/PS en fonction du ratio d'épaisseurs PS/PEBD; ronds et triangles respectivement pour les systèmes stables et instables [38]

Han et Shetty [38] ont construit des cartes de stabilité en fonction des ratios de viscosités ou d'élasticités et des ratios d'épaisseurs (Figure 8). Certaines régions sont stables et cette stabilité d'interface est indépendante du ratio des épaisseurs PS/PEBD sur la zone considérée. On peut également voir sur la Figure 8(b) que l'interface peut rester stable même si le ratio des premières différences de contraintes normales est compris entre 0,5 et 1.

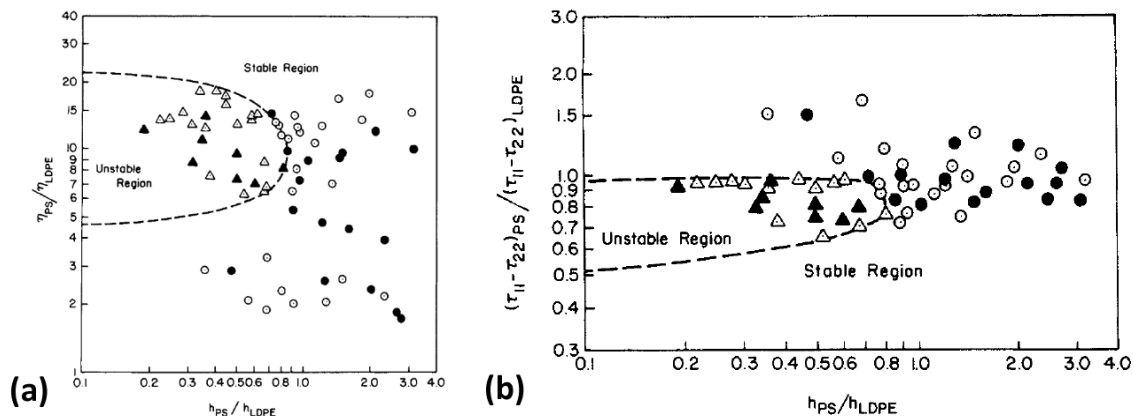


Figure 8 Carte de stabilité (a) ratio de viscosité en fonction du ratio des épaisseurs PS/PEBD et (b) ratio des premières différences de contrainte normale en fonction du ratio d'épaisseurs PS/PEBD; symboles ouverts pour les structures PS/PEBD/PS et symboles fermés pour les structures PS/PEBD/PS/PEBD/PS [38]

Au vu de la littérature, il est possible de distinguer deux types d'instabilités interfaciales : celles de type zig-zag et celles de type vagues [39–41]. L'instabilité de type zig-zag (Figure 9(b)) a une amplitude faible et une fréquence élevée. Tzoganakis et Perdikoulas [40] ont montré lors de la coextrusion de PEBD que l'augmentation de l'entrefer en sortie de filière permet d'éliminer ce type d'instabilités. Or la contrainte de cisaillement est plus élevée en sortie de filière car l'épaisseur du canal est réduite. La formation d'instabilités de type zig-zag est donc liée à l'excès de contrainte de cisaillement à l'interface et apparaît essentiellement dans la zone terminale de la filière.

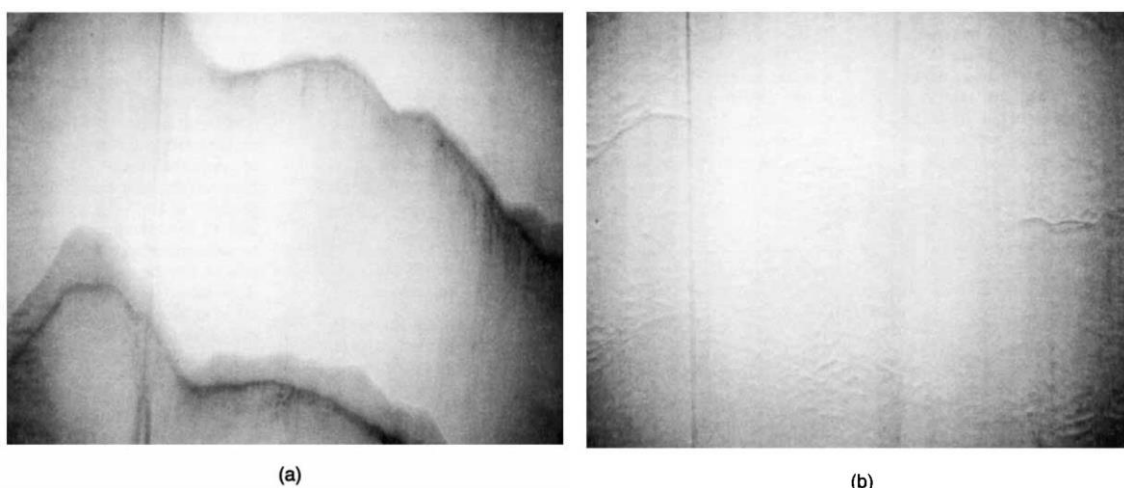


Figure 9 Photographies de films coextrudés présentant (a) des instabilités de type vagues (b) des instabilités de type zig-zag [40]

A l'inverse, les instabilités de type vagues (Figure 9(a)) ont une grande amplitude et une faible fréquence. Le mécanisme proposé dans la littérature est la déformation élongationnelle d'une couche par une autre lors de la stratification des couches. Les instabilités de type vagues apparaissent lorsqu'un ratio de vitesse critique est dépassé au niveau du point de convergence des polymères. Les propriétés viscoélastiques des polymères déterminent ensuite le développement plus ou moins sévère de l'instabilité dans la filière. Les instabilités de type zig-zag ou vagues ont été observées séparément mais elles peuvent également être visibles simultanément. La Figure 10 illustre ce cas pour une structure bicouche de deux PEBD où l'épaisseur d'une couche est progressivement diminuée. Les vagues apparaissent en premier du fait de la différence de vitesse qui augmente entre les deux écoulements. Les zig-zag se forment ensuite quand l'épaisseur de la couche diminue encore car l'interface s'est rapprochée de la paroi et subit donc une contrainte de cisaillement plus élevée. Enfin, lorsque l'épaisseur est très faible à l'étape finale le film redevient stable car il n'y a presque qu'une seule couche extrudée.

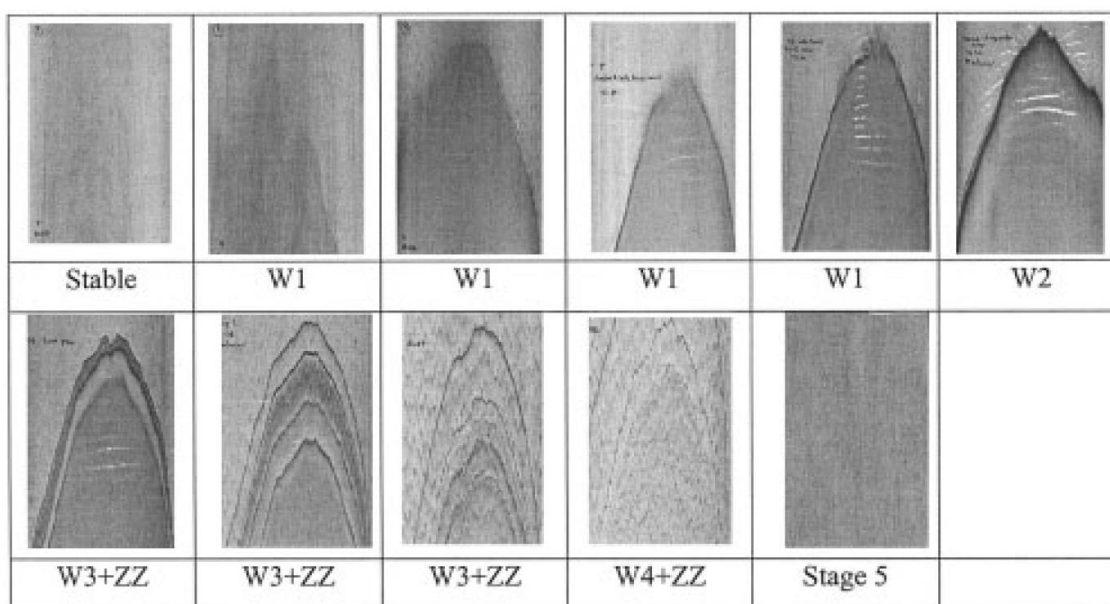


Figure 10 Développement d'instabilités interfaciales dans un écoulement bicouche de PEBD, notées W pour celles de type vagues et ZZ pour celles de type zig-zag [41]

L'ensemble de ces études ont permis de démontrer le rôle des propriétés rhéologiques des polymères et des paramètres procédé dans le développement d'instabilités interfaciales en coextrusion. La majorité d'entre elles portent néanmoins sur des systèmes incompatibles et non réactifs. Les phénomènes physico-chimiques aux interfaces, diffusion et/ou réaction, ont un impact sur le défaut d'encapsulation et devraient donc également modifier le comportement d'écoulements multicouches vis-à-vis des instabilités interfaciales. Wilson et Khomami [42] ont examiné à la fois des fluides incompatibles (PP et PEHD) et un système de polymères compatibles (PEHD et PEBDL). Les chaînes de PEHD et de PEBDL peuvent diffuser à travers l'interface et former une interphase d'épaisseur non nulle. Malgré le contraste de viscosité plus élevé par rapport au couple PP/PEHD, le système PEHD/PEBDL est plus stable. Ces résultats suggèrent donc que la diffusion et le mélange convectif aux abords de l'interface permet d'améliorer la stabilité dans le procédé de coextrusion. Zhang et al. [43] ont étudié le phénomène d'interdiffusion à l'interface de différents couples de polymères en fonction de leur compatibilité. Dans le cas appliqué du procédé de coextrusion, ils ont

établi des cartes de stabilité expérimentales (Figure 11) qui indiquent la présence d'instabilités interfaciales et/ou de défaut d'encapsulation dans les structures bicouches en fonction des polymères et du ratio de débits des deux couches. Ils ont établi une relation entre la diffusion mutuelle et la contrainte aux interfaces. Les bicouches symétriques d'un même polymère, PVDF ou PMMA, sont stables tandis que la paire incompatible PMMA/PE présente un défaut d'encapsulation mais surtout une instabilité interfaciale importante. Par contre, les structures asymétriques et compatibles PMMA/PVDF sont également stables malgré un léger défaut d'encapsulation dû au contraste de viscosité entre les polymères (ratio des viscosités de 6,5). La présence d'une interphase robuste d'une épaisseur de quelques dizaines de microns permet donc de diminuer ou même d'éliminer les instabilités interfaciales lors de la coextrusion. De plus, une telle interphase est régulière et sa formation n'entraîne pas de distorsions de l'interface dues à la différence d'élasticité. Elle joue le rôle d'un pont physique diminuant le saut de contrainte.

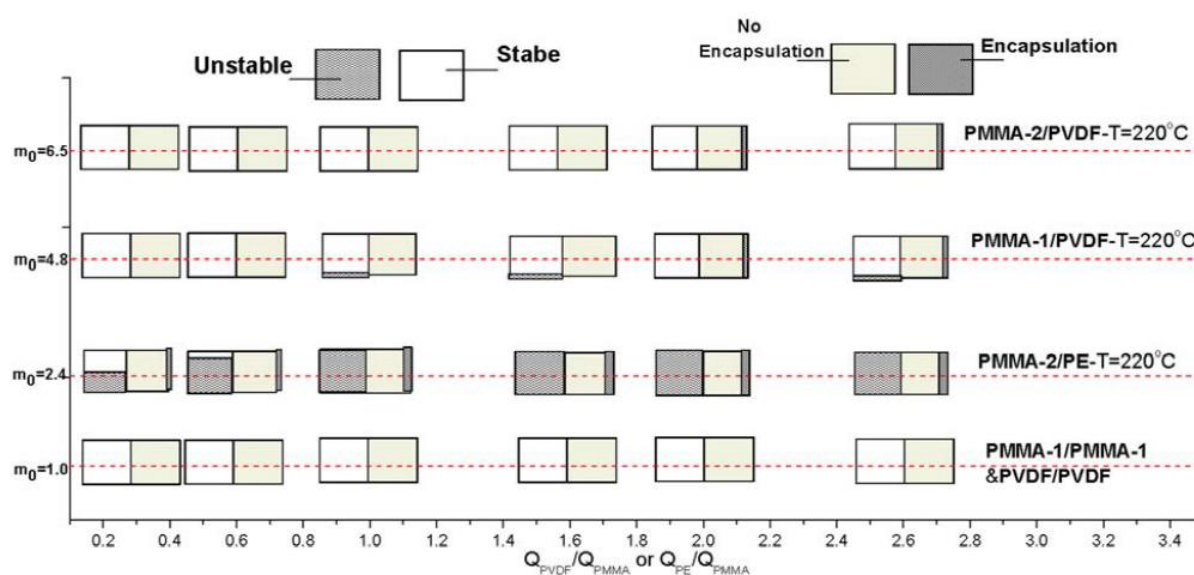


Figure 11 Carte de stabilité expérimentale pour différents bicouches coextrudés en fonction du rapport de débits des deux polymères : PMMA/PE, PMMA/PVDF, PMMA/PMMA et PVDF/PVDF; m_0 sur l'axe des ordonnées correspond au ratio des viscosités à cisaillement nul des polymères [43]

En ce qui concerne les polymères incompatibles, la compatibilisation chimique est souvent utilisée pour améliorer l'adhésion et les propriétés mécaniques des structures coextrudées. Il existe cependant très peu de travaux s'intéressant à l'influence de la réaction et de la formation de copolymères aux interfaces sur la stabilité en coextrusion. Lamnawar et Maazouz [25] ont mis en évidence l'effet stabilisant de la compatibilisation à l'interface du PE-g-GMA et du PA6 (Figure 12(b)) par rapport au couple non-réactif PE/PA6 (Figure 12(a)). Quels que soient les ratios de débits, la formation de copolymères permet d'atténuer ou de supprimer les instabilités interfaciales macroscopiques de type vagues et zig-zag engendrées par le contraste élevé de viscosité et d'élasticité. Plus le temps de contact des couches réactives est élevé, meilleure est la stabilité de l'écoulement.



Figure 12 Photographies de films coextrudés : (a) instabilités dans un bicouche PA6/PE et (b) un bicouche stable PE-g-GMA/PA6 obtenus à 240°C et un ratio de débit égal à 1 (les polymères colorés en rouge sont le PE et le PE-g-GMA) [25]

La présence de l'interphase et des phénomènes de diffusion et de réaction aux interfaces influencent donc la stabilité des écoulements multicouches. Il est donc primordial de connaître ces phénomènes physico-chimiques ayant lieu aux interfaces dans le but de mieux comprendre et d'optimiser la stabilité des écoulements dans le procédé de coextrusion. Or ces phénomènes dépendent fortement des propriétés des polymères en contact et de leurs structures. Dans le cadre de notre projet ASPECT, un défaut apparaît dans des structures compatibilisées avec un liant de type PP-g-AM. La section suivante permet de présenter les voies de greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène et leurs conséquences sur les propriétés des liants.

3. Etude des liants

La compatibilisation de structures multicouches et de mélanges permet d'améliorer leur cohésion et l'adhésion aux interfaces. Il en existe deux catégories principales [44]. D'un côté, la compatibilisation physique consiste à introduire un copolymère généralement constitué de deux blocs de même nature que les polymères de chaque côté de l'interface. D'un autre côté, la compatibilisation chimique correspond à la formation in-situ de copolymères résultant de la réaction aux interfaces polymère/polymère dans le procédé de mise en œuvre. Dans ce cas précis, les propriétés de l'interface réactive dépendent de la structure des polymères réactifs en contact. Dans le cadre de notre étude, la couche centrale et la couche externe des structures multicouches sont compatibilisées à l'aide d'un polymère appelé « liant ». La couche centrale est constituée d'un polymère comme le PA6 ou l'EVOH pour leurs propriétés barrières. Les structures de ces deux polymères ne peuvent donc pas être modifiées sans altérer leurs propriétés. Contrairement aux matériaux de la couche centrale, les liants sont des polymères modifiés spécifiquement pour réagir lors de la mise en œuvre. Ils sont principalement obtenus par greffage d'un groupement réactif sur une polyoléfine comme le PP ou le PE. Les propriétés et la structure moléculaire des liants découlent donc directement du procédé de greffage.

Notre étude porte spécifiquement sur les liants de type polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-AM). Afin de mieux comprendre la préparation des liants et la structure macromoléculaire qui en découle, cette partie présente le greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène. L'objectif est d'exposer les difficultés de contrôle des structures macromoléculaires inhérentes au greffage sur le polypropylène et les solutions proposées pour optimiser les propriétés des liants PP-g-AM.

3.1 Greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène

Le PP possède de très faibles propriétés adhésives à cause de l'absence de groupements polaires sur ses chaînes carbonées. Ces dernières peuvent être améliorées par le greffage d'un monomère comme l'anhydride maléique (AM). Il est réalisé par voie radicalaire à l'état solide, en solution et plus généralement par extrusion réactive à l'état fondu [45].

Le greffage est possible à partir d'un mélange composé d'un PP, de l'anhydride maléique et d'un peroxyde comme initiateur. En parallèle de la réaction de greffage, plusieurs réactions secondaires ont lieu en présence de radicaux libres (Figure 13). La réaction secondaire principale dans le cas du polypropylène est la β -scission. Il subit une coupure de ses chaînes macromoléculaires entraînant la dégradation du polymère et une diminution notable de ses propriétés rhéologiques. L'obtention d'un taux d'AM greffé maximal tout en minimisant la β -scission est le point crucial de la modification du PP. Il dépend à la fois des concentrations initiales en réactifs mais également des conditions de procédé utilisées (température, pression, débits/temps de séjour, profil de vis...).

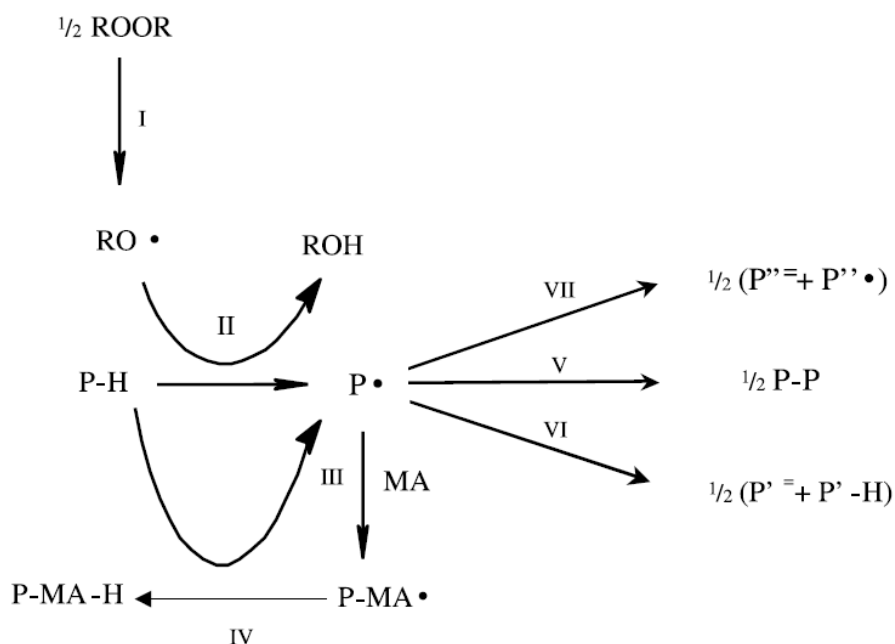


Figure 13 Schéma simplifié du processus radicalaire de greffage de l'anhydride maléique, I : décomposition du peroxyde, II : transfert, III : addition du monomère, IV : transfert, V : recombinaison, VI : dismutation et VII : β -scission [46]

L'importance des quantités introduites d'anhydride maléique et de peroxyde a été mise en évidence par Bettini et al. [47]. Bien qu'elles dépendent l'une de l'autre, une concentration plus élevée en peroxyde a tendance à augmenter la quantité d'AM greffé et diminuer la viscosité du PP car la β -scission est favorisée. Lorsque la concentration en anhydride augmente, le nombre d'unités greffées est également plus élevé. Le taux de greffage passe toutefois par un maximum qui dépend des paramètres procédé (vitesse de rotations des vis, temps de réaction). De plus, l'effet de la concentration en anhydride sur la dégradation dépend fortement de la concentration en peroxyde.

Par ailleurs, il est délicat d'établir l'influence de la vitesse de rotation et du temps de réaction sur le greffage car ces paramètres dépendent des concentrations initiales en peroxyde et en anhydride maléique [48]. Malgré cela, une augmentation de la vitesse de rotation des vis permet d'améliorer le mélange, la dispersion de l'anhydride maléique et la formation de macroradicaux. Elle entraîne par contre une élévation de température favorisant la sublimation de l'anhydride maléique et donc une diminution de sa concentration dans le milieu réactif.

Machado et al. [49] se sont intéressés au greffage de l'anhydride maléique sur différentes polyoléfinés. Ils ont utilisé une extrudeuse bi-vis modifiée pour prélever des échantillons à différents emplacements le long du fourreau. L'évolution du taux de greffage est alors déterminée en fonction de la position dans l'extrudeuse (Figure 14). Elle dépend peu de la nature du polymère et augmente rapidement dans la première zone de malaxage. Il y a ensuite peu d'évolution, même en présence d'autres éléments malaxeurs. Par ailleurs, le taux de greffage obtenu avec un PE est plus élevé qu'avec un PP. Dans le cas d'un copolymère PE-PP, il diminue avec la proportion de propylène si elle est supérieure à 50% massique [46]. Contrairement à la scission des chaînes de PP, la réaction secondaire avec le PE est la réticulation.

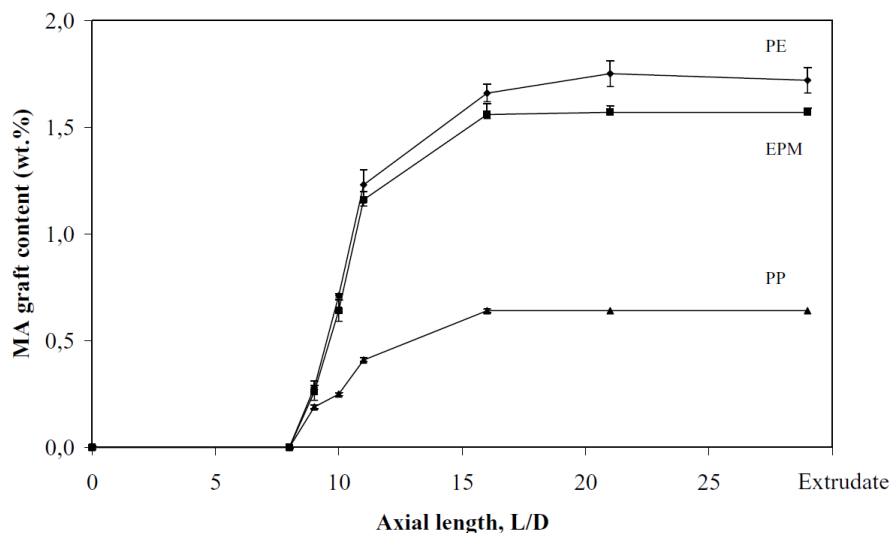


Figure 14 Evolution du taux de greffage d'anhydride maléique en fonction de la position dans l'extrudeuse et de la polyoléfine [49]

La compréhension du mécanisme de greffage de l'anhydride maléique sur le PP reste ambiguë malgré les nombreuses études relatives au PP-g-AM et l'existence d'un grand nombre de polymères commerciaux. En effet, les structures proposées sont déduites des propositions de mécanismes réactionnels plutôt que de l'analyse des produits greffés. Ces derniers sont généralement difficiles à caractériser à cause du faible taux de greffage [50].

La réaction de greffage a lieu simultanément au phénomène de β -scission et dépend fortement des conditions de mise en œuvre (concentrations en réactifs, débits, température...). Du fait de l'influence de nombreux facteurs, la compréhension du mécanisme de greffage de l'anhydride maléique reste ambiguë. Plusieurs mécanismes ont été proposés dans la littérature pour la réaction de greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène [47, 50–52].

Bien que la réaction de greffage ne soit pas connue avec précision, certaines informations sur la position de l'AM peuvent être envisagées. Les structures des PP-g-AM obtenus par un processus radicalaire sont présentées sur la Figure 15. En réalité, le greffon n'est plus l'anhydride maléique mais l'anhydride succinique car il perd la double liaison sur son cycle. La première étape d'amorçage correspond à la formation de macroradicaux par abstraction d'atomes d'hydrogène sur les carbones tertiaires des chaînes de PP. Si le greffage intervient avant la β -scission, l'AM est plutôt greffé sur la chaîne de PP au niveau d'un carbone tertiaire. Sinon la chaîne de PP est coupée par β -scission et il se forme un autre radical et un alcène. L'anhydride maléique est alors préférentiellement greffé en bout de chaîne. La β -scission étant un processus rapide, l'AM réagit après si sa concentration initiale est plutôt faible [47]. En bout ou en milieu de chaîne, les macroradicaux contenant l'AM peuvent se recombiner avec un autre radical, du plus simple avec un proton à une portion de chaîne de polypropylène.

S'il n'y a pas de réaction de recombinaison, l'AM peut se greffer sous forme d'oligomères par homopolymérisation. La présence d'oligomères d'anhydride maléique greffés au PP est sujette à débat. De Roover et al. [52] ont montré via spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) que le greffage se fait essentiellement en bout de chaîne sous forme d'unité simple ou bien

d'oligomères d'anhydride maléique. Au contraire, Heinen et al. [51] ont montré par spectroscopie de résonance magnétique du carbone (RMN ^{13}C) que l'AM est majoritairement greffé sur les carbones tertiaires répartis le long des chaînes de PP et que les oligomères d'AM ne sont observés qu'avec le PE et non le PP.

Deux types d'analyses ont été majoritairement utilisées pour déterminer le taux d'anhydride maléique greffé, la spectroscopie IRTF et le dosage chimique [45, 52–55]. Le greffage sur le polypropylène est généralement limité à des taux compris entre 0,1 et 2 % massique [46–48]. Il a toutefois été montré que l'utilisation d'agent bromé permet d'augmenter ce taux à 2,5-3 % tout en limitant la dégradation du polypropylène [56]. En effet, le mécanisme proposé décrit la réaction du composé bromé sur les macroradicaux avant que la β -scission n'ait lieu. Ce phénomène étant réversible, le greffage peut ensuite se faire sur le PP. La proportion de radicaux dans le milieu réactif est plus faible, ce qui permet d'éviter la dégradation du PP et la formation d'oligomères d'anhydride maléique. Par contre, un PP initialement isotactique ne l'est plus après greffage. La cristallinité diminue de façon significative et affecte donc les propriétés mécaniques du produit obtenu.

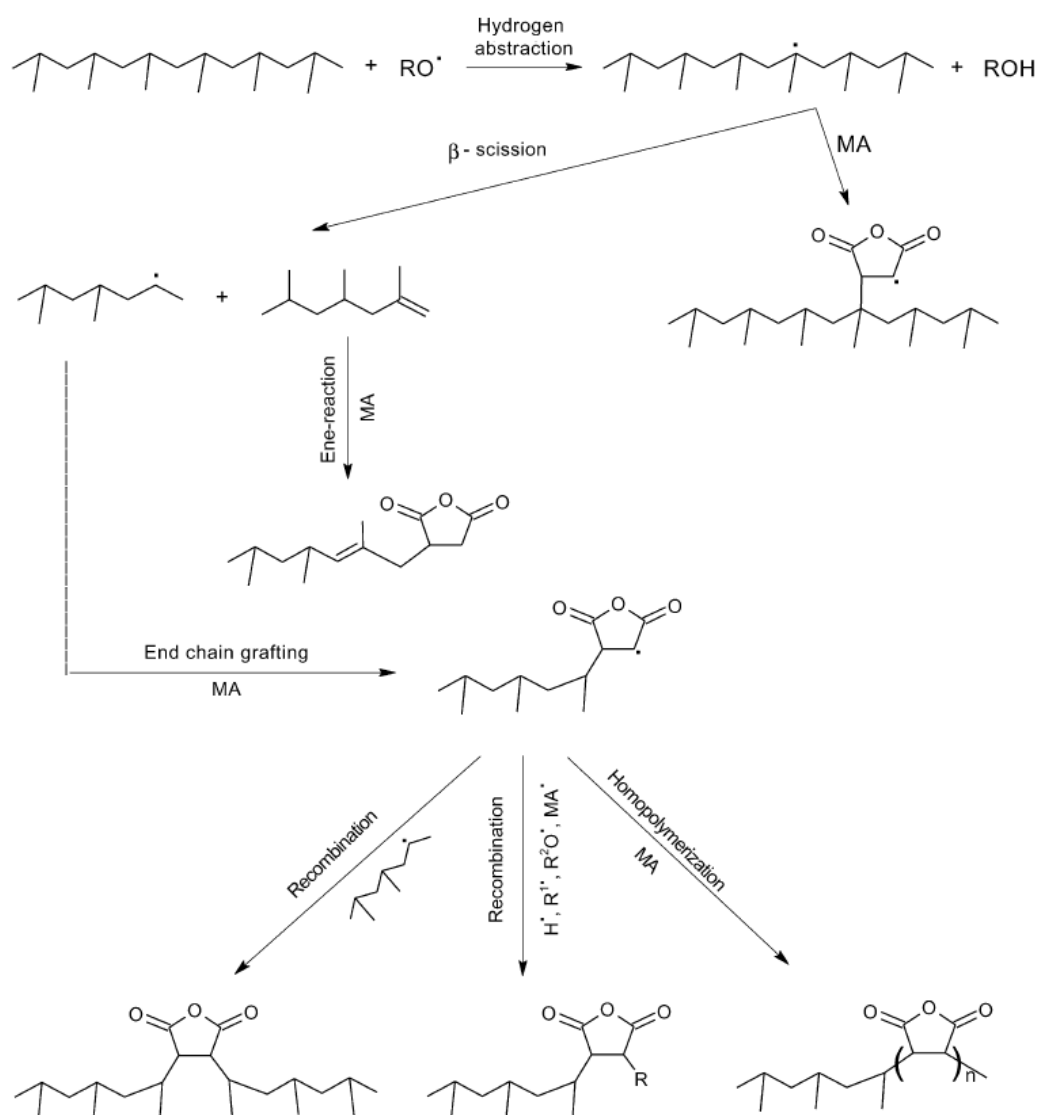


Figure 15 Réactions possibles lors du greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène [57]

3.2 Voies d'optimisation du greffage sur le PP

Le contrôle de la structure du PP greffé est essentiel pour garantir de bonnes propriétés du polymère modifié. L'optimisation des concentrations en réactifs et des conditions procédé sont insuffisantes pour limiter la β -scission du polypropylène et atteindre un taux de greffage élevé. Une des voies explorées est l'utilisation de co-agents de greffage ou d'autres additifs ajoutés au milieu réactionnel. Le styrène est l'un des plus efficace dans le cas du greffage sur le PP [58, 59]. Il peut former un complexe à transfert de charges (CTC) avec l'anhydride maléique, ce qui permet de limiter la dégradation du PP et d'améliorer le taux de greffage.

Une seconde possibilité est de privilégier la réaction de greffage sur des alcènes avec un hydrogène allylique comme le composé insaturé obtenu lors de la β -scission [60–62]. Elle nécessite deux étapes dont la première consiste à augmenter le nombre de liaisons doubles du PP à l'aide d'un peroxyde. Ensuite le greffage a lieu sur le PP modifié en présence d'AM, d'un acide de Lewis comme catalyseur et de TEMPO ((2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy) pour piéger les radicaux et éviter la dégradation. Le PP-g-AM obtenu possède quasi exclusivement l'anhydride maléique en bout de chaîne. L'absence de peroxyde lors du greffage permet de réduire fortement la scission des chaînes de PP et de contrôler la structure moléculaire du polymère final.

Zhang et al. [63] ont proposé une voie de synthèse du PP-g-AM permettant de contrôler sa structure tout en conservant des masses molaires élevées. Ils utilisent un copolymère PP et p-(3butenyl)toluène (p-BT) comme intermédiaire sur lequel l'anhydride maléique réagit préférentiellement. De plus, les réactions secondaires sont limitées car le greffage est réalisé à basse température (< 85°C). La chaîne principale de PP n'est alors pas attaquée et dégradée par β -scission. La formation d'oligomères d'AM est aussi inhibée. Ils sont parvenus à atteindre des taux de greffage d'environ 1% massique.

Le greffage de l'anhydride maléique à l'état solide permet aussi de réduire le phénomène de β -scission [57]. Il est réalisé sur une poudre de PP dans laquelle le monomère (AM) et l'initiateur (peroxyde) doivent être absorbés et diffuser. L'avantage d'un tel procédé est d'utiliser des températures plus basses qu'en extrusion réactive et donc de diminuer la dégradation. Le greffage dans un broyeur à billes proposé par Qiu et al. [64] présente l'inconvénient d'être un procédé lent et discontinu et la réduction de la β -scission reste assez faible. Diop et Torkelson [65] ont alors proposé le procédé de pulvérisation par cisaillement à l'état solide (Solide State Shear Pulverization - SSSP) pour améliorer le greffage de l'anhydride maléique sur le PP. En remplaçant aussi le peroxyde organique par l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur, la dégradation du PP est réduite de façon significative. Pour un PP-g-AM contenant 0.5% massique d'anhydride, la diminution des masses molaires moyenne en nombre et en masse est respectivement de 8 et de 32 % au lieu de 51 et de 71 % en extrusion réactive. Tan [66] a développé une méthode de greffage à l'état solide sans amorceur. L'anhydride et le PP sont mélangés à l'état fondu puis irradiés après refroidissement par des rayonnements γ afin de générer des radicaux. Les taux de greffage atteignent environ 3% mais peu de détails concernent la dégradation du polypropylène.

Finalement, il est important de noter que plusieurs paramètres sont à prendre en compte lors du greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène. Les concentrations d'AM et de peroxyde jouent un rôle primordial ainsi que l'ensemble des conditions procédé. Le contrôle de l'architecture

du PP-g-AM est aussi difficile à cause des réactions secondaires inhérentes au processus radicalaire. L'optimisation des paramètres matériaux et procédé ne suffisent pas à simultanément augmenter le taux de greffage et réduire le phénomène de β -scission. L'utilisation de réactifs additionnels et de nouveaux procédés permettent toutefois d'améliorer le greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène.

4. Phénomènes aux interfaces polymère/polymère

Les trois phénomènes principaux aux interfaces présentés dans cette partie sont l'interdiffusion, le glissement et la réaction [2]. Dans le cas de polymères compatibles, l'interdiffusion des chaînes à l'interface polymère/polymère peut avoir lieu à l'état fondu grâce au mouvement Brownien. Lors de la sollicitation d'une interface de deux matériaux incompatibles, un phénomène de glissement peut apparaître à cause du manque d'enchevêtrements. Ce manque d'interactions entre les polymères diminue fortement l'adhésion à l'interface. Afin d'éviter la délamination de structures multicouches et améliorer la cohésion de mélanges de polymères, la compatibilisation par réaction in-situ peut être utilisée dans le procédé. Ce cas nous intéresse particulièrement puisque c'est la réaction aux interfaces à l'aide d'un liant qui sera utilisée en coextrusion dans notre étude.

4.1 Interdiffusion

Contrairement à la diffusion de molécules de petite taille qui peut être décrite par la loi de Fick, le mécanisme de diffusion entre des chaînes macromoléculaires enchevêtrées est plus complexe. La plupart des études théoriques portant sur la diffusion de polymères utilisent la théorie de la dynamique des polymères enchevêtrés initialement proposée par de Gennes [67] et ensuite développée par Doi et Edwards [68]. Le modèle du tube, schématisé sur la Figure 16, définit le mouvement restreint d'une chaîne dans un tube formé par les contraintes topologiques dues aux enchevêtrements avec les chaînes voisines. Une chaîne donnée se déplace alors uniquement par mouvement de reptation le long de l'axe du tube de diamètre fixe. Selon cette théorie, le mouvement des chaînes enchevêtrées dépend du temps et plusieurs régimes peuvent être définis à partir des temps caractéristiques : τ_e le temps de relaxation de Rouse entre enchevêtrements, τ_R le temps de relaxation de Rouse et τ_{rep} le temps de reptation. Pour $t < \tau_e$, il y a uniquement les mouvements locaux de courts segments de chaînes. Pour $\tau_e < t < \tau_R$, le mouvement de segments de chaîne est limité par le diamètre du tube mais est libre dans son axe. Pour $\tau_R < t < \tau_{rep}$, la chaîne toute entière peut se déplacer le long du tube. Enfin, pour $t > \tau_{rep}$, la chaîne peut renouveler entièrement son tube et être dans une nouvelle conformation.

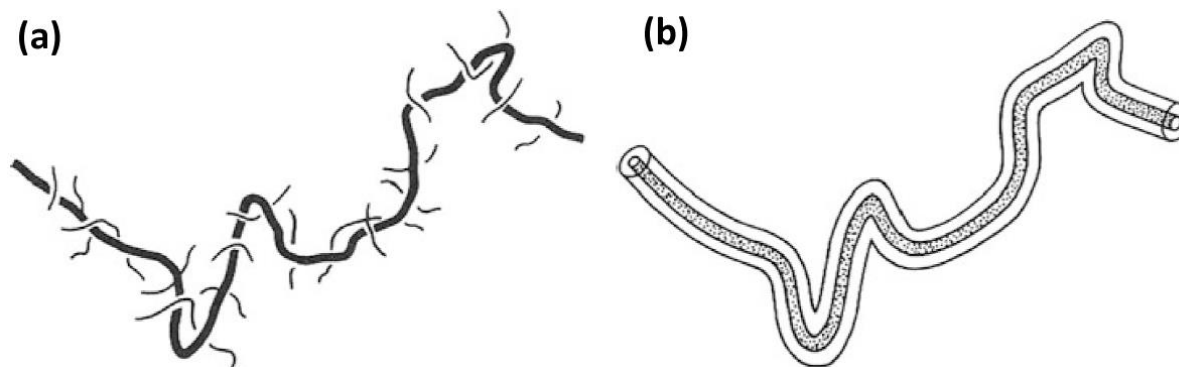


Figure 16 Schémas (a) d'une chaîne des segments des chaînes voisines qui limitent sa mobilité et (b) du tube représentant les contraintes topologiques appliquées à la chaîne [69]

La diffusion aux interfaces polymère/polymère diffère de celle dans les phases de chaque polymère. Lorsque deux polymères sont en contact à une température supérieure à celle de leurs transitions vitreuses, les chaînes à l'interface vont relaxer et diffuser dans le volume des matériaux par mouvement Brownien. La diffusion à l'interface de deux phases d'un même polymère correspond au phénomène d'autodiffusion. De nouveaux enchevêtrements peuvent se former autour de cette interface symétrique. Cette dernière va alors progressivement disparaître et une interphase d'épaisseur non nulle va se former et apporter une meilleure tenue mécanique au système. Wool et O'Connor [70, 71] ont proposé un modèle comprenant cinq étapes pour décrire le mécanisme d'adhésion et de consolidation à l'interface polymère/polymère : réarrangement de la surface, approche, mouillage, diffusion et finalement l'obtention d'un mélange aléatoire des deux matériaux. Ce sont donc les deux dernières étapes qui participent au renforcement de l'interface.

Dans le cas d'un bicouche asymétrique, le phénomène correspond à la diffusion mutuelle de deux polymères différents à l'interface. Les mécanismes sont également différents par rapport à un bicouche symétrique d'un unique polymère. En effet, la cinétique de diffusion peut être modifiée par l'écart des coefficients de friction monomérique entre les polymères et dépend aussi fortement du paramètre d'interaction de Flory. Le cas de la diffusion mutuelle de polymères différents est donc plus complexe que l'autodiffusion d'un seul type de chaînes macromoléculaires. Deux théories opposées ont été proposées pour décrire la diffusion mutuelle à partir de la théorie de Flory-Huggins et en utilisant le formalisme d'Onsager : le modèle « slow-mode » [72] et le modèle « fast-mode » [73]. Ces deux théories correspondent respectivement aux cas où la cinétique est dominée par la diffusion des espèces les plus lentes ou le plus rapides.

Les techniques expérimentales utilisées dans l'étude de la diffusion des polymères sont très nombreuses, des plus classiques comme la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ou la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) à d'autres moins courantes comme la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS), la réflectométrie des neutrons ou la diffusion de neutrons aux petits angles [2]. Plusieurs techniques d'analyses en spectroscopie nécessitent cependant l'utilisation d'éléments marqués ou de traceurs isotopiques qui peuvent modifier le comportement des matériaux et ralentir le phénomène de diffusion.

En parallèle, la rhéologie a été largement utilisée dans l'optique de caractériser et quantifier la diffusion aux interfaces polymère/polymère. La majorité des études ont été réalisées à l'aide de rhéomètres rotationnels en géométrie plan-plan afin de suivre les variations des propriétés rhéologiques de structures multicouches en fonction du temps à une température fixée.

Autodiffusion

Dans le cas de l'autodiffusion, Qiu et Bousmina [74] ont relié quantitativement le coefficient de diffusion et l'évolution des propriétés rhéologiques à partir de l'intégrale de Boltzman suivant :

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t')\gamma(t')dt' \quad (1.1)$$

Avec $\tau(t)$ la valeur de la contrainte au temps t qui dépend de l'histoire des déformations antérieures ayant eu lieu au temps t' . $G(t-t')$ est le module de relaxation en cisaillement qui comprend l'ensemble de l'histoire des déformations $\gamma(t')$ et qui peut être relié au transfert de masse ayant eu lieu auparavant. Ils ont alors proposé un modèle permettant de quantifier le coefficient d'autodiffusion apparent à partir du module élastique G' mesuré sur un bicouche symétrique.

Par la suite, Zhang et al. [75] ont proposé d'utiliser le module dynamique complexe G^* au lieu de G' afin d'obtenir de meilleurs résultats pour le coefficient de diffusion, particulièrement aux températures élevées. Trois étapes peuvent être distinguées dans l'évolution de coefficient apparent d'autodiffusion D_a : (i) une diminution linéaire rapide, (ii) un ralentissement et finalement (ii) un plateau. Les valeurs élevées de D_a lors des deux premières étapes ont été majoritairement attribuées à la contribution des mouvements de segments des chaînes plutôt que de l'ensemble des chaînes.

Diffusion mutuelle

Qiu et Bousmina [76] ont également développé un modèle dans le cas de la diffusion mutuelle à l'interface PMMA/poly(styrène acrylonitrile) (SAN) en se basant sur la mesure du module dynamique complexe. Dans un bicouche, la zone où la diffusion a lieu est limitée au niveau de l'interphase et les propriétés viscoélastiques de cette région interfaciale doivent être différentes de celles de chaque phase. Zhang et al. [77] ont alors cherché à modifier le modèle pour calculer le coefficient de diffusion directement à partir des propriétés rhéologiques de l'interface $G_{1,t}^*$ au lieu du module global du bicouche $G_{s,t}^*$:

$$D_m = \left[\frac{(2/3)^{1/3} p}{\left(9q + \sqrt{3}\sqrt{-4p^2 + 27q^2}\right)^{1/3}} + \frac{\left(9q + \sqrt{3}\sqrt{-4p^2 + 27q^2}\right)^{1/3}}{2^{1/3}3^{2/3}} \right]^2 \quad (1.2)$$

Avec les fonctions mathématiques p et q :

$$p = \frac{8\beta\omega G_N^0}{\pi^2} \left(\frac{\varphi_A}{G_{A,0}^*} + \frac{\varphi_B}{G_{B,0}^*} \right) \quad (1.3)$$

$$q = \frac{8\beta\omega G_N^0}{\pi^2} \frac{H}{2t^{1/2}} \left(\frac{1}{G_{s,t}^*} + \frac{1}{G_{s,0}^*} \right) \quad (1.4)$$

Et avec la forme développée de β est :

$$\beta = \frac{N_b^e N_b^3 N_b^4}{\pi^2 e_b^2} \left(\frac{\varphi_B}{N_A} + \frac{\varphi_A}{N_B} \right) \left(\frac{\varphi_B}{N_A} + \frac{\varphi_A}{N_B} - 2\chi\varphi_A\varphi_B \right) \quad (1.5)$$

avec G_N^0 le module au plateau, χ le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, N_A et φ_B la nombre d'unités répétitives et la fraction volumique du composant i (i=A,B), N_b^e le nombre moyens d'unités entre enchevêtrements, N_b le nombre d'unités répétitives, e_b la longueur du tube virtuel et b_b la longueur effective de liaison.

De plus, l'épaisseur de l'interphase $h'_{l,t}$ peut être reliée au coefficient de diffusion mutuelle selon l'équation :

$$h'_{l,t} = 2\sqrt{D_m t} \quad (1.6)$$

L'évolution au cours du temps du module et de l'épaisseur de l'interphase d'un bicouche asymétrique PMMA/PVDF est visible sur la Figure 17. Une épaisseur de plusieurs dizaines de microns a été obtenue pour l'interphase, ce qui est du même ordre de grandeur que les résultats de la littérature. Par ailleurs, le module de l'interphase augmente rapidement puis décroît avant d'atteindre un plateau. Les phénomènes d'interdiffusion aux temps courts et la formation d'enchevêtrements entre les chaînes proches de l'interface permettent donc d'améliorer les propriétés de l'interphase. On peut également mentionner un autre modèle proposé par Zhao et Macosko [78] permettant de déterminer le coefficient de diffusion mutuelle à partir de l'évolution de la viscosité complexe et d'un calcul théorique basé sur la loi de Fick.

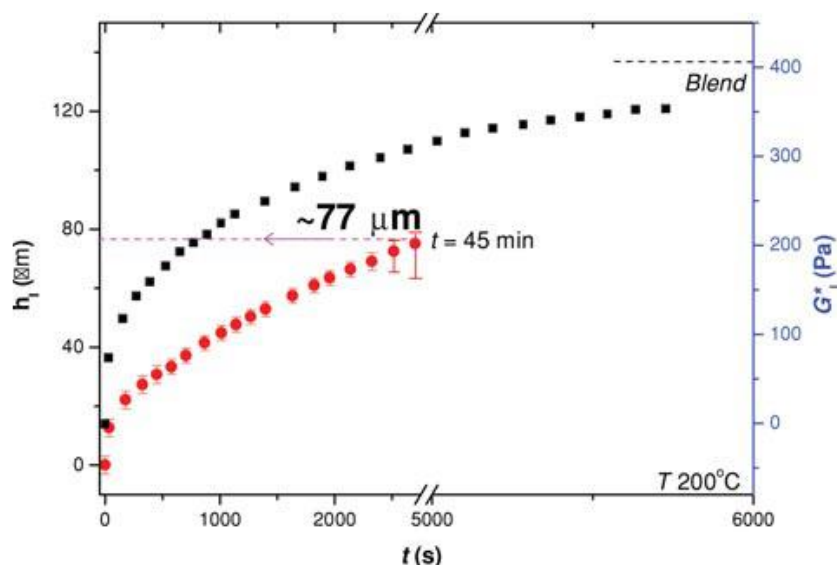


Figure 17 Evolution de l'épaisseur et du module complexe de l'interphase en fonction du temps pour un bicouche PMMA/PVDF à 200°C et 0,1 rad/s [77]

Les phénomènes de diffusion sont également présents dans les procédés de mise en œuvre dont la coextrusion. Il est nécessaire de prendre en compte la diffusion aux interfaces de structures multicouches pour déterminer son effet sur la présence de défauts et d'instabilités. L'étude est toutefois plus complexe qu'en statique car l'écoulement peut fortement modifier les mécanismes de diffusion. L'orientation des chaînes sous une sollicitation en cisaillement peut par exemple influencer la cinétique d'interdiffusion. Kim et Han [79] ont alors introduit un facteur d'orientation α_i par rapport aux études en statique en considérant que l'angle d'orientation moyen des chaînes sous cisaillement est plus élevé qu'en l'absence d'écoulement (45°) comme le montre la Figure 18. Leurs résultats suggèrent que la contrainte de cisaillement a un impact important sur la position et l'épaisseur de l'interphase. Plus l'interface est cisailée, plus les chaînes sont orientées et l'épaisseur de l'interphase ainsi que l'adhésion entre les couches diminuent.

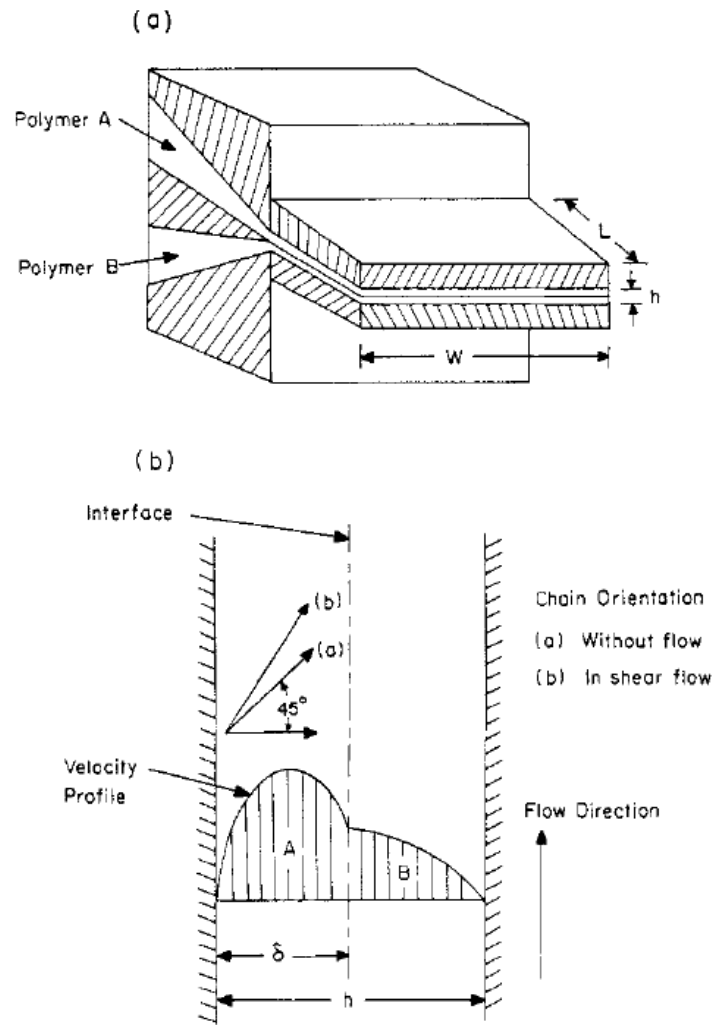


Figure 18 Schéma (a) de la coextrusion d'un bicouche A/B et (b) du profil de vitesse et de l'orientation moyenne des chaînes de polymères à l'interface [79]

Zhang et al. [43] ont étudié l'effet de l'écoulement en coextrusion sur la paire de polymères compatibles PMMA/PVDF. Ils ont pris en compte le facteur d'orientation α_i calculé à partir du module au plateau G_{Ni}^0 , des masses molaires en nombre M_{ni} et en masse M_{wi} et de la contrainte de cisaillement à l'interface σ_{int} :

$$\alpha_i = \frac{\cos\left(\frac{\pi}{4} + \tan^{-1}\left(\frac{3\sigma_{int}\left(\overline{M}_{wi} / \overline{M}_{ni}\right)^3}{G_{Ni}^0}\right) / 2\right)}{\cos\left(\frac{\pi}{4}\right)} \quad (1.7)$$

Dans un écoulement sous cisaillement, un gradient de pression local peut se créer à l'interface de deux polymères présentant un contraste de viscosité. De façon similaire au phénomène d'encapsulation, l'interpénétration des deux polymères entraîne la formation d'une ondulation et l'augmentation de l'aire de contact disponible entre les polymères (Figure 19). Le mélange convectif dû à un excès de contrainte à l'interface est alors prépondérant devant l'orientation des chaînes et permet d'accélérer la diffusion mutuelle.

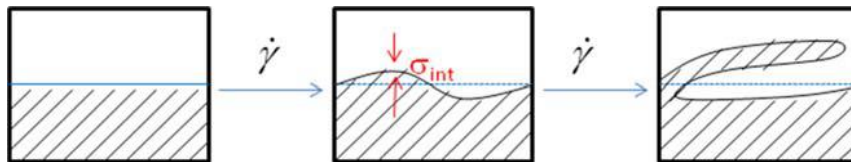


Figure 19 Schéma de l'évolution de la morphologie aux interfaces de deux polymères présentant un contraste de viscosité sous l'effet du cisaillement [43]

4.2 Phénomène de glissement aux interfaces

A l'interface de polymères faiblement ou non compatibles, le glissement est un autre phénomène qui peut apparaître. La déviation négative de la viscosité mesurée pour des mélanges incompatibles a été attribuée au glissement au niveau de l'interface. Ce concept a été proposé par Lin [80] et a ensuite été développé par Bousmina et al. [81] où ils considèrent que c'est la mince interphase formée entre les deux polymères qui a un effet lubrifiant à cause de sa plus faible viscosité.

L'approche théorique développée par Furukawa [82] et Brochart-Wyart et de Gennes [83] repose sur la dynamique des chaînes afin de proposer un mécanisme au niveau moléculaire du glissement interfacial. Ils considèrent deux polymères A et B faiblement incompatibles ($1/N \ll \chi < 1$) et de mêmes coefficients de friction ξ , longueurs de chaîne N et longueurs statistiques de monomère b . Dans ce cas, il existe alors une zone autour de l'interface constituée de boucles interpénétrées des chaînes de A et B. L'épaisseur de cette région interfaciale h_i est définie par :

$$h_i = \frac{2b}{\sqrt{6\chi}} \quad (1.8)$$

Avec b la longueur statistique de monomère et χ le paramètre d'interaction de Flory-Huggins.

Cette épaisseur est plus faible que le rayon de giration $R_g \propto b/\sqrt{6/N}$. La proportion de chaînes enchevêtrées h_i/N_e est donc moindre à l'interface en comparaison à la densité d'enchevêtrement R_g/N_e dans chaque phase de polymère. La viscosité autour de l'interface est alors plus faible que celle de A et B. Cela n'entraîne pas une vraie discontinuité de vitesse à l'interface comme cela a été observé expérimentalement. Lorsqu'une contrainte de cisaillement est appliquée parallèlement à l'interface, le taux de cisaillement est discontinu à travers la zone interfaciale, comme décrit sur la Figure 20. Cette diminution de viscosité autour de l'interface implique une viscosité apparente plus faible pour les mélanges et les structures multicouches par rapport aux polymères seuls.

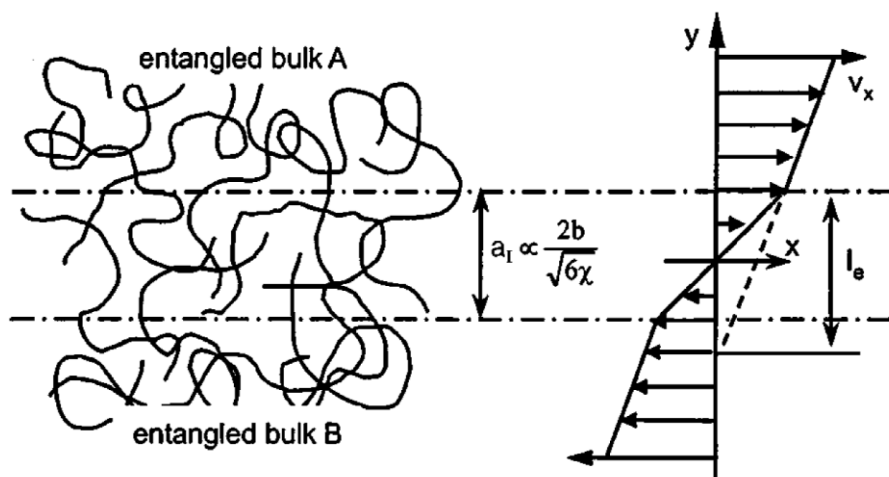


Figure 20 Zone à l'interface de polymères faiblement incompatibles [10]

Globalement, l'origine du phénomène de glissement correspond à un manque d'enchevêtrements entre les polymères. Le glissement aux interfaces est fortement lié à la contrainte de cisaillement et apparaît au-delà d'une valeur critique. Il dépend aussi du degré de compatibilité des matériaux en fonction de leurs paramètres d'interaction thermodynamique. Puisque le glissement aux interfaces influence directement l'adhésion et la morphologie des mélanges et des multicouches, on cherche souvent à l'éliminer. La voie principale est la compatibilisation des polymères lors de leur mise en œuvre. La formation de copolymères diblocs ou greffés aux interfaces et d'enchevêtrements entre les deux phases permettent par exemple de supprimer la déviation négative de viscosité dans les mélanges [84], empêcher le glissement et améliorer l'adhésion dans les structures multicouches [2].

Zhao et Macosko [10] puis Lee et al. [85] ont étudié le glissement via des mesures de viscosité nominales en régime permanent sur des structures multicouches de polymères incompatibles obtenues en coextrusion. La diminution de la viscosité apparente lorsque le nombre de couches augmente permet alors de détecter le phénomène de glissement (Figure 21) qui apparaît au-delà d'une contrainte de cisaillement critique. Il est plus marqué dans le cas des échantillons qui contiennent plus de couches et donc une plus grande aire interfaciale. Outre la géométrie plan-plan en rhéométrie, les auteurs ont utilisé une filière plate en sortie de coextrusion équipée de deux capteurs de pression. La perte de charge mesurée en fonction des débits permet de calculer la vitesse de glissement. L'augmentation du nombre de couches entraîne une diminution notable de la perte de charge qui a alors été corrélée au phénomène de glissement.

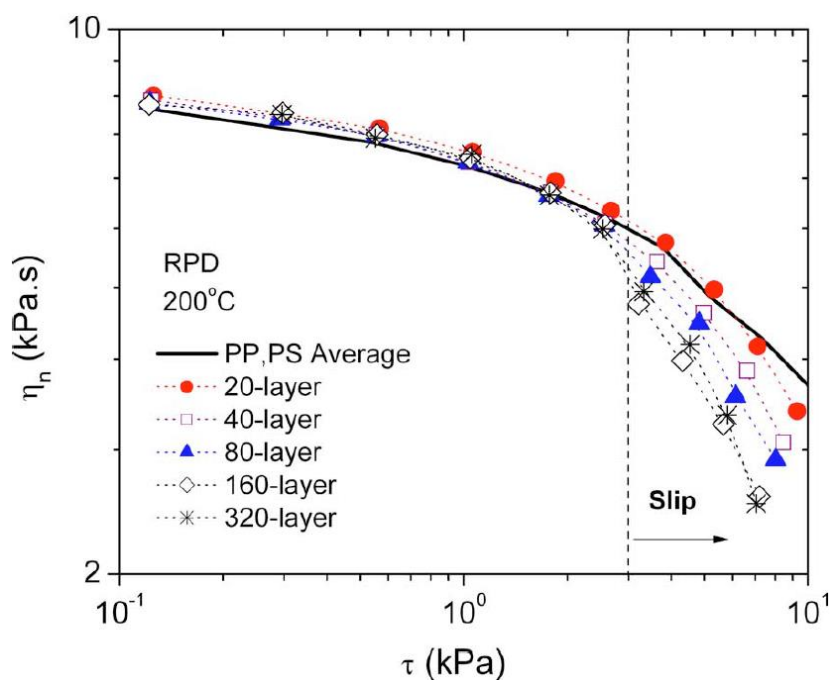


Figure 21 Viscosité nominale de multicouches et viscosité théoriques en fonction de la contrainte appliquée [85]

La vitesse de glissement aux interfaces peut être déterminée à partir de l'écart de viscosité nominale η_n mesurée entre les systèmes multicouches par rapport à la viscosité moyenne des polymères sans glissement, $\eta_{av,no-slip}$. L'équation proposée par Zhao et Macosko [10] est :

$$V_{slip} = \frac{H\dot{\gamma}}{n-1} \left(1 - \frac{\eta_n}{\eta_{av,no-slip}} \right) \quad (1.9)$$

Avec H l'épaisseur totale de l'échantillon, n le nombre de couches et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement.

De façon similaire, Zhang et al. [43] ont caractérisé et quantifié le glissement à l'interface PMMA/PVDF par des mesures de viscosité en régime permanent. Ils ont mis en évidence l'apparition de glissement dans un système compatible à partir d'un certain taux de cisaillement critique.

Jiang et al. [86] ont aussi démontré l'existence du glissement à l'interface d'un bicouche PEHD/PS par rhéométrie rotationnelle en géométrie plan-plan. Ils ont proposé un modèle se basant sur une approche énergétique afin de décrire et de quantifier le glissement interfacial. Wang et al. [87] ont étendu ce modèle dans le cas de structures multicouches contenant plus de deux couches et de mélanges. Ils ont déterminé la vitesse de glissement via la viscosité en régime permanent de différents multicouches et mélanges PP/PS en fonction de leurs morphologies. Le glissement dans les films multicouches est plus élevé que dans les mélanges et est exacerbé par un plus grand nombre de couches et donc d'interfaces. Le phénomène de glissement dans les mélanges dépend fortement de la morphologie. Une phase dispersée avec des gouttes plus grosses et/ou un facteur de forme plus élevé entraîne un glissement plus important. Une structure co-continue présente alors un glissement plus élevée qu'une dispersion fine de gouttelettes dans une matrice. Ainsi, les structures multicouches sont désormais des systèmes modèles pour l'étude du glissement aux interfaces.

Komuro et al. [88] ont montré que la vitesse de glissement dans un écoulement multicouche évolue en fonction de la contrainte de cisaillement à l'interface selon une loi puissance. De plus, ils ont observé que le glissement aux interfaces apparaît à des contraintes de cisaillement plus faibles que le glissement à la paroi. Les mêmes auteurs [89] ont modifié la méthode de Mooney [90], habituellement utilisée pour caractériser le glissement à la paroi, afin d'estimer la vitesse de glissement aux interfaces polymère/polymère. Cette étude porte sur un écoulement de deux polymères dans un capillaire. Puisque la vitesse de glissement présente la même dépendance à la contrainte interfaciale en loi puissance, les auteurs suggèrent que la vitesse de glissement ne dépend pas de la géométrie de l'écoulement.

D'autres techniques ont été utilisées pour caractériser et visualiser directement le glissement aux interfaces. On peut citer par exemple la microscopie confocale [91], la microscopie stroboscopique [92] ou la vélocimétrie par images de particules [93]. Bien que simples à mettre en œuvre, la limitation de ces méthodes optiques est toutefois la transparence nécessaire des matériaux afin de réaliser les observations. En parallèle à la vélocimétrie, Zartman et Wang [93] ont étudié le glissement aux interfaces à partir des expériences de démarrage en cisaillement sur des couples de polymères modèles. Ils ont pu observer deux types de glissement aux interfaces selon le degré de compatibilité des polymères. Le couple incompatible présente un glissement interfacial lors de la sollicitation en cisaillement tandis que le glissement apparaît après avoir stoppé le cisaillement dans le cas du couple partiellement compatible. Leurs résultats suggèrent que la densité d'enchevêtrements est plus faible au niveau de l'interface/interphase par rapport aux deux phases principales. L'interphase cède donc lorsque la contrainte est suffisamment élevée.

4.3 Réaction aux interfaces

Les films multicouches et les mélanges de polymères associent généralement des polymères incompatibles. Ils peuvent être compatibilisés à l'aide d'un copolymère. La compatibilisation peut être physique par incorporation d'un copolymère dibloc à l'interface, où chaque bloc est miscible avec une des deux phases. La voie chimique est également possible par réaction in-situ et formation du copolymère directement à l'interface polymère/polymère. La compatibilisation chimique est également utilisée en extrusion réactive et en coextrusion où le liant peut réagir avec une ou deux couches avec lesquelles il est en contact. Bien que la réaction in-situ soit largement utilisée dans l'industrie, ses mécanismes à l'interface ne sont pas encore déterminés avec précision. De nombreuses études ont été réalisées dans le but de mieux comprendre la compatibilisation. Elles se concentrent notamment sur la cinétique de la réaction et la morphologie de l'interface en fonction de la nature et de la structure du copolymère formé.

4.3.1 Cinétique

La cinétique de réaction entre deux polymères a été largement décrite dans la littérature à la fois de façon théorique et expérimentale. D'un point de vue théorique, les travaux de Fredrickson et al. [94, 95] et O'Shaughnessy [96] décrivent la cinétique de réaction entre deux polymères incompatibles. D'autres études récentes de simulations numériques ont également été réalisées par la méthode de Monte-Carlo [97, 98], par dynamique moléculaire [99] ou avec la simulation mésoscopique de

particules dissipatives [100–102]. Ces études permettent de séparer la cinétique de réaction de couplage aux interfaces polymère/polymère A/B en trois grandes étapes (Figure 22) :

- Le premier régime est contrôlé par la vitesse de réaction (*reaction-controlled reaction*). La densité de chaînes réactives à l'interface reste proche de celle dans chaque polymère n_A^∞ et n_B^∞ car l'épuisement des réactifs et la saturation de l'interface restent négligeables. La densité de copolymère $\sigma(t)$ évolue linéairement au cours du temps avec une pente K_0 , décrivant alors une cinétique du 2nd ordre :

$$\sigma(t) \propto K_0 n_A^\infty n_B^\infty t \quad (1.10)$$

- Le deuxième régime est contrôlé par la diffusion des espèces réactives jusqu'à l'interface (*diffusion-controlled reaction*). En effet, la réaction est ralentie car il n'y a pas suffisamment de chaînes réactives disponibles à l'interface. L'augmentation de la densité de copolymères à l'interface dépend de la diffusion des espèces réactives A les plus diluées. Elle est indépendante de la cinétique de réaction K_0 . Considérant le coefficient de diffusion D_0 d'une chaîne réactive, la réaction est alors décrite par une cinétique du 1^{er} ordre :

$$\sigma(t) \propto \frac{2}{\pi^{1/2}} n_A^\infty (D_0 t)^{1/2} \quad (1.11)$$

- Le dernier régime correspond à la saturation de l'interface pour des temps supérieurs au temps caractéristique τ_d nécessaire à la formation de la couche interfaciale de copolymères (i.e. une interphase). La densité de copolymères atteint alors une valeur critique σ^* à partir de laquelle une barrière de potentielle chimique ($\gg k_B T$) se forme pour les chaînes réactives aux abords de l'interface. La réaction ralentit alors fortement à cause de cette barrière de potentiel résultant de la forte densité de copolymères formés :

$$\sigma(t) \propto \sigma^* \ln^{1/2} \left[\frac{N^{1/2} t}{\tau_\sigma \ln N} \right] \quad (1.12)$$

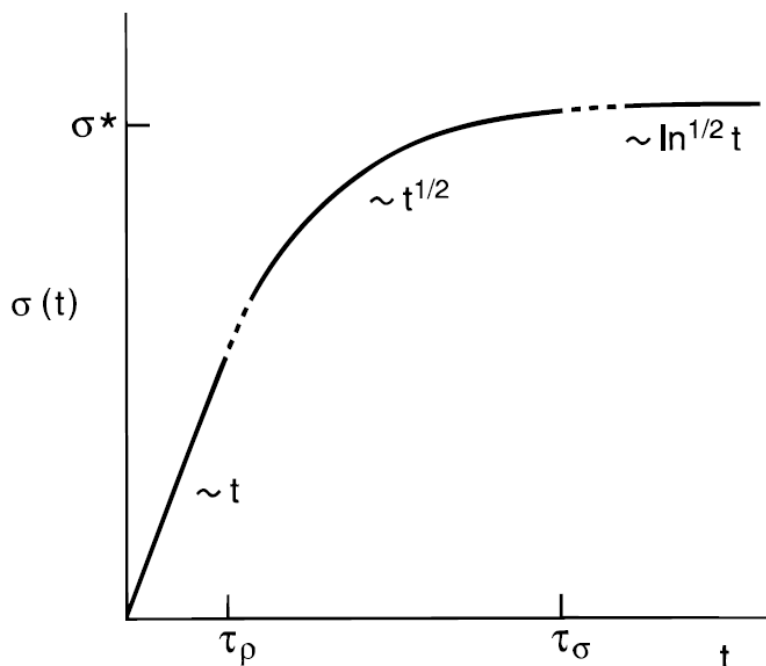


Figure 22 Evolution de la densité de copolymères formés à l'interface en fonction du temps [95]

D'un point de vue expérimental, la cinétique d'une telle réaction est en fait bien plus complexe. L'architecture des copolymères et la réactivité des différents groupements chimiques influencent fortement la cinétique. De nombreuses réactions entre un PS greffé en bout de chaîne avec une amine (PS-NH₂) et un PMMA greffé anhydride maléique (PMMA-AM) ont été décrites par une cinétique du 2nd ordre, ainsi que pour le couple PS greffé acide carboxylique (PS-COOH)/PMMA greffé méthacrylate de glycidyle (PMMA-GMA) [103–107]. Inoue et al. [108, 109] ont déterminé une cinétique de pseudo-premier ordre pour le couplage du polysulfone (PSU) avec un polyamide amorphe. Ces cinétiques sont considérées comme contrôlées par la réaction. Au contraire, une cinétique contrôlée par la diffusion est observée par Harton et al. [110] dans le cas d'un PS greffé en bout de chaîne par un hydroxyle et un copolymère statistique de méthacrylate de méthyle et de chlorure de méthacryloyle P(MMA-co-MAC).

Les cinétiques de réaction aux interfaces polymère/polymère peuvent être déterminées via l'étude rhéologique de ces systèmes [111–116]. L'évolution des propriétés rhéologiques au cours du temps témoignent de la contribution des copolymères formés et de la compétition entre les phénomènes de diffusion et de réaction. Lamnawar et al. [116] ont effectué une étude rhéologique couplée à des techniques spectroscopiques (RMN et IRTF) pour un PA6 et un PE-GMA. Comme le montre la Figure 23, la viscosité complexe du bicouche réactif est plus élevée que celle du bicouche non-réactif PE/PA6 et augmente au cours du temps. L'évolution de l'épaisseur de l'interphase formée peut alors être déduite de celle des propriétés. De plus, la réaction de réticulation des groupements GMA avec les acides carboxyliques à l'interface est décrite par une cinétique du premier ordre.

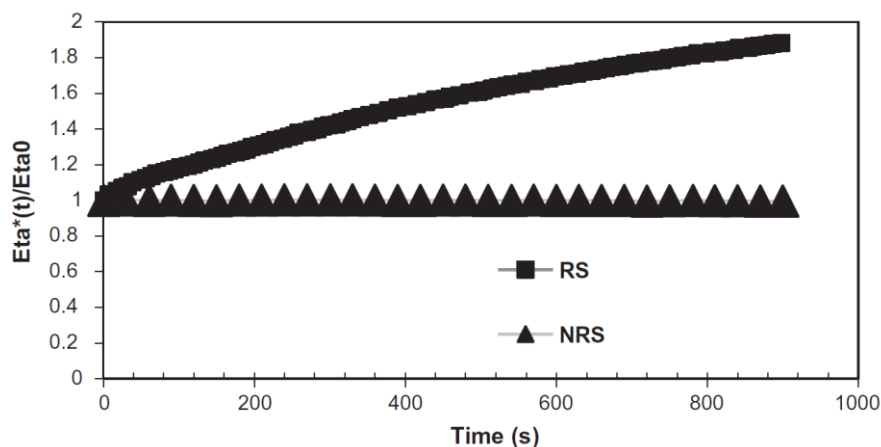


Figure 23 Evolution de la viscosité complexe d'un bicouche PE/PA6 non réactif (NRS) et d'un bicouche PE-GMA/PA6 réactif à 240°C

Par ailleurs, Orr et al. [117] ont comparé la réactivité de plusieurs couples de polymères monofonctionnels car greffés uniquement en bout de chaîne. Les conversions obtenues à l'état fondu après 2 min de mélange à 180°C sont rassemblées dans le Tableau 1. La dispersion des valeurs est très large selon les polymères en contact. Il apparaît donc clairement que la cinétique de formation des copolymères dépend fortement de la réactivité des groupements réactifs de chaque polymère. Ce sont surtout les réactions entre les amines et les anhydrides qui ont une conversion élevée. Les couples pour lesquels la conversion mesurée est nulle (acide carboxylique/amine, hydroxyle/amine, hydroxyle/anhydride) présentent une réactivité plus faible. Cependant, la réaction entre ces groupements est possible car la cinétique est aussi influencée par la mobilité des chaînes réactives ainsi que par le nombre de groupements réactifs disponibles.

Polymer	Group	Polymer	Group	Conversion at 2 min (%)	k^a (kg/(mol min))
<i>Polystyrene</i>					
PS-COOH-1	Carboxylic acid	PS-NH ₂ -1	Aliphatic amine	0	-
PS-OH	Hydroxyl	PS-COOH-2	Carboxylic acid	0	-
PS-OH	Hydroxyl	PS-An-3	Cyclic anhydride	0	-
PS-ArNH ₂	Aromatic amine	PS-EPX-2	Aliphatic epoxy	0.6	0.17
PS-ArNH ₂	Aromatic amine	PS-EPX-1	GMA epoxy	0.7	0.15
PS-NH ₂ -2	Aliphatic amine	PS-EPX-2	Aliphatic epoxy	1.1	0.28
PS-NH ₂ -2	Aliphatic amine	PS-EPX-1	GMA epoxy	1.8	0.34
PS-COOH-3	Carboxylic acid	PS-OX	Oxazoline	2.1	0.92
PS-COOH-1	Carboxylic acid	PS-EPX-1	GMA epoxy	9.0	2.1
PS-ArNH ₂	Aromatic amine	PS-An-1	Cyclic anhydride	12.5	3.3
PS-NH ₂ -1	Aliphatic amine	PS-An-1	Cyclic anhydride	99	-
PS-NH ₂ -2	Aliphatic amine	PS-An-2	Cyclic anhydride	99	~1400
PS-NH ₂ -3	Aliphatic amine	PS-An-5	Cyclic anhydride	> 95	-
<i>Polymethylmethacrylate</i>					
PMMA-ArNH ₂	Aromatic amine	PMMA-An	Cyclic anhydride	5.2	1.9
PMMA-NH ₂	Aliphatic amine	PMMA-An	Cyclic anhydride	40	-

^a These second-order rate constants are based on short time conversion typically 0–5 min but in some cases just the first conversion data point. They are primarily for comparison purposes.

Tableau 1 Comparaison des conversions obtenue après 2 min de mélange à 180°C pour différentes paires réactives de polymères [117]

Influence de la structure moléculaire des polymères

La cinétique de réaction de couplage entre deux polymères dépend de différents paramètres dont la longueur de leurs chaînes. Schulze et al. [104] et Yin et al. [105] ont fait varier la longueur des chaînes de copolymères diblocs PS-NH₂/PMMA-AM. L'excès de copolymère formé à l'interface en fonction du temps de réaction est représenté sur la Figure 24. Plus les chaînes sont longues, plus la réaction est ralentie tôt et plus la conversion sera faible.

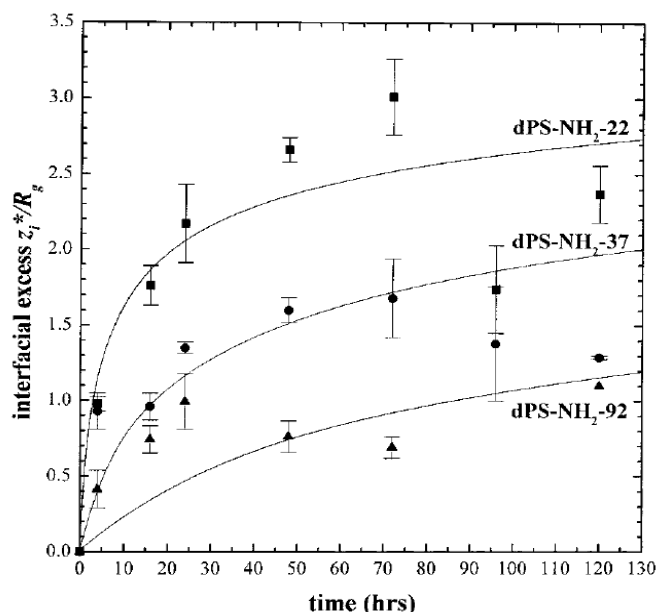


Figure 24 Evolution de l'excès de copolymère à l'interface en fonction du temps pour différentes longueurs de chaînes de dPS-NH₂ (M_n = 22, 37 ou 92 x10³ g/mol) [104]

De plus, il a été démontré dans la littérature que l'architecture du copolymère influence la cinétique de couplage entre deux polymères. Les différentes structures de copolymères diblocs ou triblocs étudiées par Oyama et al. [109] sont schématisées sur la Figure 25. Si la taille du copolymère est plus importante, la densité de copolymères à l'interface et la réactivité sont plus faibles. L'ordre décroissant de réactivité avec le polyamide amorphe est le suivant : anhydride phtalique (PAH) > anhydride maléique (MAH) > époxy (EP) > triazine (TRI). Il correspond bien à l'ordre croissant de la gêne stérique de chaque copolymère formé. Les études de copolymères diblocs et greffés (Y) ont montré que l'espèce réactive en milieu de chaîne est moins réactive que celle en bout de chaîne car sa mobilité est plus faible à cause de la gêne stérique [106, 118].

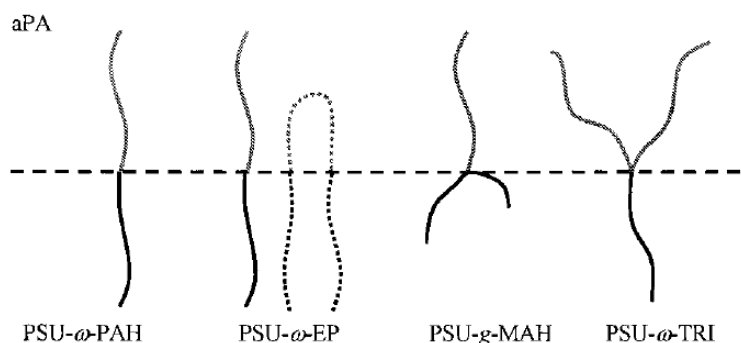


Figure 25 Différentes architectures de greffage en fonction du polymère utilisé [109]

Influence de l'écoulement

Enfin, le cisaillement et l'élongation apportés lors de la mise en œuvre des matériaux par extrusion réactive ou en coextrusion permettent d'accélérer la réaction de couplage. Plusieurs travaux du groupe de Macosko ont montré l'influence de l'écoulement sur la réaction de formation des copolymères. Par rapport à un recuit statique, la réaction peut être jusqu'à 1700 fois plus rapide lors d'un mélange [104, 106] et plus de 1000 fois en coextrusion [107] pour la paire PS-NH₂/PMMA-AM. L'étude d'un film coextrudé de 640 couches a montré que la convection permet d'augmenter la concentration en espèces réactives à l'interface alors qu'en condition statique, les fonctions réactives doivent diffuser jusqu'à l'interface pour pouvoir réagir. L'effet de la déformation élongationnelle semble plus important que le cisaillement car la formation du copolymère est uniforme sur l'ensemble du film alors que le cisaillement ne l'est pas (il est plus élevé pour les couches proches des parois qu'au centre de l'écoulement). Une seconde étude a mis en évidence une réaction plus rapide sous l'écoulement en coextrusion d'un polyuréthane et d'un polyéthylène (fonctionnalisé avec l'anhydride maléique, un hydroxyle ou une amine secondaire) [119]. L'élongation permet de forcer les espèces réactives à atteindre l'interface et donc d'accélérer la réaction. En particulier, Song et al. [120] ont examiné l'effet de la compression dans la filière en utilisant une filière classique et une seconde dans laquelle l'épaisseur de l'écoulement reste constante. La Figure 26 compare la densité de copolymères aux interfaces en fonction du temps de réaction dans le cas de la coextrusion et de la lamination sans écoulement. La densité de copolymères maximale est très proche avec la compression dans la filière de coextrusion et avec la lamination à 230°C. Par contre, la réaction est plus de 1000 fois plus rapide en coextrusion. De plus, la densité de copolymères est très faible pour la coextrusion avec la filière sans compression. La compression et l'élongation de l'écoulement ont donc bien un rôle primordial dans l'accélération de la réaction aux interfaces.

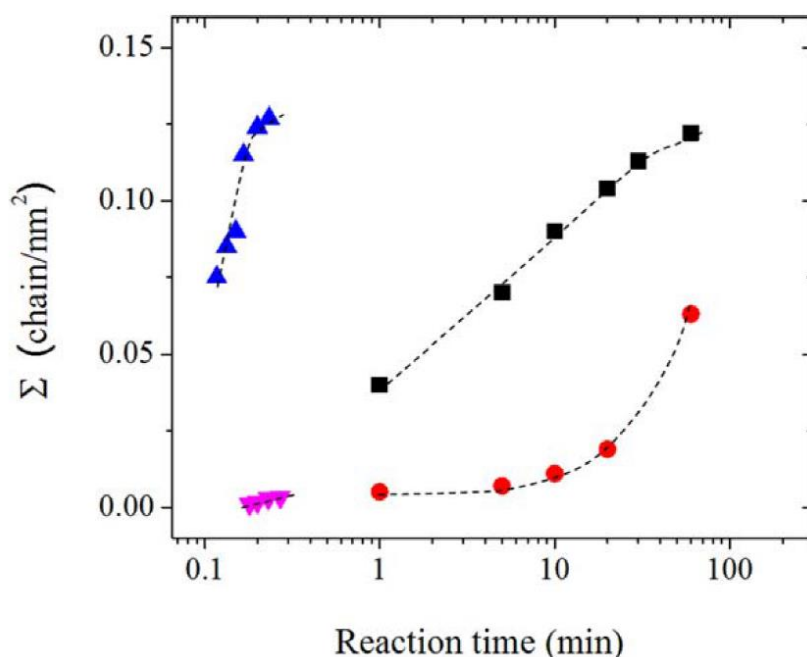


Figure 26 Densité de copolymères en fonction du temps de réaction entre un PE-AM et un PA6 formés lors de (triangle bleu) la coextrusion avec la filière classique à 230°C, (triangle inversé rose) la coextrusion avec la filière sans compression à 230°C, (rond rouge) la lamination à 170°C et (carré noir) la lamination à 230°C [120]

4.3.2 Morphologie aux interfaces polymère/polymère

L'architecture des copolymères aux interfaces dépend de la position des espèces réactives sur les chaînes de polymères. Deux polymères fonctionnalisés en bout de chaîne donneront un copolymère dibloc. Si l'une des fonctions réactives n'est pas située en bout de chaîne mais au cœur de la chaîne, le copolymère obtenu ne sera pas un dibloc mais un copolymère greffé en « Y ». La chaîne fonctionnalisée en bout de chaîne constitue une branche basse du Y et l'autre chaîne les deux autres branches. Si les deux polymères ont une ou plusieurs fonctionnalités réparties sur leurs chaînes, l'architecture de greffage obtenue est plus complexe. La plupart des études existantes dans la littérature concernent les copolymères diblocs ou greffés en Y. L'influence de l'architecture du greffage pour les différents types de copolymères est présentée ci-dessous.

Copolymères diblocs

Les travaux de Macosko et de son équipe ont montré l'apparition de courbures à l'interface de films bicouches lors de la formation de copolymères diblocs [104, 121, 122]. Après réaction entre une amine (NH_2) et un anhydride maléique (AM) et la formation de diblocs jusqu'à saturation, l'interface se courbe sous l'effet des fluctuations thermiques et l'aire interfaciale augmente. De nouveaux copolymères peuvent alors se former, ce qui stabilise l'interface ondulée. Ce phénomène est favorisé si les chaînes réactives sont assez courtes. C'est cohérent avec la cinétique car les chaînes de plus petite taille diffusent plus facilement jusqu'à l'interface et réagissent plus vite. La rugosité de l'interface mesurée par AFM est alors plus élevée (jusqu'à quelques centaines de nm) après réaction. Ils ont également montré que la rugosité est plus importante à l'interface si la compatibilité des polymères est plus élevée.

Kim et al. [123] et Yin et al. [105] ont également mis en évidence l'apparition de rugosité de l'interface lors de la formation de copolymère diblocs entre des polymères greffés amine (NH_2) et d'autres greffés anhydride maléique (AM). Selon eux, l'interface devient instable et la rugosité augmente car la tension interfaciale diminue au cours de la réaction. L'observation au MET de l'interface montre la formation de microémulsions proches de l'interface aux temps longs de réaction. Des gouttelettes de copolymère, de dimension similaire à la rugosité, se sont donc arrachées de l'interface.

L'étude de bicouches PS- NH_2 /PMMA-AM pour différentes concentrations en amine a montré que la proportion d'espèces réactives a aussi une influence sur la rugosité [124]. La concentration varie par dilution du PS- NH_2 dans une matrice de PS non réactif. Plus la concentration en PS- NH_2 est élevée, plus il y a de copolymères diblocs formés à l'interface. A partir de 30% en PS- NH_2 , la densité de copolymères à l'interface est plus importante que la densité à saturation et la rugosité à l'interface augmente brutalement. Si la concentration est plus élevée, la quantité de copolymère augmente mais la rugosité reste stable. L'excès de copolymères se détache de l'interface sous forme de microémulsions et ne participe donc plus à la rugosité de cette dernière.

Copolymères greffés

Jiao et al. [125] ont étudié la morphologie à l'interface réactive entre le PS- NH_2 et le poly(styrène-co-anhydride maléique) (PSMA). La présence des copolymères greffés à l'interface provoque la

diminution de la tension interfaciale. Lorsque celle-ci devient négative, la rugosité augmente afin de retrouver une tension interfaciale positive. La transition lisse/rugueuse d'une interface est liée à une densité de copolymère critique z_c^*/R_g qui dépend de la longueur des chaînes macromoléculaires : plus les chaînes sont courtes, plus z_c^*/R_g est faible. Dans le cas de longues chaînes, les copolymères greffés forment une barrière énergétique qui limite ou stoppe la réaction à l'interface et la densité de copolymère critique n'est alors pas atteinte. Comme pour les copolymères diblocs, l'interface n'est donc instable que pour des chaînes de faibles ou de moyennes longueurs. Des microémulsions sont également observées pour des temps longs de réaction (72h).

L'effet de la réaction et de la morphologie à l'interface d'un film bicouche sur ses propriétés rhéologiques a été étudié par le groupe de Kim [111, 112]. Le suivi de la réaction entre le PS-COOH (fonctionnalisé en bout de chaîne) et le PMMA-GMA (environ 12 fonctions par chaîne) est effectué par la mesure de la viscosité complexe d'un film bicouche par rhéométrie en régime dynamique. Trois étapes peuvent être séparées lors de l'évolution de la viscosité au cours du temps (Figure 27).

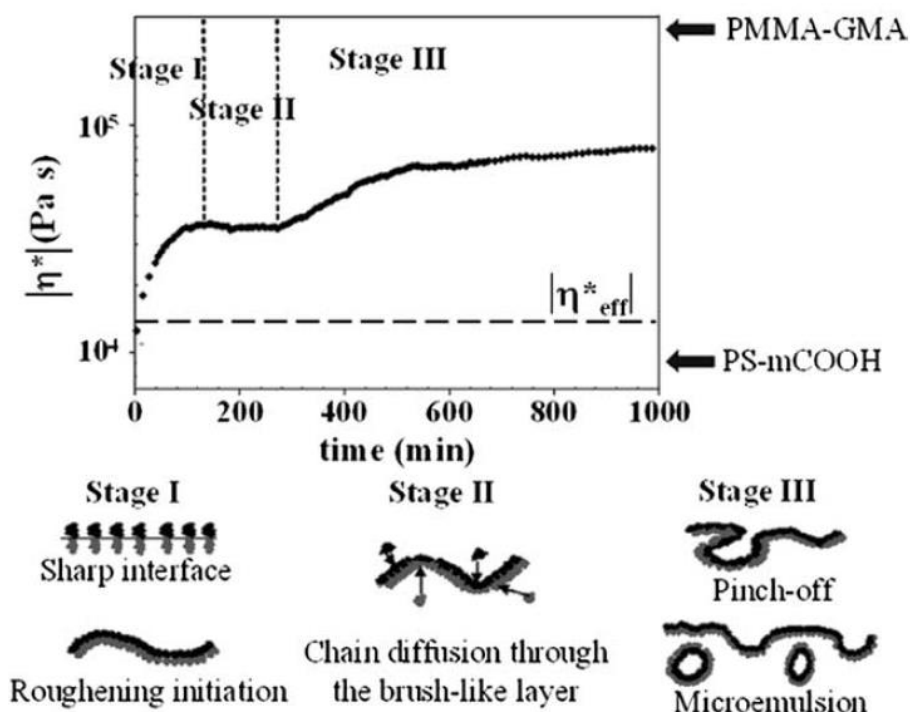


Figure 27 Evolution de la viscosité et de la morphologie à l'interface en fonction du temps de réaction [112]

Lors de la première étape, la viscosité augmente puis atteint un palier. La réaction a lieu à l'interface initialement plane où la cinétique est contrôlée par la réaction. Les copolymères se forment jusqu'à saturation de l'interface dont la rugosité commence à augmenter. Lors de la deuxième étape, il n'y a plus d'espèces réactives proches de l'interface, il faut donc attendre la diffusion de nouvelles chaînes jusqu'à l'interface pour que la réaction continue, c'est l'étape 3. Les copolymères se forment de nouveau et cet excès de copolymère se détache de l'interface, donnant des micelles et des microémulsions pour les temps longs de réaction. Les micelles sont présentes uniquement dans la phase de PMMA car le copolymère avec la double branche du Y à l'extérieur de la micelle est la forme la plus stable.

Kim et al. [118] ont également comparé les morphologies obtenues avec différentes architectures de greffage. Le PS-GMA (fonction de bout de chaîne) réagit avec le PMMA-COOH fonctionnalisé en bout de chaîne, au 1/3 de la chaîne ou au milieu de la chaîne. La quantité de copolymères formés au bout de 32h pour le polymère fonctionnalisé en bout de chaîne est deux fois plus élevée qu'avec le polymère fonctionnalisé au tiers de la chaîne et quatre fois plus qu'avec celui fonctionnalisé en milieu de chaîne. Un copolymère greffé occupe une aire plus importante qu'un copolymère dibloc, la gêne stérique limite donc la formation d'un plus grand nombre de copolymères greffés à l'interface. Par contre, l'évolution de la rugosité est inversée : c'est le copolymère obtenu avec la fonction en milieu de chaîne qui donne la rugosité la plus élevée (Figure 28 et Figure 29). Les micelles sont observées dans la phase de PMMA uniquement avec les chaînes fonctionnalisées au milieu.

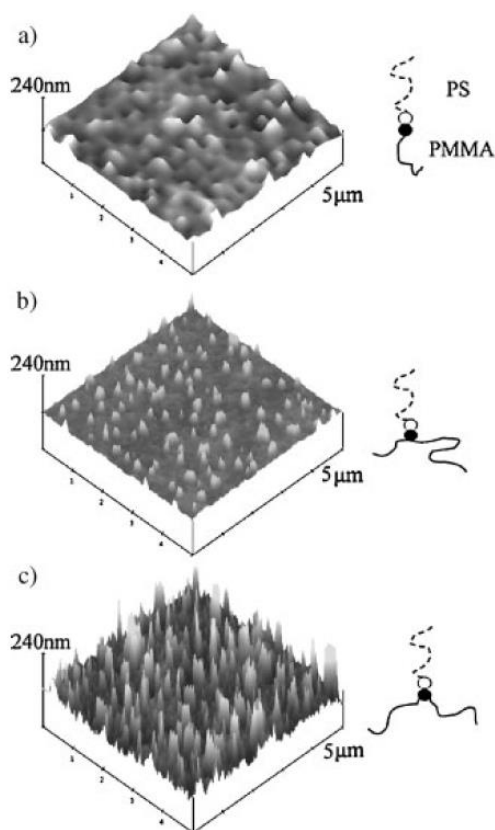


Figure 28 Rugosités obtenues par AFM après 32h de réaction à 180°C entre le PMMA-COOH et le PS-GMA : a) fonction en bout de chaîne, rugosité de 20nm, b) fonction au 1/3 de la chaîne, rugosité de 40nm et c) fonction au milieu de la chaîne, rugosité de 80nm

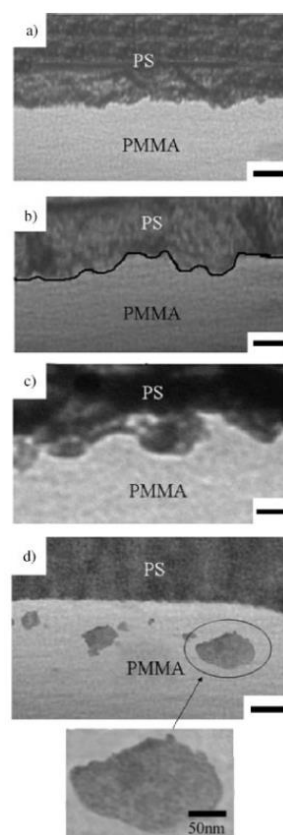


Figure 29 Micrographies MET, a) fonction en bout de chaîne, 32h de réaction, b) fonction au 1/3 de la chaîne, 32h de réaction et fonction en milieu de chaîne, c) 25h et d) 32h de réaction

Au vu des résultats obtenus, l'architecture du copolymère a une influence importante sur la rugosité et également sur la formation de micelles et de microémulsions. Les résultats pour le copolymère dibloc sont très différents des études présentées précédemment avec le couple PS-NH₂/PMMA-AM. Selon les auteurs, cette différence pourrait notamment s'expliquer par la réactivité plus faible du couple époxy/acide par rapport au couple amine/anhydride.

Par ailleurs, les travaux de Koriyama et al. [126] portent sur l'étude de l'interface réactive pour différentes structures de greffage entre le polysulfone (PSU) et le polyamide (PA) amorphe. La caractérisation de l'interface par ellipsométrie a montré une épaisseur plus importante dans le cas de copolymères greffés entre le PSU-MAH ou le PSU-COOH avec le PA par rapport aux diblocs entre le PSU-PAH et le PA. Bien que l'épaisseur soit plus faible pour les diblocs, la ténacité mesurée par essai ADCB (Asymmetric Double Cantilever Beam) est plus importante. De plus, la rupture est cohésive. Pour les copolymères greffés, la surface est lisse après l'essai et l'adhésion entre les deux polymères est donc plus faible. Leur hypothèse est que les micelles et les microémulsions forment une zone plus large autour de l'interface mais ne participent pas à l'adhésion. Malheureusement, les observations au MET ne permettent pas de les visualiser directement.

D'après la littérature, la réaction entre deux polymères dont au moins l'un des deux possède plusieurs fonctionnalités par chaîne doit théoriquement pouvoir donner plusieurs copolymères avec la même chaîne. Pourtant, le nombre de greffons obtenus sur une même chaîne est souvent assez faible. Le mélange par extrusion réactive d'un PS-COOH et d'un PMMA contenant environ 35 fonctions GMA (méthacrylate de glycidyle) donne un seul PS greffé par chaîne de PMMA [103]. De façon similaire, dans un bicouche, seulement une à deux chaînes de PS-COOH ont été greffées sur le PMMA-GMA contenant 12 fonctions par chaîne en moyenne [111]. Un autre mélange de PS-COOH monofonctionnel et de PMMA-GMA avec 17 fonctions par chaîne environ a été étudié par Jeon et al. [127]. Ils ont déterminé par chromatographie d'exclusion stérique (CES) qu'en moyenne une seule chaîne de PS-COOH était greffée sur le PMMA-GMA. Les chaînes déjà greffées constituent une gêne stérique et empêchent le greffage d'autres chaînes de PS-COOH. Une faible proportion de chaînes (5% environ) contient pourtant 4 chaînes de PS greffées. Lors de l'extrusion du mélange, la phase dispersée (PS) peut être fortement étirée dans certaines zones et l'aire interfaciale entre les deux polymères augmente. Les chaînes de PMMA étant étirées dans ces zones, la gêne stérique diminue et plusieurs chaînes de PS-COOH peuvent alors s'y greffer.

Les cas cités précédemment concernent essentiellement la réaction entre les groupements COOH et époxy. Or la réactivité entre ces deux groupements est faible, notamment par rapport à la réaction amine/anhydride par exemple [128]. La taille des groupements réactifs doit également avoir une influence importante si la gêne stérique forme la principale barrière au greffage de plusieurs chaînes. La compatibilité des polymères est un paramètre favorisant le greffage car le contact est plus intime entre les matériaux. En effet, la coextrusion de deux polyéthylènes contenant respectivement 8% massique de GMA et 4% d'AM donne une structure réticulée (Figure 30) [129]. Plusieurs fonctionnalités par chaîne réagissent donc entre elles.

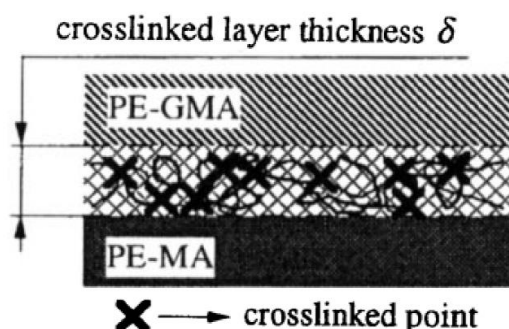


Figure 30 Schéma de l'interphase réticulée formée entre un PE-GMA et un PE-MA dans un procédé de coextrusion [129]

Jannerfeldt et al. [130] se sont intéressés à la compatibilisation du couple PP/PA6 à l'aide de deux compatibilisants différents. Le premier est un polypropylène greffé anhydride maléique PP-g-AM tandis que le second est un polymère hyperbranché. Ce dernier est un dendrimère de polyester contenant une trentaine de groupements époxy sur lesquels des chaînes de PP-g-AM sont pré-greffées. Le polymère obtenu a alors une structure branchée et une fonctionnalité plus importante que le PP-g-AM simple. En contact avec le PA6, une différence de morphologie apparaît aux interfaces selon le compatibilisant ajouté dans la phase de PP (Figure 31). Après 10 min de réaction à 225°C, la rugosité d'interface est plus importante pour le polymère hyperbranché. Dans une précédente étude [131], ils ont montré que la diminution de tension interfaciale avec le dendrimère était plus prononcée qu'avec le PP-g-AM seul. Le développement d'une rugosité importante avec le compatibilisant hyperbranché peut donc être relié à la fois à sa structure plus complexe et son effet plus marqué pour diminuer la tension interfaciale entre le PP et le PA6.

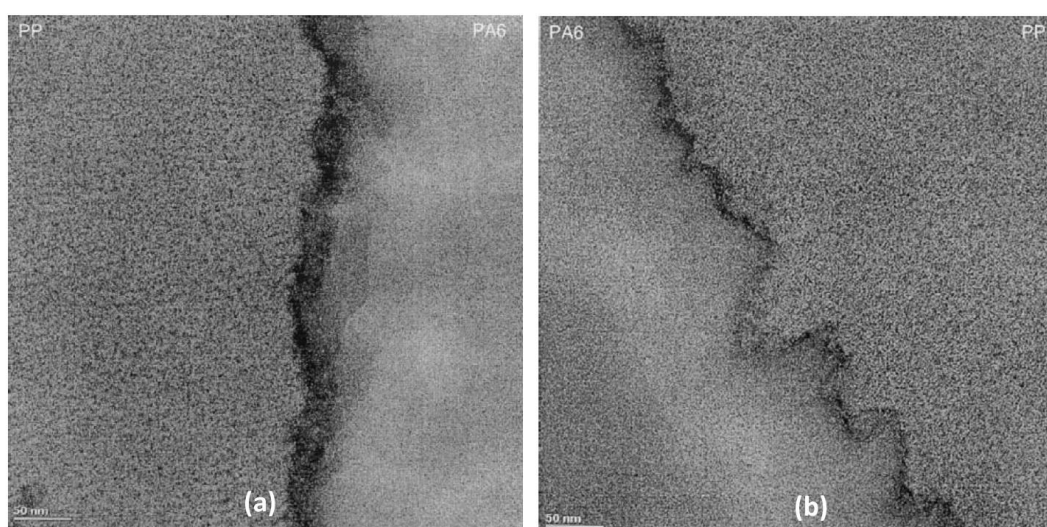


Figure 31 Morphologies MET à l'interface de bicouches PP/PA6 après 10 min à 225°C en fonction du compatibilisant : (a) PP-g-AM et (b) polymère hyperbranché pré-greffé avec le PP-g-AM [130]

La fonctionnalité des polymères et l'architecture du copolymère formé influencent donc la morphologie de l'interface. Un excès de copolymères à l'interface entraîne une rugosité importante de l'interface et la formation de micelles et de microémulsions. Ce phénomène est observé à la fois pour des copolymères diblocs et des copolymères greffés. Il est favorisé par des longueurs de chaînes faibles ou moyennes. Les copolymères de plus grande dimension donnent une gêne stérique et une rugosité plus grandes pour une densité de copolymère à l'interface plus faible. Il faut toutefois noter que la morphologie dépend fortement de la concentration en espèces réactives et de la réactivité des groupements chimiques mis en jeu.

5. Rhéologie aux interfaces

L'étude du comportement rhéologique des polymères fondus et l'existence de corrélations avec leurs structures fournissent un outil précieux et incontournable pour l'optimisation de la mise en forme des polymères. Durant ces dernières années, il a été montré que les propriétés rhéologiques des polymères (seuls ou combinés) en viscoélasticité linéaire et non linéaire peuvent être corrélées parfaitement à leurs structures et/ou à leurs morphologies.

Dans le cas de systèmes multiphasiques (mélanges et structures multicouches), la présence d'une interphase et la formation de possibles copolymères entre les différents polymères peuvent modifier leur rhéologie. Le concept et les résultats fondamentaux en viscoélasticité linéaire (VEL) reposent sur des comportements liés à des déformations infinitésimales. L'étude rhéologique en VEL a comme objectif principal d'établir les relations structure/propriétés des polymères. Cependant, la déformation des polymères thermoplastiques lors de leur mise en forme est de toute évidence macroscopique et de grande amplitude. Etant donné la viscoélasticité des polymères, on génère un ensemble de manifestations difficilement interprétables dans le cadre restreint de la viscoélasticité linéaire. Les expériences de relaxation après une déformation et de démarrage en cisaillement et en élongation sont les principales techniques utilisées ces dernières années pour affirmer/infirmier certains nouveaux concepts d'enchevêtrement/désenchevêtrement des polymères en viscoélasticité non linéaire. Ces études ont également suscité l'intérêt de la communauté scientifique pour étudier les phénomènes aux interfaces dans le cas des mélanges et des structures multicouches.

Parmi les nombreuses expériences rhéologiques existantes, l'étude de la relaxation de contrainte après un saut de déformation en cisaillement a particulièrement été utilisée dans le but de sonder les propriétés aux interfaces. Cette section présente pour ce type d'essais les principes théoriques et expérimentaux majeurs et les études portant sur les mélanges et les multicouches compatibilisés ou non. La deuxième partie se concentre sur la rhéologie en régime transitoire en élongation uniaxiale. Elle apporte des informations complémentaires aux mesures réalisées en cisaillement et présente un intérêt significatif dans un certain nombre de procédés industriels faisant intervenir un étirage important comme le filage, l'extrusion gonflage ou l'extrusion soufflage.

5.1 Expériences de relaxation de contrainte

Les expériences de relaxation de contrainte en cisaillement sont l'un des essais les plus fondamentaux pour connaître le comportement viscoélastique d'un polymère. Après un saut de déformation d'amplitude γ_0 , l'évolution de la contrainte de cisaillement $\sigma(t, \gamma_0)$ est mesurée tout en conservant la déformation constante. Le module de relaxation $G(t, \gamma_0)$ est alors défini par le rapport de la contrainte sur la déformation imposée :

$$G(t, \gamma_0) = \frac{\sigma(t, \gamma_0)}{\gamma_0} \quad (1.13)$$

En réalité, il n'est pas possible d'imposer instantanément un saut de déformation à l'échantillon à cause de l'inertie propre au rhéomètre et aux polymères [132]. Il faut donc un temps donné Δt pour permettre d'atteindre la valeur de déformation voulue. Lorsque le moteur de l'appareil doit imposer une déformation très rapidement, la valeur de cette dernière va augmenter puis passer par un maximum avant de diminuer à la valeur de consigne (Figure 32). Le saut de déformation est en fait une rampe à un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ qui n'est pas infini mais égal au rapport $\gamma_0 / \Delta t$. Les études concernant les expériences de relaxation en cisaillement ont permis d'établir le critère selon lequel les résultats obtenus après un temps $t \geq 10\Delta t$ représentent le vrai comportement du matériau [133–135]. Toutefois, l'étape en amont du démarrage présente un intérêt pour comprendre la non-linéarité des polymères [136].

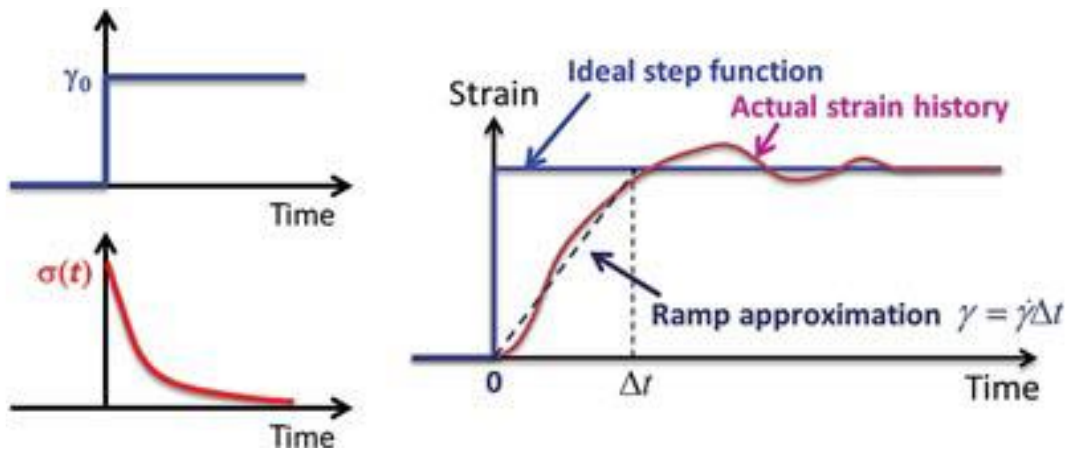


Figure 32 Schéma de l'évolution de la contrainte et de la déformation dans le cas d'un saut de déformation idéal et l'évolution réelle de la déformation avec le temps [135]

Dans le cas des faibles déformations appartenant au régime linéaire, le module de relaxation $G(t, \gamma_0)$ est indépendant de la déformation imposée et peut alors être réduit au module linéaire de relaxation $G(t)$. Au-delà d'une valeur de déformation critique dans le régime non-linéaire, le module $G(t, \gamma_0)$ diminue lorsque l'amplitude de déformation augmente (Figure 33). Aux temps suffisamment longs, il est toutefois possible de superposer les courbes des modules de relaxation en les décalant verticalement. C'est le principe de séparation temps-déformation car le module $G(t, \gamma_0)$ peut être séparé en deux fonctions respectivement dépendantes du temps et de la déformation :

$$G(t, \gamma_0) = G(t)h(\gamma_0) \quad (1.14)$$

Avec $h(\gamma_0)$ la fonction d'amortissement, comprise entre 0 et 1, représentant l'intensité de la non-linéarité.

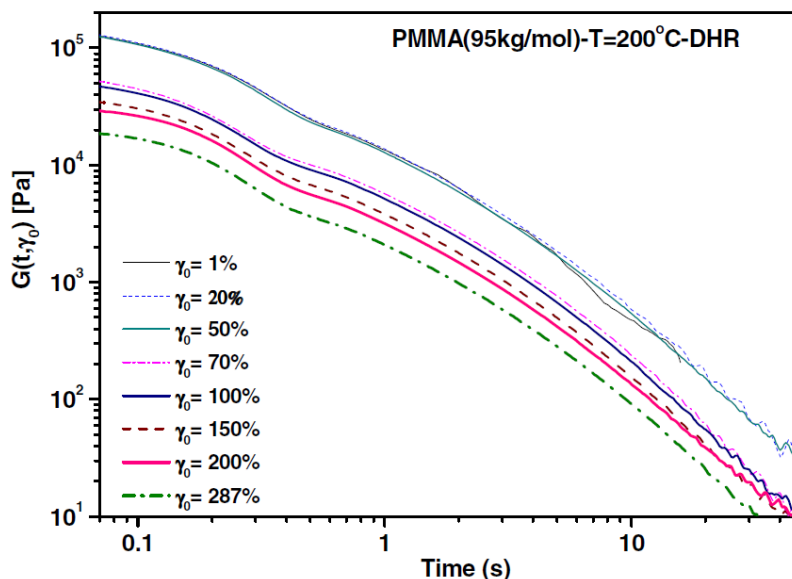


Figure 33 Module de relaxation de contrainte d'un PMMA à 200°C en fonction de l'amplitude de déformation appliquée [132]

Concept de la non-linéarité

Le comportement des polymères dans le domaine non-linéaire est aujourd'hui un sujet de discussion actif pour lequel plusieurs théories ont été avancées. Le modèle du tube de Doi-Edwards (DE) décrit la dynamique d'une chaîne primitive dont le mouvement est limité par les contraintes topologiques des chaînes voisines. La chaîne primitive peut se déplacer uniquement par reptation dans l'axe d'un tube de longueur et de diamètre caractéristiques. Dans le régime non-linéaire, pour une déformation de grande amplitude, les chaînes macromoléculaires vont être étirées au-delà de la longueur de leurs tubes et orientées dans le sens de l'écoulement [133]. Le modèle prévoit alors l'apparition d'une nouvelle relaxation (« contour length relaxation ») correspondant à la rétraction des chaînes dans leurs tubes. Cette relaxation rapide entraîne une diminution du module de relaxation et une fois que la rétraction est terminée le processus de relaxation continue par reptation des chaînes de façon similaire au régime linéaire. La fonction d'amortissement correspond alors à la proportion de la contrainte initiale qui ne relaxe pas par rétraction.

Le travail d'Osaki [137] a été le pionnier pour classer les différentes fonctions d'amortissement en trois catégories selon leur évolution avec la déformation. Les résultats expérimentaux sont comparés par rapport au modèle de DE (Figure 34). La catégorie A est celle des matériaux se situant dans la zone autour du modèle de DE (zone hachurée), ils correspondent à des polymères linéaires enchevêtrés possédant une distribution étroite de masses molaires et un ratio $M / M_e \leq 50$. La catégorie B comprend les amortissements moindres des courbes a et b dans le cas de polymères avec une distribution large de masses molaires et/ou des polymères branchés. Enfin, la catégorie C rassemble les amortissements plus importants par rapport au modèle de DE (courbes c et d). Le plus souvent, une diminution très rapide du module est visible pour les matériaux de la catégorie C, décrit éventuellement comme un « kink ». Il a cependant été montré que ce type de comportement est généralement lié à des erreurs expérimentales, notamment par glissement à la paroi entre le polymère et les plateaux du rhéomètre [138–140].

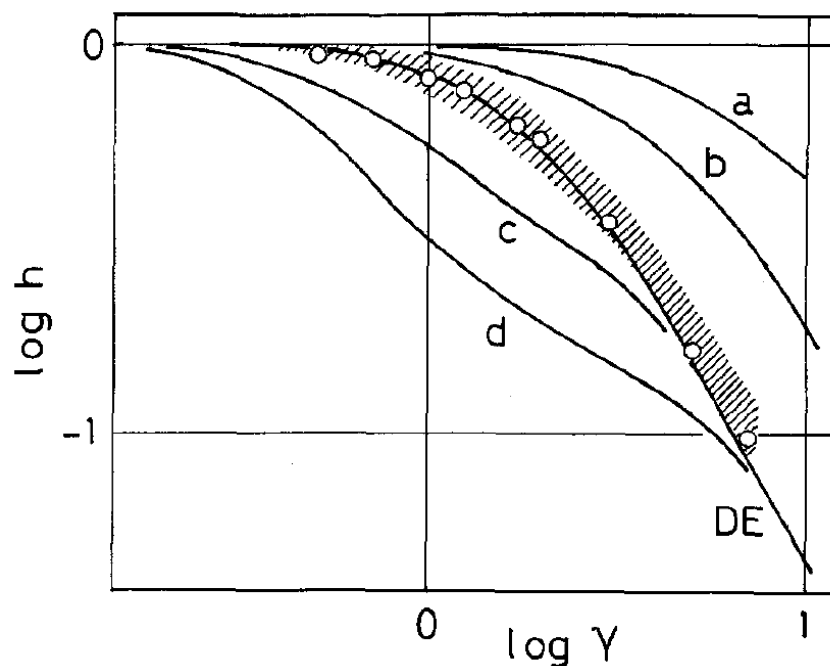


Figure 34 Classification des fonctions d'amortissement en comparaison au modèle de DE d'après Osaki [137]

Le modèle de Doi-Edwards ne réussit pas à décrire certaines observations expérimentales, notamment en cisaillement en régime permanent [141]. L'inconvénient est la simplification du problème complexe de la dynamique des polymères à l'aide du tube de diamètre fixe et où les contraintes topologiques sont infinies et ne dépendent pas de la déformation imposée. Différents modèles ont alors été proposés pour compléter et améliorer le modèle de DE. L'un des plus importants est le mécanisme de « Convective Constraint Release » (CCR) proposé par Marrucci et Ianniruberto [142–144]. Il permet de réduire l'effet des contraintes topologiques infiniment fortes dues aux enchevêtrements en considérant que, pour une large déformation, les chaînes autour d'une chaîne primitive vont se déplacer à différentes vitesses. Il y a alors diminution des contraintes topologiques par désenchevêtrement des chaînes polymères qui sont donc moins étirées et relaxent plus rapidement (Figure 35). Les mêmes auteurs [145, 146] ont récemment revisité leur modèle en prenant en compte les cinétiques de changements de densité d'enchevêtrements induits par l'écoulement. L'introduction d'un facteur topologique afin de considérer la variation du diamètre du tube permet de confirmer le phénomène de désenchevêtrement/re-enchevêtrement [136].

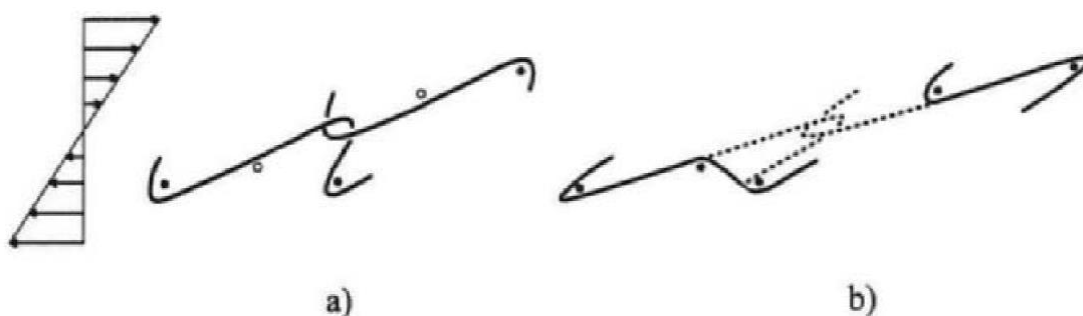


Figure 35 Schéma de principe du mécanisme de CCR. Les chaînes initialement enchevêtrées en a) vont se désenchevêtrer sous l'effet du champ de cisaillement et relaxer pour former un enchevêtrement de plus faible contrainte. Les cercles pleins représentent les chaînes impliqués dans un enchevêtrement et les cercles vides les chaînes qui s'enchevêtrèrent après le CCR [133]

Des théories différentes ont été proposées comme celle développée par le groupe de Wang à l'université d'Ohio [147–149]. Les auteurs considèrent l'ensemble des chaînes enchevêtrées comme un réseau dynamique dont les jonctions sont les interactions intermoléculaires locales. Selon eux, le comportement non-linéaire est dû à un déséquilibre des forces qui entraîne un glissement des chaînes. Les forces impliquées sont la force intermoléculaire de maintien f_{img} car les chaînes ne peuvent pas passer l'une à travers l'autre, les forces de rétraction élastique f_{retract} et les forces d'enchevêtrements f_{ent} entre les chaînes. L'« overshoot » lors des essais de démarrage en cisaillement a été relié aux désenchevêtrements à l'inverse de l'orientation des chaînes prédite par le modèle du tube [147]. Graham et al. [150] ont cependant montré que les résultats expérimentaux obtenus par le groupe de Wang correspondent davantage au modèle du tube qu'au modèle qu'ils ont développé.

Sussman et Schweizer [151, 152] ont proposé une modèle microscopique pour des chaînes de polymère rigides afin de décrire les déformations sous cisaillement dans les expériences de démarrage et la relaxation non-linéaire de contrainte après un saut de déformation. Leur théorie prend en compte un diamètre de tube dépendant du temps et de la déformation et repose sur deux phénomènes de relaxation en compétition : le mouvement par reptation et le franchissement du tube dans le sens transverse. Ce dernier entraîne une dilatation du tube et/ou sa destruction pour des déformations assez élevées. Il y a alors une relaxation très rapide pour un temps plus court que le temps de reptation. Ensuite, les chaînes se re-enchevêtrent, le tube se reforme et la relaxation continue par reptation aux temps longs. Des études complémentaires sont encore nécessaires afin de mieux comprendre les phénomènes liés au comportement des polymères en régime non-linéaire.

Etude des mélanges et des structures multicouches

Zhang et al. [136], quant à eux, ont étudié le comportement de structures bicouches en rhéologie non-linéaire en cisaillement et en élongation. L'interphase diffusive entre le PMMA et le PVDF cède sous des déformations de grande amplitude (concept of interfacial failure). Cette observation a été corrélée aux désenchevêtrements des chaînes et à la dilation de leurs tubes. Un modèle a été proposé en vue de sonder et quantifier le comportement de l'interphase sous des déformations de grande amplitude. Ce travail ouvre le champ à de nombreuses discussions autour des différentes théories proposées.

Les systèmes multiphasiques sous formes de mélanges et de structures multicouches sont largement étudiés dans la littérature. Parmi les expériences rhéologiques, la relaxation de contrainte après un saut de déformation a été utilisée et sa forte sensibilité aux propriétés d'interface a été démontrée. Dans le cas de polymères incompatibles, Okamoto et al. [153] ont relié la morphologie de mélanges polystyrène/polycarbonate (PS/PC) et leur processus de relaxation à différentes déformations. L'apparition d'un plateau lors de la relaxation a été corrélée à la relaxation vers une forme sphérique des gouttelettes initialement déformées en fibrilles. La relation entre la déformation et les évolutions structurales de mélanges incompatibles ne sont pas toujours évidentes. En effet, une déformation élevée entraîne la formation de morphologies complexes et les courbes de relaxation de contrainte peuvent l'être tout autant pour des mélanges poly(1-butène)/polydiméthylsiloxane (PB/PDMS) [154]. Il a toutefois été démontré que la rétraction de la phase déformée vers une forme sphérique correspond à au moins une étape de la relaxation des mélanges incompatibles.

Vinckier et al. [155] ont suggéré que les essais de relaxation de contrainte permettent de sonder la microstructure de mélanges incompatibles. Les différents processus de relaxation structurale (rétraction, rupture, instabilités de Rayleigh) peuvent être identifiés à partir des courbes de relaxation. Lv et al. [156] ont déterminé la relaxation de contrainte de mélanges PS/PMMA. Par rapport aux polymères seuls, les mélanges présentent une relaxation rapide des polymères suivie une relaxation supplémentaire attribuée à la relaxation de l'interface (Figure 36).

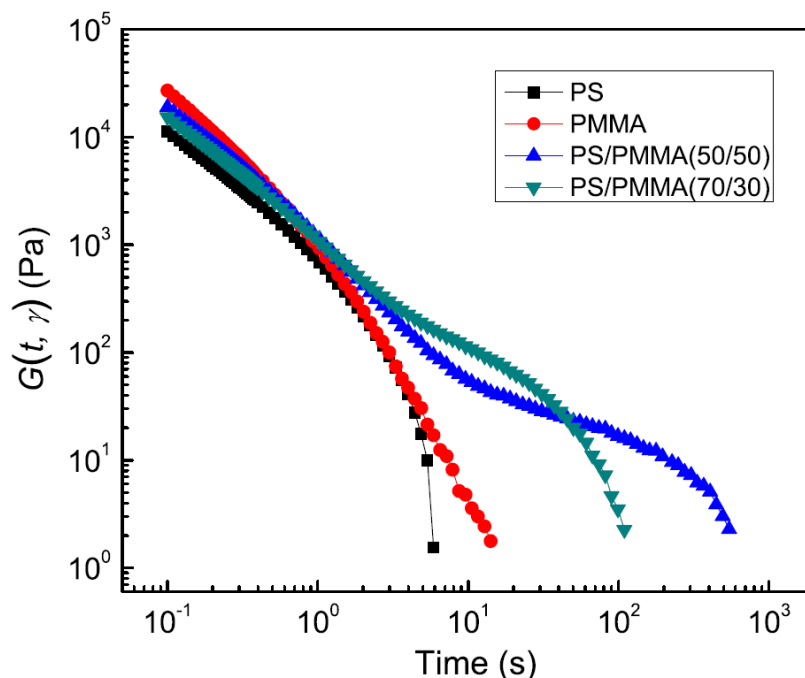


Figure 36 Module de relaxation du PS, du PMMA et de leurs mélanges après un saut de déformation de 10% à 200°C [156]

Selon les auteurs, le temps de relaxation dans le cas du mélange co-continu (50/50) est plus long à cause de l'interpénétration des deux phases qui empêche la contrainte de relaxer librement à l'interface. Afin de décrire le comportement en relaxation des mélanges incompatibles, une loi de mélange linéaire a été utilisée en ajoutant un terme de contribution de l'interface [156–158] :

$$G(t, \gamma) = [(1 - \phi)G_m(t, \gamma) + \phi G_d(t, \gamma)] + G_{int}(t, \gamma) \quad (I.15)$$

Avec ϕ la fraction volumique de la phase dispersée.

Al-Itry et al. [158] ont aussi observé que la relaxation de mélanges d'acide polylactique et de polybutyrate (PLA/PBAT) est plus lente que celles des polymères seuls. Le processus de relaxation des mélanges peut être décrit en trois étapes : (i) une première relaxation rapide attribuée au PLA, (ii) une deuxième étape plus lente avec l'apparition d'un plateau et qui peut être attribuée à l'élongation des gouttelettes et (iii) la relaxation la plus lente qui est attribuée à l'interface.

Qiu et al. ont mesuré la relaxation de bicouches PS/PS après différents temps de recuit [159]. Plus ce dernier est long, plus la contrainte mesurée est élevée et plus le processus de relaxation est lent. La rhéologie aux interfaces de multicouches coextrudés de polyuréthanes a été étudiée par Silva et al. [160]. Ils ont montré que les essais de relaxation de contrainte en cisaillement sont sensibles à la

présence d'une interphase large et rugueuse, cette dernière entraînant un allongement du processus de relaxation. Ils ont utilisé une loi de mélange inverse pour modéliser le module de relaxation des multicouches sans considérer la contribution de l'interphase. Dans le cas de bicouches compatibles PMMA/PVDF, Zhang et al. [136] ont proposé une loi en considérant l'interphase diffusive formée entre les deux polymères dans le cas des déformations de grande amplitude. La formule générale pour le module de relaxation d'un multicouche constitué de N couches est :

$$\frac{1}{G(t, \gamma_0)} = \sum_i^N \frac{\phi_i}{h(\gamma_{0,i}) G_e^i(t)} \quad (1.16)$$

En plus des mélanges incompatibles, l'effet de la compatibilisation a également été déterminé grâce aux expériences de relaxation. Le comportement de mélanges PS/PB avec des copolymères styrène-butadiène (SBR) comme comptabilisant dépend de leur morphologie et de leur composition [161]. La contrainte dans les mélanges compatibilisés est supérieure aux temps longs à celle du mélange non-compatibilisé si la diminution de tension interfaciale est plus importante que la réduction de la taille des domaines dispersés. La compatibilisation de mélanges d'un PA6 et d'un copolymère éthylène-propylène (EPM) à l'aide d'un EPM-g-AM entraîne l'apparition d'une deuxième étape de relaxation plus lente que celle du mélange incompatible [162]. De plus, le processus de relaxation ralentit lorsque le taux de compatibilisant augmente.

Récemment, Al-Itry et al. [158] ont mis en évidence une augmentation de la contrainte et du temps de relaxation par ajout d'époxy multifonctionnel dans des mélanges PLA/PBAT (Figure 37). Cette relaxation supplémentaire dépend de la concentration du compatibilisant et a été attribuée à la contribution des copolymères formés à l'interface. L'allongement du processus de relaxation est corrélé à une élasticité supplémentaire à l'interface.

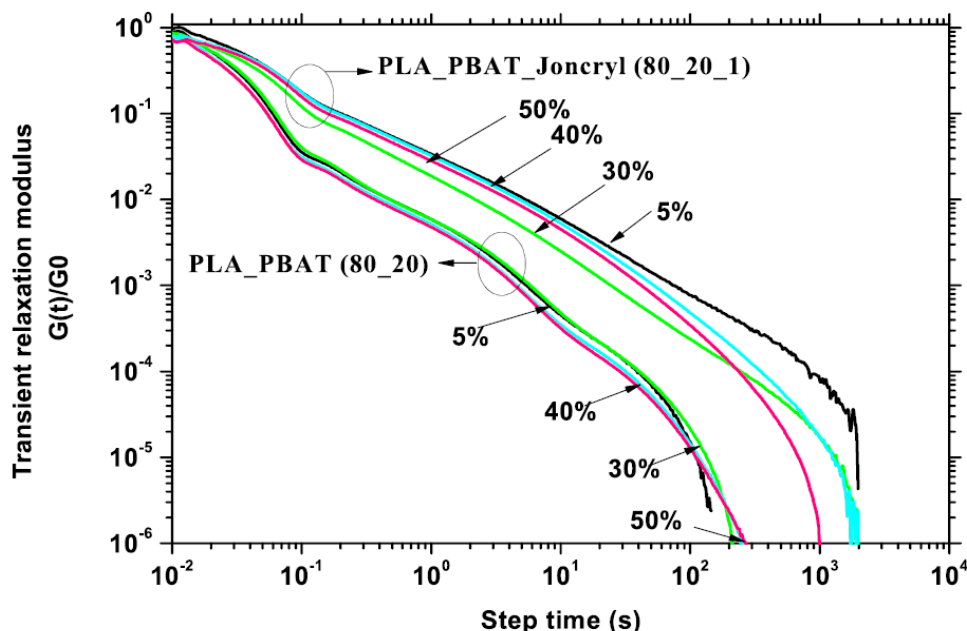


Figure 37 Modules de relaxation des mélanges non-compatibilisés PLA/PBAT (80/20) et des mélanges compatibilisés PLA/PBAT/Joncryl (80/20/1) pour différentes amplitudes de déformation

Contrairement à la présence de copolymères aux interfaces, l'addition d'ionomère Na^+ dans un mélange PP/EVOH a peu d'effet sur le processus de relaxation [163]. Par contre les mélanges PP/EVOH 60/40 avec ou sans ionomère relaxent plus lentement que les deux polymères seuls. Yee et al. [164] ont montré que l'addition de copolymère statistique styrène/méthacrylate de méthyle P(S-rand-MMA) dans un mélange PS/PMMA ralentit la relaxation. De façon similaire, le processus de relaxation est plus lent pour des mélanges PMMA/PS compatibilisés avec un PS fonctionnalisé avec l'oxazoline (PS-OX) [165]. Malgré l'absence de réaction entre le PMMA et le PS-OX, l'ajout de ce dernier modifie fortement le comportement des mélanges (Figure 38). La relaxation lente et l'augmentation de la contrainte dans les mélanges compatibilisés ont alors été attribuées à l'augmentation de l'élasticité à l'interface due à la présence des groupements oxazoline.

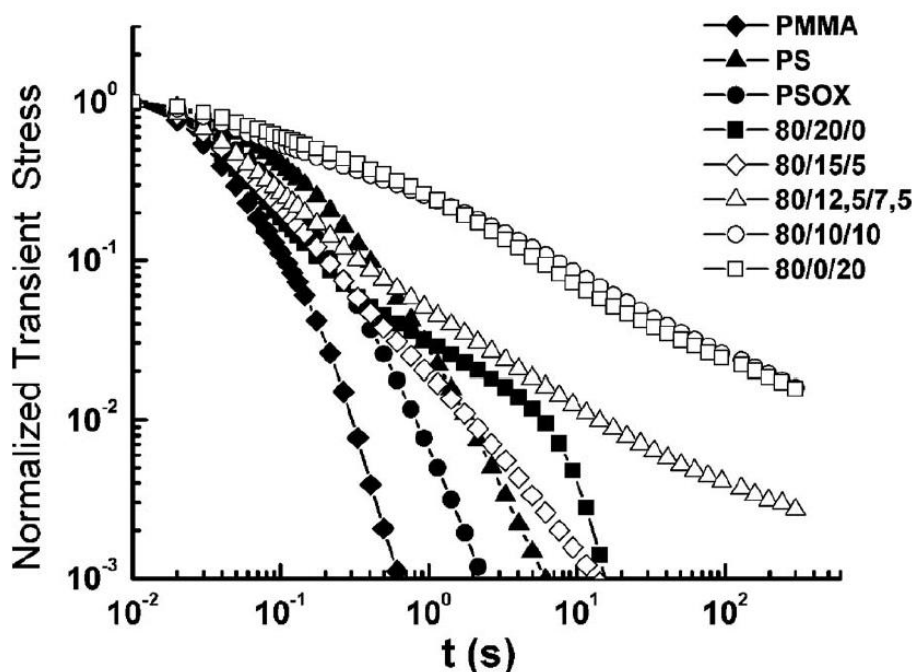


Figure 38 Contrainte normalisée en fonction du temps pour les mélanges PMM/PS/PSOX

L'ensemble de ces travaux ont montré que les expériences de relaxation de contrainte en cisaillement sont sensibles aux propriétés d'interfaces dans les systèmes incompatibles comme dans les systèmes réactifs. Le comportement de mélanges et de multicouches dépend des phénomènes physico-chimiques ayant lieu aux interfaces/interphases.

5.2 Rhéologie en régime transitoire en élongation uniaxiale

Malgré la relative difficulté expérimentale des essais en rhéologie élongationnelle par rapport à ceux en cisaillement, il est aujourd'hui possible d'obtenir des mesures fiables sur les polymères à l'état fondu. Nous nous intéressons ici uniquement à l'élongation. Les difficultés expérimentales inhérentes aux mesures en élongation ont été détaillées par Meisner [166] puis par Schweizer [167] et enfin Barroso et al. [168]. Le point crucial est le transfert de la force d'élongation du support solide à l'échantillon. L'apparition de glissement est alors une source possible d'erreurs pour leurs géométries. De plus, il existe des effets de bord car la déformation n'est pas purement

élongationnelle au niveau des mors où l'échantillon est fixé. Il est important d'éviter l'écoulement du polymère à l'état fondu (sagging) entre les mors à cause de la gravité. Il est d'autant plus marqué pour les matériaux de faible viscosité. L'homogénéité de la déformation est essentielle pour la précision des mesures en élongation [169]. La préparation des échantillons doit être effectuée avec soin, la fiabilité des résultats dépendra de leur homogénéité car tout défaut sera exacerbé lors de l'élongation. Malgré ces difficultés expérimentales, la rhéologie en élongation est particulièrement intéressante pour sa sensibilité marquée à la structure moléculaire des polymères et pour la compréhension et la modélisation du comportement rhéologique dans les procédés où la cinématique d'élongation est particulièrement présente [170].

En élongation uniaxiale, la mesure est généralement effectuée en régime transitoire lors d'une expérience de démarrage à vitesse de déformation de Hencky $\dot{\epsilon}_H$ constante :

$$\dot{\epsilon}_H = \frac{d \ln L}{dt} \quad (1.17)$$

La longueur de l'échantillon augmente donc de façon exponentielle avec le temps lorsqu'on impose une vitesse de déformation de Hencky :

$$L(t) = L(0) \exp(\dot{\epsilon}_H t) \quad (1.18)$$

La valeur de viscosité élongationnelle au démarrage $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon}_H)$ est alors obtenue en régime transitoire via l'évolution de la contrainte $\sigma_E^+(t, \dot{\epsilon}_H)$ (stress growth coefficient) en fonction du temps :

$$\eta_E^+(t, \dot{\epsilon}_H) = \frac{\sigma_E^+(t, \dot{\epsilon}_H)}{\dot{\epsilon}_H} \quad (1.19)$$

Dans le cas de fluides newtoniens en élongation uniaxiale, la viscosité élongationnelle transitoire peut être reliée à celle obtenue en cisaillement par le ratio de Trouton :

$$Tr = \frac{\eta_E^+(t)}{\eta_0^+(t)} = 3 \quad (1.20)$$

Plusieurs appareillages ont été développés pour les mesures rhéologiques en élongation. On peut citer par exemple le système RME (Rheometrics Melt ELongation) [171], le MTR (Mundstedt Tensile Rheometer) [172], le FSR (Filament Stretching Rheometer) [173] ou encore le MRR (modified Rotational Rheometer) directement obtenu par en modifiant un rhéomètre rotationnel [174]. Par ailleurs, une géométrie a été développée pour être utilisée directement dans un rhéomètre conventionnel, c'est le SER (Sentmanat Extensional Rheometer) [175]. Outre les dispositifs permettant le contrôle de la vitesse de déformation, Maia et al. [176] ont aussi développé un rhéomètre élongationnel à contrainte imposée. L'annexe 1 présente en détail une étude comparative des différentes géométries existantes et ainsi que les sources d'erreurs possibles propres aux expériences rhéologiques en régime transitoire en élongation uniaxiale.

Comme le montre la Figure 39, le SER est constitué de deux cylindres sur lesquels on place l'échantillon. La vitesse de déformation de Hencky peut alors être déterminée à partir de la vitesse de rotation de l'axe moteur et la force est calculée à partir du couple mesuré par le rhéomètre. L'effet de l'écoulement de l'échantillon sous son propre poids a été estimé 100 fois plus faible en position verticale dans le cas du SER par rapport à la position horizontale dans d'autres géométries présentées précédemment (cf. Annexe1). Le SER est l'appareillage utilisé dans notre étude et des détails supplémentaires seront donnés dans le chapitre concernant la rhéologie élongationnelle. On peut néanmoins noter que l'avantage de l'expérience est de pouvoir valider l'amplitude de la déformation de Hencky au moyen d'une caméra. La visualisation de l'échantillon permet aussi de valider que l'élongation est bien uniaxiale.

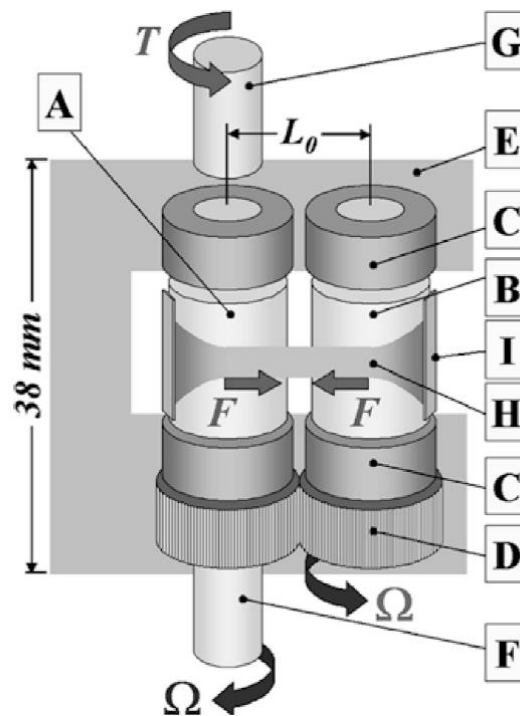


Figure 39 Schéma du SER lors d'un essai. A : cylindre maître, B : cylindre esclave, C : paliers, D : engrenages, E : châssis, F et G : axe, H : échantillon, I : mors.

Lors d'une expérience de démarrage en élongation uniaxiale, si la valeur de $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ augmente au-dessus de la courbe linéaire (dite enveloppe de linéarité), le matériau présente un phénomène de « strain hardening ». A l'inverse, si $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ diminue, c'est le « strain softening » de l'échantillon. Notons ici que nous préférons garder la terminologie anglaise dans la suite de notre étude car « un durcissement mécanique sous déformation » traduisant le « strain hardening » perd une partie de son sens physique. L'observation de ces phénomènes est simple mais les mécanismes physiques à l'origine de ces manifestations rhéologiques ne sont pas aussi évidents. Ils semblent toutefois dépendre de la vitesse de déformation et de la structure moléculaire des polymères, notamment la distribution des masses molaires et la présence de branchements [177, 178]. L'étréage des chaînes prédit par le modèle du tube a été considéré comme responsable du durcissement en élongation [179, 180]. Récemment, Liu et al. [181] ont proposé un nouveau concept permettant d'expliquer l'origine du « strain hardening » en élongation (Figure 40). Le désenchevêtrement des chaînes est

plus difficile dans la section réduite lorsqu'on impose une vitesse de déformation de Hencky élevée. Les auteurs attribuent alors le « strain hardening » à la condensation géométrique des chaînes enchevêtrées. Quant au « strain softening », il apparaît lorsque le réseau d'enchevêtrements cède sous la sollicitation en élongation. A l'inverse du « strain hardening », la concentration en enchevêtrement diminue. Les résultats de Zhang et al. [136] corroborent cette nouvelle théorie, notamment dans le cas de systèmes ayant une faible densité d'enchevêtrements.

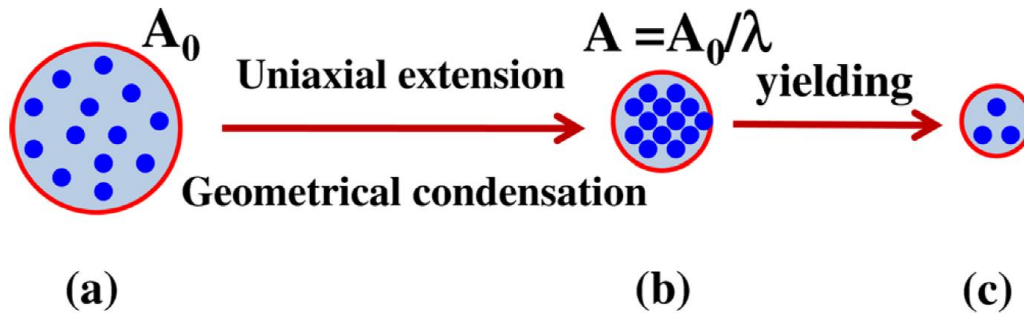


Figure 40 Schéma de principe du mécanisme proposé par les équipes de Wang pour décrire l'effet d'un essai de démarrage en élongation uniaxiale ; A et A_0 sont les aires de la section initiale et pendant l'élongation, λ est le ratio d'étirage [181]

De plus en plus d'études en rhéologie élongationnelle portent sur les mélanges ou les structures multicouches. Puisque la déformation élongationnelle se retrouve dans différents procédés de mise en œuvre des polymères, l'étude rhéologique en élongation permet d'étudier l'évolution morphologique des mélanges et notamment la déformation de la phase dispersée de mélanges compatibilisés ou non [182, 183].

Takahashi et al. [184] ont étudié différents composites contenant un PEBD et des charges de type bille, paillette ou fibre de verre et du talc. Le phénomène de « strain hardening » dépend des charges introduites dans le PEBD. Il diminue lorsque la taille des particules diminue et le facteur de forme augmente. Le plus faible « strain hardening » en présence de charges a alors été attribué à une baisse de l'élasticité des composites par rapport au PEBD seul. La diminution de la force élongationnelle dans un mélange poly(téréphtalate de butylène) (PBT)/PE a été observée en ajoutant une organo-argile comme compatibilisant [185]. Cette diminution a été reliée à la présence de l'argile qui permet de diminuer la tension interfaciale.

Silva et al. [160] ont également essayé d'examiner l'influence d'une interphase diffusive dans des structures multicouches de polyuréthanes coextrudés. Zhang et al. [136] ont démontré la sensibilité de l'élongation à la présence d'une interphase entre le PMMA et le PVDF. Comme le montre la Figure 41, la formation d'une interphase robuste entraîne une augmentation de la viscosité élongationnelle par rapport à un bicouche sans interphase ou un mélange équivalent 50/50 en volume. Ils intègrent la contribution de l'interphase dans la force mesurée pour le bicouche grâce à la relation suivante :

$$F_{bicouche}(t) = \sigma_A(t)A_A(t) + \sigma_B(t)A_B(t) + \sigma_I(t)A_I(t) \quad (1.21)$$

Avec $\sigma_i(t)$ la contrainte et $A_i(t)$ l'aire de la section de la couche i qui correspond aux polymères seuls (A et B) et à l'interphase (I).

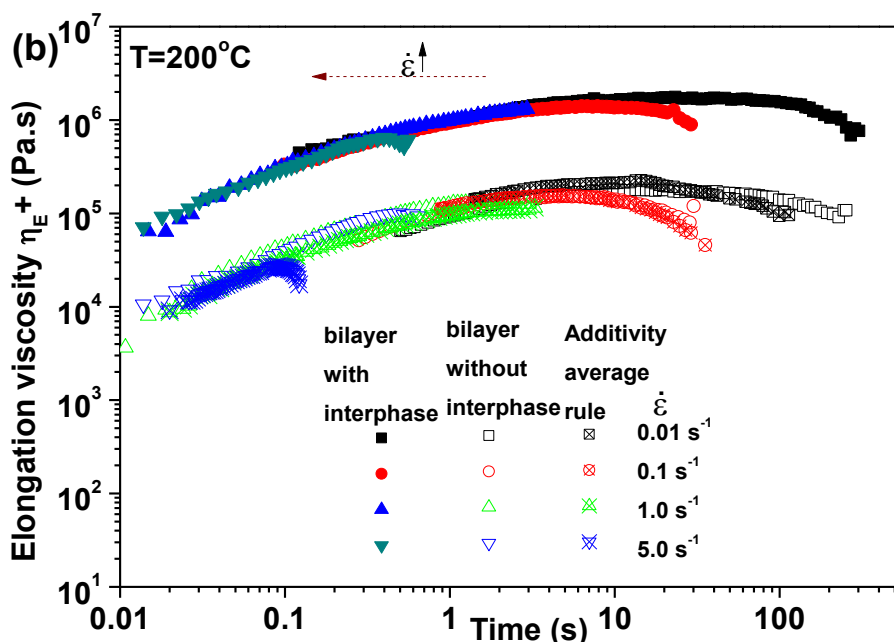


Figure 41 Viscosité élongationnelle en fonction du temps pour des bicouches avec et sans interphase développée entre le PMMA et le PVDF [136]

Levitt et al. [186] se sont intéressés à des structures multicouches compatibles avec un PS greffé anhydride maléique (PS-AM) et un PS greffé oxazoline (PS-OX). L'étude rhéologique en élongation montre un « strain hardening » important alors que les polymères seuls ne présentent pas ce type de comportement (Figure 42). Il résulte donc de la formation de copolymères greffés et de la possible réticulation aux interfaces des multicouches. De plus, ce phénomène est plus marqué aux faibles vitesses de déformation. Selon les auteurs, la forte augmentation de la contrainte est due à la contribution des copolymères à l'interface qui dépend uniquement de la déformation et non de la vitesse de déformation comme pour la phase principale :

$$\sigma = \sigma_{bulk}(\dot{\epsilon}) + \sigma_{int}(\epsilon) \quad (1.22)$$

Saito et al. [129] ont alors extrait la contribution de la contrainte à l'interface à partir de la force élongationnelle mesurée sur des films multicouches coextrudés PE-GMA/PE-AM et l'ont corrélée au taux de réticulation à l'interface.

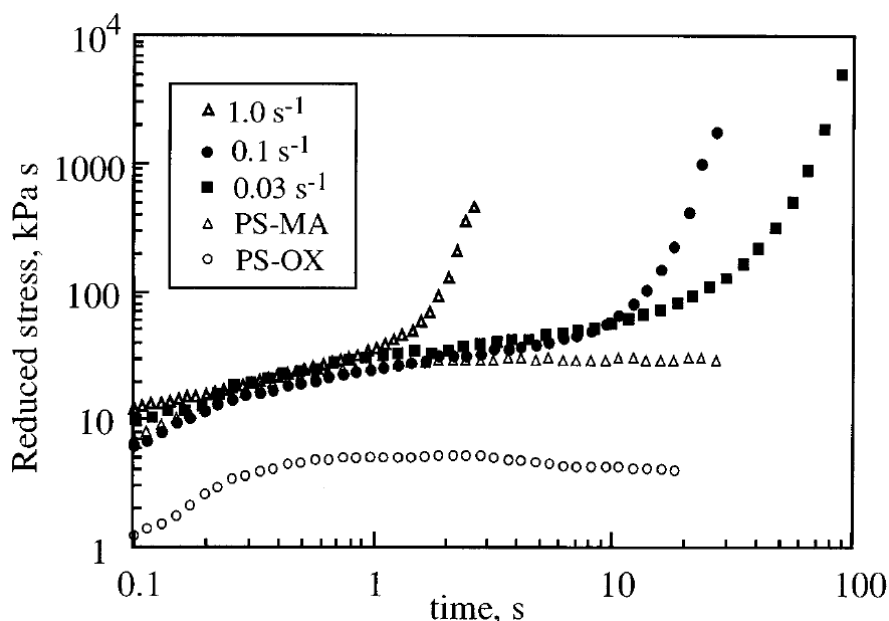


Figure 42 Contrainte réduite (contrainte/vitesse de déformation ou viscosité apparente) de la paire PS-MA/PS-OX [186]

Un « strain hardening » a également été observé dans des mélanges de PA6 et de copolymère styrène-acrylonitrile (SAN) compatibilisés avec un terpolymère styrène-acrylonitrile-anhydride maléique (SANMA) [187]. Il est plus prononcé lorsque la proportion de terpolymère augmente (Figure 43). De plus, une quantité élevée de terpolymère entraîne aussi un décalage du strain hardening vers des déformations de Hencky plus basses. Les chaînes de PA6 se greffent sur le terpolymère et forment des structures de type peigne (comb-like) à l'interface. Etant donné que le PA6 et le SAN ne présentent aucun « strain hardening », ce phénomène peut être corrélé à la déformation de l'interphase entre les deux polymères où le terpolymère SANMA a réagi avec le PA6. L'interphase constituée des structures PA6/SANMA résiste davantage à la déformation lorsque la quantité de terpolymère augmente. Sailer et al. [188] ont aussi observé un tel strain hardening pour des mélanges PA6/SANMA dont l'effet est amplifié par la présence d'une quantité plus élevée de terpolymère SANMA. L'architecture moléculaire formée à l'interface a donc une incidence sur la rhéologie élongationnelle des mélanges compatibilisés.

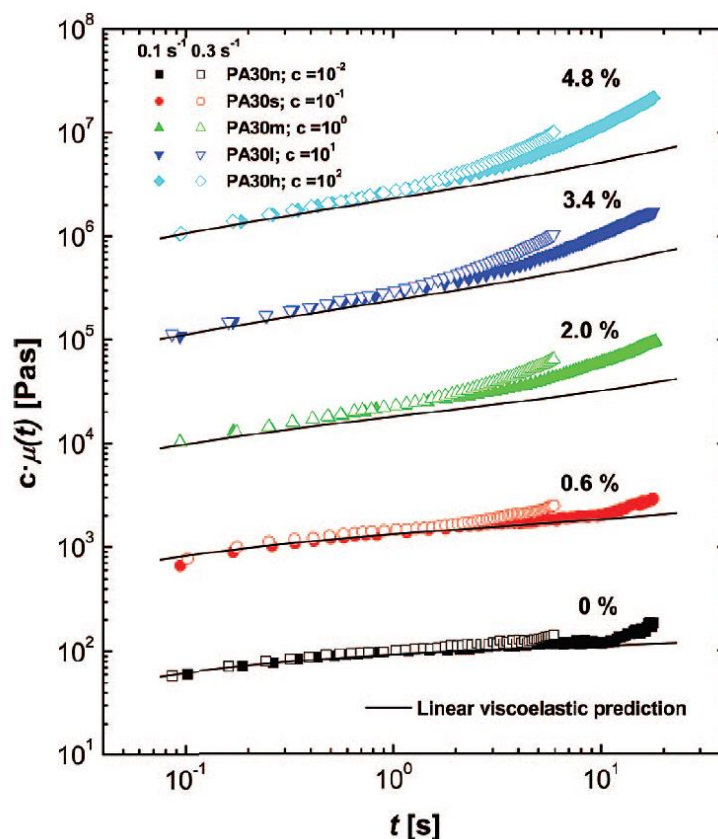


Figure 43 Viscosité élongationnelle de mélanges PA6/SAN avec 30% de PA6 compatibilisés avec différentes proportions de terpolymère SANMA. Les valeurs de chaque mélange sont décalé verticalement d'un facteur c [187]

La comparaison de mélanges PS/PMMA et PS-OX/PMMA a mis en évidence l'effet des groupements oxazoline greffés au PS avec l'apparition d'un « strain hardening » marqué alors que le mélange incompatible PS/PMMA suit la prédiction linéaire [165]. Il n'y a pas de réaction chimique entre l'oxazoline et les méthacrylates. Ce sont donc les interactions physiques de type liaisons hydrogène et forces de Van der Waals qui permettent la compatibilisation et qui sont détectées via ces mesures rhéologiques.

La rhéologie élongationnelle est donc sensible aux interfaces dans les mélanges et les systèmes multicouches. Les interactions physiques et chimiques ont un effet sur le comportement rhéologique en élongation uniaxiale.

6. Conclusion

Ce chapitre concernant l'état de l'art a d'abord présenté le procédé de coextrusion et ses spécificités technologiques. Les différents types de défauts et d'instabilités interfaciales pouvant apparaître dans les écoulements multicouches ont été mis en évidence. Les résultats d'études théoriques et expérimentales ont révélé les paramètres qui influencent directement leur apparition. Les mécanismes qui régissent le défaut d'encapsulation et les instabilités de type vagues et zig-zag ont été présentés. Il apparaît que le contraste de propriétés rhéologiques (viscosité et élasticité) est le moteur le plus fréquent dans la genèse de défauts et d'instabilités interfaciales. Cependant, l'affinité physico-chimique entre les matériaux impacte également la stabilité des écoulements et ne peut donc pas être négligée.

La mise en forme de polymères incompatibles en structure multicouches nécessite l'ajout de liants pour améliorer l'adhésion aux interfaces et la cohésion globale du système. Puisque notre étude porte sur l'utilisation de liants de type polypropylène greffé anhydride maléique, la deuxième partie présente principalement ce type de polymère et ses méthodes de préparation. Cela a permis de montrer les conséquences du procédé de greffage sur la structure moléculaire et les propriétés du matériau obtenu. Il est important de noter que la dégradation du PP par β -scission entraîne une diminution importante de ses propriétés et notamment rhéologiques avec une chute de sa viscosité.

Les phénomènes physico-chimiques aux interfaces sont omniprésents entre les polymères lors de la mise en forme de structures multicouches. La troisième partie a donc porté sur les phénomènes de diffusion, de glissement et de réaction de compatibilisation aux interfaces. Cette dernière permet justement d'éliminer le glissement entre les couches de polymères. Les cinétiques des phénomènes de diffusion/réaction ainsi que leurs effets sur la morphologie et les propriétés rhéologiques aux interfaces ont alors été mis en évidence et discutés.

Enfin, il a été montré que les propriétés rhéologiques en viscoélasticité linéaire et non linéaire peuvent être corrélées aux propriétés structurales et morphologiques des polymères. En particulier, le concept de la rhéologie linéaire et surtout non linéaire a été détaillé d'un point de vue théorique et expérimental. Malgré la compréhension incomplète des phénomènes complexes en régime non linéaire, les propriétés des polymères en VENL sont représentatives des conditions réelles lors de leur mise en forme. Les études portant sur des polymères seuls ou associés ont donc suscité un vif intérêt des scientifiques et des industriels. L'influence des phénomènes interfaciaux présentés auparavant a été démontrée à la fois pour les expériences de relaxation de contrainte après un saut de déformation en cisaillement et pour les mesures en régime transitoire en élongation uniaxiale. La sensibilité de ces essais aux propriétés d'interfaces dans les mélanges et les structures multicouches a été particulièrement mise en évidence.

7. Positionnement de l'étude et démarche de travail

Au vu de la littérature, nous avons précédemment constaté que les défauts et instabilités interfaciales lors de la mise en forme en coextrusion sont principalement étudiés par une approche mécanique et/ou numérique basée sur les propriétés viscoélastiques des matériaux. De plus, ces travaux s'intéressent majoritairement aux systèmes non compatibilisés. Dans le cadre du projet ANR ASPECT, nous cherchons à étudier un nouveau défaut dit de « granité » dans des structures multicouches réactives. La bibliographie sur ce sujet est quasiment inexistante. L'objectif est donc d'apporter un éclairage supplémentaire sur l'effet de l'affinité physico-chimique aux interfaces sur la stabilité des écoulements en coextrusion. Les paramètres matériaux et procédé sont évalués afin de déterminer les conditions d'apparition d'un tel défaut. Cette thèse s'articule autour d'une étude fondamentale à différentes échelles en vue de comprendre les mécanismes d'apparition du défaut de granité.

Nous nous intéressons plus précisément aux mécanismes aux échelles nano et microscopiques à l'origine du défaut macroscopique de granité. En effet, les travaux présentés dans l'état de l'art ont mis en évidence le fait que la morphologie aux interfaces de structures multicouches dépend des polymères en contact. En particulier, la structure macromoléculaire des matériaux ainsi que la nature et le nombre de leurs groupements réactifs impacte le développement d'irrégularités aux interfaces. L'étude morphologique de nos systèmes permet donc d'étudier l'influence de la réaction et de la formation de copolymères aux interfaces polymère/polymère. Dans un premier temps, l'effet de la réaction est découplé de l'écoulement. Les morphologies obtenues seront examinées en fonction des matériaux en contact, des conditions de réaction et de l'architecture du copolymère créé. Dans un second temps, on s'intéresse aux effets couplés de la compatibilisation et de l'écoulement sur la morphologie aux interfaces. Cette étape permet d'examiner le développement de la morphologie interfaciale lors de la mise en forme des structures multicouches dans les conditions où le défaut de granité peut être observé.

Enfin, le dernier volet est consacré aux propriétés rhéologiques aux interfaces. Les études présentées précédemment ont permis de souligner la sensibilité de la rhéologie aux phénomènes physico-chimiques aux interfaces. Dans le cas des systèmes compatibilisés, la présence de copolymères modifie leurs propriétés rhéologiques. Nous avons donc étudié la rhéologie en cisaillement et en élongation nos structures compatibilisées en vue de sonder la contribution des copolymères pour des cinématiques d'écoulement (cisaillement et élongation) représentatives des conditions réelles de mise en forme.

Finalement, le but de notre travail est de pouvoir corréliser les études rhéologiques et morphologiques aux interfaces polymère/polymère compatibilisées aux manifestations observées lors de la mise en forme des structures multicouches en coextrusion. Notre étude permet de contribuer à la compréhension des phénomènes physico-chimiques et notamment à la détermination des modifications induites par la formation de copolymères aux interfaces depuis l'échelle microscopique à l'interface jusqu'au défaut de granité à l'échelle macroscopique.

Chapitre 2 : Matériaux et caractérisations

La description des différents matériaux utilisés et de leurs propriétés est donnée dans ce chapitre. Les techniques de caractérisations physico-chimiques et les résultats pour les polymères seuls sont ensuite présentés. Enfin, l'étude rhéologique en viscoélasticité linéaire est détaillée afin de caractériser finement le comportement rhéologique de nos matériaux et d'établir une corrélation avec leurs structures.

1. Matériaux de l'étude

Les matériaux étudiés sont les constituants de films multicouches qui seront obtenus par coextrusion. La structure de base étudiée est un film symétrique 5 couches schématisé sur la Figure 44. La couche externe est un polypropylène (PP) et la couche interne est un copolymère éthylène-alcool vinylique (EVOH) ou un polyamide 6 (PA6). Ces deux polymères étant incompatibles avec le PP, un polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-AM) est utilisé comme liant pour compatibiliser les couches interne et externe.

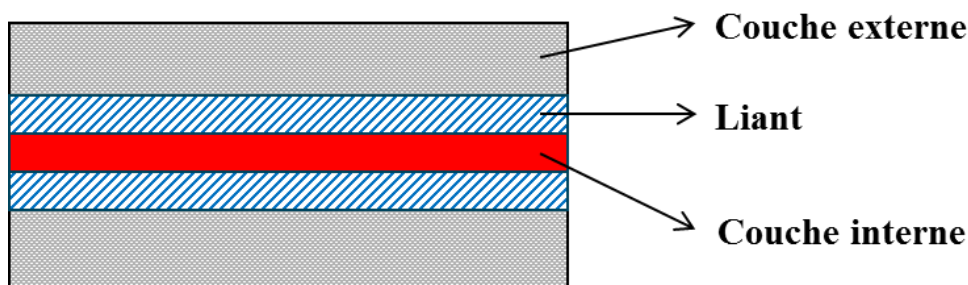


Figure 44 Schéma de structure d'un film 5 couches

La couche interne est la couche barrière aux gaz, aux solvants et aux hydrocarbures. Les polymères utilisés dans le cadre du projet sont l'EVOH et le PA6. Ces matériaux sont très hygroscopiques et la présence d'eau peut altérer leurs propriétés.

Le détail de chaque type de polymère ainsi que la réaction entre les liants et les couches barrières sont détaillés dans la suite de ce chapitre.

1.1 La couche externe : le polypropylène (PP)

L'utilisation de polyoléfines en couche externe permet de protéger la couche barrière qui est sensible à l'humidité et de diminuer les coûts de production. Dans le cadre du projet, la couche externe est le polypropylène statistique RD204CF de BOREALIS. Il contient une faible proportion de motif éthylène (Figure 45).

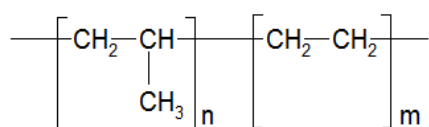


Figure 45 Formule chimique du polypropylène (PP)

1.2 Les liants : les polypropylènes greffés anhydride maléique

Afin de compatibiliser les couches interne et externe, un liant est introduit. Il assure d'une part une cohésion physique avec la couche de PP grâce à l'interdiffusion et d'une autre part une réaction aux interfaces avec les couches barrières. Les liants sont des polypropylènes greffés anhydride maléique (PP-g-AM) et sont donc compatibles avec la couche externe (PP). La réaction entre le liant et la couche interne a lieu in-situ lors de la mise en forme.

Douze liants ont été fournis par ARKEMA. Les formulations sont composées de concentrés de PP-g-AM (Figure 46) dilués dans une matrice de polypropylène. Les concentrés de PP-g-AM sont obtenus par greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène réalisé en solution ou en extrusion réactive. Les concentrés ne peuvent être utilisés directement car la β -scission des chaînes macromoléculaires de PP lors du greffage entraîne une diminution importante de leurs viscosités. Il est alors nécessaire de les mélanger avec un PP pur afin d'avoir une viscosité suffisante lors de la mise en œuvre en coextrusion.

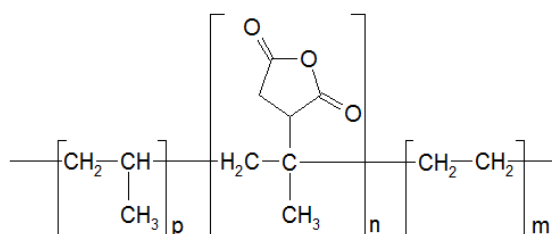


Figure 46 Représentation schématique de la formule chimique du PP-g-AM

Les liants ont été obtenus à partir de quatre concentrés de PP-g-AM listés dans le Tableau 2. Le taux de greffage (% massique) des différents liants a été déterminé par spectroscopie infrarouge (IRTF) en transmission. Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire d'analyse du CERDATO (ARKEMA).

Concentré	Formulation	Pourcentage massique d'AM greffé
CC1	Procédé 1	2,86
CC2	Procédé 2	0,75
CC3	CC2 + modification 1	0,6
CC4	CC2 + modification 2	0,54

Tableau 2 Détails des concentrés de PP-g-AM utilisés dans le cadre de la thèse

Le CC1 et CC2 diffèrent par leur procédé de greffage et la quantité d'anhydride maléique greffé. Le CC3 et le CC4 sont obtenus après purification du CC2. En effet, le CC2 contient des oligomères greffés à cause du phénomène de β -scission des chaînes de PP lors du processus radicalaire de greffage. Toutefois, ces courtes chaînes, qualifiées de « poison d'adhésion », réagissent aux interfaces lors de la coextrusion mais ne participent pas à l'adhésion entre les couches par manque d'enchevêtrement avec les autres chaînes du liant. Ces modifications du CC2 ont donc théoriquement pour but d'éliminer ces petites chaînes.

Les liants sont obtenus par mélange d'un concentré et d'une matrice PP en extrusion bi-vis afin d'avoir une bonne dispersion du PP-g-MA dans le PP. Deux polypropylènes ont été utilisés comme

matrice afin de faire varier la viscosité des liants. Le PP RD208CF est assez fluide (MVR de 8 cm³/10min, 2,16 kg à 230°C) et le PP RB707CF de plus haute viscosité (MVR de 1,5 cm³/10min, 2,16 kg à 230°C). On les notera respectivement PPf et PPv par la suite. Le PP de plus haute viscosité a été utilisé suite aux conclusions tirées des résultats de l'étude rhéologique des matériaux et de la mise en forme des structures multicouches.

Les différents liants utilisés dans le cadre de nos travaux sont répertoriés dans le Tableau 3.

Liant	Concentré	Matrice	Pourcentage massique d'AM greffé	MVR (cm ³ /10min) (2,16 kg à 230°C)
L0	/	/	0,1	7
L1f	CC1	PPf	0,1	10
L1f-0.05	CC1	PPf	0,05	9
L1f-0.2	CC1	PPf	0,15	10
L1v	CC1	PPv	0,1	2
L1v-0.05	CC1	PPv	0,03	2
L2f	CC2	PPf	0,1	15
L2f-0.05	CC2	PPf	0,03	11
L2v	CC2	PPv	0,1	3
L2v-0.05	CC2	PPv	0,03	2
L3f	CC3	PPf	0,1	21
L4f	CC4	PPf	0,1	20

Tableau 3 Caractéristiques des liants de PP-g-AM (« f » indique fluide et « v » indique visqueux)

Les liants L1f, L2f, L3f et L4f ont des taux de greffages similaires (0,1%) mais contiennent des concentrés différents. Les liants L1v, L2v, L3v et L4v sont obtenus en remplaçant la matrice PPf par la matrice PPv de plus haute viscosité. Les autres liants ont été plus ou moins dilués avec des taux d'AM visés de 0,05% ou de 0,2% au lieu de 0.1%. Trois principaux paramètres peuvent donc être étudiés :

- La structure moléculaire et le taux de greffage des chaînes polymères des concentrés
- Le taux d'AM global des liants
- La viscosité des liants

L'influence de ces paramètres sur la réaction aux interfaces et sur la stabilité de l'écoulement multicouche en coextrusion sera donc considérée dans la suite de notre étude.

Dans l'ensemble de ce mémoire, on montrera majoritairement, sauf indication contraire, les résultats relatifs aux liants L0, L1f et L2f qui constituent les principaux liants utilisés.

1.3 La couche interne

1.3.1 Le polyamide 6 (PA6)

Le polyamide 6 est un polymère semi-cristallin obtenu à partir de l'ouverture de cycle de caprolactame. Le polyamide possède une énergie cohésive importante grâce aux liaisons hydrogène

inter-chaines entre les groupements amide. C'est cette cohésion importante qui est à l'origine des bonnes propriétés barrières du polyamide 6.

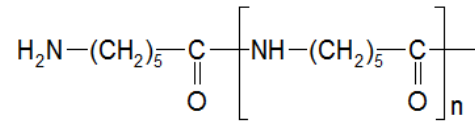


Figure 47 Formule chimique du polyamide 6 (PA6)

Le polyamide 6 utilisé pour le projet est l'ULTRAMID B36 LN produit par BASF.

1.3.2 Le copolymère éthylène-alcool vinylique (EVOH)

L'EVOH est un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique obtenu par hydrolyse du copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA). Il possède de bonnes propriétés barrières aux gaz comme l'O₂ ou le CO₂ et une bonne résistance aux hydrocarbures.

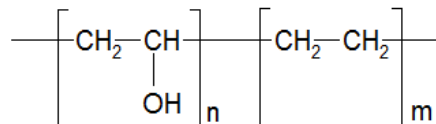


Figure 48 Formule chimique du copolymère éthylène-alcool vinylique (EVOH)

Deux copolymères d'EVOH ont été étudiés : les EVASIN 3251FS et 3851FS fournies par ARKEMA. Leurs taux d'éthylène sont respectivement de 32 et 38 % molaire. Ils seront donc notés EVOH32 et EVOH38 dans la suite de ce manuscrit. Les propriétés de l'EVOH dépendent de sa composition : une proportion d'éthylène plus élevée rend l'EVOH plus flexible et facile à mettre en œuvre mais augmente également sa perméabilité. En effet, c'est la structure de l'alcool polyvinylique qui assure la propriété barrière grâce à de fortes interactions intermoléculaires et intramoléculaires (liaisons hydrogène). Le grand nombre de groupements hydroxyles de l'EVOH lui confère une énergie cohésive encore plus forte que celle du PA6 [189].

1.4 Réactions de compatibilisation

La réaction entre les liants et les couches barrières a lieu entre leurs propres fonctions réactives. L'anhydride maléique réagit avec le groupement amine du PA6 et les groupements hydroxyles de l'EVOH. La quantité et la réactivité des espèces réactives sont différentes selon la nature chimique de la couche barrière.

1.4.1 Réaction PP-g-AM/PA6

Les fonctions amines en bout de chaînes du PA6 réagissent avec l'anhydride maléique greffé sur le PP-g-AM. La réaction schématisée sur la Figure 49 a lieu en deux étapes successives [190–193] :

- ouverture du cycle de l'anhydride et formation d'une amine secondaire
- élimination d'eau et fermeture du cycle azoté

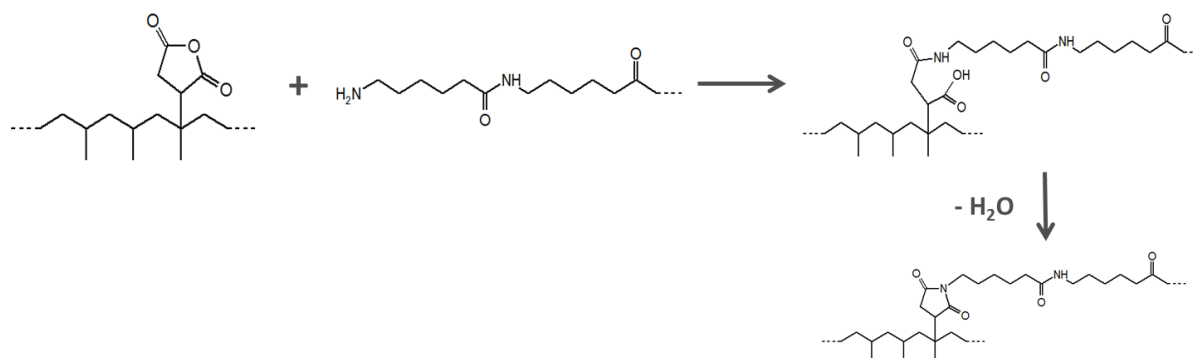


Figure 49 Schéma réactionnel entre le PP-g-AM et le PA6

La formation d'eau lors de la réaction n'est pas sans conséquence sur la structure du PA6. En effet, l'eau peut provoquer l'hydrolyse des groupements amides et la coupure des chaînes de polyamide [192, 194, 195]. Il se forme alors une fonction carboxyle COOH et une fonction amine NH₂ qui peut de nouveau réagir avec l'anhydride (Figure 50).

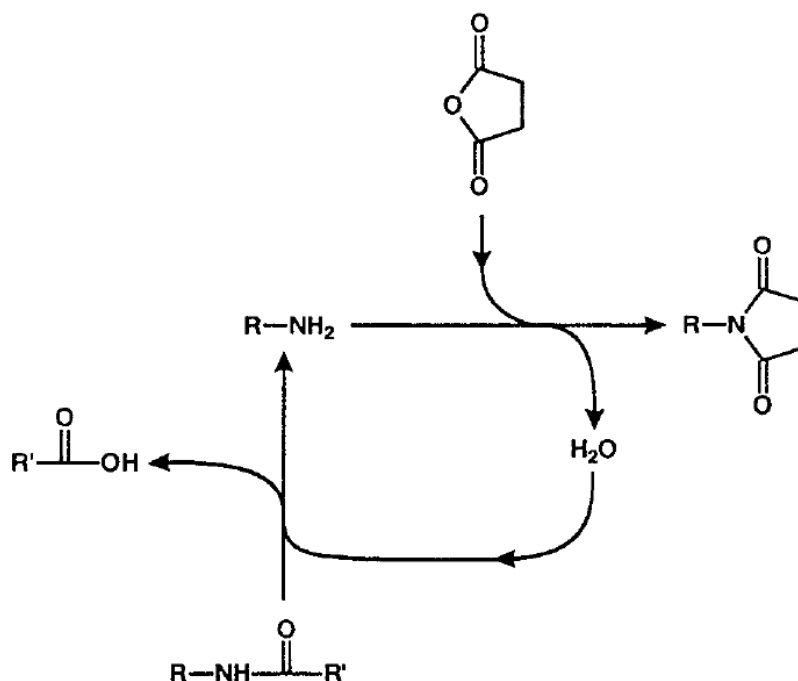


Figure 50 Schéma des réactions entre le PA6 et l'anhydride maléique [192]

1.4.2 Réaction PP-g-AM/EVOH

La réaction entre le PP-g-AM et l'EVOH a lieu entre le greffon d'anhydride maléique et les groupements hydroxyles. De nombreuses études par spectrométrie infrarouge (IRTF) ont mis en évidence cette réaction dans des mélanges PP-g-AM/EVOH [196], POE-g-AM/EVOH [197], SMA/EVOH [198] et dans des films multicouches PEBDL-g-AM/EVOH [199]. La disparition des pics correspondant au groupement carbonyle du cycle de l'anhydride (1780 et 1858 cm⁻¹) et l'apparition d'un pic lié à la formation d'un ester (1730-1740cm⁻¹) ont été observées. La réaction AM/OH forme donc des

liaisons covalentes via une fonction ester (Figure 51). Le cycle de de l'anhydride étant ouvert, il y a également formation d'un groupement carboxyle.

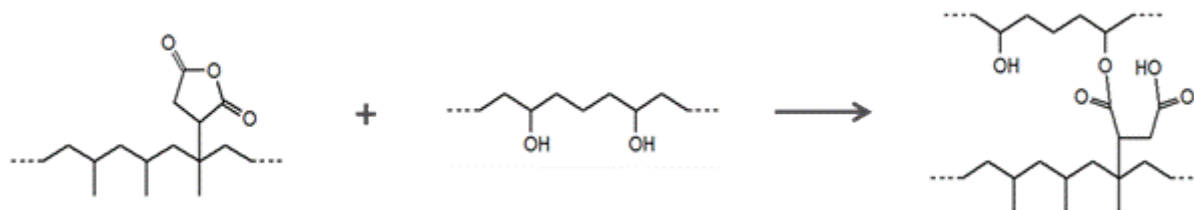


Figure 51 Schéma réactionnel entre le PP-g-AM et l'EVOH

Zhou et al. [200] ont étudié le greffage de l'anhydride maléique sur l'alcool polyvinylique (PVA) à l'état solide. L'anhydride réagit par ouverture de cycle avec un groupement hydroxyle OH, formant ainsi un groupement carboxylique COOH. Ce groupement peut ensuite réagir avec un autre groupement OH de la même chaîne ou d'une autre chaîne de PVA et donc réticuler le polymère. La réaction COOH/OH est plus difficile que la réaction anhydride/OH et n'est donc observée qu'aux températures élevées. Dans le cas du PP-g-AM, l'anhydride maléique est relié à la chaîne de polypropylène. La gêne stérique est plus importante et pourrait donc limiter la réaction COOH/OH. Elle ne peut toutefois pas être totalement négligée entre le PP-g-AM et l'EVOH.

2. Propriétés physico-chimiques

Les polymères ont été caractérisés par analyse thermique en DSC (calorimétrie différentielle à balayage) et en ATG (analyse thermogravimétrique). La proportion d'éthylène dans les PP statistiques a été déterminée par spectroscopie RMN ¹³C. Les distributions des masses molaires des polyoléfines, des EVOH et du PA6 ont été déterminées par CES (chromatographie par exclusion stérique). Les caractérisations ont été principalement réalisées sur les liants L0, L1f et L2f qui sont les plus utilisés au cours de notre étude.

2.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

2.1.1 Dispositif expérimental

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique permettant de détecter les principales transitions thermiques d'un polymère. Lors d'une rampe de température, le calorimètre maintient deux creusets à la même température, l'un contenant l'échantillon à analyser et l'autre vide servant de référence. Lorsque le polymère subit une transition, la chaleur absorbée ou émise par l'échantillon modifie la quantité de chaleur à fournir pour maintenir les deux creusets à la même température. La différence de flux de chaleur par rapport à la référence est mesurée en fonction de la température. Cette différence de flux permet alors de repérer les transitions de l'échantillon et d'accéder à la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours de ces transitions.

Cette technique permet également de calculer les taux de cristallinité des polymères semi-cristallins. Elle est obtenue par le ratio des enthalpies de fusion de l'échantillon sur celle du polymère 100% cristallin :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f,0}} \quad (II.1)$$

L'appareil utilisé est une DSC Q22 (TA Instruments). Les protocoles des essais pour chaque polymère sont rassemblés dans le Tableau 4.

Polymère	PP/liant	EVOH	PA6
Equilibre 25°C			
Rampe 10°C/min jusqu'à	200	230	280
Isotherme 3 min			
Rampe 10°C/min jusqu'à	-30	-30	-10
Isotherme 3 min			
Rampe 10°C/min jusqu'à	200	230	280
Isotherme 3 min			
Refroidissement à 25°C			

Tableau 4 Méthode d'analyse des polymères en DSC

2.1.2 Résultats et discussions

Lors des essais, la première montée en température permet d'effacer l'histoire thermomécanique des matériaux. La descente en température et la deuxième montée en température sont représentées ci-dessous sur les thermogrammes des polyoléfines et des couches barrières (EVOH et PA6).

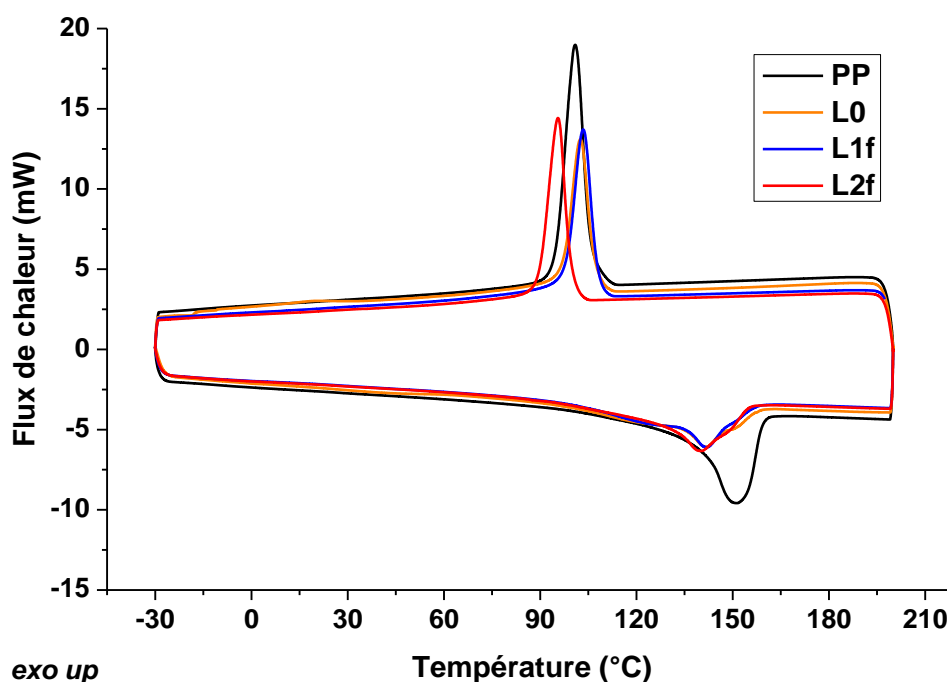


Figure 52 Thermogrammes du PP et des liants

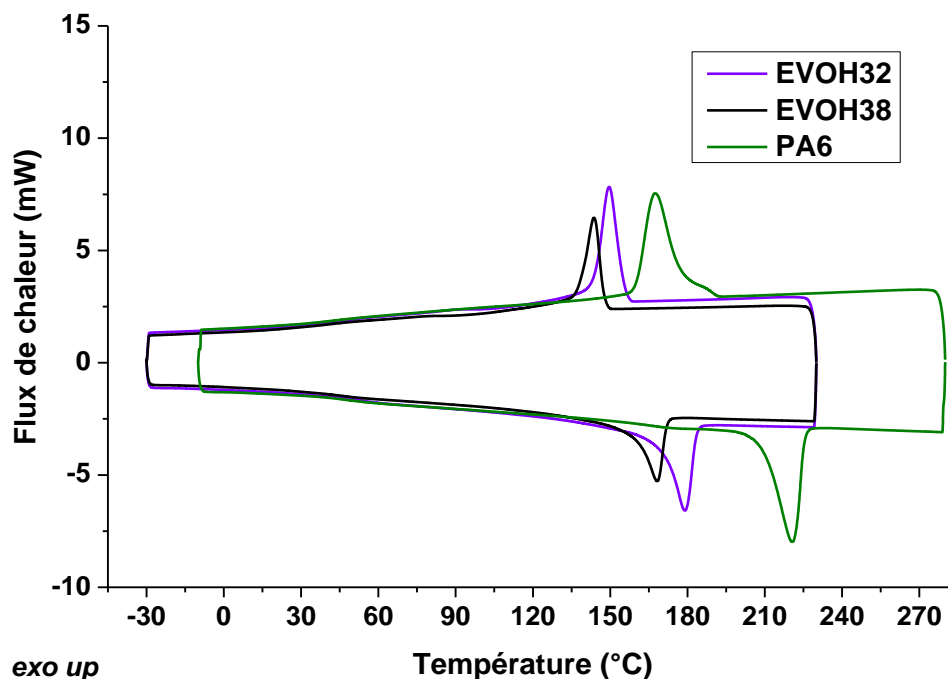


Figure 53 Thermogrammes des EVOH et du PA6

Les températures obtenues ainsi que les taux de cristallinité calculés sont rassemblées dans le Tableau 5.

Matériau	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (°C)	$\Delta H_{f,0}$ (°C)	χ_c (%)
PP	-	101	79	151	71	209	34
L0	-0,7	102	55	142	43	209	20
L1f	-	103	69	142	57	209	27
L2f	-	96	68	140	57	209	27
EVOH 32	53	150	68	179	68	138	49
EVOH 38	46	144	51	168	48	138	35
PA6	47	167	61	221	56	188	30

Tableau 5 Propriétés thermiques des polymères

Les températures de transition vitreuse n'ont pas été observées pour les polyoléfines sauf pour L0. Réaliser les analyses en DSC modulée permettrait une meilleure détection de leur transition vitreuse. Les températures de cristallisation du PP et des liants L0 et L1f sont proches et légèrement supérieures à celle du liant L2f. Les températures de fusion des liants sont similaires et celle du PP est par contre plus élevée de 10°C. La présence d'anhydride maléique greffé sur les chaînes de PP doit gêner sa cristallisation. En effet, le taux de cristallinité est plus élevé pour le PP que pour les liants.

Par ailleurs, l'écart de température est plus important entre les polyoléfines et les couches barrières, notamment avec le PA6. L'EVOH apparaît plus cristallin que le PA6. La cristallinité de l'EVOH est d'autant plus importante que la proportion d'alcool vinylique est élevée. Les nombreuses liaisons hydrogène inter-chaînes et la faible taille des groupements hydroxyles favorisent la cohésion et la cristallisation de l'EVOH.

2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

2.2.1 Dispositif expérimental

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée afin de déterminer la stabilité thermique des polymères. Cette technique permet de mesurer à l'aide d'une micro-balance l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température. L'atmosphère du four peut être soit inerte avec de l'azote soit oxydante en présence d'air. Deux types d'essais ont été réalisés sur un appareil ATG Q500 de TA Instruments.

Le premier est la mesure de la perte de masse d'un échantillon lors d'un balayage en température. Le polymère est chauffé à une vitesse de 10°C/min de la température ambiante jusqu'à 600°C sous atmosphère inerte (azote). Le deuxième essai consiste à mesurer la perte de masse lors d'un isotherme à l'état fondu pour des températures proches de celles utilisées en coextrusion. Les résultats obtenus seront aussi confrontés aux études de la stabilité thermique en rhéologie.

2.2.2 Résultats et discussions

Les pertes de masse mesurées sous azote pour le PP, le liant L0, des EVOH et le PA6 sont représentées sur la Figure 54 en fonction de la température.

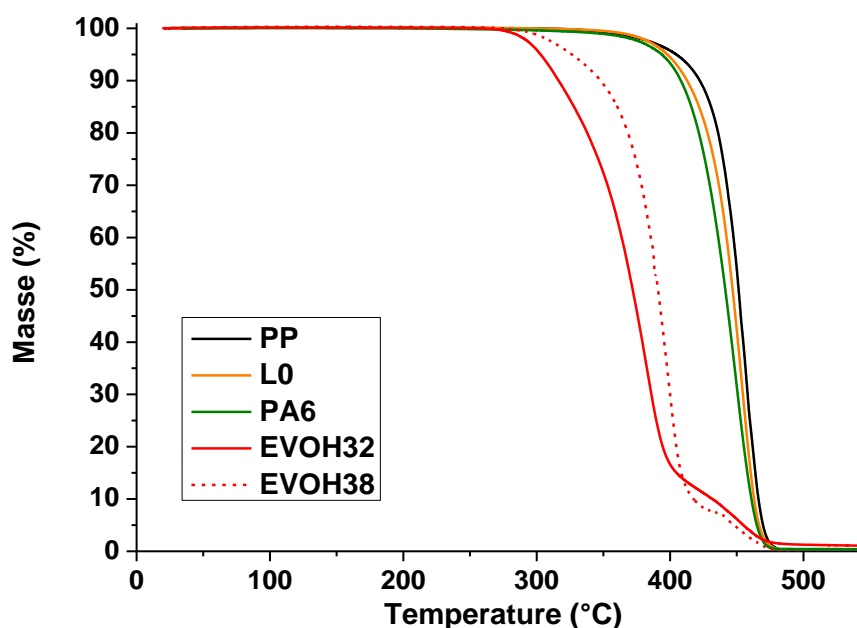


Figure 54 Perte de masse en fonction de la température pour le PP, le liant L0, les EVOH et le PA6

Le comportement du PP, du liant L0 et du PA6 sont assez proches. Par contre, la perte de masse des EVOH est beaucoup plus précoce avec une chute importante vers 300°C. Elle est toutefois moins abrupte pour l'EVOH38 car sa proportion d'éthylène est plus importante. Celle-ci doit stabiliser le polymère. La perte de masse des EVOH peut se décomposer en deux étapes. Ces deux dégradations successives ont été interprétées comme la dégradation de la partie alcool vinylique suivie de celle de la partie éthylène à plus haute température [197, 198].

L'EVOH semble être le matériau le plus sensible thermiquement par rapport aux autres polymères. Afin de comparer les deux couches barrières qui sont utilisées en coextrusion, les pertes de masse du PA6 et des EVOH ont été mesurées lors d'isothermes sous air et sous azote. Les résultats obtenus pour l'EVOH32 et le PA6 pendant 30 min à 230°C sont représentés sur la Figure 55.

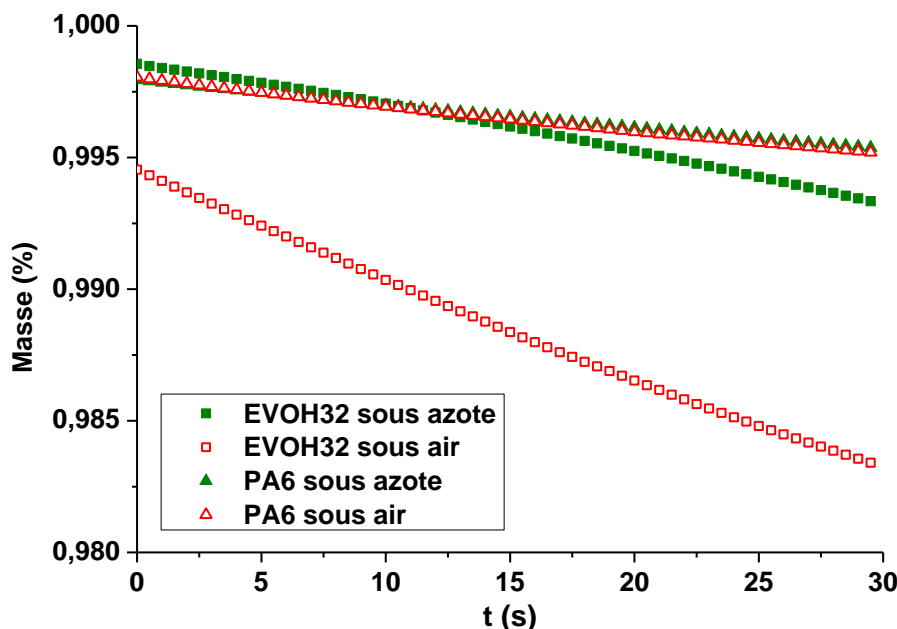


Figure 55 Perte de masse en fonction du temps, sous air et sous azote, à 230°C pour le PA6 et l'EVOH32

Sous azote, la perte de masse de l'EVOH (0,5 %) est plus importante que celle du PA6 (0,3%). Le comportement pour le PA6 est le même sous air. Par contre, l'EVOH se dégrade encore plus rapidement sous air. Cela confirme sa grande sensibilité thermique par rapport au polyamide.

Les deux EVOH ont également été comparés en réalisant des isothermes à 230 et 250°C pendant 30 min sous azote. Plus la proportion d'éthylène de l'EVOH est importante, plus la perte de masse devrait être faible. Les pertes de masses de chaque EVOH sont rassemblées dans le Tableau 6.

Polymère	Perte de masse (%) à 230°C	Perte de masse (%) à 250°C
EVOH32	0,5	3,1
EVOH38	0,25	1,7

Tableau 6 Pertes de masses des EVOH lors d'isothermes à 230 et 250°C sous atmosphère inerte

La perte de masse est effectivement deux fois plus élevée si l'EVOH contient moins d'éthylène. Une proportion plus élevée d'éthylène semble donc bien améliorer la stabilité thermique des EVOH. Cet effet stabilisant de la partie éthylène a également été mis en évidence par analyse ATG sur d'autres EVOH constitués de 32, 38 et 44% d'éthylène [201].

Les couches barrières, notamment l'EVOH, sont donc bien plus sensibles thermiquement que les polyoléfinés. L'étude de la stabilité thermique des polymères sera complétée par des mesures rhéocinétiques.

2.3 Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

2.3.1 Dispositifs expérimentaux

La chromatographie d'exclusion stérique a été utilisée pour déterminer les masses molaires et les distributions des polymères. Les chaînes macromoléculaires sont séparées selon leurs tailles par élution sur la colonne de chromatographie. Plus la chaîne macromoléculaire sera courte plus elle sera retenue dans la colonne. Les fractions de polymères sont analysées en ligne par un ou plusieurs détecteurs. Les grandeurs mesurées par chaque détecteur permettent de déterminer les masses molaires moyennes (Figure 56).

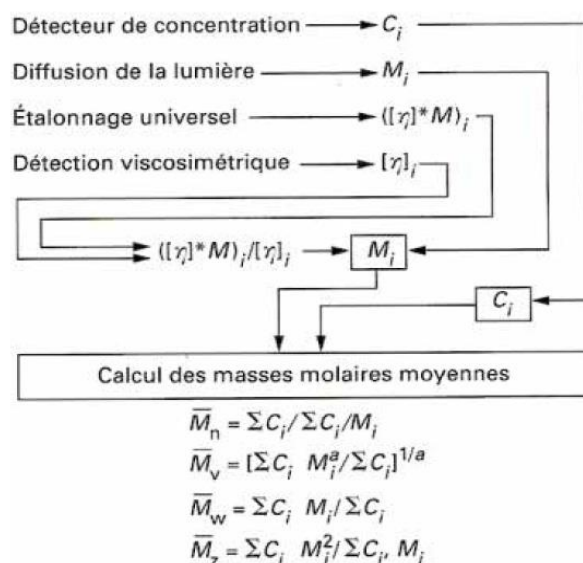


Figure 56 Schéma des méthodes de calcul des masse molaires à partir des différents détecteurs [20]

L'analyse des EVOH et du PA6 a été effectuée dans l'hexfluoroisopropanol (HFIP) à 30°C sur des solutions de concentrations égales à 1 g/L.

Dans le cadre du projet ASPECT, les analyses des concentrés et des liants ont été réalisées au CERDATO (ARKEMA). Les masses molaires des polyoléfines ont été mesurées à 150°C dans le trichlorobenzène (TCB) et les solutions ont été préparées à des concentrations de 0,8 g/L. Les polyoléfines (PP et liants) ont aussi été analysées à l'INSA dans le TCB à 150°C à des concentrations de 2,9 g/L.

Outre l'étude des granulés de chaque polymère, les évolutions dans le temps des masses molaires du PA6 et de l'EVOH32 ayant subi un traitement thermo-mécanique ont été déterminées. Afin d'étudier leur stabilité, ces deux polymères ont été mis en œuvre à l'aide d'une micro-bivis et les extrudats ont été récupérés en faisant varier le temps de recirculation de la matière dans le procédé. L'EVOH32 a été extrudé à 230°C et le PA6 à 240°C. La vitesse de rotation des vis a été fixée à 100 tr/min afin d'avoir un cisaillement important de nos polymères. La dégradation de l'EVOH étant visible dès 3 min par sa forte coloration jaune, aucun temps plus long n'a été réalisé.

2.3.2 Résultats et discussions

Les concentrés CC1 et CC2 et les liants L0, L1f et L2f ont été analysés par ARKEMA. De façon similaire au greffage de l'anhydride maléique sur le PP, le PPf peroxydé a été mis en contact avec un peroxyde mais en l'absence d'anhydride maléique. Il n'y a donc pas eu de greffage mais le phénomène de β -scission a dû engendrer une diminution de ses masses molaires. La distribution des masses molaires est représentée sur la Figure 57. Les masses molaires moyennes en masse \overline{M}_w et en nombre \overline{M}_n ainsi que l'indice de polymolécularité, défini comme le rapport $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ sont données dans le Tableau 7.

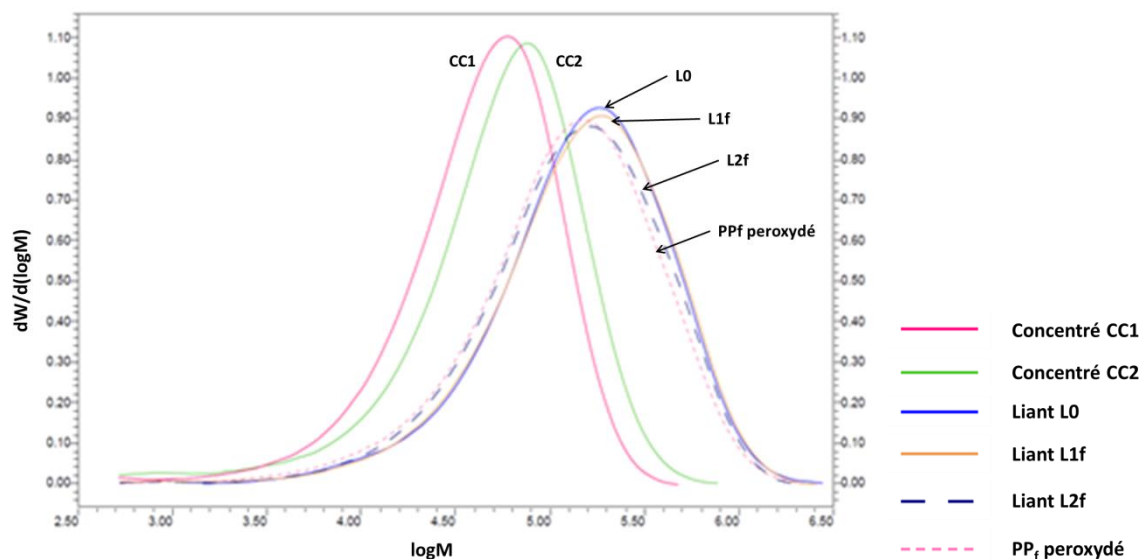


Figure 57 Distribution des molaires des polyoléfines (ARKEMA)

Les deux concentrés seuls ont des masses molaires moyennes plus faibles que les liants. Cela s'explique par la dégradation lors du greffage par extrusion réactive, la longueur des chaînes macromoléculaires est réduite à cause de la β -scission. Le concentré 2 contient davantage de faibles masses autour de 10^3 g/mol que le concentré 1. Ces petites chaînes, dites « poison d'adhésion », sont présentes dans le concentré CC2 et donc dans le liant L2f. La distribution des masses molaires pour le concentré CC1 est décalée vers de plus faibles masses que pour le concentré CC2. En effet, la quantité d'anhydride maléique greffé est plus élevée sur le concentré CC1 que sur le CC2. La concentration en peroxyde et donc le phénomène de β -scission sont plus importants dans le concentré CC1.

Les deux concentrés ont été dilués dans une matrice de polypropylène (PPf) de plus haute masse. Les liants L1f et L2f ont bien des masses molaires plus élevées que les concentrés et sont assez similaires aux masses du liant L0. Néanmoins, le liant L2f a des masses un peu plus faibles du fait de la dilution du concentré CC2. En effet, ce dernier contient moins d'anhydride maléique greffé que le concentré CC1. Pour un taux d'anhydride maléique de 0,1% environ dans les liants L1f et L2f, la dilution sera moins importante pour le L2f. La proportion de concentré et donc de chaînes plus courtes dans matrice de PP sera plus élevée dans le liant L2f que le L1f.

Quant au PPf qui a été peroxydé, les liants ayant comme matrice le PPf ont des masses molaires plus élevées que le même polymère peroxydé. Le polypropylène a bien subi des coupures de chaînes en présence de peroxyde. La diminution de ses masses molaires est tout de même moins importante que celle des deux concentrés.

En parallèle, nous avons également réalisé en interne des essais en CES sur les matériaux. En effet, les résultats obtenus par l'INSA concernent le PP, les liants L0, L1f et L2f, les EVOH32 et 38 ainsi que le PA6. Les distributions de masses molaires de ces polymères sont représentées sur la Figure 58. Les résultats pour les liants corroborent ceux d'ARKEMA. Les polymères L0 et L1f ont des masses molaires très proches. La distribution du liant L2f décalée vers les plus petites masses molaires. Les données du Tableau 7 montrent par contre que les masses obtenues sont plus élevées que celles mesurées par ARKEMA. Etant donné que les concentrés n'ont été analysés que par ARKEMA, on utilisera aussi les données des liants obtenus sur le même appareil. Le PP qui sera utilisé en couche externe lors de la coextrusion et les deux liants L0 et L1f ont des masses molaires proches.

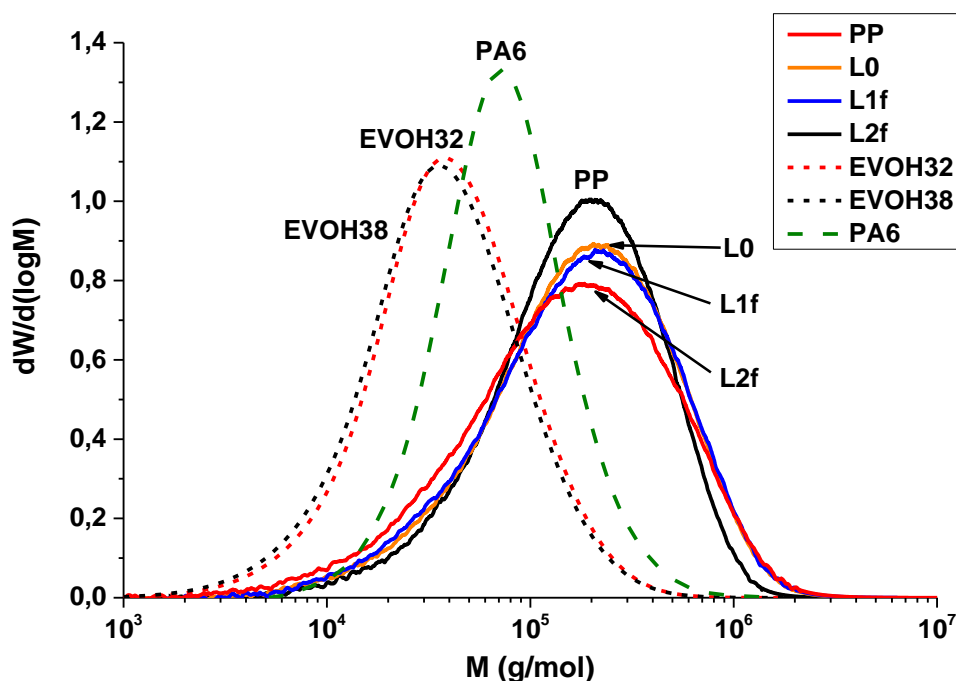


Figure 58 Distribution des masses molaires des polyoléfines et des couches barrières (INSA)

Le PA6 et surtout les EVOH ont des masses molaires plus faibles que les polyoléfines. Le PA6 a une masse molaire moyenne en nombre similaire à celles des liants mais sa masse molaire moyenne en masse est deux fois moins élevée. Les valeurs de \overline{M}_n et de \overline{M}_w des EVOH sont bien en dessous de celles des liants. Les EVOH et le concentré CC1 ont des chaînes de longueurs comparables. La taille des chaînes macromoléculaires a une importance significative sur la réaction aux interfaces entre deux polymères, à la fois sur la cinétique et la morphologie de l'interface. Il est donc primordial de prendre en compte les relatives faibles masses molaires des EVOH et des concentrés de PP-g-AM.

Polymère	Source	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	I_p	Nombre moyen de fonctions réactives par chaîne
Concentré CC1	Arkema	21 000	60 000	2,8	6,1
Concentré CC2	Arkema	21 000	80 000	3,8	1,6
PP	Insa	89 000	299 000	3,4	-
Liant L0	Arkema	56 000	228 000	4,1	0,6
	Insa	85 000	248 000	2,9	0,9
Liant L1f	Arkema	53 000	230 000	4,4	0,5
	Insa	89 000	278 000	3,1	0,9
Liant L2f	Arkema	53 000	209 000	4	0,5
	Insa	64 000	264 000	4,1	0,6
PPf peroxydé	Arkema	48 000	197 000	4,1	-
EVOH32	Insa	25 500	56 500	2,2	450
EVOH38	Insa	23 000	53 000	2,3	380
PA6	Insa	55 000	95 000	1,7	1

Tableau 7 Masses molaires mesurées par CES, indices de polymolécularité et nombres moyens de fonctions réactives par chaîne

Les nombres moyens de fonctions réactives par chaîne pour les liants et les EVOH analysés en CES sont calculés avec l'équation suivante :

$$f = \frac{w_i \overline{M}_n}{M_i} \quad (\text{II.2})$$

Avec \overline{M}_n la masse molaire moyenne en nombre du polymère, w_i la fraction massique et M_i la masse molaire du groupement réactif i . Ce dernier est l'anhydride maléique ($M_{AM} = 98 \text{ g/mol}$) dans les liants PP-g-AM et l'alcool vinylique dans les EVOH ($M_{VOH} = 44 \text{ g/mol}$). La fraction massique d'alcool vinylique (VOH) dans l'EVOH est calculée avec la formule :

$$w_{VOH} = \frac{x_{VOH} M_{VOH}}{x_{VOH} M_{VOH} + x_E M_E} \quad (\text{II.3})$$

Avec M_i les masses molaires et x_i les fractions molaires de l'alcool vinylique (VOH) et de l'éthylène (E). Les EVOH32 et EVOH38 contiennent respectivement 77% et 72% massique d'alcool vinylique.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 7. La différence entre les EVOH et le PA6 est remarquable. Alors qu'il n'y a qu'une amine en bout de chaîne sur le PA6, les chaînes d'EVOH contiennent des centaines de groupements hydroxyles pouvant réagir avec l'anhydride maléique. En ce qui concerne les liants, le nombre moyen de fonctions réactives doit être pris avec précaution. Nous préférons raisonner par rapport aux concentrés. En effet, seules les chaînes greffées des concentrés participent à la réaction de compatibilisation en coextrusion. Or ces chaînes greffées ont plus d'un anhydride maléique par chaîne : le concentré CC1 en a 6 par chaîne en moyenne et presque 2 pour le CC2.

Les échantillons extrudés de PA6 et d'EVOH32 ont été caractérisés en CES dans le but d'identifier l'influence de l'histoire thermomécanique (cisaillement et température) sur la structure de ces polymères. Les masses molaires moyennes en nombre et en masse sont données sur la Figure 59 en fonction du temps de séjour dans le procédé.

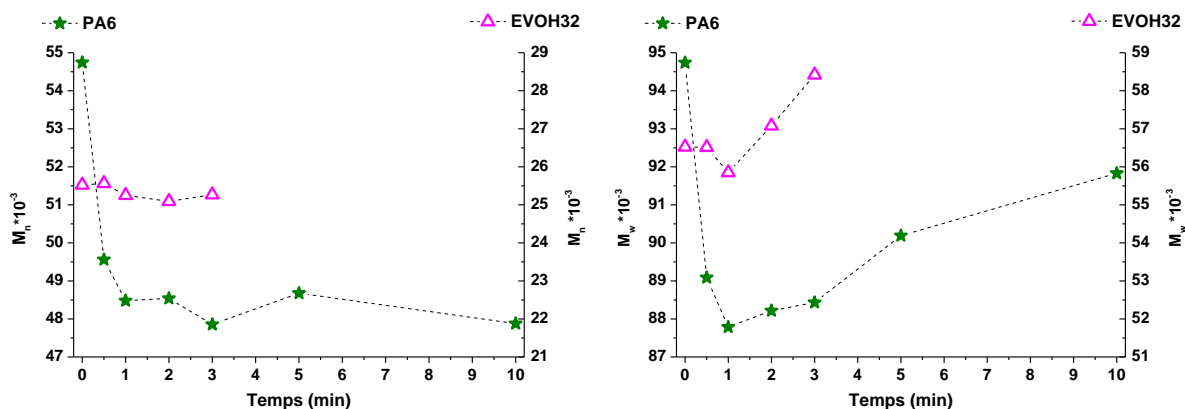


Figure 59 Mases molaires moyennes en nombre et en masse en fonction du temps de séjour dans la micro-bivis

Aux temps courts inférieurs à 1 min, on observe une diminution des masses molaires, notamment dans le cas du PA6. Au-delà d'une minute, les masses molaires moyennes en nombre évoluent peu avec le temps de séjour. Seule une légère diminution semble apparaître pour le PA6. Les masses molaires moyennes en masse changent de manière plus significative. L'augmentation de \overline{M}_w est plus rapide pour l'EVOH que pour le PA6. Cela confirme la dégradation de l'EVOH observée par la coloration des extrudats. Etant donné l'augmentation des \overline{M}_w et le peu de changement des \overline{M}_n , l'indice de polymolécularité augmente lorsque le PA6 et les EVOH sont extrudés plus longtemps.

2.4 Spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire)

Le taux d'éthylène dans les poly(éthylène-co-propylène) (couche externe et la matrice PPF des liants) a été déterminé par RMN ^{13}C sur le spectromètre RMN Avance II 400MHz Ascend. Les polymères ont été dissous directement dans le tube RMN de 10 mm à 100-110°C dans un mélange 2:1 TCE/C6D6 (trichloroéthylène/benzène deutéré).

Nous avons ainsi démontré que le PP de la couche externe contient 3% de motifs éthylène alors que le PPF en contient 5%. Le PP en couche externe et la matrice des liants n'ont donc pas tout à fait la même structure moléculaire. La mesure sur les liants L1f et L2f donne également une valeur de 5% car le PPF est le composant majoritaire. Les résultats de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) confirment ce résultat. En effet, cette différence peut expliquer que la température de fusion du PP est plus élevée par rapport aux liants (environ 140°C) ayant comme matrice le PPF.

3. Etude rhéologique

L'étude rhéologique des polymères seuls a été réalisée en voie fondue (viscoélasticité linéaire et non linéaire). Les mesures ont été effectuées en viscoélasticité linéaire en régime dynamique et non linéaire par rhéométrie capillaire. Le comportement rhéologique des polymères fournit des informations sur leurs propriétés structurales et sur leur aptitude à la mise en œuvre. En effet, les propriétés viscoélastiques des matériaux régissent leurs écoulements en coextrusion. Des contrastes élevés de viscosité et/ou d'élasticité dans une structure multicouche peuvent être à l'origine des instabilités interfaciales que nous avons décrites auparavant dans l'état de l'art.

3.1 Indices de fluidité et masses volumiques à l'état fondu

Le MFR (Melt-flow Rate) ou le MVR (Melt Volume-Flow Rate) sont des méthodes statiques très utilisés dans l'industrie pour évaluer le degré de fluidité d'un polymère en voie fondue en mesurant la masse ou le volume qui s'écoule à travers une filière pendant un temps donné. Grâce à ces mesures il est possible d'obtenir la masse volumique à l'état fondu. L'indice de fluidité des polymères a donc été déterminé en masse (MFR) et volume (MVR). Ils ont été mesurés avec une masse de 2,16 kg à 230°C pour les polyoléfinés et le PA6 et 210°C pour les EVOH afin de limiter la dégradation. Les masses volumiques sont ensuite calculées comme le rapport du MFR et du MVR. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 8.

Polymère	PP	L0	L1f	L2f	EVOH32	EVOH38	PA6
Température (°C)	230	230	230	230	210	210	230
MFR (g/10min)	11,0	9,52	13,5	20,0	2,91	3,92	3,73
MVR (cm ³ /10min)	8,07	7,22	10,08	15,0	2,97	3,47	3,79
ρ (g.cm ⁻³)	0,73	0,76	0,75	0,75	1,0	0,89	1,0

Tableau 8 Mesures d'indice de fluidité et masses volumiques

Les polyoléfinés ont des masses volumiques plus faibles que le PA6. Les mesures étant réalisées à plus basse température pour les EVOH, il n'est pas possible de les comparer avec les autres matériaux. Bien que l'indice de fluidité donne une première indication de la viscosité de différents matériaux, leur étude rhéologique permettra de déterminer plus précisément leur comportement.

3.2 Rhéologie dynamique en viscoélasticité linéaire

L'ensemble des essais ont été réalisés avec le rhéomètre D-HR2 (Discovery Hybrid Rheometer, TA Instruments) à contrainte imposée. Les études ont été menées dans les domaines linéaires préalablement établis. On parle de viscoélasticité linéaire (VEL) lorsque la déformation totale d'un matériau peut être décomposée comme la somme des termes élastiques et visqueux indépendants. Le principe de Boltzman indique que chaque élément d'un système contribue de manière indépendante à la déformation totale, qui se réduit alors par la somme des déformations de ces éléments placés en série. Le concept de la VEL sous-entend que l'état du système observé n'évolue

pas, quelle que soit la déformation appliquée. On suppose que les effets d'orientation des chaînes sont négligeables et ne modifient pas les propriétés du milieu.

Avant de préparer les échantillons, les polymères ont été étuvés une nuit à 80°C afin de les sécher, notamment les EVOH et le PA6 étant donné leur caractère hygroscopique. Des plaques de chaque matériau ont été obtenues par compression à l'état fondu entre deux films de téflon pendant 5 min à 180°C pour les polyoléfines, 185°C pour les EVOH et 235°C pour le PA6. Les disques de 25 mm de diamètre découpés dans les plaques ont été étuvés sous vide une nuit à 80°C.

3.2.1 Etude rhéologique de la stabilité thermique des matériaux

L'étude rhéologique permet de connaître l'évolution des propriétés viscoélastiques des polymères au cours du temps à une température donnée. Ce type d'essai renseigne sur leur stabilité thermique. Les matériaux étant destinés à être mis en œuvre par coextrusion, il est nécessaire de connaître leur comportement à l'état fondu et leur éventuelle dégradation dans le procédé. Les polymères étudiés dans cette section sont le PP de la couche externe, le liant L0 et les couches barrières EVOH32 et PA6.

3.2.1.a Etude comparative des polymères seuls

L'évolution du module de viscosité dynamique complexe (normalisée par sa valeur initiale) est mesurée en fonction du temps à une pulsation de fréquence de 1 rad/s à 200°C (Figure 60), 220°C (Figure 61) et 240°C (Figure 62). Deux échelles de temps sont représentées sur ces figures, 10 min et 30 min.

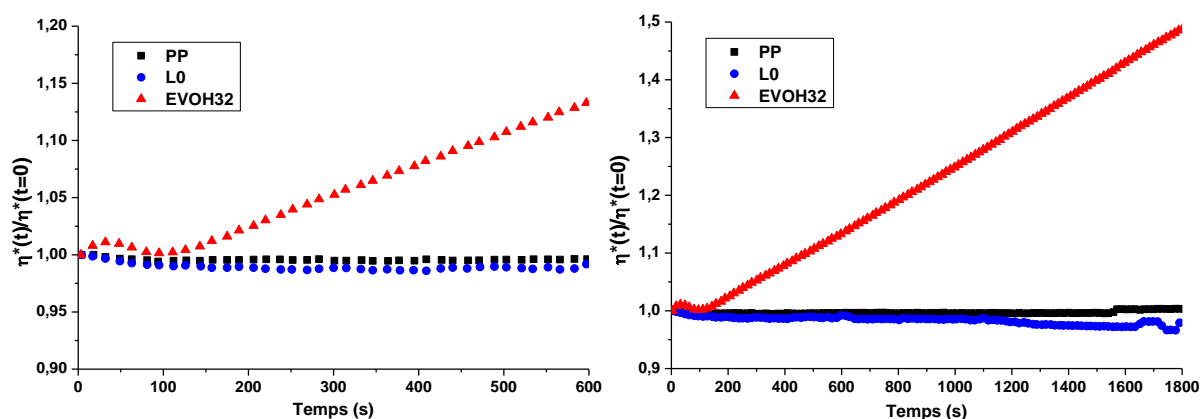


Figure 60 Evolution du module de viscosité complexe normalisé en fonction du temps à 200°C à une pulsation de fréquence de 1 rad/s

A 200°C, les polyoléfines (PP et L0) sont stables thermiquement, même au bout de 30 min. Par contre, la viscosité de l'EVOH augmente linéairement après une courte période de stabilité. L'augmentation de viscosité peut être expliquée par la création des liaisons chimiques entre les chaînes d'EVOH.

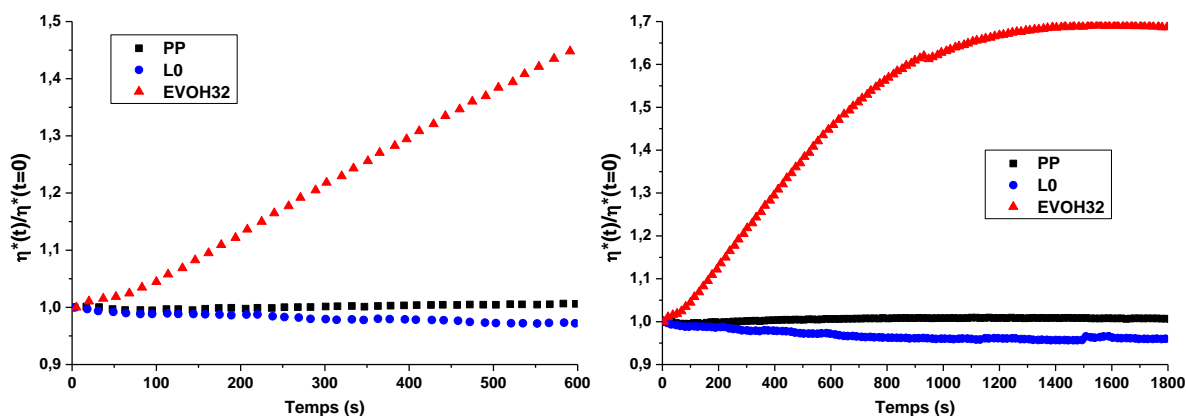


Figure 61 Evolution du module de viscosité complexe normalisé en fonction du temps à 220°C à une pulsation de fréquence de 1 rad/s

Si la température augmente de 20°C, le comportement des polyoléfines change peu. Le liant L0 se dégrade un peu plus que le PP au cours du temps. L'augmentation de la viscosité pour l'EVOH est toujours visible mais la période de stabilité a presque disparu. Il est important de noter qu'après 30 min à 200°C, la viscosité de l'EVOH augmente de 1,5 fois. Une augmentation de même amplitude est observée à 220°C mais après seulement 10 min. Le phénomène est donc accéléré par l'élévation de la température. De plus, l'augmentation de la viscosité n'est plus linéaire aux temps longs, elle ralentit jusqu'à atteindre un plateau.

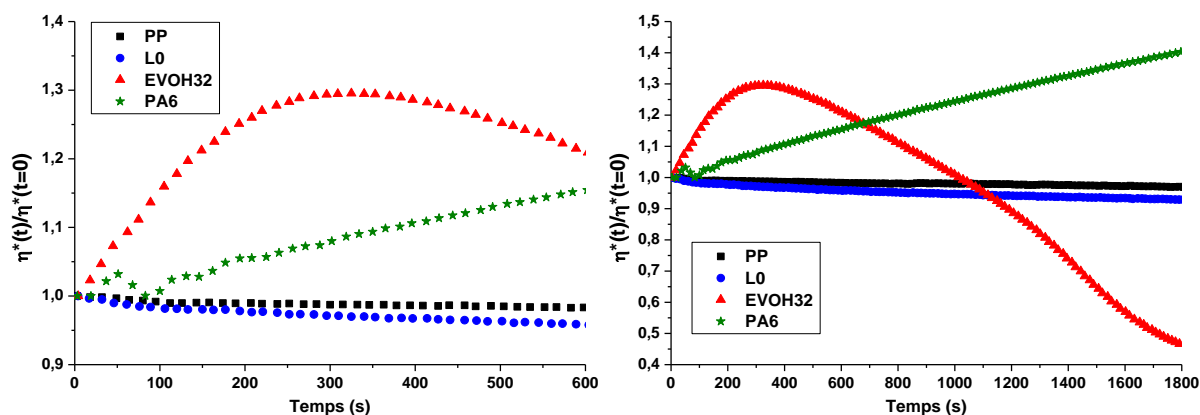


Figure 62 Evolution du module de viscosité complexe normalisé en fonction du temps à 240°C à une pulsation de fréquence de 1 rad/s

A 240°C, les polyoléfines sont toujours relativement stables. On observe néanmoins un changement dans l'évolution de la viscosité de l'EVOH. Elle passe par un maximum après 5 min d'augmentation et chute fortement ensuite. La réticulation de l'EVOH visible aux temps courts semble laisser place ensuite à la coupure des chaînes macromoléculaires par dégradation thermique. Il semble donc y avoir une compétition entre les deux phénomènes. La dégradation de l'EVOH est également visible par une coloration de plus en plus jaune jusqu'au marron lorsque la température augmente. Quant au PA6, sa viscosité augmente linéairement au cours du temps. Les réactions de post-condensation entre les chaînes de polyamide peuvent expliquer cette évolution.

3.2.1.b Etude spécifique de la stabilité thermique de l'EVOH

L'étude précédente montre une sensibilité thermique importante de l'EVOH. Elle a été complétée en réalisant les essais sur une plage de température de 190°C à 250°C afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation mis en jeu.

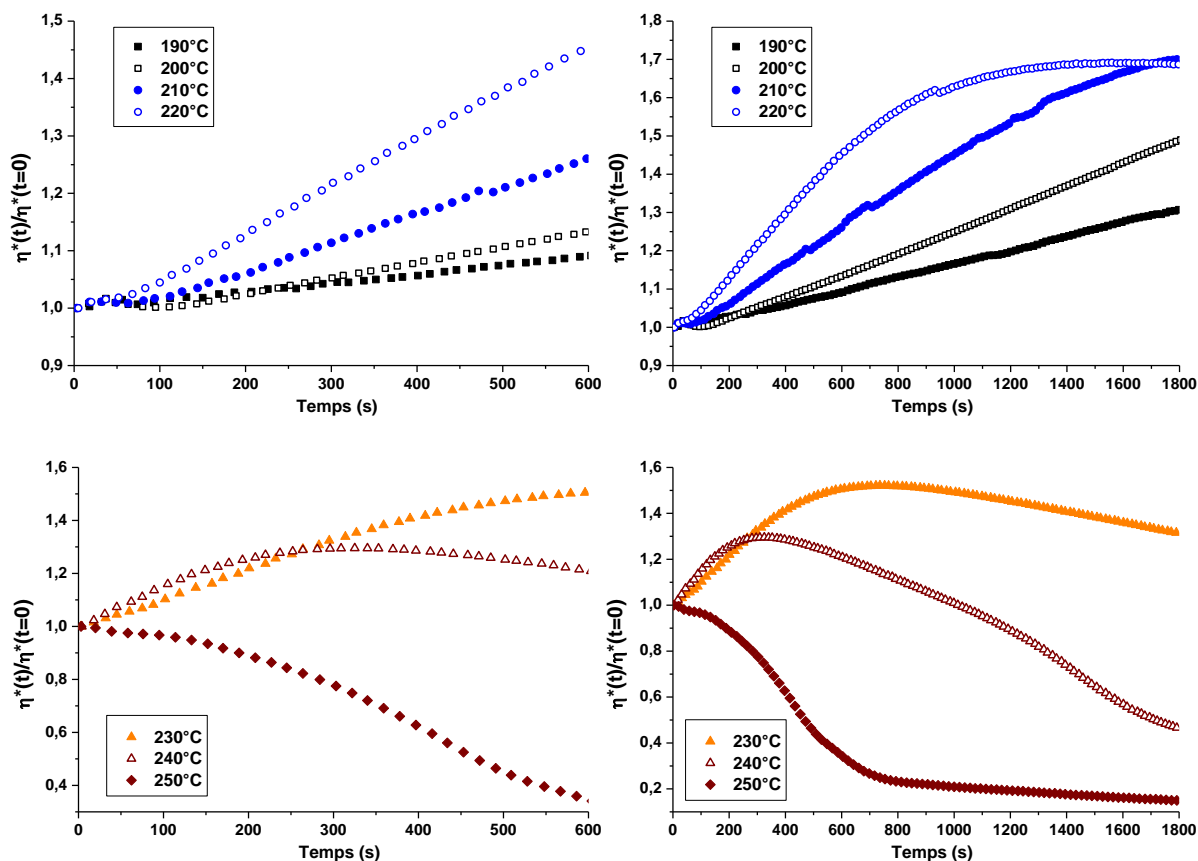


Figure 63 Evolution du module de viscosité complexe normalisé de l'EVOH32 en fonction du temps, de 190 à 250°C à une pulsation de fréquence de 1 rad/s

Ces essais confirment les observations précédentes. Entre 190°C et 210°C, l'augmentation du module de viscosité dynamique complexe est quasiment linéaire. Quand la température augmente, la période de stabilité est raccourcie et l'augmentation de la viscosité devient plus rapide. A 220°C, il y a un ralentissement jusqu'à un plateau. A partir de 230°C la viscosité de l'EVOH augmente puis passe par un maximum et diminue ensuite. Aux températures plus élevées, l'augmentation est plus courte mais la chute de la viscosité est plus marquée. A 250°C, seule un effondrement de la viscosité est observé. Finalement, la réticulation apparaît comme prépondérante aux températures basses mais la dégradation devient de plus en plus importante lorsque la température augmente. Les deux phénomènes semblent donc bien simultanés mais l'un ou l'autre prédomine selon la température.

Les mécanismes de dégradation de l'EVOH sont peu décrits dans la littérature. Onishi [203] a proposé des mécanismes pour chacun des phénomènes. Deux mécanismes réactionnels sont envisagés pour la réticulation de l'EVOH. Le premier est l'oxydation des groupements hydroxyles des chaînes d'EVOH. La Figure 64 représente ce mécanisme sur une portion d'alcool polyvinylique.

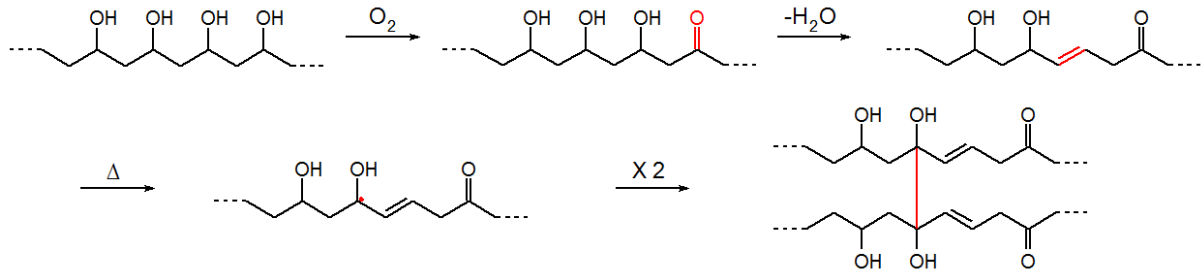


Figure 64 Schéma du mécanisme de réticulation de l'EVOH par oxydation

La réticulation est amorcée en présence d'oxygène. Les fonctions alcools sont oxydées en groupes carbonyles suivi d'un dégagement d'eau. Grâce à un apport de chaleur, des radicaux se forment puis se combinent entre eux : l'EVOH réticule. Après traitement thermique de l'EVOH, il a été montré par analyse IRTF que les pics correspondant aux groupes carbonyles et aux doubles liaisons carbone-carbone apparaissent tandis que celui des groupements hydroxyles disparaît [204]. Plus la température et la durée du traitement thermique sont importantes, plus l'augmentation et la diminution respectives de ces pics est grande. Cela corrobore bien le schéma réactionnel ci-dessus.

Le deuxième mécanisme est une déshydratation intermoléculaire entre les chaînes d'EVOH (Figure 65).

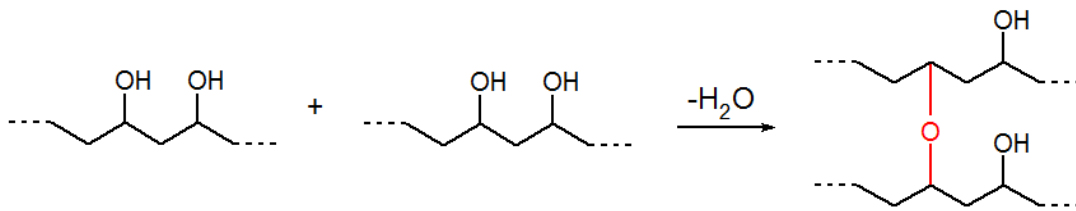


Figure 65 Schéma du mécanisme de réticulation de l'EVOH par déshydratation intermoléculaire

Etant donné que les essais de rhéologie ont été réalisés sous atmosphère inerte, ce second mécanisme est cohérent. La réticulation a bien lieu même si il n'y a pas ou très peu de dioxygène.

Dans le but de déterminer l'influence de l'oxygène sur la réticulation/dégradation de l'EVOH. Les essais ont été réalisés sous air et sous azote à 230 et 250°C (Figure 66).

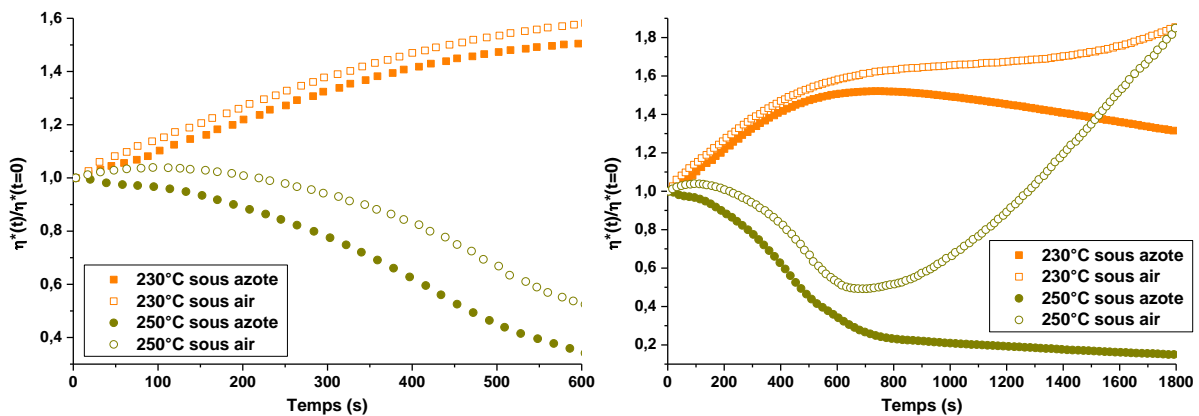


Figure 66 Evolution du module de viscosité complexe de l'EVOH32 au cours du temps, en fonction de la température et de l'atmosphère

Avant 10 min, l'écart entre la viscosité sous azote ou sous air reste faible. A 250°C, la viscosité diminue plus lentement sous air que sous azote. Il semble que la réticulation soit plus importante sous air et contrebalance donc la dégradation thermique. Aux temps plus longs, la viscosité diminue sous atmosphère inerte alors qu'elle continue d'augmenter sous air. Il apparaît donc que la réticulation est favorisée en présence d'oxygène. Les deux mécanismes de réticulation (Figure 64 et Figure 65) peuvent donc se combiner lorsque l'EVOH est en contact avec l'oxygène à haute température.

Le deuxième phénomène mis en jeu est la dégradation thermique de l'EVOH. Il correspond à la scission des chaînes macromoléculaires qui engendre la diminution de viscosité observée précédemment. Le cisaillement élevé lors de l'extrusion peut engendrer un auto-échauffement de la matière et favoriser la dégradation. Les paramètres procédé doivent donc être adaptés en coextrusion pour limiter la dégradation de l'EVOH.

En conclusion, l'étude rhéologique de la stabilité thermique des polymères montre une stabilité satisfaisante du PP et du liant L0. On pourra considérer que le comportement des autres liants de l'étude est similaire. De plus, la sensibilité thermique mise en évidence par ATG est confirmée pour le PA6 et surtout l'EVOH. Sous l'effet de la température et accentué par la présence d'oxygène, l'EVOH se dégrade par réticulation et/ou scission de ses chaînes. La température maximale utilisée pour mettre en œuvre l'EVOH sera donc 230°C et le temps de séjour en coextrusion devra être inférieur à 10 min environ. Cela permettra d'avoir une température de comparaison avec l'autre couche barrière, le PA6, tout en réduisant l'impact de la sensibilité thermique de l'EVOH. Néanmoins, il est important de noter l'effet considérable de l'auto-échauffement lors de la mise en forme comme l'a montré les mesures précédentes des masses molaires (Figure 59).

3.2.2 Propriétés viscoélastiques

Les propriétés rhéologiques à l'état fondu des polymères (viscosité, modules de perte et de conservation) en fonction de la pulsation de fréquence ont été évalués sur différentes plages de température selon les polymères :

- 170°C à 250°C pour les polyoléfines
- 190°C à 230°C pour les EVOH
- 230°C à 270°C pour le PA6

Les modules de viscosités complexes mesurées en fonction de la pulsation de fréquence à 230°C sont représentés sur la Figure 67. Cette température est donnée comme référence par rapport à la mise en forme en coextrusion.

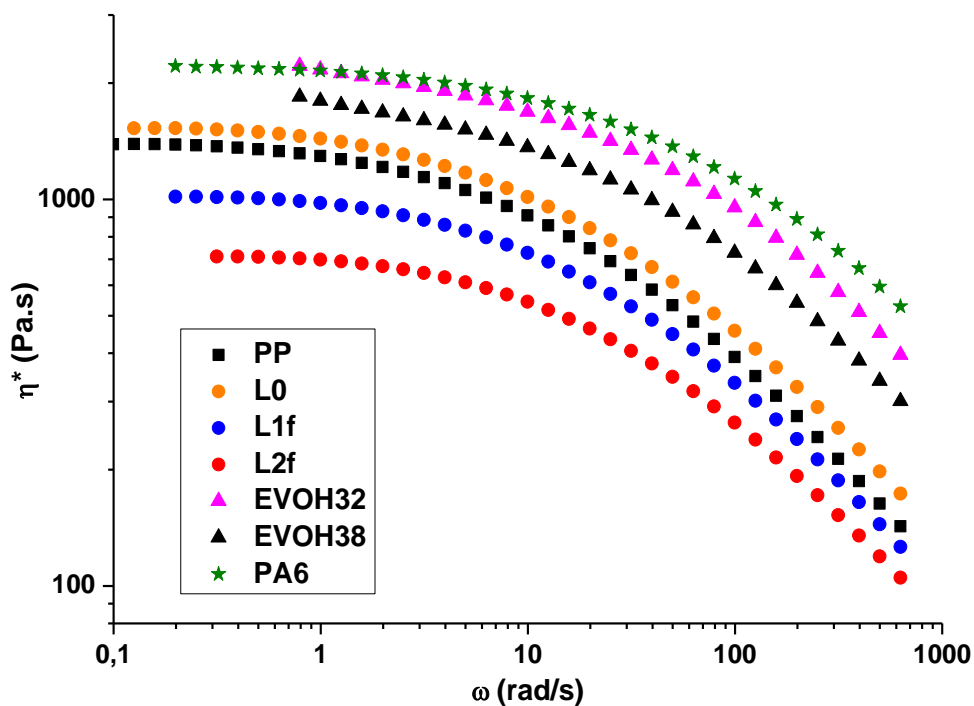


Figure 67 Viscosité complexe en fonction de la pulsation de fréquence à 230°C

L'ensemble des polymères présentent un comportement rhéofluidifiant au-dessus de 1 rad/s et un comportement newtonien en dessous. L'écart de viscosité entre les polymères est important. La viscosité des couches barrières, PA6 et EVOH, est plus élevée que celle des polyoléfines. Le PP et le liant L0 ont des viscosités assez proches, suivies des liants L1f et L2f. La présence d'un plus grand nombre de petites chaînes du concentré de PP-g-AM dans le liant L2f peut expliquer qu'il soit moins visqueux que le L1f. Toutefois, le contraste de viscosité entre les couches barrières et les polyoléfines peut être la source d'instabilités dans les écoulements en coextrusion et doit donc être pris en compte lors de la préparation de films multicouches. En concertation avec ARKEMA, nous avons d'ailleurs aussi travaillé sur des liants de plus haute viscosité.

Un exemple de résultats des modules de perte et de conservation à 230°C ont également été représentés en fonction de la pulsation de fréquence sur la Figure 68.

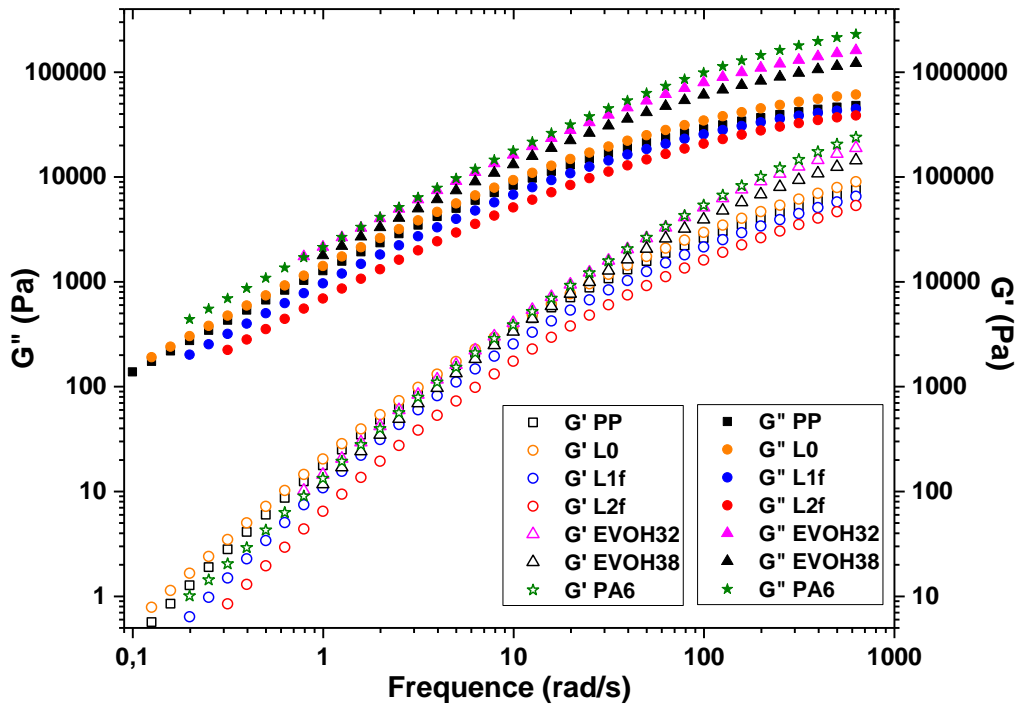


Figure 68 Modules de perte et de conservation des polymères à 230°C. Les échelles de G' et de G'' sont décalées d'une décade pour mieux les visualiser

Les modules de perte G'' confirment bien les observations précédentes, le PA6 est plus visqueux que les EVOH suivi par le PP et les liants. Les modules de conservation G' pour les pulsations de fréquence inférieures à 10 rad/s sont assez proches. Seul le liant L2f présente un module plus faible. Aux pulsations de fréquence élevées, le module de conservation G' du PA6 est supérieur à celui de l'EVOH et sont tous deux au-dessus des G' du PP et des liants. Les couches barrières présentent donc une élasticité sensiblement plus élevée dans cette zone.

3.2.3 Thermodépendance et détermination des viscosités à cisaillement nul

L'évolution de la viscosité à l'état fondu en fonction de la température peut être décrite par une loi d'Arrhenius selon l'équation suivante :

$$\eta(T) = \eta(T_0) \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (II.4)$$

avec E_a l'énergie d'activation pour l'écoulement et R la constante des gaz parfaits.

Afin de déterminer les énergies d'activation des polymères, il faut d'abord obtenir les viscosités à cisaillement nul. Le modèle de Carreau a été utilisé à cet effet :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^2 \right]^{\frac{n-1}{2}} \quad (II.5)$$

Avec λ un temps caractéristique du polymère et n un indice sans dimension de la loi puissance

Cette relation empirique décrit l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement imposé au polymère. La viscosité à cisaillement nul η_0 est une propriété importante d'un polymère et dépend notamment de son poids moléculaire. Les valeurs obtenues à plusieurs températures sont listées dans le Tableau 9 ci-dessous.

T (°C)	η_0 (Pa.s)						
	PP	L0	L1f	L2f	EVOH32	EVOH38	PA6
170	5030	5870	3710	2760			
190	3070	3610	2420	1690	7430	5600	
210	1980	2280	1520	1090	4060	2840	
230	1350	1490	994	699	2150	1940	2160
250	860	995	653	461			1190
270							607

Tableau 9 Viscosités newtonienne des polymères en fonction de la température

Les énergies d'activation ont été calculées en récupérant la pente E_a/R à partir de la relation suivante :

$$\ln \eta_0^*(T) = \ln k + \frac{E_a}{RT} \quad (II.6)$$

Les résultats sont donnés dans le Tableau 10.

	E_a (kJ/mol)
PP	42
L0	43
L1f	42
L2f	43
EVOH32	60
EVOH38	52
PA6	72

Tableau 10 Energies d'activation des polymères

Les polyoléfines (PP et liants) ont des énergies d'activation similaires, entre 42 et 45 kJ/mol. Celles des couches barrières sont toutes plus élevées, dans l'ordre croissant : EVOH38, EVOH32 et le PA6. La présence de liaisons hydrogènes peut expliquer ces énergies supérieures des couches barrières. Le PA6 a l'énergie la plus élevée car il a des chaînes de plus grande taille que les EVOH même si il possède moins de liaisons hydrogène.

3.2.4 Courbes maitresses

L'étude des matériaux à plusieurs températures permet d'élargir la plage de temps ou de fréquence accessible en construisant des courbes maitresses. Pour cela, il faut utiliser le principe de superposition temps-température.

En effet, le comportement d'un polymère à une fréquence ω_0 et une température de référence T_0 données peut aussi être obtenu à une température T et une fréquence ω définie par l'équation suivante :

$$\omega(T) = a_T(T) \omega_0(T_0) \quad (II.7)$$

avec a_T le facteur de glissement horizontal.

Deux lois empiriques ont été proposées pour décrire ce facteur de glissement : la loi WLF et la loi d'Arrhenius. Dans notre cas, c'est la loi d'Arrhenius qui s'applique car les essais sont réalisés à une température bien supérieure (plus de 100°C) aux températures de transition vitreuse des polymères. Au contraire, la loi WLF est adaptée pour des températures proches de la transition vitreuse.

Le facteur de glissement pour la construction des courbes maitresses est finalement obtenu par la relation ci-dessous :

$$a_T(T) = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} = \exp\left[\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (II.8)$$

Un facteur de glissement vertical b_T peut également être calculé. Il prend en compte le changement de masse volumique du polymère en fonction de la température et est défini par le rapport $\frac{T_0 \rho_0}{T \rho}$. Il sera négligé dans notre étude car la variation de masse volumique est faible pour les polymères sur la plage de température utilisée.

Les courbes maitresses pour le module de viscosité complexe η^* en fonction de ωa_T à 230°C sont représentées sur la Figure 69.

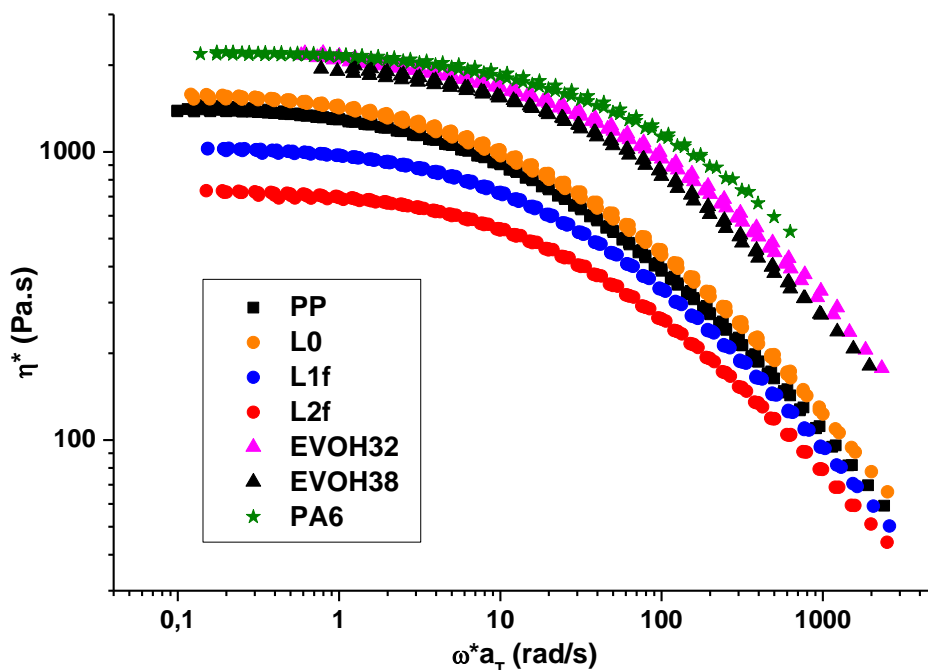


Figure 69 Courbes maitresses de viscosité complexe en fonction de la pulsation de fréquence à 230°C

3.2.5 Temps de relaxation

L'objectif est de cette partie est de déterminer certains temps de relaxation caractéristiques de nos polymères. Ces derniers étant polydisperses, ils ne sont pas définis par un seul temps de relaxation mais par une distribution de temps de relaxation. Celle-ci est d'autant plus large que la polymolécularité du polymère est élevée. Cependant il est possible d'estimer des temps de relaxation moyens à partir des propriétés rhéologiques. On peut distinguer deux qui permettent de caractériser la distribution des temps de relaxation [205] :

- Un temps court dit aussi temps de relaxation en nombre : $\lambda_n = \eta_0 / G_N^0$ (II.9)

- un temps long dit temps de relaxation en masse : $\lambda_w = \eta_0 J_e^0$ (II.10)

avec la viscosité à cisaillement nul, le module au plateau et la complaisance élastique

Trois « temps longs », caractéristiques de la relaxation de chaînes sur toute leurs longueurs, peuvent être obtenus via les approches suivantes : (i) λ_w est obtenu par extrapolation des pentes limites de G' et G'' , (ii) λ_C est donné par la loi de Carreau et (iii) λ_0 est obtenu grâce au diagramme Cole-Cole

Nous avons choisi de déterminer le temps de relaxation moyen λ_0 à partir des diagrammes Cole-Cole. Ce type de diagramme représente la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de la viscosité complexe (Figure 70).

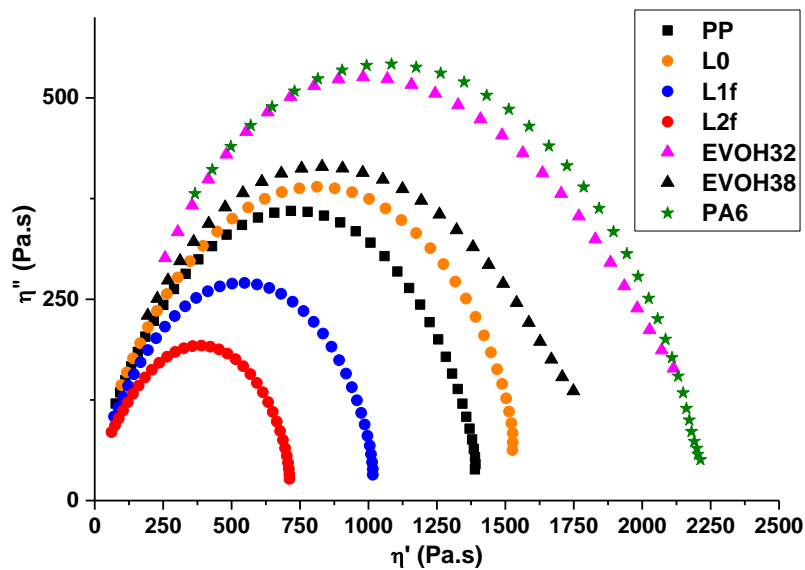


Figure 70 Diagrammes Cole-Cole à 230°C

L'équation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence correspondant à ces diagrammes est la suivante :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0}{1 + (i\omega\lambda_0)^{1-\alpha}} \quad (II.11)$$

Avec τ_0 un temps de relaxation et α un paramètre sans dimension.

Le temps de relaxation moyen λ_0 est l'inverse de la fréquence correspondant au maximum de η'' . Son évolution en fonction de la température est présentée sur la Figure 71.

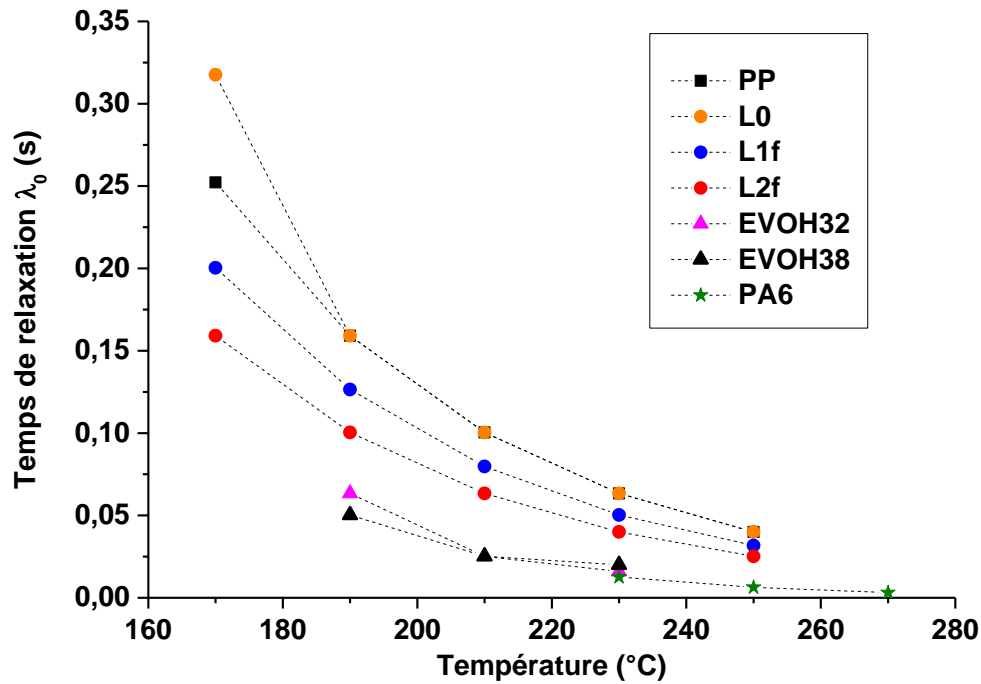


Figure 71 Temps de relaxation λ_0 des polymères en fonction de la température

Le deuxième temps de relaxation caractéristique que nous avons estimé est celui relatif au modèle de Maxwell λ_{Maxwell} . Il est déterminé à partir de la fréquence de croisement des modules de conservation G' et de perte G'' . Il est égal à l'inverse de cette fréquence. Il est associé aux mouvements de plus petites chaînes et correspond donc au temps de relaxation court λ_n . L'évolution de ce temps de relaxation court en fonction de la température est représentée sur la Figure 72.

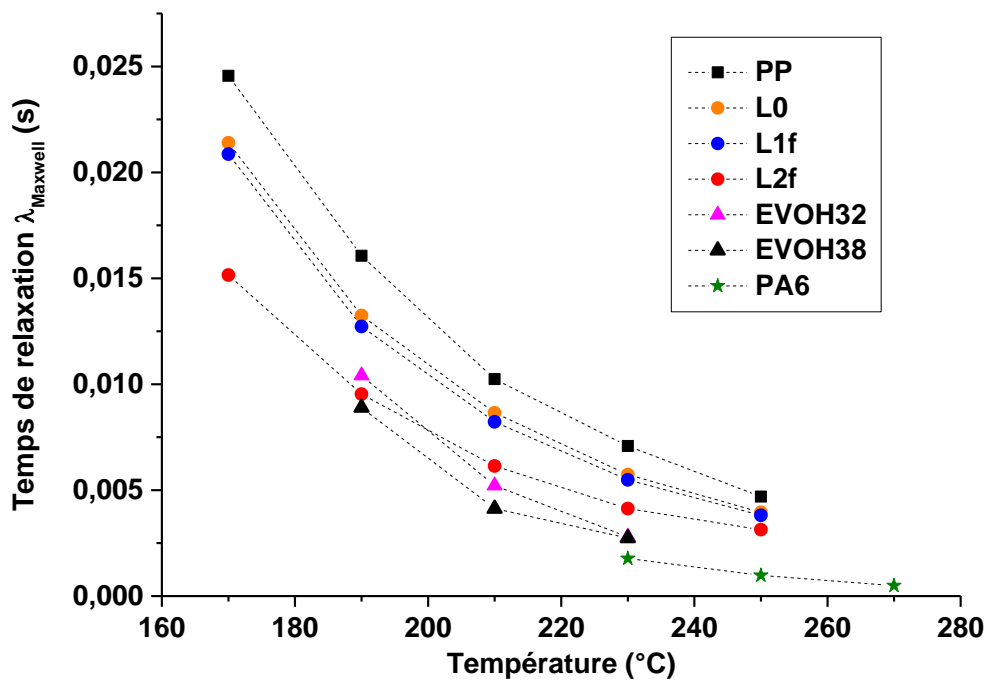


Figure 72 Temps de relaxation λ_{Maxwell} des polymères en fonction de la température

Pour les deux temps de relaxation considérés, on observe la même tendance générale. Les temps de relaxation λ_{Maxwell} sont plus courts que les temps obtenus par les diagrammes Cole-Cole. Ils sont donc bien liés au mouvement de chaînes ou de bouts de chaînes de faible longueur. Au contraire, les temps de relaxation λ_0 correspondent à des mouvements de segments de chaînes ou de chaînes macromoléculaires de plus grande taille. Les polyoléfines ont des temps de relaxation plus long que les couches barrières. L'élasticité des polyoléfines est donc plus importante. Pour les temps de relaxation plus courts (Figure 72), le liant L2f et les EVOH sont très proches. Cela peut être lié aux chaînes plus courtes du liant L2f par rapport au PP ou au L1f. Le PA6 a les temps de relaxation les plus faibles et est donc le polymère le moins élastique. Enfin, l'écart entre les temps de relaxation entre les matériaux est réduit lorsque la température augmente.

3.2.6 Spectres de relaxation

Un polymère ne possède pas un temps de relaxation mais un ensemble de temps de relaxation correspondant aux chaînes macromoléculaires de diverses longueurs. Le spectre continu de relaxation peut être déterminé à partir des propriétés rhéologiques mesurées en viscoélasticité linéaire. Ils ont été obtenus à partir des courbes maîtresses (G' , G'') afin d'avoir des données sur une plus large gamme de fréquence et donc de temps. Les spectres continus de relaxation ont été établis en utilisant la méthode proposée par Mead [206]. Les relations entre le spectre de relaxation $H(\lambda)$ les modules de perte et conservation sont les suivantes :

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\lambda)\omega^2\lambda^2}{1+\omega^2\lambda^2} d(\ln \lambda) \quad (\text{II.12})$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\lambda)\omega\lambda}{1+\omega^2\lambda^2} d(\ln \lambda) \quad (\text{II.13})$$

Le spectre de relaxation pondéré par le temps $\lambda H(\lambda)$ correspond à la distribution des temps de relaxation pour l'ensemble des chaînes d'un polymère. Les spectres de relaxation représentés sur la Figure 73 sont également normalisés par la viscosité à cisaillement nul afin de s'affranchir du contraste du viscosité entre les polymères.

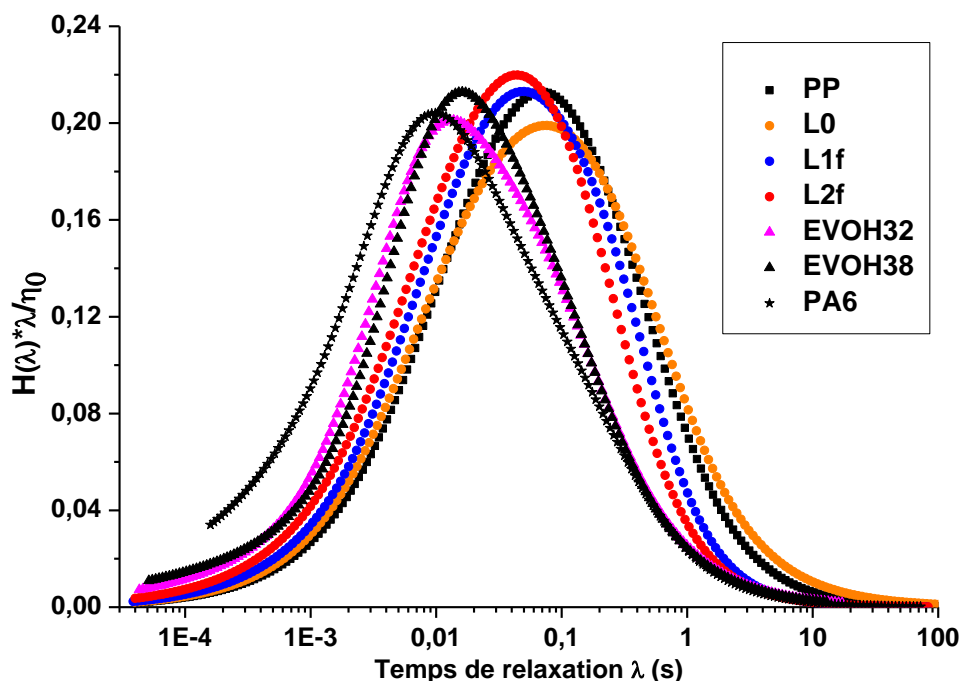


Figure 73 Spectres continus de relaxation à 230°C

La distribution est unimodale pour tous les polymères étudiés. Ces résultats corroborent ceux obtenus par CES. Ils semblent donc tous être homogènes, y compris les formulations où les concentrés ont été dilués dans du PP vierge. Les temps de relaxation moyens, correspondant au sommet de chaque pic, sont proches des temps de relaxation obtenus précédemment à partir des diagrammes Cole-Cole. Leur classement par ordre croissant est le suivant : PA6 < EVOH32 ~ EVOH38 < L2f < L1f < PP ~ L0. Ces résultats confirment la plus grande élasticité des polyoléfines par rapport aux couches barrières grâce à la présence de populations de chaînes de grandes masses.

3.3 Rhéométrie capillaire et défauts d'extrusion

Le comportement rhéologique des polymères a également été étudié à des taux de cisaillement plus élevés avec un rhéomètre capillaire CEAST. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une filière cylindrique de diamètre de 1 mm et de rapport L/D=30. A 230°C, le PA6 étant trop visqueux, la force maximale du capteur est atteinte et l'essai est stoppé. Il était nécessaire de trouver un compromis entre le temps de préchauffe et la dégradation éventuelle du polymère. D'autres essais ont quand même pu être réalisés à 240°C. Quant aux EVOH, la dégradation est importante pour des taux de cisaillement aussi élevés et doit être favorisée par l'auto-échauffement de la matière dans le fourreau du rhéomètre.

Un exemple à 230°C est donné sur la Figure 74 pour le PP et les liants L1f et L2f. La correction de Rabinovitch pour le taux de cisaillement a été appliquée aux résultats. Les courbes d'écoulement des polymères obtenues par rhéométrie dynamique sont également représentées.

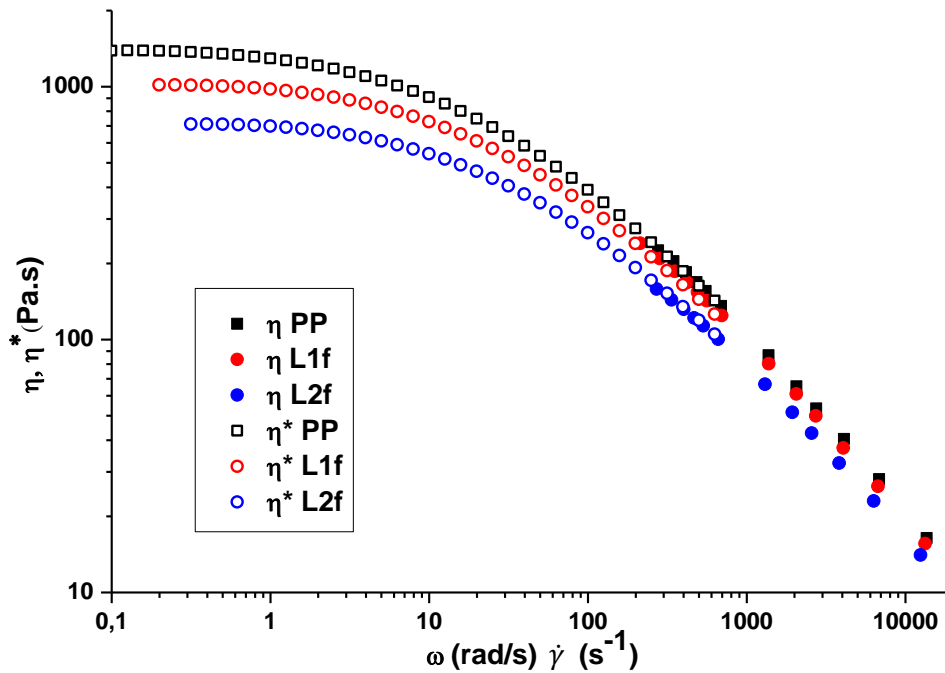


Figure 74 Viscosité complexe et viscosité apparente obtenues par rhéométrie dynamique et rhéométrie capillaire à 230°C

Le module de viscosité complexe en fonction de la pulsation de fréquence et la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement corrigé se superposent bien. La règle de Cox-Merz s'applique donc bien pour ces polymères :

$$\eta(\dot{\gamma} = \omega) = |\eta^*(\omega)| \quad (II.14)$$

Le but des essais en rhéométrie capillaire est aussi de déterminer le taux de cisaillement critique à partir duquel les défauts d'extrusion monocouche apparaissent. Ces défauts ont été largement étudiés dans la littérature et ont été classés selon différentes catégories [207–209]. Ils comprennent les défauts de surface comme la peau de requin ou le défaut oscillant et ceux en volume avec les défauts hélicoïdal et chaotique à des taux de cisaillement encore plus élevés. Les transitions stable-instable dans le cas des polymères linéaires ou ramifiés ont été amplement étudiées et observées in-situ.

L'aspect des extrudats observés en sortie de filière du rhéomètre capillaire sont rassemblées sur la Figure 75. La température d'extrusion de 230°C ou 240°C est une température similaire à celle utilisée dans la suite de notre étude en coextrusion.

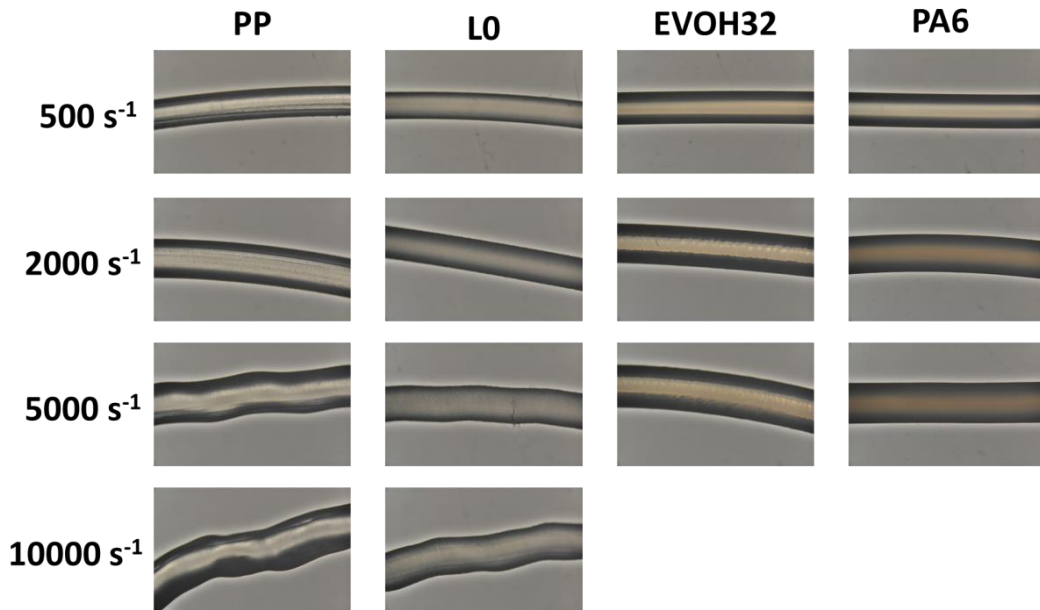


Figure 75 Photographies obtenues à la loupe binoculaire de l'aspect d'extrudats en fonction du taux de cisaillement à 230°C pour le PP, le liant LO et l'EVOH32, 240°C pour le PA6

L'EVOH32 à 230°C et le PA6 à 240°C ne présentent pas de défauts pour des taux de cisaillement inférieurs à 5000 s⁻¹. Puisque les cisaillements sont largement inférieurs lors de la mise en forme par coextrusion, on ne s'est pas focalisé sur l'étude des défauts au-dessus de cette valeur. De surcroit, la force générée pour extruder ces matériaux à de plus forts taux de cisaillement est trop importante. On remarque par ailleurs l'apparition de défauts hélicoïdaux sur les extrudats de PP et du liant LO à partir de 5000 s⁻¹. La rupture d'extrudat ou « melt fracture » apparaît juste après et notamment aux basses températures. Il faut également noter que l'ensemble des matériaux de l'étude possèdent une structure moléculaire quasiment linéaire. Cependant, aucun défaut de type peau d'orange ou « sharkskin » n'a été observé. Le taux de cisaillement critique a aussi été déterminé aux températures « basses » de 190°C pour les polyoléfines, 210°C pour les EVASIN et 240°C pour le PA6 (Tableau 11).

Température (°C)	Taux de cisaillement critique (s ⁻¹)						
	PP	LO	L1f	L2f	EVOH32	EVOH38	PA6
190	2000	3000	3000	3000			
210	3000	5000	5000	5000	3000	3000-5000	
230	5000	5000	5000	10000	> 5000	> 5000	
240							> 5000
250	10000	5000	10000	> 10000			> 5000
260							> 5000

Tableau 11 Taux de cisaillement critique pour l'apparition de défauts d'extrusion

Plus la température augmente, plus le taux de cisaillement critique est élevé. Le taux de cisaillement critique minimal est 2000 s⁻¹ pour le PP et 3000 s⁻¹ ou 5000 s⁻¹ pour les autres polymères. Les défauts de type hélicoïdal et chaotique ont pu être observés de façon plus marquée aux températures basses. Les amplitudes des vitesses de cisaillement nous confortent dans le fait que ces défauts ne risquent pas d'être observés en coextrusion.

3.4 Spectrométrie mécanique dynamique à l'état solide

La caractérisation par spectrométrie mécanique dynamique permet de connaître le comportement des matériaux à l'état solide et la variation de leurs propriétés viscoélastiques en fonction de la température et de la fréquence de sollicitation. Le comportement viscoélastique dans la zone terminale (état fondu aux temps longs ou hautes températures) ou à l'état solide revêt une importance particulière pour corrélérer les propriétés rhéologiques des polymères à leurs structures. Dans cette partie de l'étude, nous nous concentrons sur les expériences de spectrométrie mécanique dynamique.

Les études ont été réalisées sur une DMA Q800 (TA Instruments). Les propriétés viscoélastiques sont déterminées en tension à une fréquence de 1Hz et une déformation de 0,1%. La rampe de température est appliquée à une vitesse de 3°C/min, de -100°C à 120°C pour les polyoléfines, 160°C pour l'EVOH et 200°C pour le PA6. Les plaques ont été obtenues par compression de la même manière que celles utilisées en rhéométrie dynamique. Les échantillons rectangulaires ont été découpés dans ces plaques et les échantillons ont été étuvés sous vide une nuit à 80°C afin de relaxer les contraintes résiduelles.

Les Figure 76 (a), (b) et (c) représentent respectivement l'évolution du module de conservation E' , du module de perte E'' et du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température.

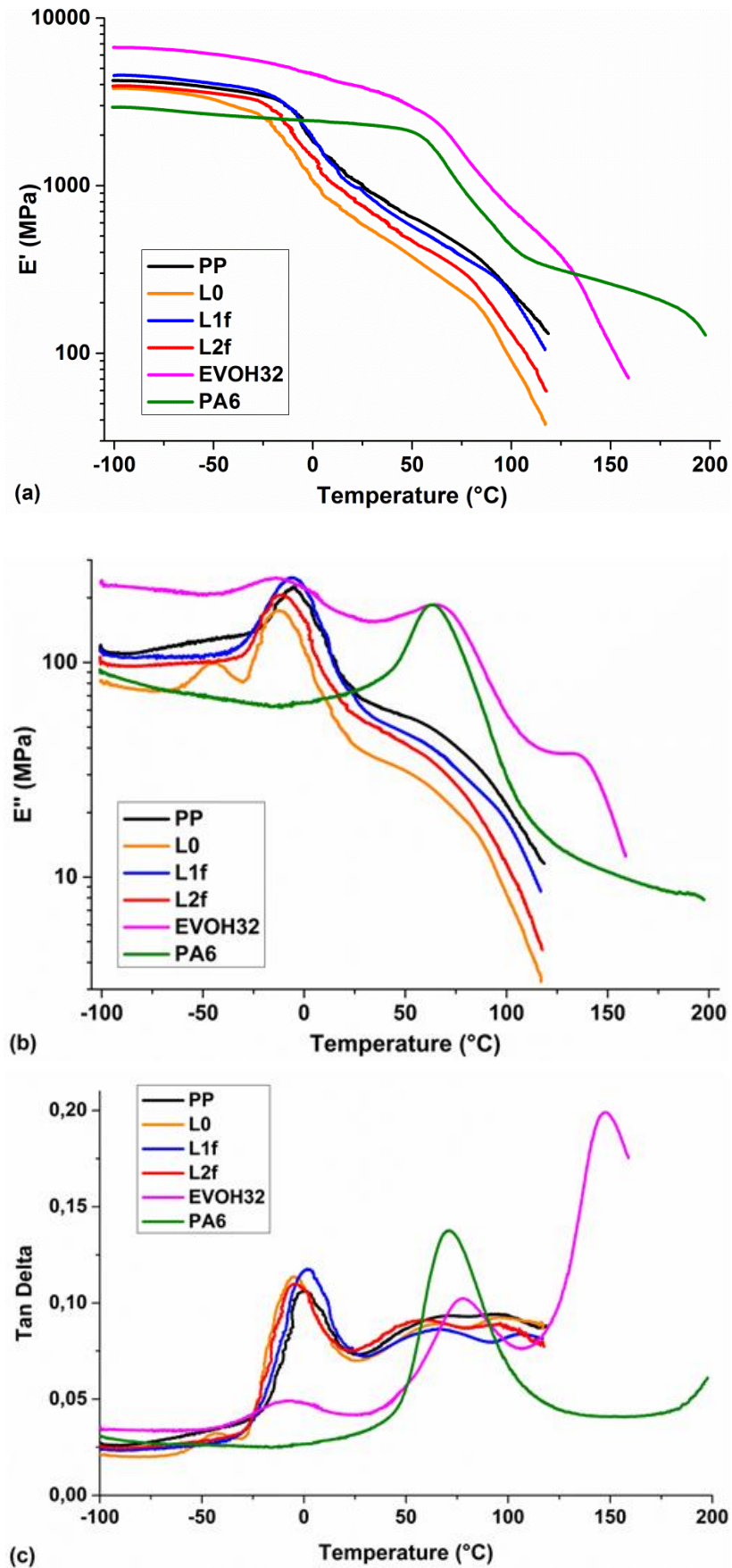


Figure 76 Evolution (a) des modules de conservation, (b) des modules de perte des polymères et (c) de $\tan \delta$ en fonction de la température

Au-dessus de 0°C, les polyoléfines ont les modules élastiques E' les plus bas, dans l'ordre décroissant suivant : PP, L1f, L2f, et L0. L'EVOH est le polymère de plus haut module jusqu'à sa fusion vers 140°C. Il ne présente pas de plateau caoutchoutique clairement identifiable. Cette absence peut s'expliquer, entre autres, par les faibles masses molaires de l'EVOH par rapport aux PA6 et aux polyoléfines. Le PA6 a un comportement intermédiaire et son module E' est supérieure au-delà de 140°C car il possède une température de fusion plus haute. L'évolution des modules visqueux E'' des différents matériaux est équivalente.

Plusieurs pics liés aux relaxations des polymères sont visibles sur les courbes de $d'E''$ et de $\tan \delta$. Les températures des transitions mécaniques associées à la transition vitreuse T_α ont été évaluées à partir de $\tan \delta$ (Tableau 12). Il s'agit d'un outil puissant pour détecter la transition vitreuse par rapport aux mesures en DSC classique. Les valeurs de T_α sont proches de 0 pour les polyoléfines et un peu plus faibles pour les liants L0 et L2f. Les transitions alpha de l'EVOH et du PA6 sont plus élevées (entre 70 et 80°C). On retrouve donc la même tendance qu'en DSC. De plus, la DMA permet d'obtenir les températures de transition mécanique associées à la transition vitreuse pour les polyoléfines alors qu'elles n'étaient pas détectables en DSC.

Polymère	T (°C)	T_α (°C)
PP	-	0
L0	-43	-4
L1f	-	1
L2f	-	-3
EVOH32	-8	78
PA6	-	72

Tableau 12 Températures de transition des polymères déterminées par spectrométrie mécanique dynamique

La transition secondaire (γ) à -43 °C du liant L0 n'est pas visible pour le PP et les autres liants. Elle est associée à la relaxation de l'élastomère qu'il contient. De plus, les transitions (α') entre 60 et 100°C des polyoléfines peuvent être liées aux défauts cristallins [210]. La relaxation secondaire à -8 °C de l'EVOH a été attribuée à la relaxation des groupements latéraux [211].

4. Conclusion

Dans le cadre du projet ASPECT, les matériaux utilisés dans les structures multicouches sont un PP en couche externe, un PA6 ou un EVOH en couche centrale et un liant de type PP-g-AM pour les compatibiliser. Un certain nombre de liants ont été présentés. Ils sont constitués d'un concentré PP-g-AM qui est dilué dans une matrice de PP. Les liants diffèrent par la structure moléculaire des chaînes greffées, par la quantité d'anhydride maléique et par leur viscoélasticité.

L'étude des propriétés physico-chimiques et structurales des polymères a été présentée pour les principaux matériaux : le PP, les liants L0, L1f et L2f, les EVOH ainsi que le PA6. Il a été montré que les distributions des masses molaires du PA6 et particulièrement des EVOH sont décalées vers les faibles masses par rapport au PP et aux liants. Il faut noter que les concentrés de PP-g-AM (CC1 et CC2) ont des masses molaires faibles et proches de celles d'EVOH. Les chaînes de PP portant l'anhydride maléique greffé sont donc courtes. Il est important de prendre en compte l'existence des chaînes de

petites tailles dans les EVOH et les liants car elles seront impliquées directement dans les phénomènes de diffusion et de réaction aux interfaces. En outre, il existe une différence notable du nombre moyen de fonctions réactives par chaîne selon les polymères. Le PA6 possède un seul groupement amine en bout de chaîne alors que les EVOH contiennent environ 400 groupes hydroxyles sur leurs chaînes. Les PP-g-AM des concentrés sont également multifonctionnelles. Les chaînes des CC1 et CC2 ont respectivement 6 et 1,6 AM/chaîne. Dans les systèmes compatibilisés, les copolymères formés aux interfaces résultent de l'association d'un liant avec le PA6 ou l'EVOH. Il est donc important de noter que la nature et la quantité des groupements réactifs des matériaux impactent la structure moléculaires des copolymères.

Par ailleurs, la sensibilité thermique du PA6 et surtout des EVOH a été mise en évidence en analyse thermogravimétrique. L'évolution des masses molaires de ces polymères a aussi été étudiée afin d'évaluer les modifications structurales engendrés par une sollicitation thermomécanique. L'augmentation \overline{M}_w au cours du temps est plus prononcée dans le cas de l'EVOH. La réticulation de ce dernier semble être le mécanisme de dégradation prépondérant.

L'étude rhéologique de la stabilité thermique a permis de confirmer que les polyoléfines sont relativement stables alors que le PA6 est plus sensible à cause des réactions de post-condensation. Quant à l'EVOH, il présente une sensibilité importante à la température, ce qui corrobore la perte de masse mesurée par ATG. La réticulation et la dégradation thermique sont les deux phénomènes mis en jeu dans la dégradation de l'EVOH. La réticulation est favorisée en présence d'oxygène alors que la dégradation est prépondérante lorsque la température augmente. Il est donc nécessaire de limiter la température à 230°C et réduire le temps de séjour dans le procédé afin de limiter sa dégradation.

Les propriétés rhéologiques en viscoélasticité linéaire ont été étudiées pour tous les polymères. Les couches barrières, PA6 et EVOH, sont de loin les matériaux les plus visqueux. Le PP et le liant L0 ont des modules de viscosités complexes plus faibles, suivies des liants L1f et L2f. Les temps de relaxation caractéristiques et les spectres continus de relaxation ont été déterminés. Les polyoléfines ont des temps de relaxation plus longs et donc une élasticité plus importante que les couches barrières. Le PA6 est le moins élastique des polymères étudiés. La différence d'élasticité entre les polymères diminue lorsque la température augmente. Les rapports de viscosité et d'élasticité seront amplement discutés dans le chapitre concernant la mise en forme des structures multicouches.

Il faut donc retenir le contraste de viscosité et d'élasticité entre les matériaux et notamment entre les couches barrières (EVOH et PA6) et les polyoléfines (PP et liants). Ces différences de comportement rhéologique peuvent être à l'origine d'instabilités des écoulements dans le procédé de coextrusion. A la lumière de ces résultats, d'autres liants ont été préparés par ARKEMA afin de pouvoir atténuer ce contraste de viscoélasticité. L'étude de la mise en œuvre des structures multicouches et de l'apparition du défaut de granité est détaillée dans le chapitre suivant.

Chapitre 3 : Mise en forme de structures multicouches et étude du défaut de granité - approche macroscopique

Les propriétés physico-chimiques et rhéologiques des polymères ont été finement caractérisées dans le chapitre précédent. La coextrusion de films multicouches a ensuite été réalisée avec l'ensemble de ces matériaux. Ce chapitre concerne l'étude du défaut de granité et de son apparition dans les films multicouches coextrudés. Plusieurs technologies de stratification en coextrusion ont été utilisées au centre de recherche du CERDATO (ARKEMA) et à l'INSA. Tout d'abord, les différentes lignes de coextrusion et les conditions de mise en œuvre sont détaillées. Ensuite, le défaut de granité est étudié en fonction des paramètres procédé et de la nature des matériaux utilisés. L'objectif est de déterminer les possibles relations entre le défaut de granité et les instabilités interfaciales généralement rencontrées dans les écoulements stratifiés. L'objectif est de cerner les conditions et paramètres d'apparition de ce défaut au regard de l'ensemble des technologies de stratification employées.

1. Procédés de coextrusion

1.1 Lignes de coextrusion semi-industrielle (CERDATO)

Une partie des essais de coextrusion a été effectuée au CERDATO (ARKEMA). La structure initialement étudiée dans le cadre du projet ASPECT est celle utilisée par ARKEMA pour l'évaluation des granités. Les paramètres procédé (températures, débits) ainsi que les matériaux ont été modifiés au cours des essais. Les films ont été réalisés à l'aide de deux procédés différents, en coextrusion de film à plat (cast) puis en coextrusion gonflage. Cette section présente le détail de chaque procédé utilisé.

1.1.1 Coextrusion de film à plat (cast)

La ligne de coextrusion « Collin Cast » permet de réaliser du film plat, du couchage et de la lamination. Elle est constituée de trois extrudeuses de rapport $L/D=25$ avec des vis de diamètre de 45 mm (couche externe), de 30 mm (liant) et de 25 mm (couche interne). Elles ont des profils de vis de type PE, avec une zone d'avalement plus longue pour la vis de 45 mm. Des canaux relient les extrudeuses et le bloc de répartition : il y en a deux pour l'extrudeuse avec la vis de 45 mm et un seul pour les deux autres. La stratification des couches de polymères est réalisée dans le bloc (Figure 77). Des coulisseaux et des barillets tournants permettent d'ajuster le nombre (de 1 à 5) et l'épaisseur des différentes couches. La filière est de type porte-manteau de 250 mm de large avec un entrefer réglable entre 300 μm et 1 mm.

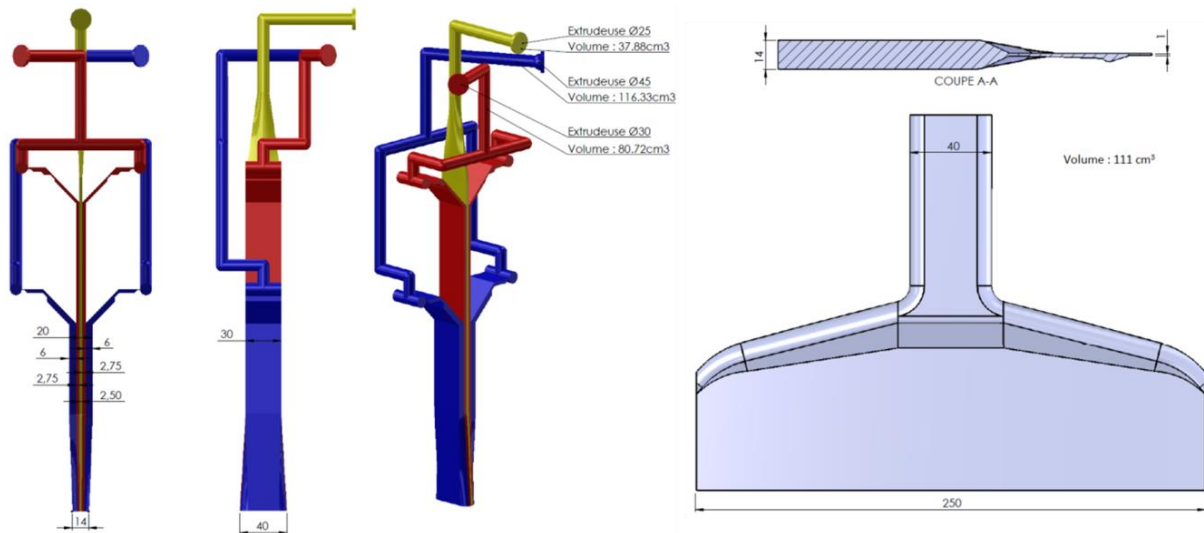


Figure 77 Plans des écoulements dans le bloc et la filière (CERDATO, ARKEMA). Plans 3D obtenus par CAO à l'INSA à partir des plans fournis par ARKEMA

Le film en sortie de filière est refroidi sur un rouleau thermorégulé à 30°C et par une lame d'air positionnée perpendiculairement au film. Des buses d'air sont également placées sur les bords du film pour limiter les effets de bord. Le film est ensuite entraîné sur le banc d'étirage à une vitesse de ligne définie et est ensuite bobiné.

1.1.2 Coextrusion gonflage

La ligne de coextrusion gonflage « Collin Gaine » est constituée de 5 extrudeuses de rapport L/D de 25, une pour chaque couche du film : deux pour la couche externe (D=30mm), deux pour le liant (D=20mm) et une pour la couche interne (D=25mm). Les profils de vis sont de type PE avec des embouts malaxeurs de type Maddock sur les extrudeuses du PP et celle de l'EVOH. Les couches se superposent une à une dans la filière en partant de la couche interne jusqu'à la couche externe. La filière est une filière pancake avec cinq plaques empilées les unes sur les autres, une plaque par couche. Le polymère rentre d'un côté de la plaque, le canal est ensuite divisé en deux canaux puis de nouveau en deux. Le parcours entre les extrudeuses et la sortie de filière est plus court qu'en coextrusion cast. Les temps de séjour des polymères dans la filière sont par conséquent plus faibles. A débit équivalent, le temps ouvert à la réaction est donc plus court en coextrusion gonflage.

Le refroidissement de la bulle à la sortie de la filière s'effectue grâce à un anneau de refroidissement simple flux avec de l'air à température ambiante. La bulle passe dans une cage de calibration formée de petits rouleaux en plastiques (mobiles autour de leurs axes) afin de maintenir sa forme jusqu'aux rouleaux pinceurs qui permettent d'aplatir la gaine. Elle est alors étirée et ensuite bobinée.

1.2 Lignes de coextrusion à l'INSA

La majorité des essais de coextrusion ont été réalisés à l'INSA sur deux machines de coextrusion de film à plat. Elles diffèrent par leur taille et leur technologie de stratification des polymères.

1.2.1 Coextrusion pilote (cast)

Tout comme la ligne de coextrusion cast du CERDATO (ARKEMA), la machine de coextrusion pilote est constituée de trois extrudeuses (couche externe, liant et couche barrière), d'un bloc de répartition et d'une filière. Les caractéristiques des extrudeuses sont listées dans le tableau suivant :

Extrudeuse	A (interne)	B (liant)	C (externe)
Diamètre de vis (mm)	30	20	25
Rapport L/D	26	20	20
Vitesse de rotation des vis (tr/min)	100	100	100
Débit (kg/h)	0-8	0-2	0-6

Tableau 13 Caractéristiques des extrudeuses de la coextrusion pilote (INSA)

Les vues de l'écoulement de la matière dans le bloc et le schéma de la filière sont présentées sur la Figure 78. La stratification est progressive, le liant s'ajoute d'abord de chaque côté de la couche interne puis la couche externe en dernier. L'angle de contact entre les couches n'est pas le même que celle dans le bloc du CERDATO, ici les couches se superposent perpendiculairement. La filière est intermédiaire entre une filière queue de poisson et une filière porte-manteau. La largeur en sortie est de 360 mm et l'entrefer est réglable entre 0,2 et 1 mm.

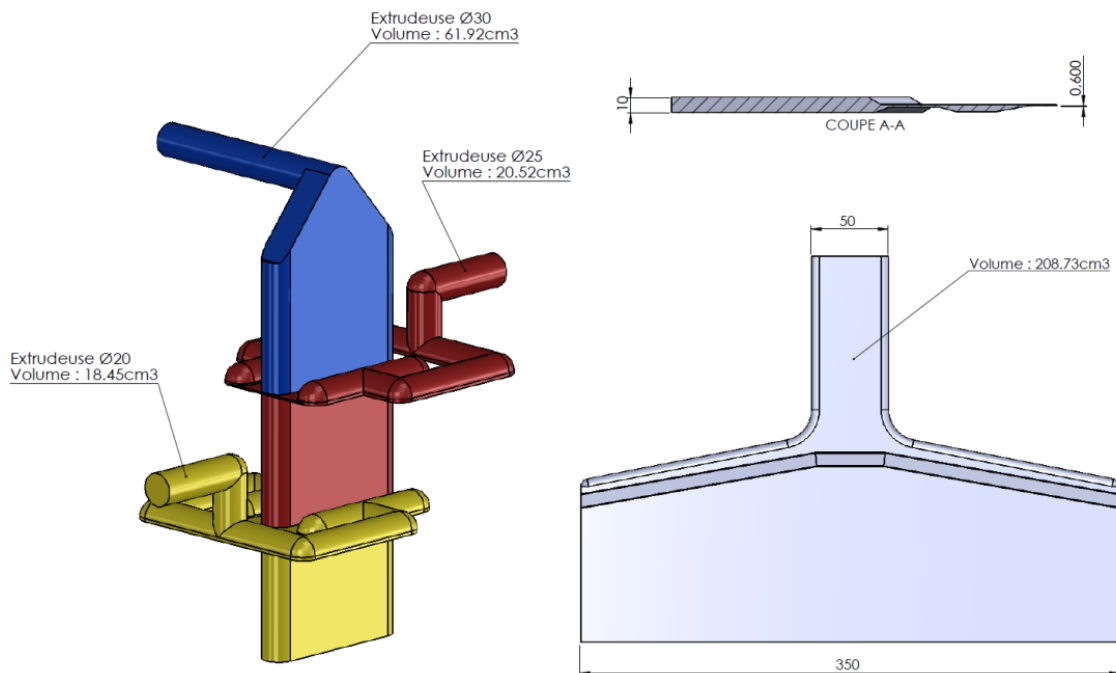


Figure 78 Plans des écoulements dans le bloc et la filière – coextrusion pilote (INSA)

En sortie de filière, le film est refroidi à l'aide d'une lame d'air et plaqué sur un rouleau thermorégulé pour être ensuite entraîné sur une série de rouleaux et bobiné. Des busettes d'air ont été rajoutées pour plaquer les bords des films sur le rouleau et limiter les surépaisseurs. Il s'agit d'une technologie versatile permettant d'avoir des structures bi ou tricouches en mettant des inserts.

1.2.2 Micro-coextrusion (cast)

La micro-coextrusion est une machine de laboratoire spécialement conçue pour l'INSA de Lyon. Elle a une taille plus modeste et permet donc d'extruder de plus faibles quantités de matières. Les débits atteignables ainsi que les caractéristiques de chaque extrudeuse sont données dans le Tableau 14.

Extrudeuse	A (interne)	B (liant)	C (externe)
Diamètre de vis (mm)	18	12	15
Rapport L/D	25	25	25
Vitesse de rotation des vis (tr/min)	69	69	69
Débit (g/min)	0-70	0-70	0-70

Tableau 14 Caractéristiques des extrudeuses de la micro-coextrusion (INSA)

De façon similaire aux machines précédentes, il y a trois extrudeuses dont les écoulements se rejoignent dans le bloc puis la filière porte-manteau (Figure 79 et Figure 80).

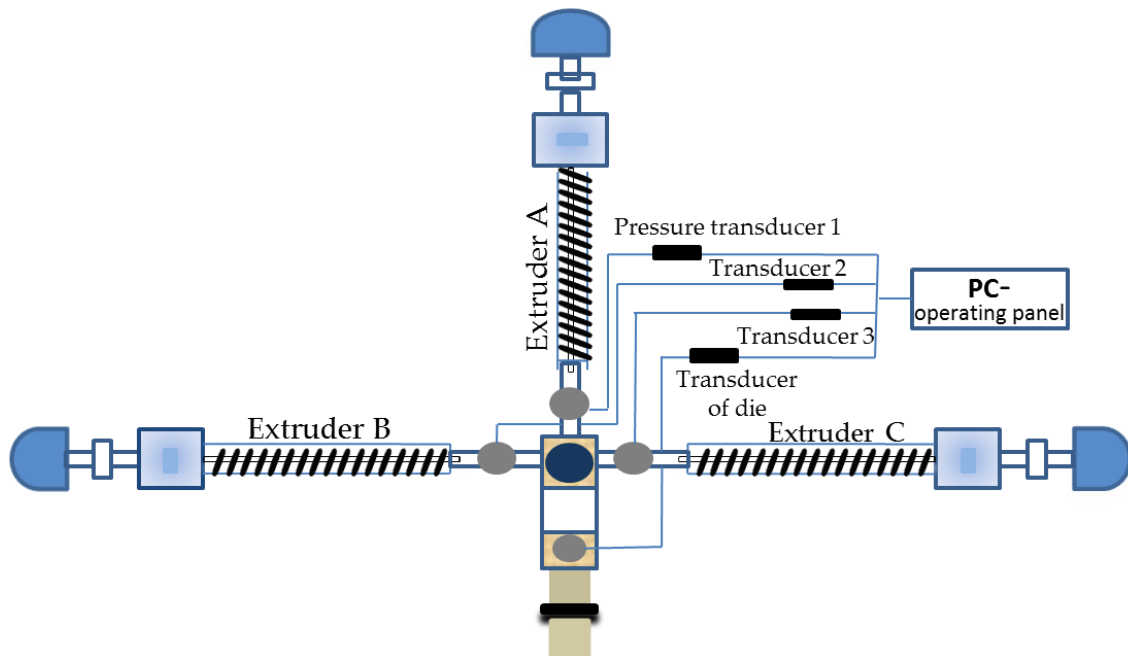


Figure 79 Schéma global de la micro-coextrusion (INSA)

La technologie de stratification dans le bloc est intermédiaire entre un bloc de répartition classique et une filière multicanaux. En effet, la superposition des couches a lieu dans le bloc mais juste avant l'entrée dans la filière. Le volume occupé par l'écoulement multicouche dans le bloc est faible en comparaison aux blocs de coextrusion du CERDATO et de la ligne pilote de l'INSA. Un tel design du procédé permet d'atteindre des temps de contact réduits entre les couches réactives.

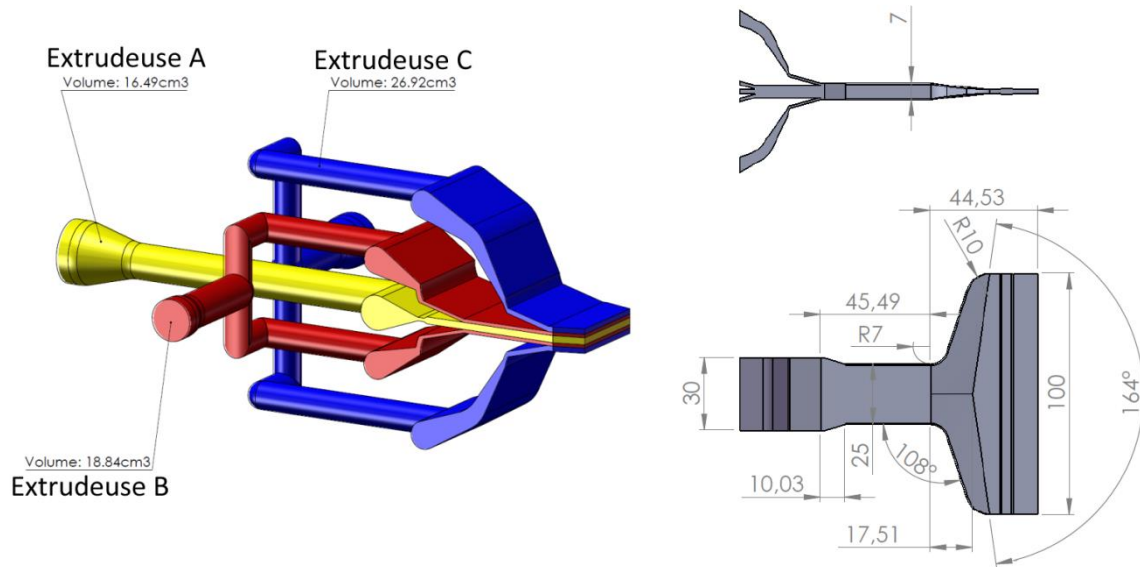


Figure 80 Plans des écoulements dans le bloc et la filière – micro-coextrusion (INSA)

Le bloc a une géométrie variable avec différents inserts permettant de modifier le nombre et la configuration de l'écoulement multicouche. A la sortie de la filière, le film est refroidi sur un rouleau thermorégulé pour être ensuite étiré et bobiné.

1.3 Etude préliminaire (étalonnage des extrudeuses)

Le paramètre variable permettant d'ajuster les débits des extrudeuses est la vitesse de rotation des vis. La connaissance des débits en sortie d'extrudeuse est utile pour remonter aux temps de séjour ou calculer les taux de cisaillement dans le procédé. Un étalonnage a été effectué sur toutes les extrudeuses des machines de l'INSA. La masse de polymère extrudée pendant 2 min est pesée pour plusieurs vitesses de rotation de vis. Les mesures ont été faites avec le PP qui sera utilisé en couche externe. Un exemple de résultats pour la coextrusion pilote est représenté sur la Figure 81.

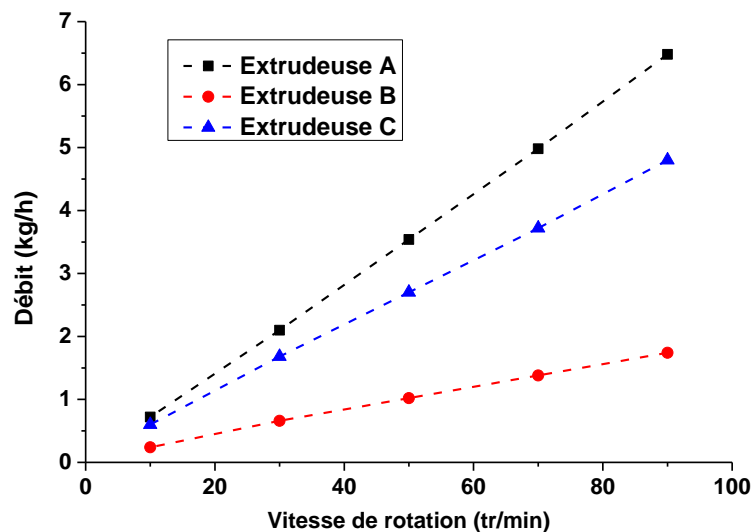


Figure 81 Exemple de résultats donnant les débits en fonction de la vitesse de rotation des vis – coextrusion pilote (INSA)

Le débit de chaque extrudeuse augmente linéairement avec la vitesse de rotation des vis. Un comportement similaire est observé avec les extrudeuses de la micro-coextrusion. L'extrudeuse A pour la couche centrale a les débits les plus élevés, suivie de l'extrudeuse de la couche externe et enfin celle du liant avec les débits les plus faibles. Cela s'explique par le fait que la couche de liant est souvent la plus fine dans les structures multicouches. Il n'y a donc pas besoin de débits très élevés pour extruder le liant.

La pente de chacune de nos courbes a été obtenue par régression linéaire en fixant l'intersection vitesse/débit à (0,0). Elles sont rassemblées dans le Tableau 15 pour les deux machines de coextrusion de l'INSA et la ligne COLLIN Cast du CERDATO.

Machine	A (interne)	B (liant)	C (externe)
Collin Cast	0,07	0,09	0,25
Coextrusion pilote	0,071	0,020	0,054
Micro-coextrusion	0,025	0,009	0,019

Tableau 15 Facteur reliant vitesse de rotation des vis (tr/min) et débits (kg/h) des extrudeuses (coextrusions INSA)

L'étalonnage a aussi été effectué sur l'extrudeuse B avec les liants L0 et L2f. Les résultats sont proches, l'écart maximal sur la pente obtenue avec le PP ou les liants est de 5%. Cet étalonnage donne une bonne estimation des débits dans nos extrudeuses. Cela nous a permis de prévoir les conditions de mise en œuvre à faire varier afin d'étudier l'apparition du défaut de granité.

1.4 Evaluation des temps de séjour

Le temps de séjour est un paramètre important dans la mise en œuvre de polymères, notamment en présence de matériaux sensibles thermo-mécaniquement. Le temps de séjour dans le bloc et la filière pour un débit massique Q_m donné peut être déterminé en connaissant la masse volumique ρ et le volume V occupé par la matière :

$$t = \frac{\rho V}{Q_m} \quad (II.15)$$

Les volumes des canaux dans le bloc et la filière des différentes lignes de coextrusion ont été déterminés à partir des plans numériques et sont rassemblés dans le Tableau 16. Le volume matière dans le bloc de la coextrusion pilote de l'INSA est deux fois plus faible que dans le bloc du CERDATO mais le volume de la filière est presque deux fois plus élevé. Le volume total filière + bloc est donc malgré tout légèrement plus restreint pour la coextrusion de l'INSA. On observe également que les volumes de la micro-coextrusion sont bien inférieurs par rapport aux deux autres procédés.

Machine	V bloc (cm ³)	V filière (cm ³)	V total (cm ³)
CERDATO Cast	235	110	345
Coextrusion pilote	101	209	310
Micro-coextrusion	62	15	77

Tableau 16 Volume occupée par la matière dans le bloc de répartition et la filière des lignes de coextrusion cast

Par ailleurs, le temps de contact des couches réactives d'un système compatibilisé permet d'avoir le temps ouvert à la réaction à l'état fondu dans le bloc et la filière. Il est obtenu en considérant uniquement le volume où la couche centrale et le liant sont en contact. On peut distinguer trois zones dans le cas d'un film constitué de cinq couches :

- 3 couches B/A/B dans le bloc
- 5 couches C/B/A/B/C dans le bloc
- 5 couches C/B/A/B/C dans la filière

On prend les valeurs maximales des débits pour déterminer les temps de contact courts et les débits à une vitesse minimale de 5 tr/min pour les temps de contact longs (Tableau 17). Les volumes des trois zones sont donnés dans le Tableau 18 pour chaque procédé de coextrusion ainsi que les temps de contact minimal et maximal dans chacune de ces zones.

		Extrudeuse A (couche interne)	Extrudeuse B (liant)	Extrudeuse C (couche externe)
CERDATO Cast	Débit min (kg/h)	0,4	0,5	1,3
	Débit max (kg/h)	4	15	25
Coextrusion pilote	Débit min (kg/h)	0,4	0,10	0,3
	Débit max (kg/h)	7	2	5,4
Micro-coextrusion	Débit min (kg/h)	0,1	0,05	0,1
	Débit max (kg/h)	1,8	0,63	1,3

Tableau 17 Valeurs minimale et maximale des débits utilisées pour évaluer les temps de contact et les taux de cisaillement dans le bloc de répartition et la filière des procédés de coextrusion

Zone	Paramètre	CERDATO Cast	Coextrusion pilote	Micro-coextrusion
B/A/B bloc	V (cm ³)	24	19,1	3,24
	t _c min (s)	4	6	4
	t _c max (s)	85	130	55
C/B/A/B/C bloc	V (cm ³)	83	19,1	1,98
	t _c min (s)	5	4	2
	t _c max (s)	115	80	20
C/B/A/B/C filière	V (cm ³)	110	209	15
	t _c min (s)	7	54	12
	t _c max (s)	155	880	165
Total	V (cm³)	217	247	20
	t_c min (s)	16	64	18
	t_c max (s)	355	1090	240

Tableau 18 Volumes et temps de contact de l'écoulement multicouche dans les procédés de coextrusion

Bien que des temps de contact inférieurs à 30 s soient atteignables, les vitesses maximales de rotation des vis ne seront pas utilisées en pratique. Les temps de contact moyens entre les couches seront donc intermédiaires entre les temps minimum et maximum. Il y a une différence importante entre les temps maximums selon le procédé. Sur la ligne de coextrusion pilote de l'INSA, le temps de contact peut être très long. L'étude sur ces différentes machines permet d'accéder à une large gamme de temps de contact entre les couches réactives de polymères.

1.5 Evaluation des taux de cisaillement apparents dans la zone de stratification

La déformation en cisaillement d'un écoulement multicouche en coextrusion peut être à l'origine d'instabilités interfaciales. Le cisaillement à considérer est donc celui dans le bloc et la filière où les polymères se superposent à l'état fondu. On donne ici le calcul du taux de cisaillement dans le cas de fluides incompressibles au comportement newtonien dans le cas d'un écoulement laminaire, en régime permanent et en supposant qu'il n'y a pas de glissement à la paroi. Les taux de cisaillement à la paroi sont donnés dans les trois zones du bloc et de la filière où l'écoulement est stratifié :

- 3 couches B/A/B dans le bloc
- 5 couches C/ B/A/B /C à la sortie du bloc et à l'entrée de la filière
- 5 couches C/ B/A/B /C en sortie de filière

$$\dot{\gamma}_m = \frac{6Q_v}{Wh^2} \quad (\text{II.16})$$

La hauteur du canal dans la zone terminale de la filière étant variable, les taux de cisaillement ont été déterminés pour les valeurs minimales et maximales de l'entrefer. Ils sont calculés à partir de l'équation (II.16) avec h la hauteur du canal et W sa largeur et Q_v le débit volumique dans la zone considérée. Les débits utilisés sont les mêmes que pour l'évaluation des temps de contact dans le bloc et la filière déterminés dans la section précédente (Tableau 17).

Coextrusion	Paramètre	B/A/B bloc	C/B/A/B/C sortie bloc	C/B/A/B/C filière entrefer max	C/B/A/B/C filière entrefer min
CERDATO Cast	h (mm)	8	14	1	0,3
	W (mm)	30	40	250	250
	$\dot{\gamma}_{paroi}$ min (s ⁻¹)	0,8	0,6	17	194
	$\dot{\gamma}_{paroi}$ max (s ⁻¹)	21	12	382	4247
Coextrusion pilote	h (mm)	10	10	1	0,2
	W (mm)	50	50	350	350
	$\dot{\gamma}_{paroi}$ min (s ⁻¹)	0,2	0,3	4	101
	$\dot{\gamma}_{paroi}$ max (s ⁻¹)	3	6	81	2020
Micro-coextrusion	h (mm)	4	7	2	0,1
	W (mm)	30	25	100	100
	$\dot{\gamma}_{paroi}$ min (s ⁻¹)	0,6	0,4	1,3	130
	$\dot{\gamma}_{paroi}$ max (s ⁻¹)	9	6	18	1818

Tableau 19 Taux de cisaillement maximal aux parois dans les procédés de coextrusion

Les taux de cisaillement sont plus élevés dans la coextrusion du CERDATO car les débits atteignables sont plus importants que sur les machines de l'INSA. On remarque globalement que le taux de cisaillement est faible dans le bloc de répartition, il est inférieur à 10 s⁻¹ à l'INSA et dépasse à peine 20 s⁻¹ pour la machine du CERDATO. Le cisaillement est plus marqué dans la zone terminale de la filière car l'épaisseur du canal est plus faible que dans le bloc et en entrée de filière. Lorsque

l'entrefer est ouvert au maximum, le taux de cisaillement reste modeste sur la coextrusion pilote et surtout sur la micro-coextrusion. Il est par contre élevé (presque 400 s^{-1}) sur la Collin Cast. La réduction de l'entrefer amplifie largement le taux de cisaillement qui est alors supérieur à 1000 s^{-1} . La gamme de vitesse de cisaillement imposée à l'écoulement multicouche est donc très large. On retiendra qu'elle est la plus élevée en sortie de filière au niveau où l'entrefer est réglable.

2. Etude du défaut de granité en coextrusion

2.1 Conditions opératoires

Les films multicouches de notre étude ont été coextrudés sur des procédés différents au CERDATO (ARKEMA) et à l'INSA. Les polymères et les conditions opératoires de chaque campagne d'essais varient selon les paramètres matériaux et procédé que l'on a voulu étudier. Cette section présente les objectifs et les conditions de mise en œuvre des essais réalisés. Tous les matériaux coextrudés, notamment l'EVOH et le PA6, ont été séchés dans une étuve sous vide à 80°C pendant au moins une nuit.

2.1.1 Mise en forme de films multicouches au CERDATO

2.1.1.a Coextrusion cast

La première campagne d'essais réalisée au CERDATO en 2012 avait pour but d'observer dans des conditions industrielles le défaut de granité dans des films multicouches coextrudés avec l'EVOH32 et les liants de base de l'étude (L0, L1f et L2f). Les températures d'extrusion de l'EVOH ou de l'ensemble du procédé (extrudeuses + bloc + filière) ainsi que les débits ont varié afin d'observer leur incidence sur l'apparition du défaut (Tableau 20, essais A1, A2 et A3). En enlevant la couche externe de PP, des structures tricouches liant/EVOH/liant ont aussi été obtenus.

Essai	Débits (kg/h)			Ratios de débits	Temps de contact			
	A	B	C	B/A	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	t (s)
A1	1,1	1,4	9,0	1,4	28	21	28	76
A2	2,1	2,9	18	1,4	14	10	14	38
A3	3,2	4,3	27	1,4	9	7	9	25
A4	2,2	2,1	3,8	0,9	16	30	39	85

Tableau 20 Liste des débits et des temps de contact entre le liant et la couche centrale dans le bloc et la filière pour des films 5 couches obtenus sur la ligne COLLIN Cast du CERDATO

Une deuxième campagne d'essais a eu lieu en 2014 afin de valider sur la ligne de coextrusion semi-industrielle les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire à l'INSA. L'objectif était d'étudier les différents liants formulés en fonction du concentré de PP-g-AM utilisé, de leur taux d'AM global et de la viscosité de la matrice de polypropylène. On a coextrudé des films multicouches contenant ces liants avec l'EVOH32 ou le PA6. L'effet du cisaillement sur le défaut de granité a aussi été étudié, soit

en modifiant la distance entre l'interface réactive et la paroi (essai A4), soit en faisant varier l'entrefer en sortie de filière. Hormis ces essais, l'entrefer en sortie de filière était toujours fixé à 300 μm .

Le Tableau 21 rassemble les matériaux utilisés sur la ligne Collin Cast. Les temps de contact t de chaque essai (Tableau 20) sont séparés selon trois zones, t_1 pour l'écoulement tricouche B/A/B dans le bloc, t_2 pour la structure C/B/A/B/C dans le bloc et t_3 dans la filière. Sur l'ensemble des essais, les temps de contact à l'état fondu du liant et de la couche centrale sont assez courts entre 30 et 90 secondes environ.

Extrudeuse	$\varnothing 25$	$\varnothing 30$	$\varnothing 45$
Matériaux		PP	PP
		LO	
	PA6	L1f / L1f-0.05	
	EVOH32	L1v / L1v-0.05	
		L2f / L2f-0.05	
		L2v / L2v-0.05	

Tableau 21 Matériaux utilisés lors des essais sur la coextrusion Collin Cast (CERDATO)

Les profils de températures des extrudeuses avec une température du bloc et de la filière à 230°C sont les suivants :

- PP et PE ($\varnothing 45$) : 200 – 210 – 220 – 230 – 230 – 230 °C
- EVOH ($\varnothing 25$) : 190 – 200 – 210 – 210 – 210 °C ou 200 – 210 – 220 – 230 – 230 °C
- Liants ($\varnothing 30$) : 200 – 210 – 210 – 220 – 230 – 230 °C

Les films ont aussi été coextrudés à plus basse température. Les profils de températures appliqués avec une température du bloc et de la filière à 210°C sont :

- PP ($\varnothing 45$) : 190 – 200 – 210 – 210 – 210 – 210 °C
- EVOH ($\varnothing 25$) : 190 – 200 – 210 – 210 – 210 °C
- Liants ($\varnothing 30$) : 190 – 200 – 200 – 210 – 210 – 210 °C

Le PA6 a été coextrudé à plus haute température avec le bloc et la filière à 255°C et les profils de températures ci-dessous :

- PP ($\varnothing 45$) : 200 – 210 – 220 – 230 – 230 – 230 °C
- PA6 ($\varnothing 25$) : 220 – 240 – 260 – 270 – 270 °C
- Liant ($\varnothing 30$) : 200 – 210 – 210 – 220 – 230 – 230 °C

Tous les films 5 couches ont été obtenus à épaisseur constante de 126 μm . Pour cela, la vitesse d'étirage des films en sortie de filière a été ajustée en fonction du débit global. La répartition des épaisseurs des films PP/liant/barrière/liant/PP mesurée au CERDATAO pour les essais A1, A2 et A3 est de 50/8/10/8/50 μm et de 25/8/60/8/25 μm pour l'essai A4.

2.1.1.b Coextrusion gonflage

Quelques essais ont été réalisés sur la ligne de coextrusion gonflage afin d'examiner l'effet d'un procédé de coextrusion différent du cast sur l'apparition ou non du défaut de granité. Etant donné les différences de technologies entre les deux types de coextrusion, on peut s'attendre à ce que l'aspect des films change selon le procédé utilisé.

Extrudeuse	Ø25	2x Ø30	2x Ø45
Matériaux	EVOH32	L0 L1f L2f PP	PP

Tableau 22 Matériaux utilisés lors des essais sur la coextrusion Collin Gaine (CERDATO)

Les polymères mis en œuvre par coextrusion gonflage sont généralement plus visqueux qu'en coextrusion de film à plat. Dans notre cas, les matériaux utilisés (Tableau 22) ne sont pas adaptés et notamment les polyoléfinés qui sont trop fluides. Les paramètres procédé ont donc été ajustés pour pouvoir extruder la structure multicouche. La bulle a pu être « assise » uniquement avec une hauteur de figeage de 450 mm.

La température de la filière a été abaissée à 210°C avec les profils de températures des extrudeuses listés ci-dessous :

- PP (Ø30) : 180 – 190 – 200 – 200 – 200 – 200 °C
- EVOH (Ø25) : 190 – 200 – 210 – 210 – 210 – 210 °C
- Liants (Ø20) : 190 – 200 – 200 – 210 – 210 °C

2.1.2 Mise en forme de films multicouches à l'INSA

2.1.2.a Coextrusion pilote (cast)

La majorité des essais de coextrusion ont été effectués à l'INSA. La machine de coextrusion pilote a tout d'abord été utilisée avec les différentes couches barrières et les liants de base de notre étude (Tableau 23).

Extrudeuse	A (Ø30)	B (Ø20)	C (Ø25)
Matériaux	PA6 EVOH32 EVOH38	L0 L1f L2f PP	PP

Tableau 23 Matériaux utilisés lors des essais sur la coextrusion pilote (INSA)

L'influence des paramètres procédé dont la température et les débits (i.e. les épaisseurs et le temps de séjour) sur la présence du défaut a été examinée. Le Tableau 24 liste les combinaisons de débits utilisés ainsi que les temps de contact entre la couche centrale et le liant. Dans les conditions des séries d'essais de B1 à B8 et de B9 à B23, le débit de la couche externe de PP reste constant et les débits de la couche centrale et du liant varient. Lors des essais B24 et B25, le débit de la couche

externe a été divisé par 6 et le débit de la couche centrale a été multiplié respectivement par 2 et 4 par rapport à l'essai B2. Cela permet de déplacer l'interface réactive liant/EVOH vers la paroi où le cisaillement est le plus élevé. Le temps de contact entre le liant et la couche barrière est compris entre 1 et 6 min environ pour les essais réalisés sur cette machine de coextrusion.

Essai	Débits (kg/h)			Ratios de débits B/A	Temps de contact			
	A	B	C		t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	t (min)
B1	0,6	1,9	3,2	3,35	22	10	105	2,3
B2	0,6	1,1	3,2	2,01	32	11	121	2,7
B3	0,6	0,6	3,2	1,00	48	13	137	3,3
B4	1,1	0,6	3,2	0,50	32	11	122	2,7
B5	2,3	0,6	3,2	0,25	19	9	99	2,1
B6	5,3	0,6	3,2	0,11	9	6	66	1,4
B7	5,3	0,3	3,2	0,05	10	6	68	1,4
B8	6,7	0,1	3,2	0,01	8	5	60	1,2
B9	0,4	0,1	2,2	0,27	122	21	230	6,2
B10	0,4	0,6	2,2	1,61	59	18	195	4,5
B11	1,2	0,3	2,2	0,24	37	15	165	3,6
B12	1,2	0,6	2,2	0,47	31	14	153	3,3
B13	1,2	1,3	2,2	1,10	22	12	128	2,7
B14	1,2	1,0	2,2	0,79	26	13	139	3,0
B15	1,2	1,7	2,2	1,42	19	11	118	2,5
B16	2,4	0,3	2,2	0,12	20	11	124	2,6
B17	2,4	0,6	2,2	0,24	18	11	117	2,4
B18	3,6	0,3	2,2	0,08	14	9	100	2,1
B19	4,3	1,0	2,2	0,22	11	7	82	1,7
B20	5,0	0,3	2,2	0,06	10	7	81	1,6
B21	6,4	0,1	2,2	0,01	8	6	70	1,4
B22	6,4	0,3	2,2	0,04	8	6	68	1,4
B23	6,4	1,7	2,2	0,27	7	5	59	1,2
B24	1,1	1,1	0,5	1,00	24	20	213	4,3
B25	2,3	1,1	0,5	0,50	16	14	152	3,0

Tableau 24 Liste des débits et des temps de contact entre le liant et la couche centrale dans le bloc et la filière pour des films 5 couches obtenus sur la coextrusion pilote de l'INSA

Avec une température de 230°C dans le bloc et la filière, les profils de températures des extrudeuses sont :

- PA6 : 225 – 235 – 240 – 240 °C
- EVOH : 200 – 210 – 220 – 230 °C
- PP et liants : 200 – 210 – 230 – 230 °C

La coextrusion à plus basse température avec le bloc et la filière à 210°C, le profil de températures pour l'EVOH, le PP et les liants est 190 – 200 – 210 – 210 °C. Lorsque la température du bloc et de la filière est de 190°C, le profil de températures des extrudeuses est 180 – 190 – 190 – 190 °C.

A la différence des films coextrudés au CERDATO, la vitesse d'étirage est fixée et les films obtenus n'ont donc pas tous la même épaisseur. En parallèle, la vitesse d'étirage a été modifiée en gardant des températures et des débits constants dans le procédé pour étudier son rôle dans l'aspect final des films.

2.1.2.b Micro-coextrusion (cast)

Les structures multicouches ont également été obtenues par micro-coextrusion. Dans un premier temps des essais similaires à ceux de la coextrusion pilote ont été réalisés pour vérifier les résultats obtenus précédemment avec l'EVOH38 et le PA6. Dans un second temps, différents liants ont été étudiés (Tableau 25) afin de mettre en évidence l'impact de leurs formulations sur le défaut de granité.

Extrudeuse	A (Ø18)	B (Ø12)	C (Ø15)
Matériaux	PA6 EVOH38	PP	PP
		L0	
		L1f / L1f-0.05 / L1f-0.2	
		L1v	
		L2f	
		L2v	
		L3f	
L4f			

Tableau 25 Matériaux utilisés lors des essais sur la micro-coextrusion (INSA)

Le Tableau 26 liste les combinaisons de débits utilisés et les temps de contact associés sont listés dans le. Les temps de contact entre le liant et la couche barrière sont compris entre 30 et 90 secondes environ et sont bien plus courts que ceux rencontrés sur la ligne de coextrusion pilote. Les essais ont été réalisés à vitesse d'étirage constante (2 tr/min) et en faisant varier les débits de chaque extrudeuse. De plus, l'influence la vitesse d'étirage et de la température du chill-roll a ensuite été prise en compte.

Essai	Débits (kg/h)			Ratios de débits B/A	Temps de contact			
	A	B	C		t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	t (s)
C1	0,2	0,4	0,6	1,8	13	4	34	52
C2	0,2	0,4	0,2	1,8	13	6	49	68
C3	0,2	0,2	0,6	0,7	22	6	43	71
C4	0,6	0,5	1,3	0,9	8	2	18	28
C5	0,2	0,2	0,4	0,9	25	7	53	84

Tableau 26 Liste des débits et des temps de contact entre le liant et la couche centrale dans le bloc et la filière pour des films 5 couches obtenus sur la micro-coextrusion

De façon similaire aux autres machines de coextrusion, on a fait varier les débits des extrudeuses et les températures de mise en œuvre. A 210°C ou 230°C dans le bloc et la filière, les profils de températures des trois extrudeuses sont respectivement 200 – 210 – 210 °C ou 200 – 210 – 230 °C.

2.2 Stabilité des films multicouches coextrudés

2.2.1 *Elaboration de cartes de stabilité expérimentales*

Afin de représenter la stabilité des films multicouches coextrudés, des cartes de stabilité ont été construites expérimentalement. On s'intéresse à l'interface des films multicouches coextrudés où a lieu la réaction de compatibilisation. L'aspect des films est schématisé en fonction du ratio des débits massiques des extrudeuses de la couche centrale (PA6 ou EVOH) et du liant. Dans le cas des systèmes non-réactifs, le liant est remplacé par le PP. Les ratios de débits de deux couches adjacentes traduisent indirectement les ratios d'épaisseurs. Chaque ligne du graphique correspond à une configuration donnée, avec un liant et une couche centrale, caractérisée par le rapport de leurs viscosités à cisaillement nul en ordonnée. L'aspect des films dans les cartes de stabilité est réparti en quatre catégories :

- Stable : le film ne présente aucun défaut ou instabilité, il est translucide
- Défaut : un défaut apparaît dans le film avec une perte de transparence. Il concerne notamment le défaut de granité
- Vagues : des instabilités d'écoulement apparaissent dans les films sous forme de larges chevrons réguliers
- Chaotique : les défauts et/ou instabilités sont très importantes dans les films et conduisent à une déformation importante en volume et/ou la formation de trous

En ce qui concerne le défaut d'encapsulation, ce phénomène a été observé sur les bords des films coextrudés. Malgré l'existence du phénomène d'encapsulation, ce type de défaut n'est pas pris en compte dans les cartes de stabilité expérimentales car il est limité aux extrémités des films et n'altère pas la zone centrale.

Tout d'abord, les structures non-réactives PP/PP/(PA6 ou EVOH32)/PP/PP et réactives PP/L0/(PA6 ou EVOH32)/L0/PP ont été comparées. La carte de stabilité de ces systèmes obtenus sur la coextrusion pilote de l'INSA à 230°C est visible sur la Figure 82. Ils correspondent aux essais B1 à B8 du Tableau 24. La température de 230°C est la seule permettant de coextruder dans les mêmes conditions l'EVOH en limitant sa dégradation et le PA6 qui a une température de fusion plus élevée que l'EVOH.

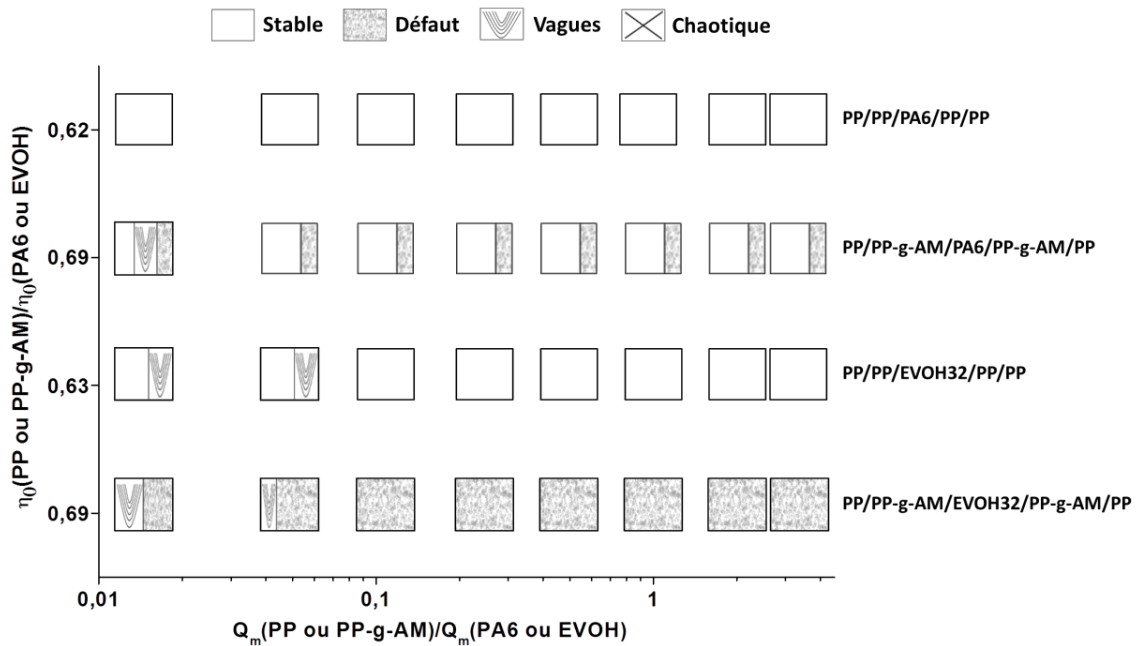


Figure 82 Carte de stabilité de films multicouches réactifs et non-réactifs avec le PA6 ou l'EVOH à 230°C

La Figure 83 montre les photos des différents films coextrudés à iso-conditions à 230°C avec un rapport de débits liant/barrière intermédiaire de 0,5. Cela permet de visualiser qualitativement la façon dont on perçoit un objet à travers les films. La distance entre la feuille (où est inscrit le mot film) et le film coextrudé est fixée à 10 cm. Selon les défauts des structures multicouches, l'inscription est plus ou moins lisible en comparaison avec une référence (Figure 83 (a)) où il n'y pas de film. Une photographie des instabilités de type vagues est également montrée (Figure 83 (b)).

On observe nettement l'absence de défaut dans les films non compatibles, avec le PP à la place du liant (Figure 83(c) et Figure 83 (d)). Seules des instabilités sous forme de vagues peuvent être observées pour des ratios de débit inférieurs à 0,05 entre le PP et l'EVOH32. Il y globalement très peu d'instabilités d'écoulement dans ces films non-réactifs. Les structures multicouches peuvent être déstabilisées si le polymère le plus élastique constitue la couche centrale ou le composant minoritaire [32, 33]. Le plus élastique de nos matériaux, le PP, est placé en couche externe et il est le constituant majoritaire de nos films. Cette configuration favorise la stabilité des écoulements multicouches en coextrusion.

Dans le cas des structures compatibles avec le PA6 et le liant L0, un très léger défaut peut être observé. Les films multicouches sont toutefois stables et gardent une transparence importante (Figure 83(e)). Ce n'est par contre pas le cas des systèmes réactifs contenant l'EVOH. En effet, les films avec l'EVOH et le liant L0 présentent un défaut important avec une diminution forte voire totale de la transparence (Figure 83(f)). Ce défaut est le défaut de « granité » et il est toujours présent quel que soit le ratio de débit liant/EVOH.



Figure 83 Photographies des films multicouches réactifs et non réactifs comprenant le PA6 ou l'EVOH32 – visualisation de la transparence des films en présence de défauts et des instabilités de type vagues

Des instabilités de type vagues ont aussi été observées avec les deux couches barrières (PA6 et EVOH) et le liant L0 aux faibles ratios de débit liant/barrière (Figure 83(b)). On observe des vagues de plus grande amplitude dans les systèmes réactifs par rapport aux films non compatibles. L'origine de ce type d'instabilité provient de la déformation de la couche la plus fine lorsque les polymères se superposent à l'état fondu dans le bloc [40]. Si le débit de la couche centrale est 20 fois plus élevé que le débit de la couche de PP ou de liant, la différence de vitesse engendre une déformation de la couche minoritaire. La couche la plus fine est celle du PP ou du liant se déposant sur la couche barrière pour former un écoulement tricouche avant que la couche externe ne s'ajoute. De plus, les instabilités sous forme de vagues peuvent être observées simultanément au défaut de granité dans les films réactifs avec l'EVOH. Les deux phénomènes sont donc bien distincts, le défaut de granité n'est pas une instabilité interfaciale de type vagues. La deuxième principale instabilité aux interfaces est celle de type zig-zag, elle sera prise en compte par la suite afin de savoir si elle peut être corrélée ou non au défaut de granité.

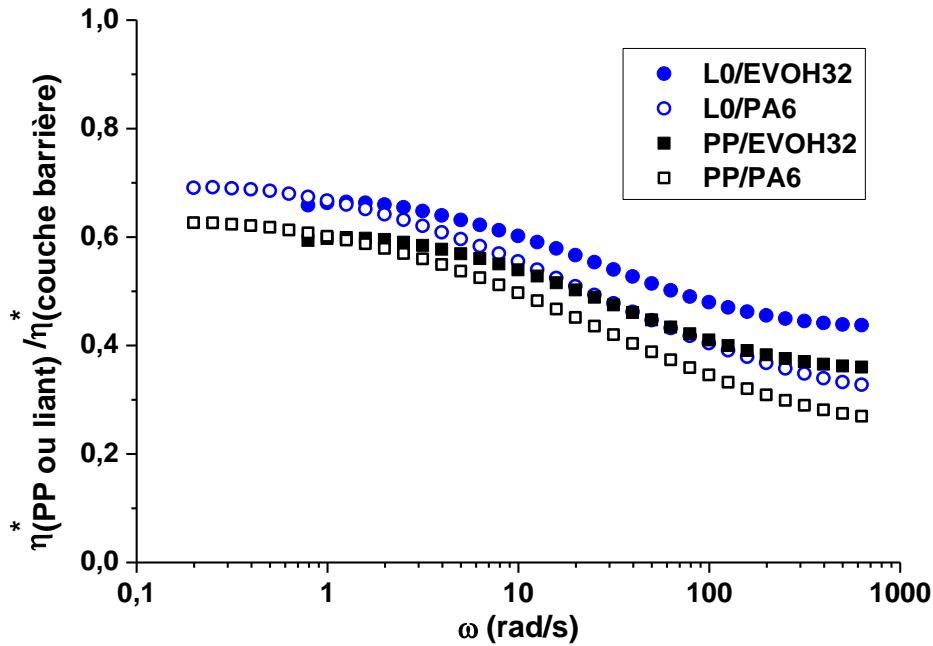


Figure 84 Rapports de viscosité complexe entre le PP ou le liant L0 et les couches barrières PA6 ou EVOH à 230°C

L'évolution des rapports de viscosités complexes mesurées en rhéométrie dynamique à 230°C est représentée sur la Figure 84 pour les quatre systèmes. Les ratios de viscosités entre les polyoléfines (PP ou liant) et les couches barrières (PA6 ou EVOH) sont tous assez proches autour de 0,6-0,7 aux basses fréquences et entre 0,3 et 0,5 aux hautes fréquences. Le contraste de viscosité du liant L0 est plus faible avec l'EVOH qu'avec le PA6. Ce sont donc les structures avec le PA6 qui devraient être les moins stables. Le défaut de granité est pourtant présent uniquement dans les films avec l'EVOH et le liant L0. Ce défaut est spécifique au couple EVOH/PP-g-AM et ne peut donc pas être attribué au contraste de viscosité entre ces polymères. De façon similaire, les rapports d'élasticité liant/barrière sont calculés par le rapport des temps de relaxation moyens obtenus via les diagrammes Cole-Cole. Ils sont de 3,9 pour les paires PP/EVOH et L0/EVOH et de 4,8 pour les couples PP/PA6 et L0/PA6. Ces ratios d'élasticités sont donc assez proches. Les ratios un peu plus faibles avec l'EVOH qu'avec le PA6 devraient être bénéfiques aux systèmes EVOH/liant. Ce n'est pourtant pas le cas car ces systèmes comportent justement le défaut de granité. Le contraste de propriétés rhéologiques entre le liant et l'EVOH ne peut donc pas expliquer à lui seul la formation du défaut de granité en coextrusion.

Notre étude se concentre ensuite sur les systèmes réactifs. Des films multicouches ont été coextrudés à 230°C avec les trois couches centrales PA6, EVOH32 et EVOH38 et les trois liants de base L0, L1f et L2f. Les débits utilisés correspondent aux essais B9 à B23 du Tableau 24. Les cartes de stabilité pour ces essais sont visibles pour chaque couche barrière sur la Figure 85, la Figure 86 et la Figure 87.

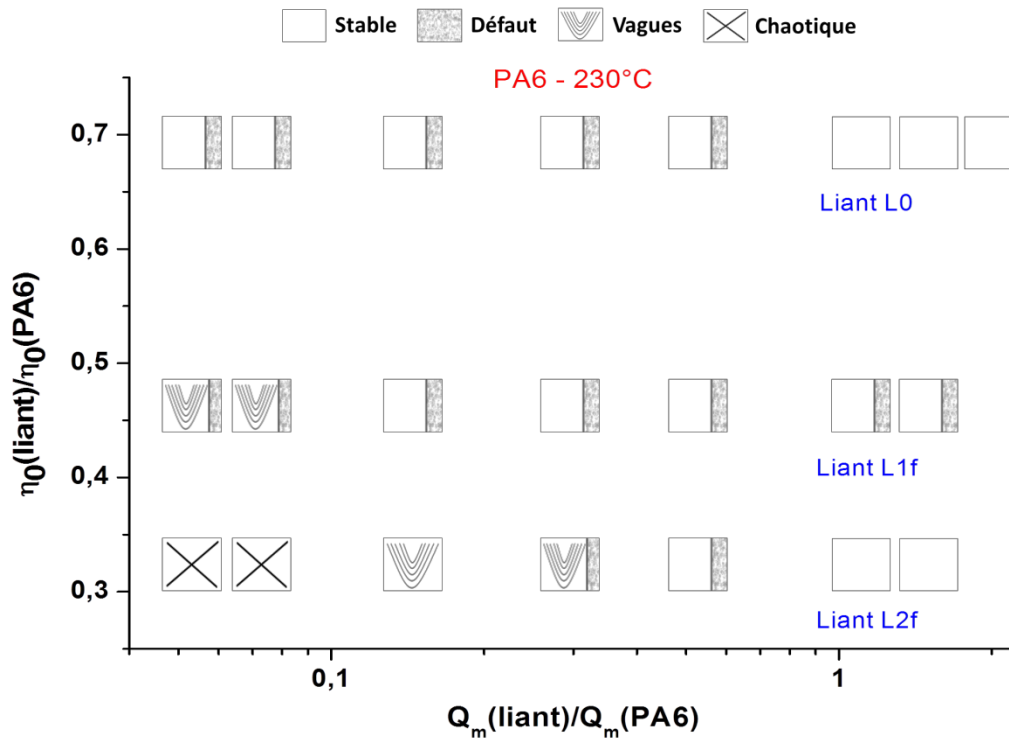


Figure 85 Carte de stabilité de films multicouches PP/liant/PA6/liant/PP à 230°C

On remarque que les films avec le PA6 présentent très peu de défauts en comparaison aux films contenant les EVOH. Il y a toujours des instabilités de type vagues qui apparaissent en dessous d'un certain ratio de débit liant/PA6. Ce ratio limite dépend du rapport de viscosité entre les deux couches. En effet, plus le contraste de viscosité entre le liant et le PA6 est important plus les vagues apparaissent à un ratio de débit élevé (0,2 pour le liant L2f). La vitesse, i.e. le débit de PA6 nécessaire pour déformer la fine couche de liant diminue donc avec la viscosité du liant. Dans le cas du liant L2f, l'aspect des films devient chaotique pour des ratios de débit inférieurs à 0,1. Les vagues sont amplifiées et déstructurent totalement les films.

La présence d'instabilités sous forme de vagues jusqu'à un comportement chaotique est également visible dans les structures multicouches avec l'EVOH32 (Figure 86) ou l'EVOH38 (Figure 87). Elles apparaissent aussi à des ratios de débits liant/barrière plus élevés lorsque la viscosité du liant diminue. Par ailleurs, le défaut de granité est visible sur tous les films coextrudés simultanément avec un EVOH et un liant PP-g-AM. Les défauts observés sont homogènes sur toute la largeur du film avec les liants L0 et L1f. Il existe par contre des zones plus ou moins larges avec le liant L2f où le film est translucide et paraît donc plus stable. Même si localement le défaut de granité peut être plus important avec le liant L2f, on considère que le film est plus stable puisque le défaut recouvre une moindre surface du film. La différence d'aspect n'est pas toujours flagrante entre les films, il y a un peu moins de défaut de granité avec l'EVOH38 qu'avec l'EVOH32. On remarque une amélioration des films pour des ratios de débits liant/barrière supérieurs à 0,5. Les bandes de stabilité où il y a moins de défaut de granité sont toujours visibles avec le couple EVOH38/L2f. Bien que le défaut de granité soit toujours homogène avec les liants L0 et L1f, on observe aussi de très fines bandes transparentes avec ces liants et l'EVOH38 contrairement aux films avec l'EVOH32. De plus, les films coextrudés avec l'EVOH32 ont une coloration jaune plus importante qu'avec l'EVOH38. Cela confirme les résultats obtenus précédemment lors de l'étude de la stabilité thermique des matériaux.

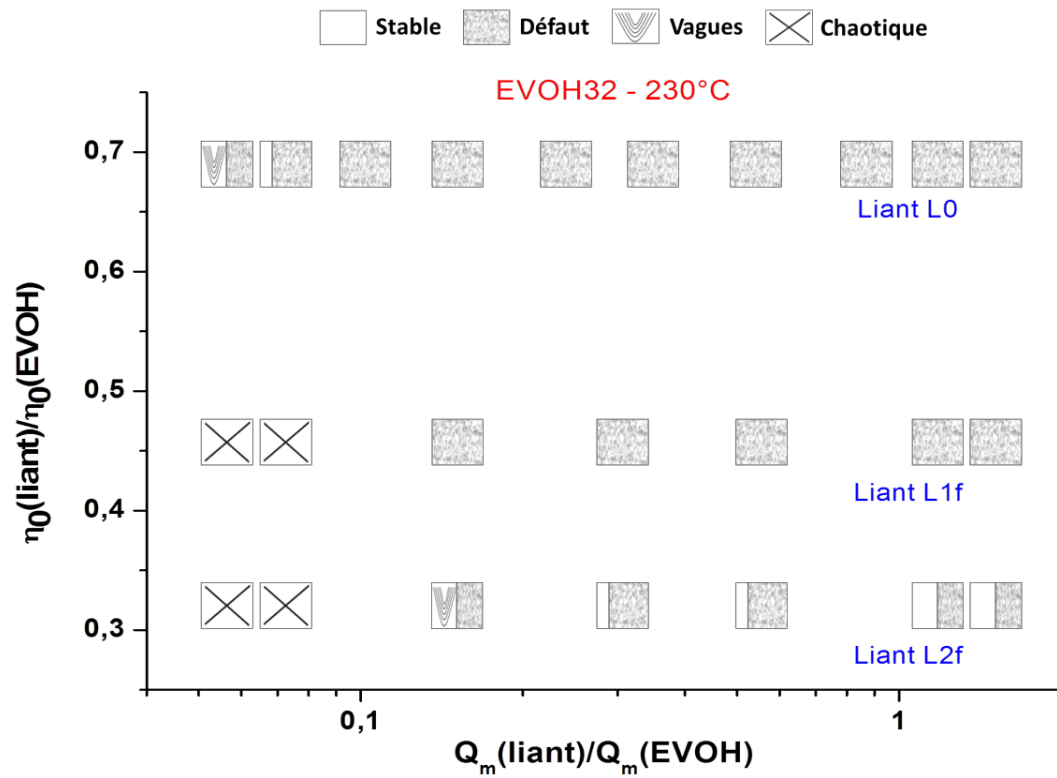


Figure 86 Carte de stabilité de films multicouches PP/liant/EVOH32/liant/PP à 230°C

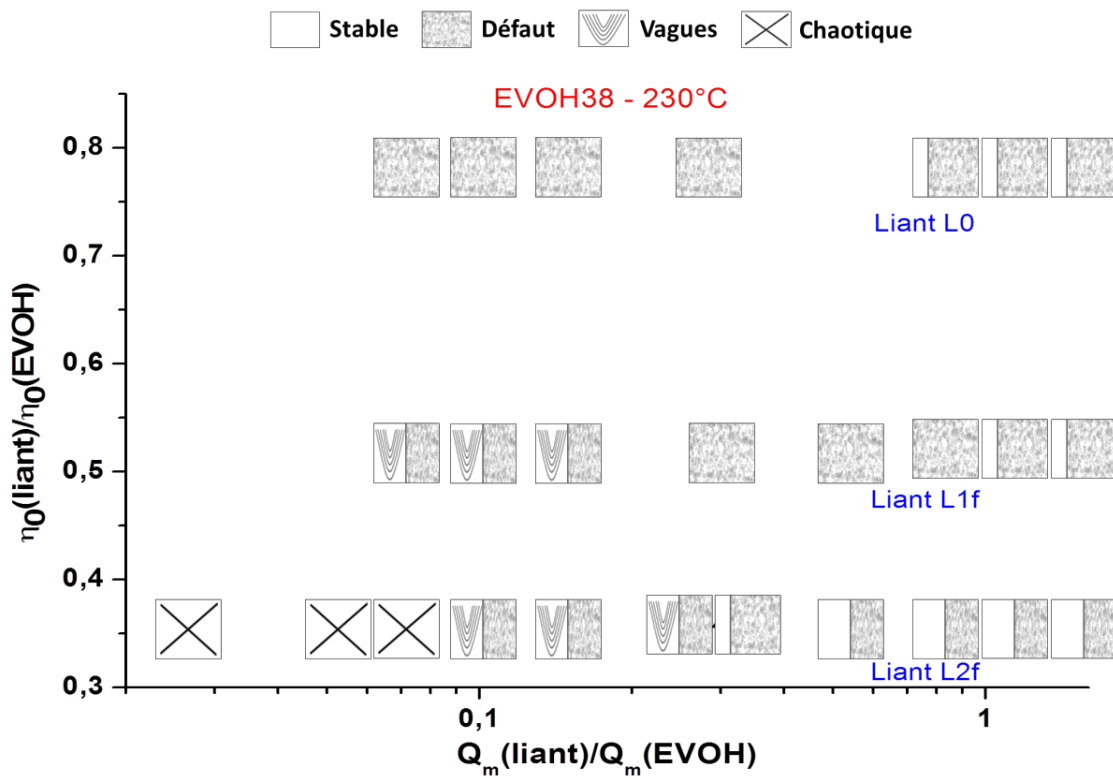


Figure 87 Carte de stabilité de films multicouches PP/liant/EVOH38/liant/PP à 230°C

Les films 5 couches PP/liant/EVOH38/liant/PP ont aussi été coextrudés à plus basse température, 210°C et 190°C au lieu de 230°C. La Figure 88 est la carte de stabilité décrivant l'aspect des films multicouches coextrudés à 190°C.

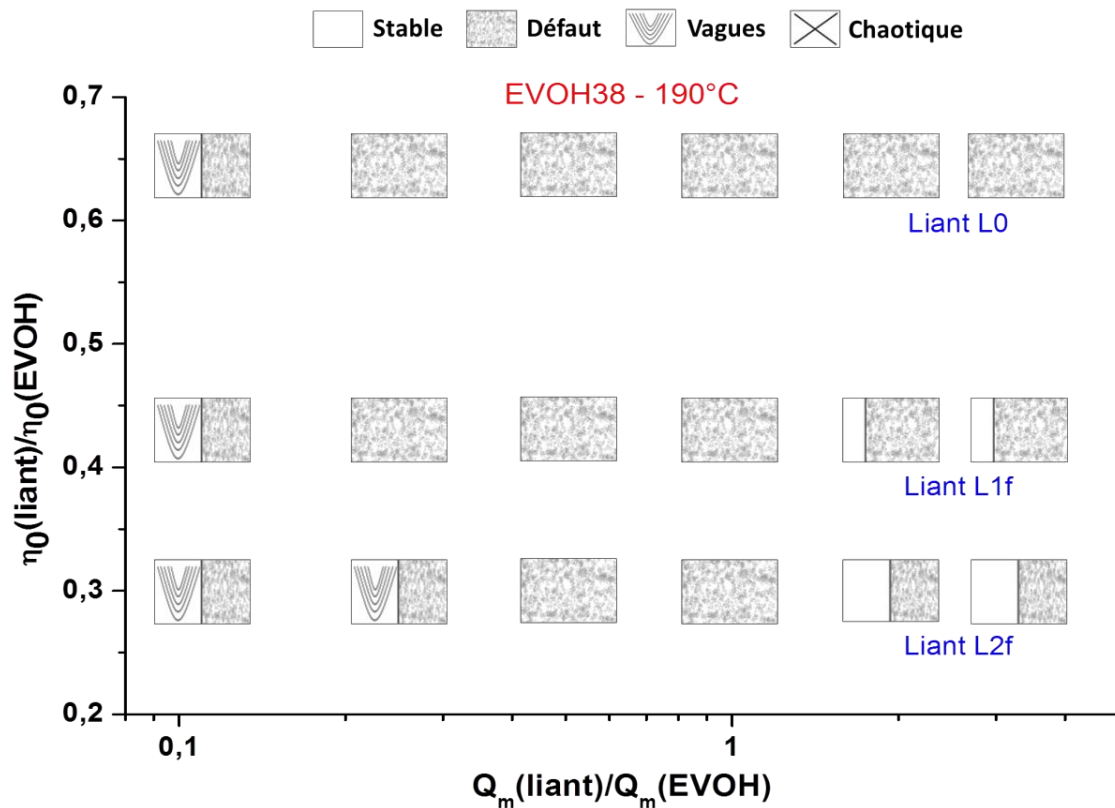


Figure 88 Carte de stabilité de films multicouches PP/liant/EVOH38/liant/PP à 190°C

On a sensiblement les mêmes résultats à 190°C qu'à 230°C (Figure 87) :

- Instabilités de type vagues pour les faibles ratios de débits et davantage avec le liant L2f dû à l'écart de viscosité plus important par rapport à l'EVOH
- Le défaut de granité est visible sur tous les films
- Des zones/bandes de stabilité sont présentes pour les liants L1f et L2f aux ratios de de débits supérieurs à 1

La reproductibilité des résultats a été vérifiée. Hormis les rapports de viscosités, la carte de stabilité obtenue à 210°C est la même que celle à 190°C. Le défaut de granité est pourtant différent selon la température utilisée. Plus la température de coextrusion diminue, plus le défaut est fin et meilleure est la transparence des films. Les cartes de stabilité expérimentales ne permettent pas d'observer cette amélioration. Elles sont donc insuffisantes pour comprendre l'apparition du défaut de granité dans les films multicouches d'EVOH et de polypropylène compatibilisés par un liant PP-g-AM.

2.2.2 Défaut de granité : description et caractérisations

Le défaut de granité apparait dans les films multicouches contenant au moins une interface entre un liant PP-g-AM et un EVOH. Il apparait juste après la sortie de la filière, avant que l'écoulement soit plaqué sur le rouleau thermorégulé et refroidi par la lame d'air. Les instabilités interfaciales

généralement rencontrées en coextrusion de type vagues ou zig-zag sont régulières et leur motif se répète à une fréquence fixe. Au contraire, le défaut de granité semble aléatoire dans le sens où il ne présente pas d'orientation particulière (Figure 89). Ce défaut entraîne une perte de transparence des films multicouches donnant un aspect de verre dépoli ou de peau d'orange, comme décrit dans un rapport technique de la société Equistar [212].

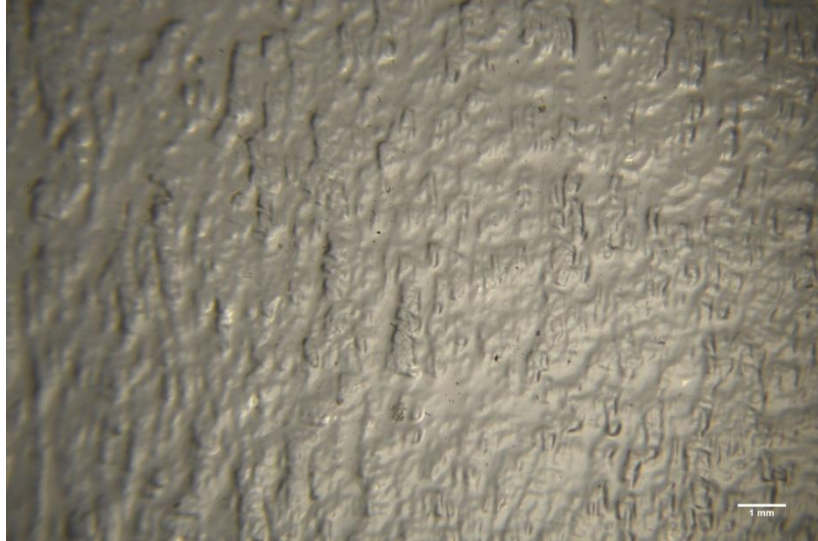


Figure 89 Photographie obtenue à la loupe binoculaire d'un film PP/PP-g-AM/EVOH/PP-g-AM/PP

Dans le cadre du projet ASPECT, les films multicouches ont été observés au microscope optique par ARKEMA et le Laboratoire de Physique du Solide. En plus de l'aspect granuleux plus ou moins marqué en surface, une ondulation de l'interface EVOH/liant a été observée. Elles induisent alors une variation d'épaisseur de la couche centrale d'EVOH. La longueur d'onde de ces oscillations a été évaluée à une centaine de micromètres. Elle est cependant difficile à déterminer car les ondulations ne sont pas forcément régulières.

La conséquence principale des irrégularités des films coextrudés est principalement une altération de leurs propriétés optiques. Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des propriétés optiques d'un matériau. L'apparence visuelle d'un matériau peut être divisée en quatre paramètres principaux [213] :

- la couleur
- la brillance (gloss) : liée à la réflexion de la lumière à la surface de l'échantillon
- la texture : structure en surface et donc plutôt reliée à la rugosité
- la transparence ou la translucidité : entre la transparence totale et l'opacité en fonction de la diffusion de la lumière au travers du matériau

Il faut noter que ces quatre catégories dépendent les unes des autres puisque la texture peut aussi avoir un rôle sur la transparence par exemple. Deux tests sont principalement utilisés dans la mesure de la transparence, la clarté (clarity) et le trouble (Haze). La première mesure la capacité d'un matériau à transmettre la lumière par la diffusion de la lumière aux petits angles. Au contraire, la mesure de haze correspond à proportion de lumière diffusée aux grands angles (plus de 2,5°) et permet de quantifier le trouble d'un film. C'est la mesure de clarté qui a été utilisée par la société Equistar pour évaluer la transparence de leurs films [212]. Globalement, plus le trouble sera

important et plus la clarté sera faible, moins l'échantillon sera transparent. La mesure du haze ou de clarté sont des techniques parmi d'autres pour caractériser certaines propriétés optiques et aucune d'entre elles ne permet, à elle seule, de quantifier de manière exhaustive l'apparence ou l'aspect d'un matériau et de ses défauts. Le défaut de granité est complexe car il y a une déformation à la fois de l'interface et des surfaces des films. La structure multicouche de polymères aux propriétés différentes ne simplifie pas le système à étudier. Par ailleurs, le défaut n'est pas toujours homogène sur toute la largeur du film. Etant donné la complexité du défaut de granité, sa caractérisation est difficile et une seule mesure optique semble insuffisante.

Un test optique a été mis en place pour avoir une méthode permettant de classer les films selon leur aspect et l'intensité du défaut de granité. Ce test de mire optique a été établi au Laboratoire de Physique du Solide. Le film est fixé sur un support à une distance fixe de 10 cm devant la mire (Figure 90(b)). L'observateur se place à 50 cm du support et repère la dernière ligne qu'il arrive à lire au travers du film. Le numéro de ligne correspond alors à la note donnée pour quantifier l'intensité du défaut de granité, entre 1 pour un défaut très sévère et 11 dans le cas d'un film translucide (Figure 90(a)).

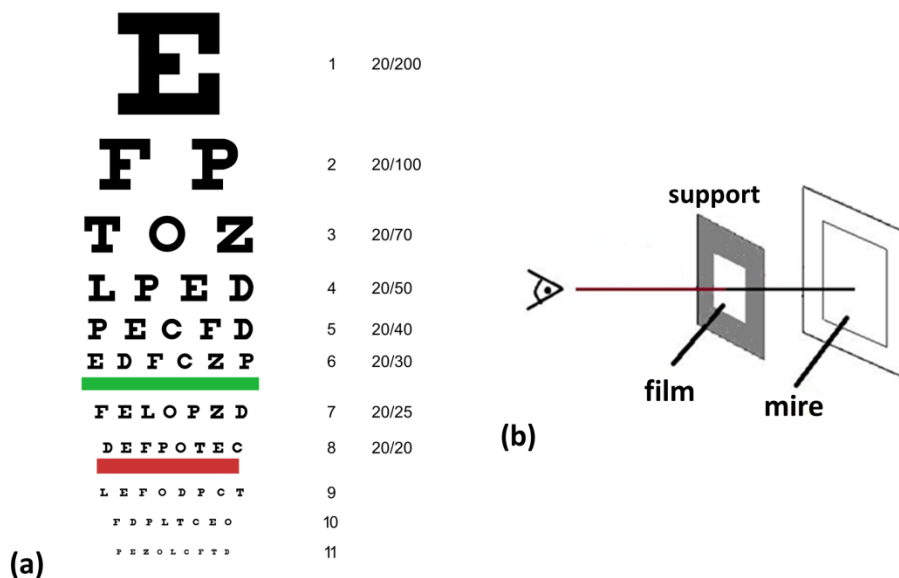


Figure 90 Schéma de (a) la mire et (b) du test de la mire optique

Par ailleurs, l'analyse du défaut de granité par ARKEMA est réalisée en routine au CERDATO par mesure du niveau de gris dans les films multicouches. Les résultats obtenus ont été comparés aux notes de granité déterminées avec le test de la mire optique sur les films de la campagne d'essais de 2014. D'après la Figure 91, il y a une bonne corrélation entre les résultats des deux tests. Les deux méthodes paraissent donc adaptées à la caractérisation globale du défaut de granité dans le but de comparer et classer les films multicouches.

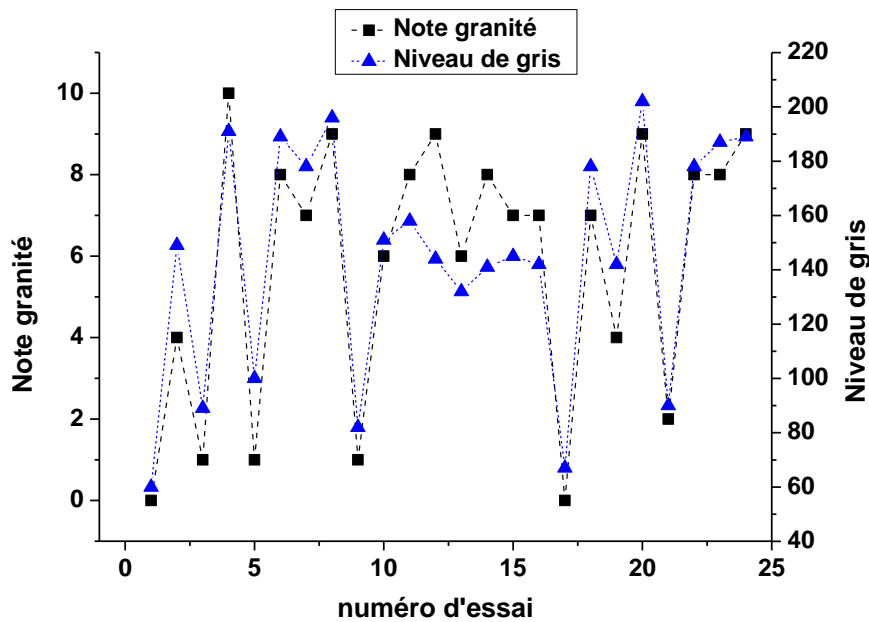


Figure 91 Comparaison des notes de granité et des mesures du niveau de gris d'une même série de films coextrudés

Ces caractérisations donnent effectivement une donnée quantitative de la sévérité du défaut observable dans les films coextrudés PP/liant/EVOH/liant/PP. Il apparaît toutefois délicat de pouvoir comparer des films provenant des différentes machines de coextrusion. En effet, les films n'ont pas tous la même épaisseur et la même largeur. De plus, l'hétérogénéité du défaut peut fausser la mesure notamment avec la mire optique. Enfin, le refroidissement du film a également une influence sur ses propriétés optiques. Lorsque le film refroidi lentement après la filière, notamment à débit d'extrusion élevé, la cristallisation des polymères est plus importante. Les films sont alors plus troubles à cause des sphérolites et plus généralement des structures cristallines. Cet aspect trouble des films ne peut pas être découplé du défaut de granité lors de la mesure du niveau de gris ou du test de la mire optique. Il faut donc prendre avec précaution les résultats de ces caractérisations. Il n'existe pas de technique d'analyse idéale ou complète pour ce type de défaut. Les notes de granité n'ont pas été déterminées pour l'ensemble des films de l'étude. Les résultats présentés dans la section suivante résultent également de l'observation visuelle des films coextrudés sans pour autant leur avoir attribué une note.

2.2.3 Evaluation des paramètres influant sur le défaut de granité

L'objectif premier est de mieux comprendre les mécanismes à l'origine du défaut de granité. Il est donc nécessaire d'évaluer les paramètres influents sur l'apparition de ce défaut afin de mieux comprendre les phénomènes sous-jacents. Les paramètres procédé et matériaux ont été examinés à partir des essais réalisés sur les quatre lignes de coextrusion au CERDATO et à l'INSA.

2.2.3.a Influence des paramètres procédé

Technologie de coextrusion

Les films multicouches coextrudés en film plat à l'INSA ou au CERDATO sont tous plus ou moins marqués par le défaut de granité. Au contraire, les films obtenus avec les mêmes matériaux en coextrusion gonflage ne présentent pas ou très peu de défauts. En plus d'une température de mise en œuvre plus basse, il y a trois différences principales par rapport à la coextrusion cast. Le temps de séjour et donc le temps de contact des couches réactives sont plus courts du fait de la conception de la filière. La zone de stratification des couches de polymères est plus proche de la sortie de la filière. La deuxième différence est le temps de refroidissement du film qui est plus long en coextrusion gonflage. Seul l'air refroidit le film, il n'est pas plaqué sur un rouleau régulé en température. Enfin, l'étirage est bi-axial alors qu'il est uniaxial en coextrusion cast. Le fort étirage pourrait avoir un effet de dilution du défaut de granité par augmentation de la surface. Cette hypothèse semble la moins probable car le défaut n'apparaît pas davantage si la bulle est moins gonflée. Etant donné l'absence du défaut en coextrusion gonflage, la suite de notre étude s'est concentrée sur les procédés de coextrusion cast.

Temps de séjour

Le temps de séjour semble avoir une influence sur l'apparition du défaut de granité. On a pu le faire varier facilement en modifiant les débits d'extrusion. A l'INSA et au CERDATO, les films coextrudés présentent un défaut plus fin lorsque le débit total est plus élevé. Le défaut n'est jamais supprimé mais seulement atténué. Les films peuvent par contre être plus troubles lorsque la cristallisation des matériaux est favorisée lors d'un refroidissement lent de la structure multicouche. On observe ce phénomène quand la vitesse d'étirage du film est augmentée en même temps que les débits pour garder une épaisseur constante. Le contact entre le film et le rouleau de refroidissement étant plus rapide, il n'y a pas de trempe de la structure. Le refroidissement continue lentement le long des différents rouleaux, ce qui favorise la cristallisation des polymères.

Par rapport à la coextrusion pilote de l'INSA, la COLLIN Cast et la micro-coextrusion permettent d'avoir des films avec un défaut de granité plus fin. Or les temps de contact entre le liant et la couche centrale sont plus faibles pour ces deux procédés par rapport à la ligne pilote de l'INSA. Ce temps correspond à la durée pendant laquelle les chaînes de PP-g-AM du liant peuvent réagir avec les groupements hydroxyles de l'EVOH à l'état fondu. Si le temps augmente on s'attend à ce qu'il y ait davantage de copolymères formés à l'interface. Dans ce cas, la présence d'un plus grand nombre de copolymères entre le liant et l'EVOH amplifierait le défaut de granité dans les films multicouches.

Températures

La température de 230°C en tête des extrudeuses, dans le bloc et la filière était initialement utilisée afin de comparer les films contenant le PA6 ou l'EVOH à la même température. Par la suite, les films multicouches PP/liant/EVOH/liant/PP ont été coextrudés à 210°C avec l'EVOH32 et l'EVOH38 ainsi qu'à 190°C avec ce dernier. De façon similaire aux photographies des systèmes non-réactifs et réactifs, celles de la Figure 92 montrent la façon dont on voit à travers les films PP/L0/EVOH32/L0/PP obtenus à 210 ou 230°C sur la coextrusion pilote de l'INSA. Le mot « film » est plus visible à travers le

film coextrudé à 210°C qu'à 230°C. Le défaut de granité est donc atténué lorsque la température globale du procédé est abaissée. Lors des essais au CERDATO, la température de l'extrudeuse de l'EVOH a été abaissée à 210°C tandis que les deux autres extrudeuses pour le PP et le liant ainsi que le bloc et la filière étaient maintenus à 230°C. Dans ce cas-là, aucune différence n'a été observée sur l'aspect du film par rapport à un film coextrudé avec l'EVOH à 230°C en tête d'extrudeuse. La possible dégradation de l'EVOH lorsqu'il est cisailé dans l'extrudeuse devrait être limitée par la diminution de sa température d'extrusion. Puisqu'il n'y a pas d'effet visible sur le défaut de granité en sortie de filière, il semble que le défaut de granité ne provienne pas de la dégradation et de la modification de la structure moléculaire des chaînes d'EVOH.



Figure 92 Photographies montrant l'aspect de films multicouches PP/L0/EVOH32/L0/PP à 210°C et 230°C

En sortie de filière plate, le film est déposé et refroidi sur un rouleau réglé en température. Nous avons évalué l'effet de la température de ce rouleau pour une même structure obtenue sur la micro-coextrusion à un débit donné (essai C5) et à une vitesse d'étrirage fixée. Aucune modification notable du défaut de granité n'a été observée sur la gamme de température de 20 à 80°C en augmentant par palier de 10°C. On observe par contre un aspect plus trouble du film à cause de la cristallisation des polymères lorsque la température du rouleau augmente. Finalement, seules les températures du bloc et de la filière impactent réellement l'intensité du défaut de granité. La stratification des différentes couches de polymères et donc la réaction de compatibilisation ont lieu dans cette partie du procédé. Un abaissement de la température peut modifier la cinétique de la réaction de formation des copolymères entre l'EVOH et le PP-g-AM.

Taux de cisaillement

Les défauts d'extrusion et les instabilités en coextrusion dépendent généralement du taux de cisaillement appliqué sur un polymère et aux interfaces entre deux polymères dans un écoulement multicouche. Les défauts et instabilités peuvent apparaître ou s'amplifier au-delà d'un taux de cisaillement critique. On a déjà pu découpler le défaut de granité des instabilités interfaciales de type vagues. La deuxième instabilité interfaciale à prendre en compte est celle de type « zig-zag » dont la formation est justement liée à une contrainte de cisaillement critique au niveau des interfaces polymère/polymère [40, 41, 214]. On peut donc se demander si le taux de cisaillement dans le procédé de coextrusion peut aussi influencer sur le défaut de granité et si l'on peut le relier à l'instabilité de type « zig-zag ». Le taux de cisaillement qui nous intéresse n'est pas celui imposé par la rotation des vis dans les extrudeuses sur les polymères seuls. On s'intéresse à la sollicitation en cisaillement

de l'écoulement stratifié dans le bloc et la filière plate. Le taux de cisaillement dépend de divers paramètres procédés dont les débits d'extrusion, la température et la géométrie du bloc et de la filière.

Lors de la deuxième campagne d'essais au CERDATO, deux structures PP/liant/EVOH/liant/PP ont été coextrudées avec les épaisseurs suivantes : 50/8/10/8/50 μm (essais A1, A2 et A3) et de 25/8/60/8/25 μm (essai A4). Afin de passer de la première à la seconde structure, l'épaisseur de la couche externe a été divisée de moitié et celle de la couche d'EVOH a été augmentée. L'interface EVOH/liant où la réaction de compatibilisation a lieu est alors déplacée vers la paroi où le taux de cisaillement est maximal. De façon similaire, deux structures ont été obtenues sur la coextrusion pilote en augmentant le débit de la couche d'EVOH et en diminuant celui de la couche externe de PP (essais B2, B24 et B25). Plus l'interface se rapproche de la paroi, plus elle sera cisailée. On s'attend dans ces conditions à une amplification du défaut comme cela se produirait avec une instabilité de type zig-zag. Il n'y a pas pourtant pas un tel changement de l'aspect de nos films, le défaut de granité n'est pas amplifié et il est même atténué dans certains films. Le défaut de granité n'est donc pas particulièrement affecté par le cisaillement de l'interface.

Par ailleurs, le taux de cisaillement est aussi dépendant de la température de mise en œuvre dans le bloc et la filière. En effet, le taux de cisaillement sur l'écoulement stratifié à 210°C et 190°C est plus élevé qu'à 230°C car la viscosité des polymères augmente lorsque la température diminue. L'effet bénéfique de la température sur le défaut de granité a toutefois été démontré auparavant et semble donc prépondérant par rapport au taux de cisaillement.

Le peu d'effet du cisaillement sur le défaut observé auparavant peut être lié aux vitesses de cisaillement peu élevées dans le bloc et en entrée de filière (Tableau 19). Lorsque l'écoulement est stratifié, la zone la plus cisailée est la sortie de la filière où l'entrefer est réglable. L'influence du taux de cisaillement sur la stabilité de l'écoulement multicouche en coextrusion doit donc être particulièrement visible en modifiant l'entrefer de la filière. En se plaçant aux mêmes débits et températures de mise en œuvre (230°C), l'entrefer de la filière de la ligne COLLIN Cast du CERDATO a été augmenté de 300 à 800 μm . Les taux de cisaillement à la paroi (Tableau 27) sont alors sept fois plus faibles pour les trois configurations étudiées. Le défaut de granité apparaît pourtant de façon similaire dans les films coextrudés. Le taux de cisaillement juste avant la sortie de filière n'a donc pas plus d'influence sur le défaut et ne permet ni de l'atténuer ni de l'amplifier.

Essai	Débits (kg/h)			Entrefer (mm)	$\dot{\gamma}_{\text{paroi}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
	A	B	C		
A1	1,1	1,4	9,0	0,8	155
				0,3	1110
A3	3,2	4,3	27	0,8	470
				0,3	3330
A4	2,2	2,1	3,8	0,8	105
				0,3	745

Tableau 27 Taux de cisaillement à la paroi à 230°C dans la zone terminale de la filière de la coextrusion COLLIN Cast en fonction des débits et de l'entrefer

A l'aide du rhéomètre capillaire, les défauts d'extrusion des polymères seuls ont été observés précédemment à des taux de cisaillement supérieurs à 5000 s^{-1} . Dans le cas d'un entrefer étroit et de débits élevés, on pourrait atteindre un taux de cisaillement aussi élevé. Cependant, le défaut de granité n'est pas influencé par ces taux de cisaillement importants et peut donc bien être dissocié des défauts d'extrusion.

Finalement, le cisaillement imposé à l'écoulement multicouche dans le bloc et la filière n'a pas d'effet notable sur l'aspect des films coextrudés et sur le défaut de granité. Même la vitesse de cisaillement la plus élevée dans la zone terminale de la filière ne modifie le défaut. L'absence de changement de stabilité des films avec le taux de cisaillement appliqué sur l'écoulement stratifié met en évidence la différence entre le défaut de granité et les instabilités de type zig-zag qui dépendent fortement du cisaillement imposé.

Vitesse d'étirage

Le défaut de granité est visible dans l'écoulement multicouche en sortie de la filière avant d'avoir atteint le rouleau et/ou la lame d'air où il est refroidi. Ce n'est donc pas le refroidissement rapide du film sur le chill-roll à plus basse température et sous air qui génère le défaut de granité. Lorsque le film s'étire sous son propre poids, le défaut de granité apparaît rapidement dès que le film devient plus fin. Ce phénomène est illustré sur la Figure 93 pour une structure bicouche avec le liant L0 et l'EVOH32 obtenue sur la micro-coextrusion. Le film semble transparent juste après la filière et son aspect devient progressivement granuleux et irrégulier.

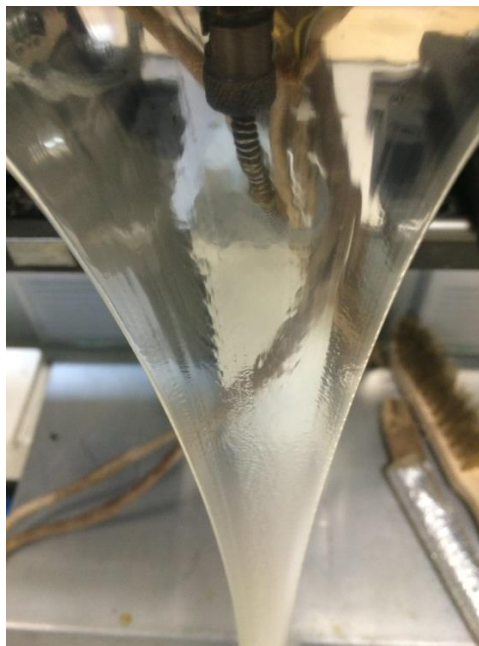


Figure 93 Photographie de l'apparition du défaut de granité dans un écoulement bicouche L0/EVOH32 en sortie de filière de la micro-coextrusion

Les films coextrudés au CERDATO ne permettent pas de découpler l'effet de la vitesse d'étirage et des débits. Ils ont été augmentés simultanément dans le but de conserver la même épaisseur des films multicouches. Afin d'étudier l'effet de la vitesse d'étirage seule, une structure a été préparée sur la micro-coextrusion à une température de 210°C et des débits fixes (essai C4) mais avec deux

vitesse d'étirage différentes. Les films PP/liant/EVOH38/liant/PP présentent un défaut de granité un peu plus visible si l'étirage est deux fois plus rapide. On le remarque surtout avec le liant L1f tandis que la différence d'aspect avec les liants L2f, L3f et L4f est moins évidente. Une structure 5 couches PP/L0/EVOH38/L0/PP a aussi été coextrudée à 230°C sur la ligne pilote de l'INSA. A iso-conditions, la vitesse d'étirage a été divisée par quatre. Au contraire des observations précédentes, le défaut est exacerbé lorsque la vitesse d'étirage diminue : il est moins homogène et des grains de plus grande taille sont présents à la surface.

Il est difficile de conclure sur l'influence réelle de la vitesse d'étirage des films sur l'apparition du défaut de granité. L'étirage d'un film entraîne une augmentation de l'aire interfaciale entre les différentes couches de polymères et donc une dilution des copolymères au niveau de l'interface réactive. Il a été montré que de nouveaux copolymères peuvent se former lors de l'étape d'étirage par diffusion et convection des espèces réactives vers l'interface [215, 216]. L'étirage semble avoir deux effets opposés lorsque l'épaisseur du film diminue et que sa surface augmente. D'un côté, il permet de révéler le défaut de granité qui n'est pas visible dans une structure plus épaisse. D'un autre côté, l'étirage à vitesse élevée entraîne un effet lissant qui au contraire va avoir tendance à dissimuler le défaut.

2.2.3.b Influence des paramètres matériaux

Les résultats tirés des précédentes cartes de stabilité expérimentales ont montré que le défaut de granité apparaît exclusivement si le film multicouche contient à la fois un EVOH et un liant de type PP-g-AM. Si l'on remplace l'EVOH par le PA6 ou le liant par du PP, ce défaut disparaît. Les structures contenant l'EVOH38 présentent un défaut légèrement plus fin qu'avec l'EVOH32. Les deux EVOH ont des structures moléculaires très proches. Malgré les proportions d'éthylène de 32 ou 38% molaire, les chaînes d'EVOH contiennent plusieurs centaines de groupements hydroxyles pouvant réagir avec l'anhydride maléique. Puisque ces groupements ne réagiront pas tous lors de la coextrusion, le comportement des deux EVOH est similaire, tout comme l'aspect des films obtenus. L'objectif de notre étude est de comprendre le rôle du liant PP-g-AM sur la création du défaut de granité. Les liants diffèrent par leur formulation d'un concentré de PP-g-AM initial dans une matrice de PP. Le rôle du taux de greffage, de l'architecture moléculaire des chaînes greffées et des propriétés rhéologiques du liant doivent donc être pris en compte.

Viscosité du liant

La viscosité des liants dépend du concentré PP-g-AM et de la matrice de polypropylène dans laquelle il est dilué. Les premiers liants utilisés ont été préparés avec la matrice de PP la plus fluide (PPf). Ils ont cependant tous des viscosités inférieures à celles des couches barrières (PA6 et EVOH). Les mêmes concentrés CC1 et CC2 des liants L1f et L2f ont été dilués dans une matrice PPv de plus haute viscosité que le PPf. La Figure 94 montre la viscosité de l'EVOH38 et de ces quatre liants à 210 °C en fonction de la fréquence. Les liants L1v et L2v ont bien des viscosités supérieures aux liants L1f et L2f jusqu'à une fréquence d'au moins 100 rad/s. On observe un comportement rhéofluidifiant plus marqué dans le cas des liants L1v et L2v qui commence entre 0,1 et 1 rad/s, soit une décade plus tôt que pour les liants L1f et L2f. La viscosité de ces liants est très proche de celle de l'EVOH38 autour de 10 rad/s correspondant à une fréquence comprise dans la gamme de vitesse de cisaillement moyenne entre 1 et 100 s⁻¹ dans le bloc et la filière (hors zone terminale).

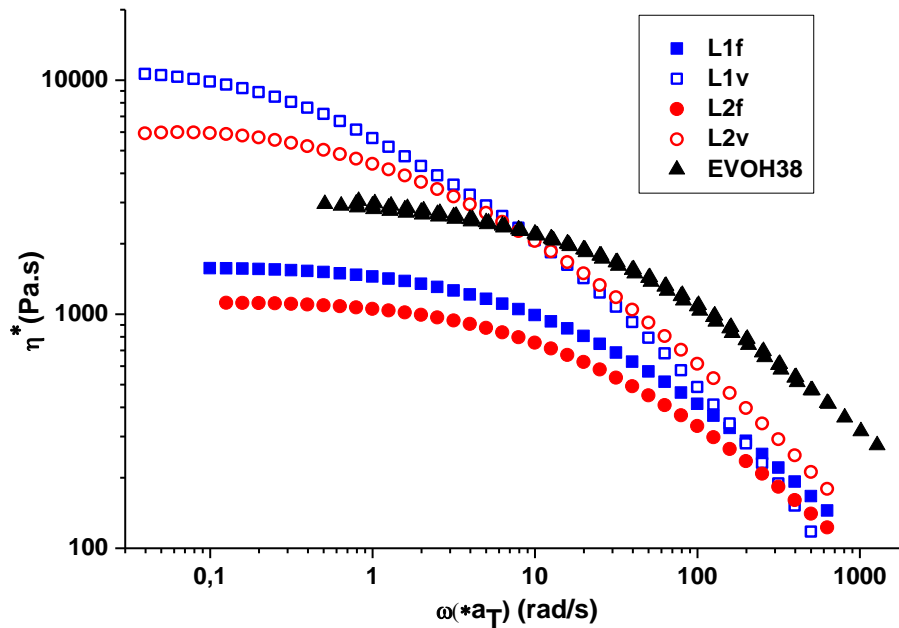


Figure 94 Viscosités complexes à 210°C de l'EVOH38 et des liants en fonction de la matrice de dilution PPf ou PPv

Afin de comparer l'effet de ces liants en fonction de leur viscosité et de leur concentré de PP-g-AM, des films multicouches PP/liant/EVOH38/liant/PP ont été coextrudés à 210°C sur la micro-extrusion (essais C1 et C3). Le défaut de granité est toujours visible dans les films contenant les liants L1v et L2v. Tout d'abord, on remarque qu'à iso-conditions de mise en œuvre, le défaut est moins marqué avec le liant L2v qu'avec le liant L1v. Cela corrobore les résultats précédents dans le sens où le concentré CC2 des liants L2f et L2v a tendance à donner un film avec des zones plus stables même si il n'est pas aussi homogène sur la largeur du film qu'avec les liants formulés avec le concentré CC1. Ensuite, l'influence de la viscosité du liant et donc de la matrice de PP est déterminée en comparant les films coextrudés avec des liants basés sur le même concentré. Le défaut de granité est plus fin avec le L1v par rapport au L1f. On observe par contre un aspect similaire pour les films contenant les liants L2v et L2f. La température du procédé a alors été augmentée à 230°C afin d'amplifier le défaut. Dans ces conditions, la structure multicouche avec le liant L2v est plus stable qu'avec le liant L2f. Les essais réalisés au CERDATO ont mis en évidence des résultats similaires avec les liants L1f, L1v, L2f et L2v. On a donc une amélioration de l'aspect des films multicouches lorsque la viscosité du liant augmente indépendamment du concentré CC1 ou CC2.

Avec les liants L1v-0.05 et L2v-0.05 contenant moins d'AM greffé, on observe aussi une atténuation du défaut par rapport aux liants L1f-0.05 et L2f-0.05. La dilution du concentré de PP-g-AM dans une matrice visqueuse PPv donne des films avec moins de défaut qu'un concentré dilué dans le PPf. Deux hypothèses paraissent alors possibles. La première est l'augmentation de la viscosité et de la tenue mécanique de la couche liant. Si le défaut résulte de la déformation du film, une plus grande résistance mécanique autour de l'interface EVOH/liant pourrait limiter la formation du granité. La deuxième est la baisse de mobilité des chaînes de PP-g-AM dans la matrice PPv à cause de sa viscosité importante. Il y a alors moins de groupements d'anhydride maléique qui atteignent l'interface et réagissent avec l'EVOH. L'atténuation du défaut serait alors directement reliée à la diminution de la densité de copolymères à l'interface EVOH/PP-g-AM.

Taux d'anhydride maléique greffé

Le taux d'AM greffé global d'un liant est lié à la proportion de concentré de PP-g-AM dilué dans la matrice de PP. Des films multicouches contenant les liants L1f-0.05, L1f et L1f-0.2 avec des taux d'AM respectifs de 0,05%, 0,1% et 0,2% ont été obtenus à 210°C sur la micro-extrusion (essai C3). La Figure 95 montre l'aspect des films obtenus. Plus le taux d'anhydride maléique greffé est élevé, plus le défaut de granité est important. Le film est totalement déstructuré et des trous se forment avec le liant L2f-0.2.

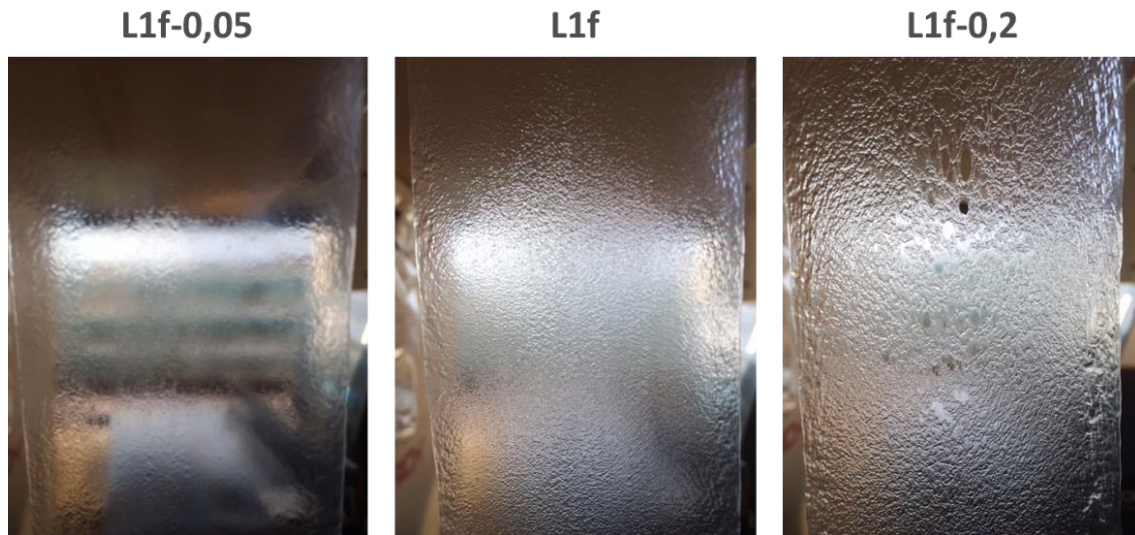


Figure 95 Photographies de films PP/liant/EVOH38/liant/PP coextrudés à 210°C sur la micro-extrusion avec les liants L1f-0.05, L1f et L1f-0.2

Ces résultats ont été confirmés lors de la deuxième campagne d'essais au CERDATO. De plus, les autres liants contenant des taux d'AM différents ont été utilisés (L1v, L1v-0.05, L2f, L2f-0.05, L2v et L2v-0.05). Pour les liants possédant le même concentré (CC1 ou CC2) et la même matrice de PP (PPf ou PPv), le défaut de granité est toujours plus important avec le liant contenant 0.1% d'AM qu'avec celui contenant 0.05% d'AM. Si l'on considère un liant avec un concentré donné et un taux d'AM de 0,1%, L1f ou L2f, la diminution du taux d'AM à 0,05% (liants L1f-0.05 et L2f-0.05) donne des films encore plus stables que la dilution du concentré dans une matrice de plus haute viscosité (liants L1v et L2v). Le taux d'anhydride maléique d'un liant est donc un paramètre essentiel dans l'apparition du défaut de granité en coextrusion. La diminution du taux d'AM signifie un nombre de groupements réactifs plus faibles et donc potentiellement une diminution de la densité de copolymères formés entre l'EVOH et le liant. La réaction de compatibilisation dans les films multicouches apparaît donc comme le premier mécanisme à l'origine du défaut de granité.

Modification/purification des concentrés PP-g-AM

Deux concentrés (CC1 et CC2) ont principalement été utilisés dans la préparation de liants de notre étude. Le concentré CC2 contient les chaînes oligomériques qualifiées de « poison d'adhésion ». Ce sont des chaînes greffées qui peuvent réagir avec l'EVOH lors de la coextrusion. Par contre, les copolymères formés ne participent pas à l'adhésion car ces chaînes sont trop courtes pour s'enchevêtrer avec les autres chaînes du liant. Des détails concernant l'adhésion dans les films

coextrudés en fonction des liants est disponible dans l'annexe 2. Le CC2 a alors subi différentes étapes de lavage et de purification dans le but de s'affranchir de ces petites chaînes. Deux concentrés ont alors été obtenus : le CC3 et le CC4. Chacun d'eux a été dilué dans une matrice de PPf pour donner les liants L3f et L4f. La coextrusion de films multicouches avec les liants L2f, L3f et L4f a été réalisée sur la micro-coextrusion de l'INSA à 230°C (essais C4 et C5). Le défaut de granité est toujours visible dans les films contenant les liants L3f et L4f mais est atténué par rapport au liant L2f. L'aspect des films est semblable avec les liants L3f et L4f. Si les oligomères ont effectivement été éliminés, cela a un effet bénéfique sur le défaut même si il reste visible.

3. Conclusion

Le défaut de granité dans les films multicouches a été étudié sur plusieurs lignes de coextrusion au CERDATO et à l'INSA depuis la micro-coextrusion jusqu'à la machine semi-industrielle. On peut donc considérer que les observations et les résultats obtenus sont applicables à d'autres machines coextrusion de film à plat (cast). Le défaut de granité a été observé dans les films compatibilisés avec un EVOH et un liant PP-g-AM. Sans l'un de ces deux polymères, le défaut n'est pas présent. En effet, aucun défaut n'est visible avec le PA6 à la place de l'EVOH ou dans les films non compatibilisés en utilisant du PP pur au lieu d'un liant.

Les structures multicouches affectées par le défaut présentent un aspect très irrégulier et une rugosité de surface plus ou moins importante. La perte de transparence des films est alors significative. La caractérisation du défaut de granité par méthode optique n'est pas aisée étant donné sa complexité. Un test à l'aide d'une mire optique a néanmoins été mis en place afin de quantifier le défaut et classer les films coextrudés selon leur aspect. Il n'a pas été appliqué à l'ensemble des films étudiés car le défaut peut être hétérogène et les dimensions des films (largeur et épaisseur) ont varié selon le procédé et les conditions de mise en œuvre utilisés.

En considérant l'ensemble des essais, les différents paramètres procédé et matériaux influençant l'apparition du défaut de granité ont été mis en évidence. Le défaut de granité peut être découplé des instabilités interfaciales de type vagues et zig-zag généralement rencontrées en coextrusion. Contrairement à ces instabilités, le défaut n'est pas dû à un contraste de viscosité ou d'élasticité entre les différentes couches de polymères. Les liants basés sur le concentré CC2 donnent globalement des films un peu plus stables que les liants formulés avec le CC1. Bien que le défaut puisse être plus fin et ainsi donner des films plus translucides, il est toujours présent quelles que soient les conditions de mise en œuvre appliquées. Les paramètres contrôlant l'intensité du défaut de granité sont les suivants :

- Le temps de contact à l'interface EVOH/liant
- La température
- Le taux d'AM du liant
- La viscosité du liant

En effet, un temps de contact réduit entre les couches réactives par augmentation des débits, une température abaissée dans le bloc et la filière ou un liant avec un taux d'anhydride maléique global plus bas et/ou de viscosité plus élevée sont les principaux facteurs permettant d'atténuer le défaut

de granité dans les films multicouches. Ces paramètres peuvent avoir un impact sur la réaction de compatibilisation entre le PP-g-AM et l'EVOH. Une température basse et une viscosité élevée du liant peuvent influencer négativement sur la cinétique de réaction. Quant au temps de contact réduit, il correspond au temps ouvert à la réaction de compatibilisation à l'état fondu entre les deux polymères. Enfin, un taux d'AM réduit induit une quantité plus faible de sites réactifs pour le liant. Par conséquent, l'intensité du défaut de granité observé est directement liée à la formation des copolymères à l'interface PP-g-AM/EVOH.

Chapitre 4 : Propriétés physico-chimiques et morphologie aux interfaces – approche aux échelles nano et microscopiques

La coextrusion de films multicouches a montré qu'un défaut de « granité » est visible lorsque l'EVOH est coextrudé en présence d'un liant de type PP-g-AM. A l'inverse des instabilités interfaciales rencontrées usuellement en coextrusion, le contraste de propriétés viscoélastiques des polymères ne peut expliquer son apparition. La réaction de compatibilisation apparaît comme le mécanisme à l'origine de ce défaut. L'objectif est donc d'étudier cette réaction à l'interface EVOH/PP-g-AM et notamment ses effets sur la morphologie aux interfaces de structures multicouches. Tout d'abord, l'étude de la morphologie aux interfaces présente les analyses par microscopie électronique à balayage et à transmission (MEB et MET) et par microscopie à force atomique (AFM). Lors des premiers essais, l'effet de l'écoulement a été découpé des phénomènes interfaciaux. L'influence de la nature de la couche barrière et du liant utilisé sur la morphologie générée a été prise en compte ainsi que le temps donné à la réaction. L'écoulement a ensuite été couplé à la réaction de compatibilisation en étudiant la morphologie d'échantillons coextrudés prélevés à différents endroits du procédé. Enfin, l'analyse par spectroscopie de photoélectrons (XPS) des interfaces réactives permet la caractérisation directe des copolymères formés entre le liant PP-g-AM et l'EVOH ou le PA6. L'épaisseur de la couche de copolymères greffés est alors déterminée ainsi que la densité de copolymères dans le cas de structures diblocs.

1. Analyse des interfaces réactives par spectroscopie de photoélectrons (XPS)

1.1 Principe de mesure et dispositif expérimental

La spectroscopie de photoélectrons (XPS) est une analyse élémentaire de surface. Sous un faisceau de rayons X monochromatique, des électrons de cœur sont émis de l'échantillon. Ces derniers sont collectés et discriminés par leurs énergies cinétiques. L'énergie du rayon incident ($h\nu$) se décompose selon l'équation suivante :

$$h\nu = E_L + E_C \quad (1.1)$$

Avec E_L l'énergie de liaison et E_C l'énergie cinétique des électrons. La mesure de l'énergie cinétique permet donc de remonter aux énergies de liaison. Les spectres XPS présentent ainsi des pics correspondant aux différentes énergies de liaisons, chacune d'elles étant caractéristique d'une couche électronique d'un élément donné. Par exemple, le pic C1s correspond à l'excitation des électrons de la couche 1s du carbone. Chaque pic d'un élément peut être décomposé en sous-pics selon l'environnement chimique de cet élément et donc des liaisons existantes avec d'autres atomes. Le signal sous chaque pic d'un élément donné étant proportionnel au nombre d'atomes de cet élément, l'analyse XPS est quantitative. La majorité des électrons détectés proviennent des couches proches de la surface car le libre parcours moyen λ des électrons est faible. La contribution des électrons au-delà d'une profondeur de 3λ est négligeable. L'analyse XPS est donc bien une analyse de surface jusqu'à une profondeur de 10 nm environ.

Les mesures ont été réalisées sur un appareil PHI Quantera SXM fonctionnant à une tension de 15kV et un courant de 4 mA. Il est équipé d'une source monochromatisée utilisant la raie $K\alpha$ de

l'aluminium (1486,6 eV) et d'un détecteur hémisphérique à 180°C. La zone analysée a un diamètre de 200 µm et l'angle de détection est de 45° par rapport à la surface de l'échantillon. Les polymères étant isolants, des charges s'accumulent en surface lors de l'éjection d'électrons sous le faisceau de rayons X. Ces charges sont alors compensées par un flux d'électrons de basse énergie (12eV) redistribués sur l'échantillon à l'aide d'une grille métallique conductrice. Sur les spectres obtenus, les pics sont indexés à partir de l'énergie de liaison C-C/C-H du pic C1s à 284,8 eV. Les concentrations atomiques sont déterminées en utilisant des facteurs de sensibilité fournis par le fabricant.

Les échantillons analysés proviennent des mêmes disques bicouches étudiés au MET et en AFM. L'interface réactive a été révélée par dissolution sélective de l'EVOH ou du PA6 dans le HFIP de façon similaire aux échantillons analysés par AFM. Les polymères seuls sont aussi analysés à partir des granulés de chaque matériau. On effectue sur chaque échantillon un premier spectre de survol de 0 à 1100 eV puis on enregistre le signal des pics qui nous intéressent, particulièrement le carbone C1s, l'azote N1s et l'oxygène O1s.

1.2 Principe de la détermination de l'épaisseur de la couche de copolymères et de la densité de copolymères à l'interface

L'analyse XPS a été utilisée afin de caractériser les interfaces réactives EVOH/PP-g-AM et PA6/PP-g-AM. En effet, la densité de copolymères greffés à l'interface peut être déterminée par XPS. Cette méthode a été appliquée dans plusieurs études sur les systèmes PA6 et PP ou PE greffés anhydride maléique [120, 191, 217]. Comme pour les couches d'oxydes sur les métaux, l'épaisseur de la couche de chaînes greffées peut être déterminée à partir des rapports d'intensités des pics liés aux atomes caractéristiques du copolymère. C'est par exemple le ratio des pics N1s et C1s qui est utilisé dans le cas du PA6 car il est le seul à posséder des atomes d'azote. L'épaisseur des chaînes de PA6 greffées sur une polyoléfine greffée anhydride maléique est calculée à partir de la relation suivante :

$$d = -\lambda_N \sin \theta \ln \left(1 - \frac{I_N / I_C}{I_N^\infty / I_C^\infty} \right) \quad (1.2)$$

Avec λ_N le libre parcours moyen des photoélectrons provenant de la couche 1s des atomes d'azote et θ l'angle de détection de 45° par rapport à l'échantillon. I_N et I_C sont les intensités des pics pour l'azote et le carbone des chaînes de PA6 greffées sur le liant tandis que I_N^∞ et I_C^∞ sont les intensités des pics pour l'azote et le carbone du PA6 pur. De façon équivalente, on peut remplacer le signal de l'azote par celui de l'oxygène dans le cas de chaînes d'EVOH greffées sur le PP-g-AM car l'oxygène est l'atome caractéristique des multiples fonctions hydroxyles de l'EVOH. Les libres parcours moyens des photoélectrons provenant respectivement des atomes d'azote et d'oxygène ont été calculés à partir d'une loi empirique reliant le libre parcours moyen à l'énergie cinétique des électrons émis pour une couche de matériau organique [218] :

$$\lambda = 9 + 0.022E_C \quad (1.3)$$

L'énergie cinétique E_c est obtenue par la différence de l'énergie du rayonnement incident et de l'énergie de liaison liées aux pics N1s et O1s. Les valeurs des libres parcours moyens λ_N et λ_O obtenus sont respectivement 3,3 et 3 nm. La profondeur de la couche analysée (3λ) sera donc environ 10 nm.

Dans le cas de copolymères diblocs, il est possible d'évaluer la densité de copolymère Σ à l'interface de deux polymères à partir de l'épaisseur de la couche de chaînes greffées. L'équation est la suivante :

$$\Sigma = \frac{\rho N_a d}{M_n} \quad (1.4)$$

Avec N_a le nombre d'Avogadro, ρ la masse volumique ($1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour le PA6 et l'EVOH) et M_n la masse molaire moyenne en nombre des chaînes greffées d'EVOH ou de PA6.

Cette équation est valide si les hypothèses ci-dessous sont vérifiées :

- Fonction réactive en bout de chaîne pour former uniquement des polymères diblocs
- Couche uniforme des chaînes greffées

On se rapproche de ces hypothèses avec le PA6 qui possède une fonction amine réactive en bout de chaîne. Par contre, l'anhydride maléique du liant n'est pas forcément positionné en bout de chaîne. Le copolymère formé n'est donc pas strictement un copolymère dibloc. On considère toutefois qu'une chaîne de PP-g-AM réagit avec une seule chaîne de PA6 car la gêne stérique limite l'accès d'une seconde chaîne de PA6 vers un autre anhydride maléique de la même chaîne de liant. Ces hypothèses ne sont pas vérifiées avec l'EVOH car chaque chaîne possède plusieurs centaines de groupements hydroxyles et le liant PP-g-AM peut également avoir plusieurs anhydrides par chaîne. La structure du copolymère formée est plus complexe qu'un simple dibloc. La densité de copolymère ne peut donc pas être calculée dans le cas des systèmes PP-g-AM/EVOH. Les épaisseurs des couches des chaînes de PA6 ou d'EVOH greffées peuvent cependant être comparées.

1.3 Analyse des interfaces réactives EVOH/PP-g-AM et PA6/PP-g-AM

Les épaisseurs des couches de PA6 ou d'EVOH greffés sur les PP-g-AM ont été déterminées à partir des rapports d'intensité des pics N1s/C1s et O1s/C1s. Dans le cas du PA6, le liant ne contient pas d'azote. Par contre, le PP-g-AM contient des atomes d'oxygène provenant de l'anhydride maléique. La mesure sur l'interface PP-g-AM/EVOH comprend à la fois le signal de l'oxygène de l'anhydride maléique et celui de l'EVOH. Nous avons donc d'abord analysé les polymères seuls, le PA6, l'EVOH et les liants L0 et L1f. Le spectre de survol est obtenu préalablement pour chaque échantillon afin de connaître les éléments présents à sa surface. Un exemple de résultats obtenus pour les deux liants L0 et L1f est visible sur la Figure 96. Les deux polymères contiennent du carbone correspondant aux chaînes de PP et le liant L0 contient en plus de l'oxygène. L'anhydride maléique greffé sur les liants contient des atomes d'oxygène et les deux polymères contiennent environ le même taux d'anhydride greffé. Or l'oxygène n'est pas détecté sur le liant L1f, son signal pour le liant L0 ne correspond donc pas à l'anhydride maléique.

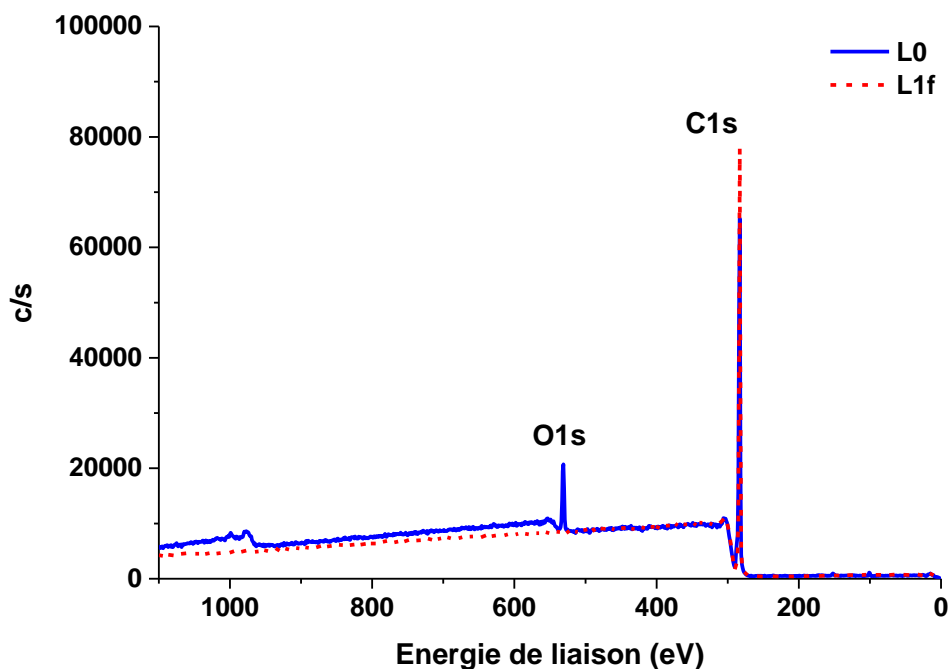


Figure 96 Spectres de survol des liants L0 et L1f

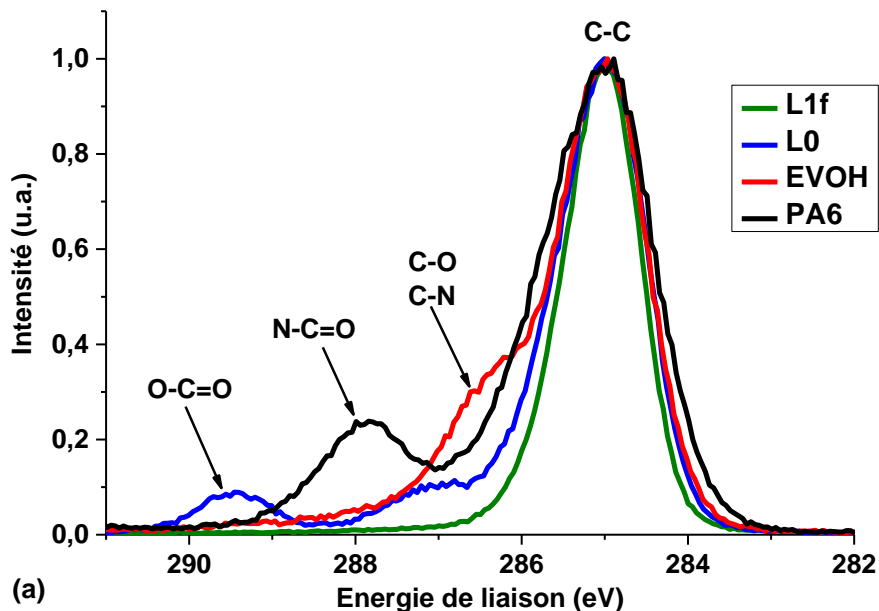
Le détail des ratios atomiques des éléments N/C et O/C est donnée dans le Tableau 28. On remarque dans le liant L0 une proportion d'oxygène plus importante que la quantité attendue pour 0,1% d'anhydride maléique. Ce taux d'anhydride maléique greffé est en fait trop faible pour être détecté par l'analyse XPS. L'oxygène du liant L0 provient donc bien d'un autre composé de sa formulation. L'épaisseur de la couche des chaînes d'EVOH greffées sera donc calculée uniquement avec le liant L1f car le signal du copolymère ne pourra pas être découpé de l'oxygène du liant L0. En ce qui concerne le PA6 et l'EVOH, on retrouve des ratios atomiques proches de ceux attendus. De plus, les rapports O/C et N/C sont égaux dans le PA6 qui correspond bien à la structure du polymère.

Polymère	O/C théorique	O/C expérimental	N/C théorique	N/C expérimental
L0	0,0002	0,14	0	0
L1f	0,0002	0	0	0
EVOH	0,26	0,24	0	0,007
PA6	0,17	0,15	0,17	0,15

Tableau 28 Ratios atomiques des atomes oxygène/carbone et azote/carbone, comparaison des résultats aux données théoriques

Les spectres haute résolution des atomes C, N et O sont rassemblés respectivement sur la Figure 97 (a), (b) et (c). Sur le spectre C1s, Le liant L1f ne présente qu'un seul pic à 285 eV correspondant aux liaisons C-C et ce pic est visible pour tous les autres polymères qui contiennent des chaînes carbonées. Le liant L0 contient des liaisons supplémentaires avec l'oxygène : il y a le pic des liaisons C-O à 286,4 eV et celui des liaisons esters O-C=O à 289,4 eV. Le composant du liant L0 qui contient l'oxygène est l'élastomère, il est visible sous forme de nodules sur les images MET présentées précédemment. L'EVOH présente le pic correspondant aux liaisons C-O des groupements d'alcool vinylique. Enfin, il y a les liaisons C-N à 286,4 eV et N-C=O à 288 eV correspondant aux liaisons autour des groupements amides du PA6.

Les spectres du pics N1s (Figure 97 (b)) du PA6 pur et du bicouche L0/PA6 après dissolution sélective du PA6 montrent un unique pic correspondant aux liaisons amides N-C=O du PA6. Il y a donc bien eu greffage du PA6 sur le liant. De même, les liaisons O-C sont visibles sur les spectres O1s de l'EVOH et des chaînes greffées d'EVOH sur le liant L1f (Figure 97(c)). Par rapport aux polymères purs, les deux échantillons réactifs ont des pics de plus faible intensité. Le bicouche L1f/EVOH a par contre une intensité plus proche de l'EVOH que le bicouche L0/PA6 par rapport au PA6. Les épaisseurs des couches de PA6 et d'EVOH greffés ont été respectivement évaluées à 0,9 et 5,1 nm. Ces valeurs sont bien inférieures à la profondeur d'analyse de 10 nm environ. Il y a donc une couche plus épaisse d'EVOH sur le liant L1f que de chaînes de PA6 sur le liant L0. Les polymères L1f et L0f ont des masses molaires proches et des taux massiques d'anhydride maléique équivalents. De plus, leur comportement en coextrusion est similaire et les morphologies observées sont aussi très proches. On peut donc considérer que les phénomènes de diffusion et de réaction aux interfaces sont sensiblement les mêmes avec les liants L0 et L1f. Les deux structures bicouches réactives avec le PA6 ou l'EVOH peuvent donc être comparées. Puisque que la couche d'EVOH greffée est plus épaisse que celle de PA6, la quantité de chaînes d'EVOH greffées doit donc être plus élevée. La valeur de l'épaisseur pourrait être faussée par la rugosité importante des surfaces analysées et observées auparavant par MET et AFM. Cependant l'écart d'épaisseur est notable entre l'échantillon avec l'EVOH et celui avec le PA6. Le signal mesuré sur les échantillons avec l'EVOH montre bien un signal correspondant majoritairement aux chaînes d'EVOH greffées. Avec le PA6 une plus grande proportion de la couche de liant est analysée car l'épaisseur de la couche des chaînes de PA6 est plus fine. Il y a donc plus d'EVOH qui reste attaché au PP-g-AM que le PA6 dans les mêmes conditions de préparation.



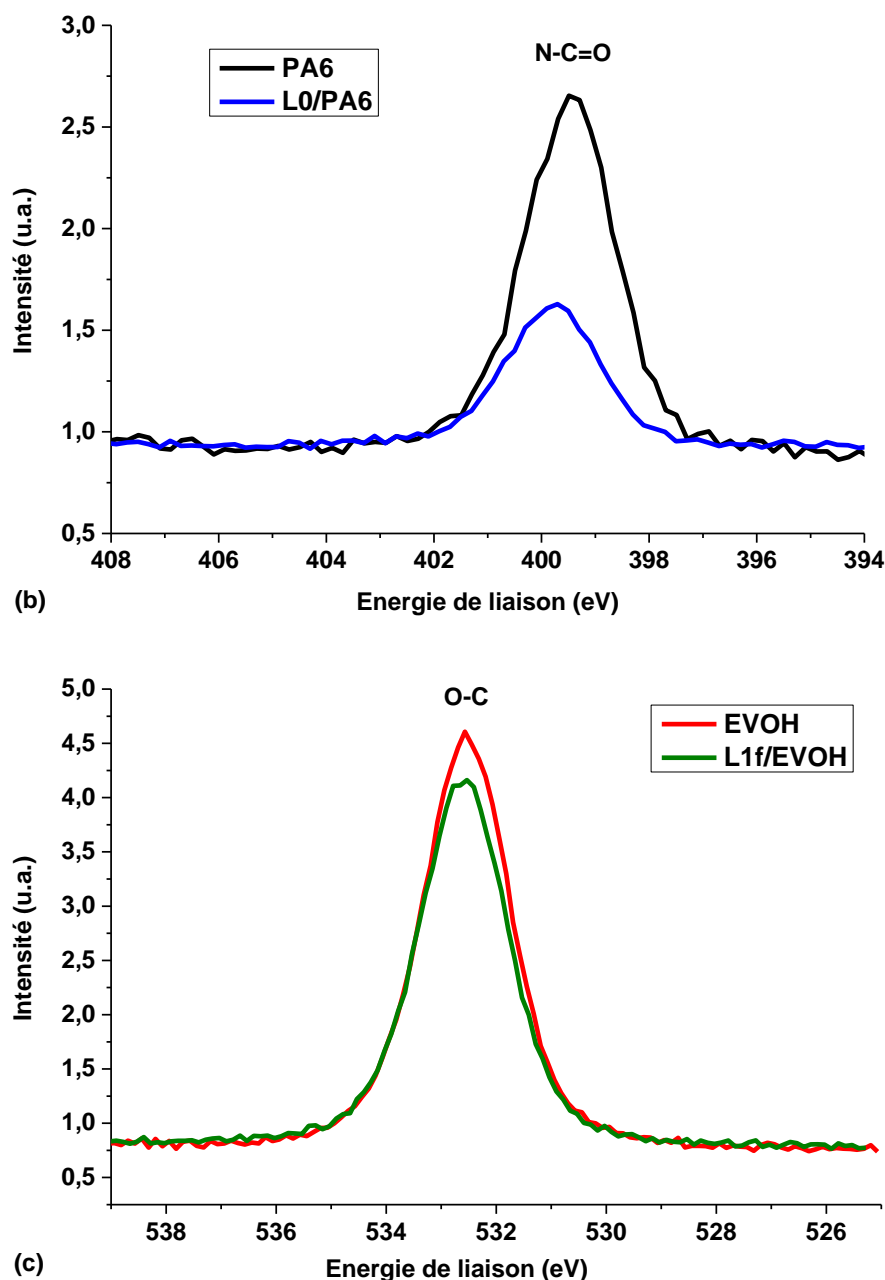


Figure 97 Spectres haute-résolution (a) C1s des polymères seuls, (b) N1s du PA6 et du bicouche L0/PA6 et (c) O1s de l'EVOH et du bicouche L1f/EVOH

Malgré la présence d'un ou plusieurs groupements d'anhydride maléique par chaîne dans les liants, la densité de copolymère pour le bicouche contenant le PA6 greffé a été estimée à $0,01 \text{ ch/nm}^2$. Cette valeur est plus faible que les densités obtenues dans d'autres études sur des polymères similaires [191, 217]. Cette différence s'explique principalement par la masse molaire plus élevée de notre PA6, 55 000 au lieu de 17 000 g/mol dans ces précédents travaux. La densité de copolymères n'est pas calculée dans le cas de l'EVOH car les hypothèses ne sont pas vérifiées. Il serait intéressant de compléter cette étude avec différents liants et plusieurs temps de réaction afin de déterminer l'influence de ces paramètres sur la physico-chimie de l'interface et l'épaisseur des couches de polymères greffés.

2. Morphologie aux interfaces

2.1 Dispositifs expérimentaux

2.1.1 Microscopie électronique à transmission (MET)

La morphologie aux interfaces de structures multicouches a été examinée par microscopie électronique à transmission (MET) sur un appareil Philips CM 120 fonctionnant à une tension d'accélération de 80 kV. Les échantillons analysés ont été microtomés dans la direction perpendiculaire à l'interface à l'aide d'un cryo-ultramicrotome à -70°C. Les échantillons ont ensuite été marqués par le tétraoxyde de ruthénium (RuO_4) en phase vapeur pendant 30 min.

Différentes études portent sur la réactivité du tétraoxyde de ruthénium sur divers composés en fonction de leurs fonctions chimiques [219–221]. Il attaque préférentiellement les doubles liaisons pour donner des aldéhydes ou des cétones. Les alcools et les éthers sont aussi particulièrement sensibles. Les alcools primaires et les aldéhydes sont oxydés en acides carboxyliques tandis que les alcools secondaires et les éthers donnent des cétones. Les amides peuvent aussi être oxydés et se transforment en imides. Les esters, les cétones et les acides carboxyliques restent assez stables et sont peu oxydés en présence de RuO_4 . Les chaînes carbonées saturées sont oxydées dans les zones amorphes de polymères tels que le PP ou le PE [222, 223]. Les lamelles cristallines sont alors visibles car la phase amorphe qui les entoure est marquée par le ruthénium.

Dans nos systèmes, les fonctions respectives amides et alcools du PA6 et de l'EVOH devraient donc être marquées par le RuO_4 ainsi que les zones amorphes contenant des chaînes saturées de PP/PE du liant. L'anhydride maléique ne devrait pas être sensible au marquage même si le cycle est ouvert avec deux acides carboxyliques. La formation de copolymères entre le liant et le PA6 ou l'EVOH donne des imides ou des esters qui devraient rester stables également. Finalement, seuls les groupements amides et alcools propres aux PA6 et à l'EVOH et les zones amorphes du liant devraient donc être oxydés et révélés par le marquage en présence de RuO_4 .

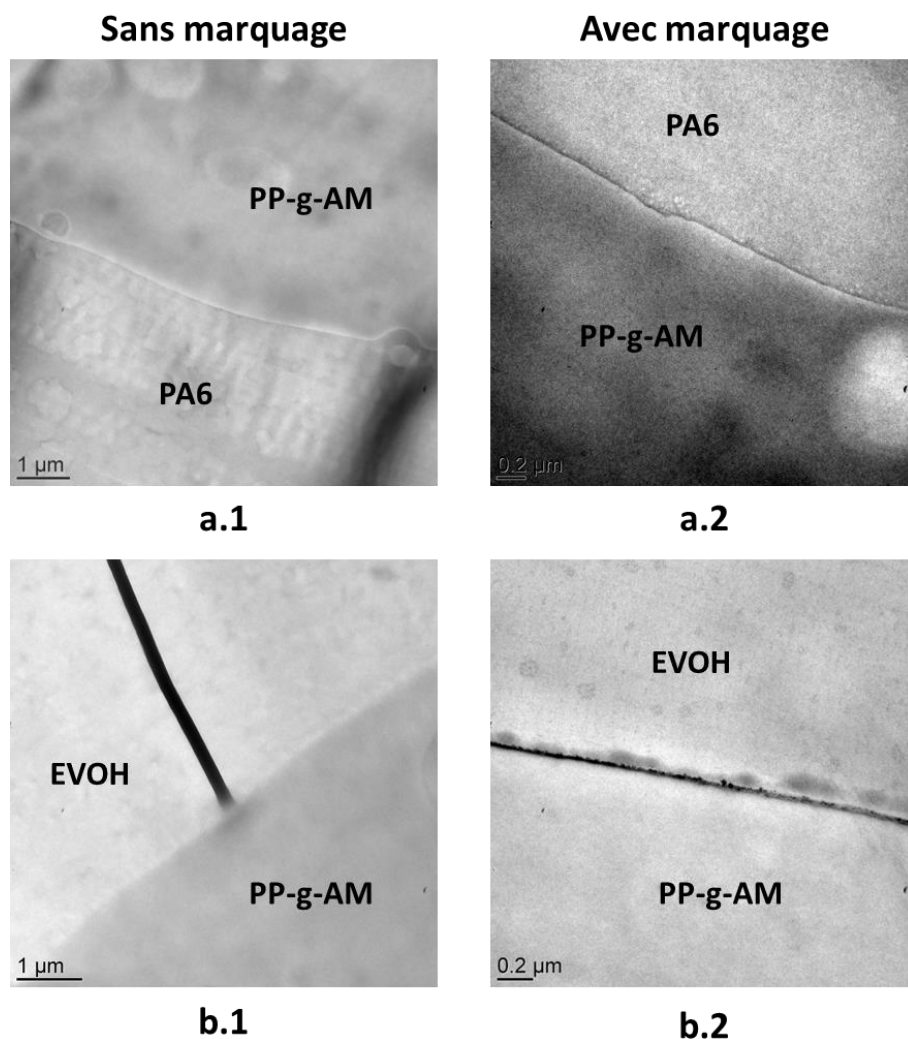


Figure 98 Clichés MET des interfaces (a) PA6/PP-g-AM et (b) EVOH/PP-g-AM, (1) sans marquage et (2) avec marquage au RuO₄; barre d'échelle de (1) 1 μm et (2) 0,2 μm

Les premiers échantillons analysés sont deux films multicouches PP/L0/(EVOH ou PA6)/L0/PP coextrudés sur la ligne pilote de l'INSA (Figure 98). La première observation a été faite sans marquage au RuO₄ (images a.1 et b.1) et la seconde a été réalisée après marquage (images a.2 et b.2). Les couches de PA6, d'EVOH et de PP-g-AM ne semblent pas très marquées par le ruthénium. Le marquage est faible car il est réalisé en phase vapeur en comparaison à d'autres études [222, 223] où l'échantillon est mis en contact directement avec la solution de RuO₄ et la zone de surface est ensuite découpée à environ 1 μm. De plus, les nombreuses liaisons hydrogène intra et inter moléculaires entre les chaînes d'EVOH ou de PA6 peuvent limiter la diffusion du ruthénium. On observe pourtant un marquage préférentiel au niveau de l'interface entre l'EVOH et le PP-g-AM. Les points noirs visibles sur les images sont des particules de RuO₂ où le matériau a été oxydé par le RuO₄. On peut d'ailleurs voir sur l'échantillon non marqué (image b.1) une zone constituée de lignes perpendiculaires à l'interface du côté de l'EVOH. Il est possible que cette zone soit celle révélée par le ruthénium. La région autour de l'interface, l'interphase, doit donc avoir une nature chimique ou une structure différente des couches d'EVOH et de PP-g-AM. Divers essais ont été menés afin de déterminer la morphologie aux interfaces selon la nature des polymères en contact, le temps de réaction et la présence ou non d'écoulement.

2.1.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Les images AFM ont été acquises en mode tapping (contact intermittent) sous air à température ambiante en utilisant un microscope à force atomique Bruker Multimode 8 équipé du contrôleur Nanoscope V. La vitesse de balayage pour l'acquisition des images est égale à 0,5 ou 1 Hz. Les pointes utilisées sont de type MPP-11100-10 avec un rayon de courbure nominal égal à 8 nm. Les images ont été traitées à l'aide du logiciel Nanoscope Analysis (v1.5). La valeur de rugosité calculée à la surface des échantillons est la moyenne quadratique R_q (RMS, root mean square) définie par la relation suivante :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_i^2} \quad (1.5)$$

Avec z l'écart de hauteur par rapport au plan moyen.

Des essais préliminaires ont été réalisés avec le mode Peak Force QNM (Quantitative Nanoscale Mechanical Characterization). Il permet d'obtenir simultanément la topographie d'un échantillon et sa cartographie selon différentes propriétés nanomécaniques : le module, l'adhésion, la dissipation et la déformation. Cette technique a été utilisée pour détecter l'interface sur un échantillon bicouche en différenciant les deux phases par la valeur de leur module.

2.2 Morphologie sans écoulement

La première partie de l'étude concerne des structures bicouches préparées sans sollicitation en cisaillement ou en élongation. Cela permet de découpler les phénomènes de réaction/diffusion aux interfaces et l'effet de l'écoulement sur la morphologie aux interfaces. L'influence de la nature de la couche barrière (PA6 ou EVOH) ainsi que celle du liant sont prises en compte. On considère aussi l'évolution de la morphologie interfaciale en fonction du temps de réaction.

2.2.1 Préparation des échantillons

Chaque polymère a été transformé sous forme de plaque par compression à l'état fondu. Des disques de 25 mm de diamètre ont ensuite été découpés et étuvés sous vide une nuit à 80°C. Les structures bicouches sont constituées d'une couche barrière (PA6 et EVOH38) et d'un liant (L0, L1f, L2f) ou du PP utilisé en couche externe. Elles ont été préparées dans le rhéomètre D-HR2 (Discovery Hybrid Rheometer, TA Instruments) avec une géométrie plan/plan. Le PA6 ou l'EVOH38 est déposé sur le plateau inférieur tandis que le PP ou le liant (L0, L1f ou L2f) est déposé sur le plateau supérieur. Le four est alors refermé et les deux couches restent séparées jusqu'à ce que la température de consigne de 230°C soit atteinte. Une fois que la température est stabilisée, les plateaux recouverts de chacune des deux couches sont mis en contact. L'épaisseur des couches étant assez fines, celle sur le plateau supérieur ne s'écoule pas sur la couche inférieure pendant la chauffe. Cela permet de contrôler le temps de contact et d'éviter que la réaction ne commence avant d'atteindre la température voulue. Une fois les polymères en contact, un essai en dynamique dans le domaine linéaire à une déformation de 4% et à une fréquence de 1 rad/s est appliqué au bicouche. L'objectif

initial était de suivre l'évolution des propriétés rhéologiques du bicouche et d'en déduire la cinétique de réaction. Les détails concernant les tentatives d'étude cinétique sont donnés dans l'annexe 4. Après des temps de contact entre 1, 5 et 30 min, le four est ouvert et l'échantillon entre les plateaux est d'abord refroidi par air comprimé. Les plateaux jetables sont rapidement dévissés et l'ensemble plateaux/bicouche est plongé dans l'azote liquide afin de tremper l'échantillon et stopper la réaction. Les structures bicouches sont ensuite récupérées en les séparant des plateaux.

Les observations au MET sont faites sur la section du disque bicouche perpendiculairement à l'interface. L'analyse en AFM est effectuée sur le même disque mais avec une étape supplémentaire de dissolution sélective de l'EVOH ou du PA6. La dissolution est réalisée dans 4 bains successifs d'hexafluoroisopropanol (HFIP) de 2h chacun.

2.2.2 Influence de la couche barrière

Tout d'abord, les bicouches avec le PA6 et l'EVOH ayant réagi avec le PP-g-AM ont été comparés. Les clichés MET obtenus sur les échantillons après 5 min de réaction à 230°C sont rassemblés sur la Figure 99.

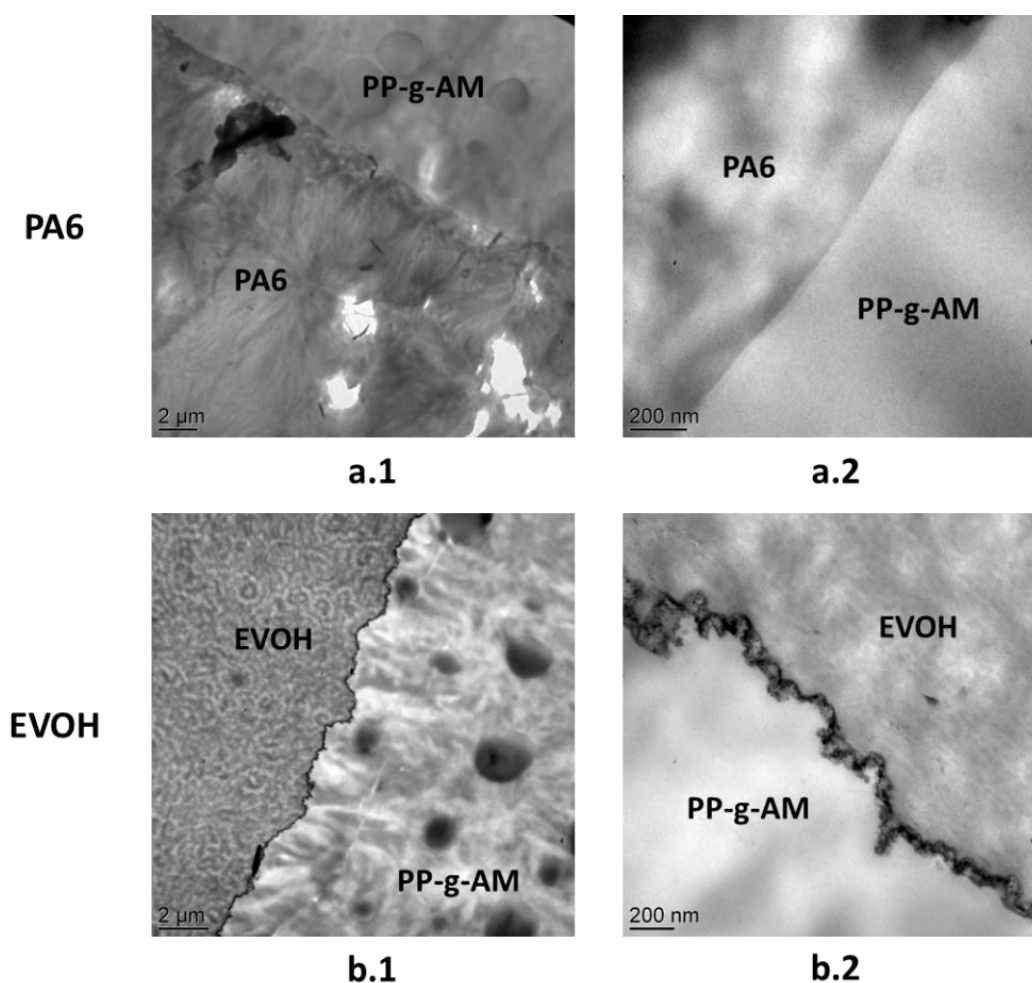


Figure 99 Clichés MET de morphologies aux interfaces de bicouches (a) PA6/L0 et (b) EVOH/L0 après 5 min à 230°C; (1) barre échelle 2 μm, (2) barre d'échelle 200 nm

De façon similaire aux films multicouches coextrudés, les morphologies obtenues avec le PA6 ou l'EVOH sont différentes. L'interface entre le liant L0 et le PA6 (images a.1 et a.2) apparaît lisse et plane avec une légère ondulation. En revanche, une rugosité importante est visible entre l'EVOH et le liant (images b.1 et b.2). Les particules de ruthénium sont encore une fois particulièrement visibles au niveau de l'interface EVOH/PP-g-AM alors qu'il n'y en a pas entre le PA6 et le liant. La formation de copolymères entraîne donc une déformation de l'interface entre l'EVOH et le PP-g-AM.

Les mêmes structures bicouches ont été analysées par AFM après dissolution des couches d'EVOH et de PA6. De plus, les systèmes non réactifs PP/EVOH et PP/PA6 obtenus après 5 min à 230°C ont également été observés. Dans ce cas-là, on peut délaminer directement le PP et l'EVOH ou le PA6. Les surfaces du PP qui ont été en contact avec les couches barrières sont alors analysées comme témoins des interactions présentes aux interfaces EVOH/PP et PA6/PP en l'absence de réaction chimique. Les images 3D obtenues sont visibles sur la Figure 100 pour les échantillons bicouches réactifs et non-réactifs.

La rugosité en surface du PP qui a été en contact avec l'EVOH (b) ou le PA6 (a) est inférieure à 10 nm. La nature de la couche barrière a peu d'influence sur la rugosité de la couche de PP dans les systèmes non-réactifs. Les polymères étant incompatibles, il y a très peu d'interactions physico-chimiques entre le liant et les couches barrières et l'interface entre les deux polymères reste donc plane. Dans la thèse de Thomas Barraud [216], la structure cristalline d'un PP seul ayant été en contact avec le PA6 et d'un liant seul ont été observées par AFM. Des sphérolites sont visibles pour le PP et le liant car les échantillons analysés ont été refroidis à température ambiante, laissant ainsi le temps aux polymères de cristalliser. Dans notre cas, les échantillons bicouches ont été refroidis plus rapidement et ont été trempés dans l'azote liquide. La cristallisation de nos bicouches a été inhibée et les structures cristallines du PP sont moins visibles.

Par rapport aux systèmes non réactifs, la rugosité de l'interface réactive PA6/L0 (c) est quasiment deux fois plus élevée autour de 15 nm. Cette augmentation de rugosité est la conséquence de la réaction de compatibilisation et de la formation de copolymères à l'interface. La présence de copolymères déstabilise aussi l'interface EVOH/L0, la rugosité d'environ 50 nm est plus de trois fois plus élevée que pour le couple de polymère PA6/PP-g-AM. Cette différence de rugosité selon la couche barrière corrobore les morphologies observées au MET. Puisque les irrégularités d'interface et le défaut de granité en coextrusion sont spécifiques du couple EVOH/PP-g-AM, un lien entre les deux phénomènes semble envisageable.

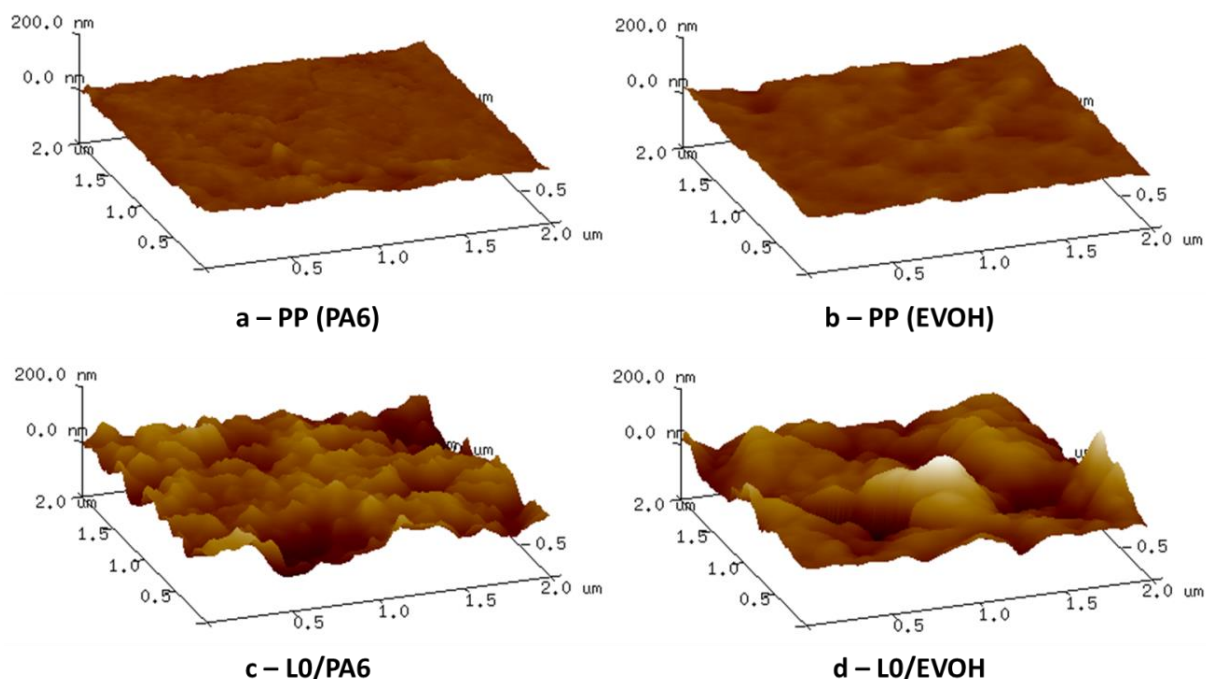


Figure 100 Images topographiques 3D des surfaces de PP après contact avec (a) le PA6 et (b) l'EVOH et des surfaces avec les copolymères formés entre liant L0 et (c) le PA6 et (d) l'EVOH

L'échantillon EVOH/L0 a aussi été analysé perpendiculairement à l'interface dans le but de visualiser cette interface rugueuse. De façon similaire aux échantillons précédents, la Figure 101(a) est l'image de phase au niveau de l'interface entre l'EVOH et le liant L0. Le contraste entre les deux couches permet de distinguer l'EVOH à gauche et le liant à droite. L'interface est bien irrégulière avec localement un décrochement d'environ $0,6 \mu\text{m}$ de large. Nous avons également essayé d'observer l'interface entre le PA6 et le liant L0. Malheureusement, la tentative a été infructueuse car le contraste entre les polymères est trop faible. La difficulté d'observation peut toutefois indiquer que l'interface PA6/PP-g-AM est lisse et qu'il n'y a pas d'interphase visible.

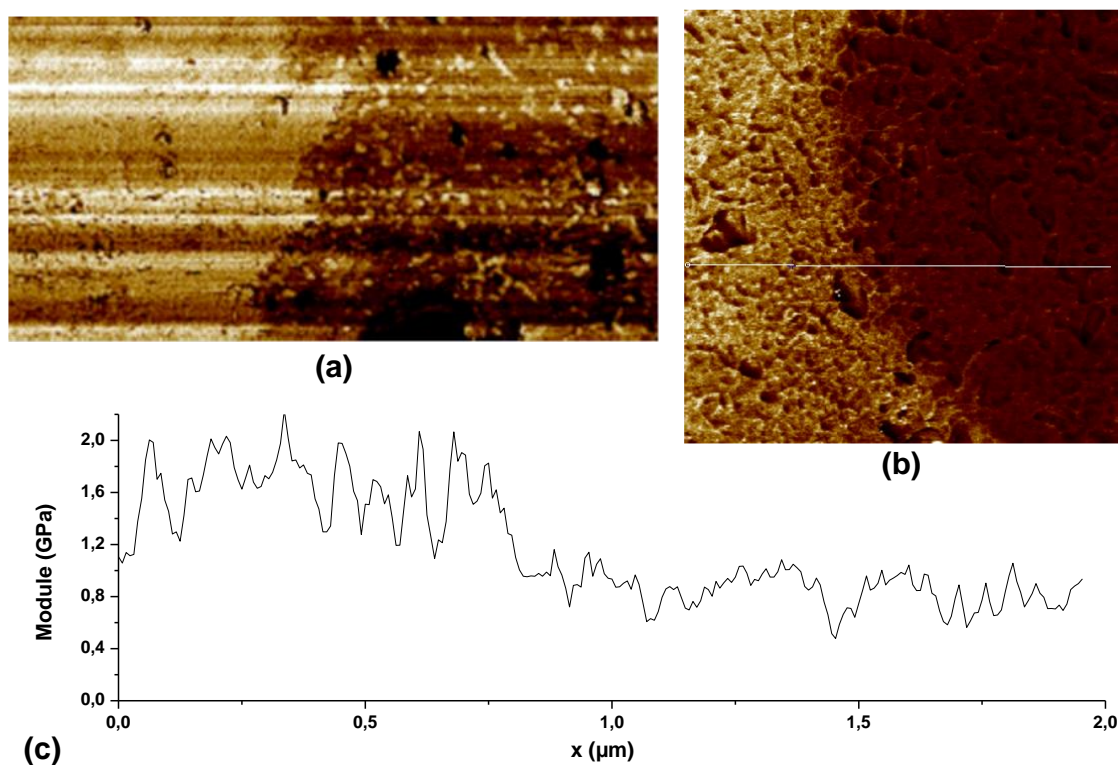


Figure 101 Clichés AFM sur la tranche d'un échantillon bicouche EVOH/L0 au niveau de l'interface ; (a) image de phase obtenue en mode tapping ($6 \times 3 \mu\text{m}$), (b) image de module obtenue en mode peak force ($2 \times 2 \mu\text{m}$) et (c) profil de module correspondant à la ligne blanche sur l'image (b)

Ensuite, la caractérisation de ce même échantillon a été réalisée dans le mode « peak force » afin d'avoir une première approche du calcul du module de chaque phase et ainsi distinguer l'interface/interphase. La Figure 101(b) est l'image représentant la cartographie de l'échantillon en fonction du module mesuré. Le contraste entre les deux phases est important et permet donc de repérer l'interface. Cette dernière apparaît toujours irrégulière et la limite entre les deux couches ne semble pas franche. La Figure 101(c) montre l'évolution des valeurs de module mesurées sur la section correspondant à la ligne blanche de la Figure 101(b). Le module à gauche est d'environ 1,6 GPa pour l'EVOH et de 0,8 GPa à droite pour le liant L0. La différence entre les deux polymères est nette et correspond bien à l'interface. Le module mesuré au niveau de l'interface est intermédiaire entre celui des deux phases. La structure formée à l'interface entre l'EVOH et le PP-g-AM ne semble donc pas plus rigide que chacune des phases. La transition entre les deux polymères a lieu sur une distance de 0,1 μm environ. Sa détermination est malgré tout délicate à cause de la variation locale des modules de chaque polymère. Les résultats obtenus en mode « peak force » sont encourageants et nécessiteraient un approfondissement afin de confirmer nos observations et les mesures de modules.

Les analyses morphologiques par MET et AFM révèlent l'irrégularité importante de l'interface entre l'EVOH et un PP-g-AM en comparaison à la paire PA6/PP-g-AM. Il a été montré que la formation de copolymères greffés et de structures complexes de type dendrimères entraînent une augmentation de la rugosité aux interfaces de deux polymères réactifs [118, 130]. On peut donc envisager que la différence de morphologie observée avec le PA6 et l'EVOH est liée à la différence de structure des copolymères formés par réaction avec un liant PP-g-AM.

Les trois principales structures possibles des copolymères formés après réaction entre le PA6 et le PP-g-AM sont représentées sur la Figure 102. La structure **A** est un copolymère dibloc dans le cas où le PA6 et le PP-g-AM ont tous les deux leurs fonctions réactives en bout de chaîne. Si le PP-g-AM a sa fonctionnalité dans la chaîne, la structure **B** obtenue est un greffage en Y. Enfin, la structure **C** est formée si le PP-g-AM a une fonctionnalité multiple et que plusieurs chaînes de PA6 viennent s’y greffer. Etant donné la faible proportion de groupements réactifs en bout de chaînes pour le PA6, il semble moins probable que plusieurs chaînes de PA6 réagissent avec une seule chaîne de PP-g-AM. Les structures A et B doivent donc être majoritaires.

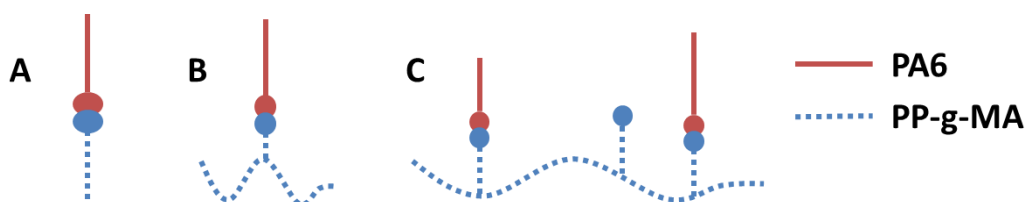


Figure 102 Schémas de structures PP-g-AM/PA6

Les fonctions chimiques de l’EVOH sont plus nombreuses que celles du PA6 car les centaines groupements hydroxyles sont répartis le long des chaînes. Le PP-g-AM peut avoir un ou plusieurs greffon d’anhydride maléique, en milieu ou en bout de chaînes. Les architectures envisagées des copolymères après réaction entre l’EVOH et le PP-g-AM sont schématisées sur la Figure 103.

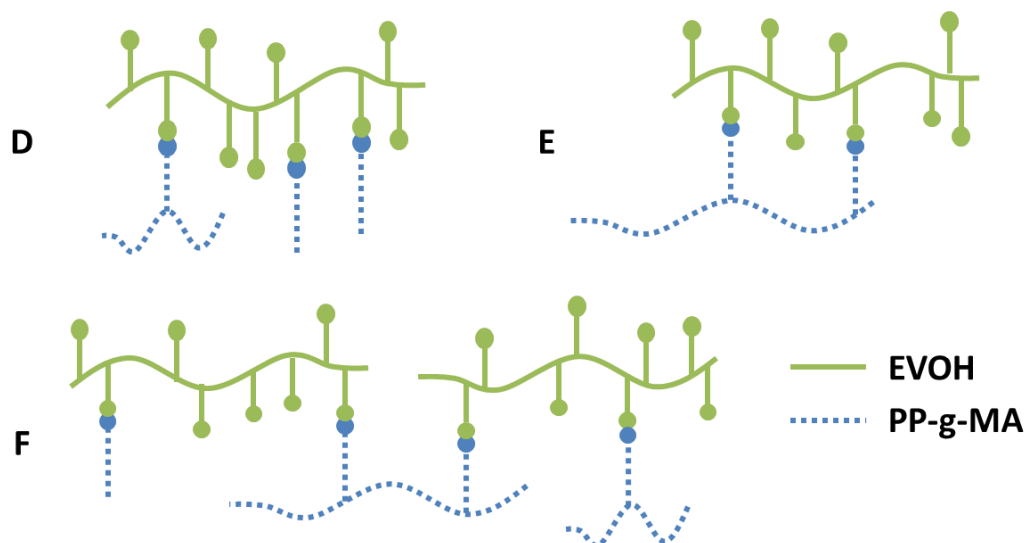


Figure 103 Schéma de structures PP-g-AM/EVOH

Si le PP-g-AM possède un seul anhydride par chaîne (en milieu ou en bout de chaîne), le greffage d’une ou plusieurs chaînes de PP-g-AM sur une chaîne d’EVOH donnerait la structure **D**. Si le PP-g-AM possède plusieurs groupements réactifs et qu’au moins deux d’entre eux réagissent avec les groupements hydroxyles d’une même chaîne d’EVOH, c’est la structure **E** qui serait obtenue. La structure **F** correspondrait à la réaction entre plusieurs chaînes d’EVOH avec une ou plusieurs chaînes de PP-g-AM contenant plusieurs anhydrides. Il n’y aura pas de réticulation dans le sens strict d’un réseau 3D rigide. Cependant des copolymères de structures complexes peuvent se former entre les différentes chaînes multifonctionnelles en contact à l’interface.

L'architecture du copolymère obtenu avec l'EVOH et le PP-g-AM peut se rapprocher de celle obtenue avec le PA6 si le liant ne possède qu'un seul greffon d'anhydride maléique. Les chaînes de PA6 ont toujours une unique fonction réactive alors que l'EVOH et le PP-g-AM peuvent avoir de multiples groupements réactifs. Cette différence de structure du copolymère formé à l'interface en fonction de la couche barrière peut donc avoir un impact sur les propriétés structurales de la zone interfaciale, i.e. l'interphase, et plus globalement sur le défaut de granité observé en coextrusion. La suite de notre étude se concentre donc sur les systèmes avec l'EVOH en faisant varier le liant utilisé et le temps de contact entre les couches réactives.

2.2.3 Influence du liant

La forte rugosité développée à l'interface EVOH/liant a ensuite été étudiée avec plusieurs liants (L0, L1f et L2f). Toujours après 5 min de réaction à 230°C, la Figure 104 rassemble les morphologies de différents échantillons bicouches avec de gauche à droite une échelle de la plus large à la plus fine. Le trait noir sur l'image b.I est dû à un pli de la coupe et non à la morphologie propre à l'échantillon.

L'interface est très irrégulière entre l'EVOH et les trois liants. La rugosité semble assez similaire entre les trois échantillons. Au fort grossissement (images III), on remarque de très fines fibrilles noires marquées par le ruthénium, notamment avec les liants L1f et L2f. Il y a une zone intermédiaire d'environ 50-100 nm entre les deux couches. Ce phénomène rappelle la formation de microémulsions déjà observée dans la littérature à l'interface de deux polymères réactifs [105, 121, 125]. Ces structures se forment généralement après déstabilisation de l'interface car la formation de copolymère diminue la tension interfaciale. Cela entraîne une ondulation de l'interface et une augmentation de l'aire de contact entre les deux couches. De nouveaux copolymères peuvent alors se former et stabiliser l'interface irrégulière. Le processus de déstabilisation de l'interface peut continuer aux temps longs jusqu'au décrochement des microémulsions et à la formation de micelles lorsqu'une partie d'un polymère est enrobée de copolymères et se décroche pour passer dans le deuxième polymère. Dans notre cas, des morceaux de la phase d'EVOH se décrochent et passent dans la phase du liant (images b.II et c.II). Le temps de contact dans nos échantillons de 5 min est relativement court pour des conditions de réaction sans écoulement. En effet, les micelles ont pu être observées à des temps longs, par exemple 17h à 180°C entre un PMMA-GMA et un PS-mCOOH [111] ou encore 32h à 180°C à l'interface entre PS-GMA et un PMMA-COOH [118].

L'interface entre l'EVOH et le PP-g-AM étant plus irrégulière qu'entre le PA6 et le liant, la diminution de la tension interfaciale devrait être plus importante avec l'EVOH. Il y a très peu d'études sur la mesure de la tension interfaciale de systèmes EVOH/PP-g-AM compatibilisés. Garmabi et al. [224] l'ont déterminée pour les mélanges PP/EVOH et PE/PA6 en fonction du taux d'anhydride maléique contenu dans les polyoléfinés. Elle passe de 10 dyne/cm pour 0% d'AM à 2 dyne/cm pour 0.1% d'AM entre le PE et le PA6. La tension interfaciale entre l'EVOH et le PP sans AM est de 4,5 dyne/cm et décroît à 3 dyn/cm jusqu'à 0.07% d'AM. Par contre, il y a une augmentation pour les taux d'AM supérieurs à 0.1% car la réaction de compatibilisation a saturé l'interface et fige la goutte. Ce comportement n'est pas observé avec le PA6, la réaction de l'anhydride serait plus rapide avec l'EVOH qu'avec le PA6. Malgré cela, la diminution de tension interfaciale comme origine des instabilités aux interfaces réactives PP-g-AM/EVOH reste à démontrer.

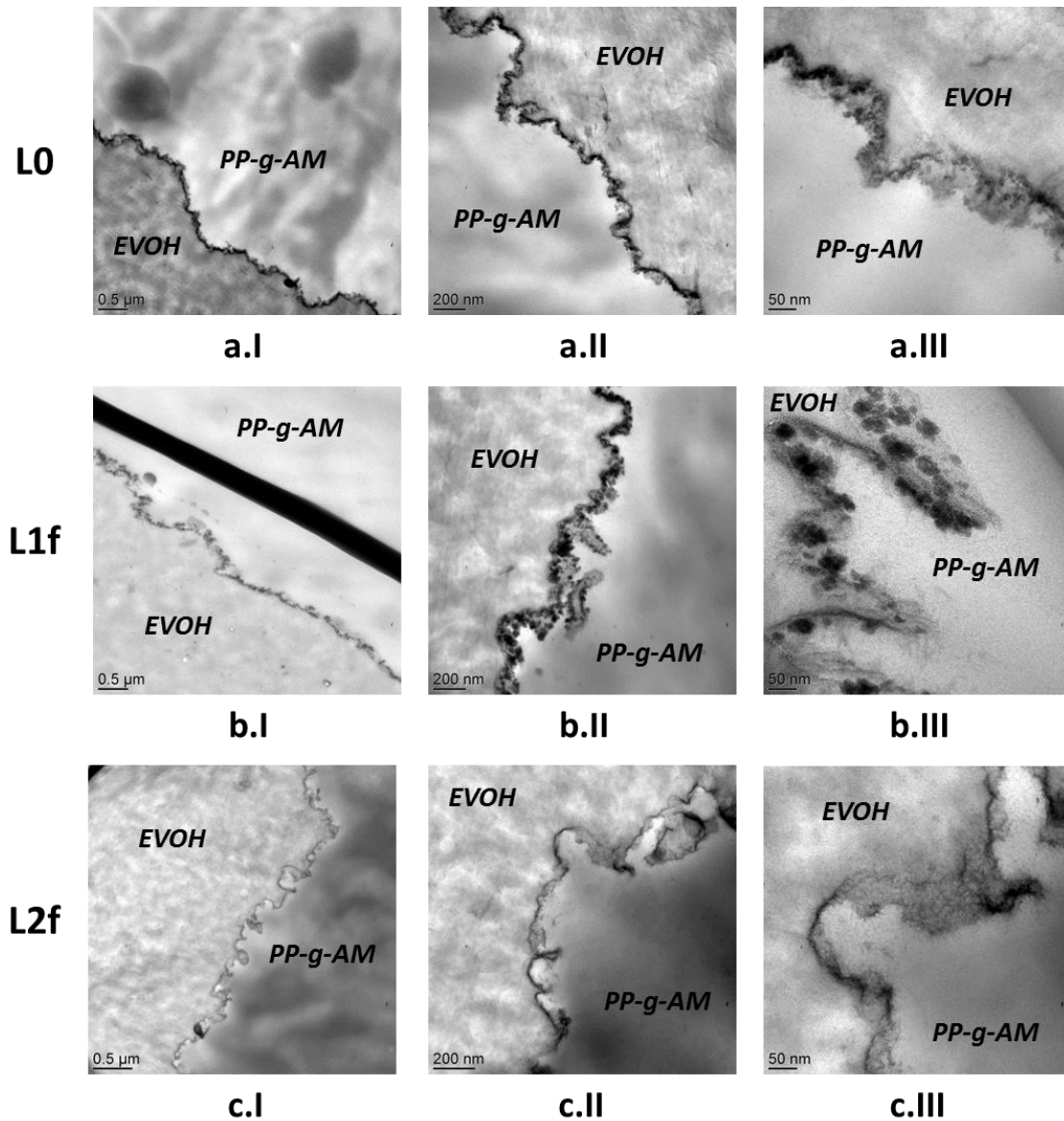


Figure 104 Clichés MET de morphologies aux interfaces de bicouches (a) EVOH/L0, (b) EVOH/L1f et (c) EVOH/L2f après 5 min à 230°C ; (I) barre échelle 0,5 μm, (II) barre d'échelle 200 nm et (III) barre d'échelle 50 nm

Les échantillons analysés au MET ont aussi été observés par AFM après dissolution sélective des chaînes de PA6 ou d'EVOH greffées. Les images topographiques obtenues sont données dans la Figure 105. La morphologie des systèmes avec le liant L0 diffère selon le type de chaînes greffées à sa surface. Dans le cas des chaînes de PA6 (image a), la morphologie est plus fine que dans l'échantillon avec les chaînes d'EVOH greffées (image b). Ensuite, on remarque que la morphologie avec le liant L1f et l'EVOH (image d) est assez similaire à celle du couple L0/EVOH. Par contre, l'échantillon du liant L2f et l'EVOH présente une topographie intermédiaire entre les échantillons avec l'EVOH et les liants L0 ou L1f et l'échantillon L0/PA6. La différence entre les trois liants n'était pourtant pas évidente lors de l'observation au MET. La surface qui est sondée par AFM est celle sur laquelle sont greffées les chaînes d'EVOH. C'est donc la couche d'EVOH sur le liant L2f qui forme une morphologie différente des chaînes d'EVOH greffées sur les liants L0 et L1f.

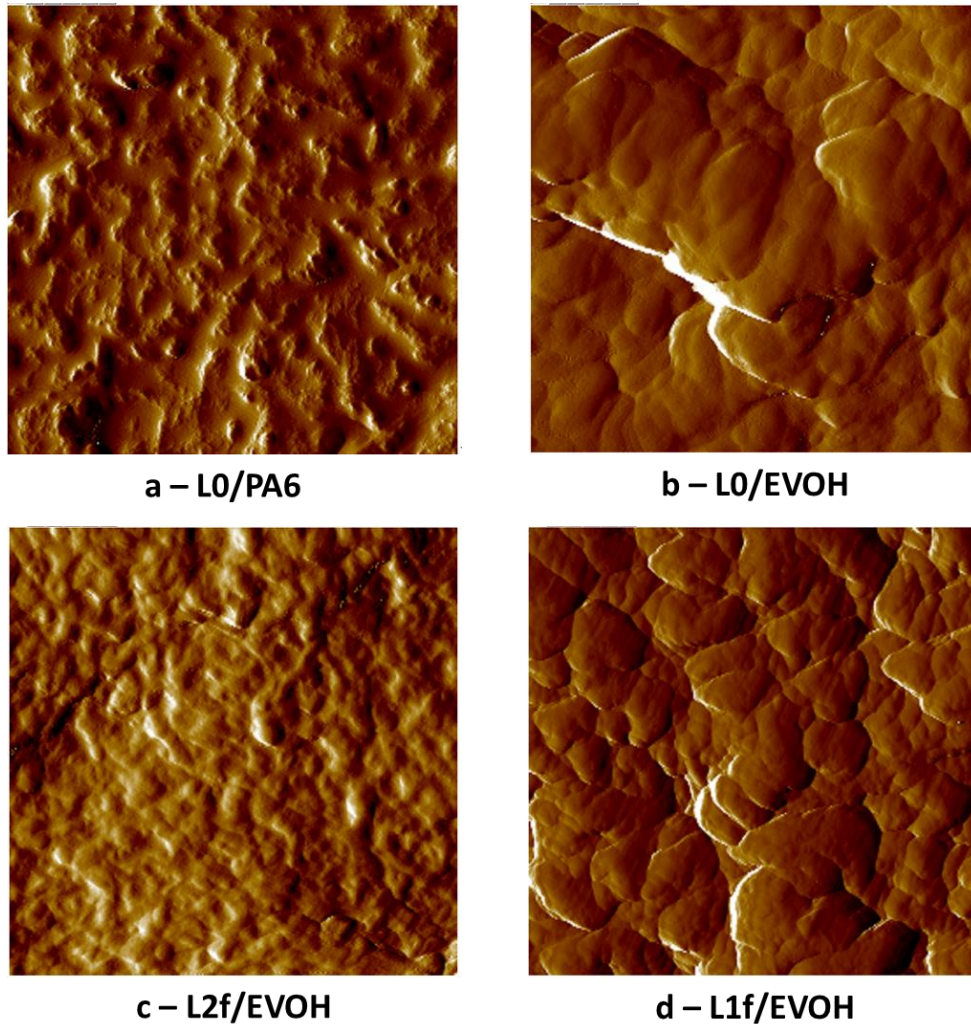


Figure 105 Images topographiques obtenues par AFM pour les quatre systèmes réactifs après dissolution des chaînes de PA6 ou d'EVOH non greffées; zone analysée de $2 \times 2 \mu\text{m}$

La rugosité moyenne R_q a été mesurée pour ces systèmes, ainsi que celles des échantillons non réactifs où le PP a été en contact avec l'EVOH ou le PA6. Les résultats sont rassemblés sur la Figure 106 avec les valeurs de R_{max} correspondant à la distance entre le point le plus haut et le point le plus bas de l'échantillon par rapport au plan moyen. Les rugosités en surface des PP des systèmes non réactifs sont les plus faibles, il y a donc eu très peu d'interactions entre le PP et l'EVOH ou le PA6. Le bicouche PA6/L0 montre une rugosité deux fois plus importante du fait de la présence des chaînes de PA6 greffées sur la surface analysée. Les rugosités les plus élevées sont cependant obtenues pour les échantillons bicouches réactifs d'EVOH avec les liants L0 et L1f. Ces résultats sont cohérents avec les morphologies observées au MET. Malgré la présence de chaînes de PA6 ou d'EVOH sur les surfaces analysées, on retrouve bien les écarts de rugosités entre les systèmes avec le PA6 et ceux avec l'EVOH. La paire EVOH/L2f a par contre une rugosité deux fois plus faible qu'avec les paires EVOH/L1f et EVOH/L0 et légèrement supérieure à celle du couple PA6/L0. De façon similaire aux morphologies de surface, l'échantillon EVOH/L2f présente un comportement intermédiaire. Les mesures ont été réalisées sur au moins trois zones de chaque échantillon. On remarque que l'écart type est plus élevé avec les systèmes L0/EVOH et L1f/EVOH qu'avec les autres échantillons. Cette dispersion des résultats indique que la rugosité et donc la couche de chaînes d'EVOH greffées à la surface est plus hétérogène avec les liants L0 et L1f qu'avec le liant L2f.

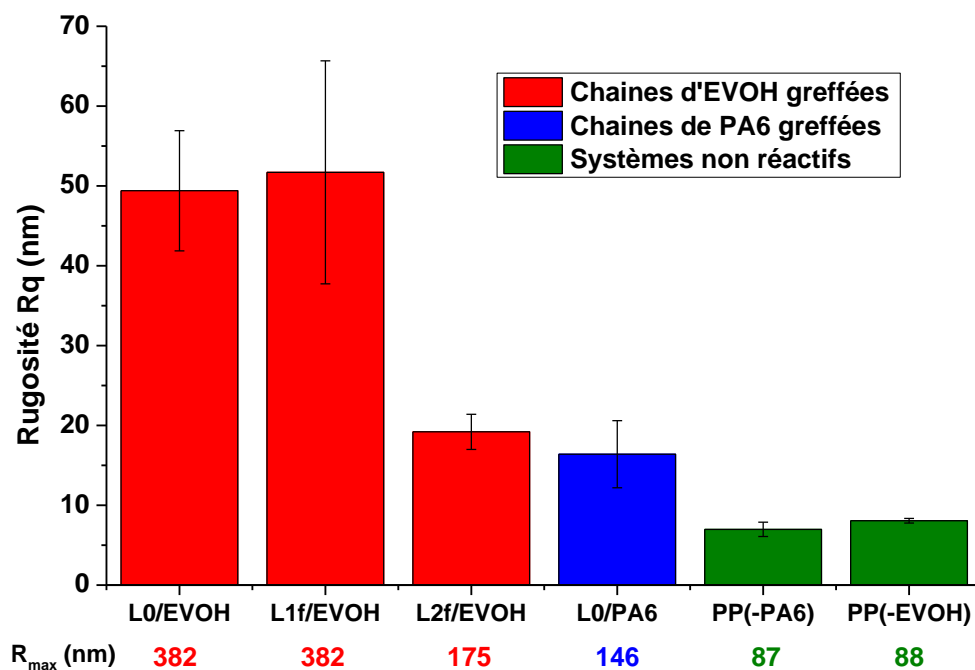


Figure 106 Rugosité des bicouches réactifs en fonction du liant (L0, L1f ou L2f) et des chaînes greffées (PA6 ou EVOH) et de systèmes non réactifs (PP en contact avec le PA6 ou l'EVOH)

Les valeurs d'amplitude maximale des rugosités R_{max} suivent la même tendance que les valeurs moyennes. Dans le cas de diblocs à l'interface entre le polystyrène greffée amine (PS-NH₂) et de poly(méthacrylate de méthyle) greffé anhydride maléique (PMMA-AM) après 1h à 200°C, l'amplitude maximale est de 200 nm [121] et de 50 nm pour des copolymères greffés entre un PS-NH₂ et un copo(styrène-ran-anhydride maléique) (PS-AM) après 72h à 190°C [125]. Nos valeurs sont du même ordre de grandeur hormis l'amplitude élevée des couples L0/EVOH et L1f/EVOH.

On trouve davantage de travaux donnant les valeurs des moyennes quadratiques R_q . Une rugosité comprise entre 1 et 5,1 nm a été obtenue pour les diblocs formés à l'interface du polystyrène deutéré greffé amine (dPS-NH₂) et du poly(2-vinylpyridine) (P2VP) pour des temps de contact entre 0 et 5h à 175°C [123]. Après 4h à 175°C, les rugosités sont de 0,6 nm pour l'interface PMMA-AM/PDMS-(NH₂)₂ et jusqu'à 42 nm à l'interface PMMA-AM/dPS-NH₂ [122]. Dans cette étude, l'augmentation de rugosité est favorisée par la compatibilité des polymères en contact. Les copolymères diblocs à l'interface dPs-NH₂/PMMA-AM donnent une rugosité moyenne de 16 nm après 2h à 175°C [124]. Dans le cas de copolymère greffés, la rugosité est plus élevée. Elle atteint 85 nm pour un bicouche d'un PS greffé méthacrylate de glycidyle (PS-GMA) et d'un PMMA greffé acide carboxylique (COOH) après 32h de réaction de 200°C [118]. Dans le cas d'une interface PMMA-GMA/PS-COOH, une rugosité de 180 nm a été mesurée [113].

Les valeurs élevées de rugosité pour les couples de polymères L0/EVOH et L1f/EVOH correspondent donc plutôt à des copolymères de structures greffées ou plus complexes tandis que l'on se rapproche davantage d'une structure dibloc avec le PA6. Ces résultats renforcent donc l'hypothèse d'une différence de structure entre les copolymères formés avec le PA6 ou l'EVOH. Dans le cas des liants, il faut considérer les chaînes réactives, c'est à dire les chaînes greffées de PP-g-AM des concentrés CC1 et CC2 qui ont ensuite été diluées dans une matrice de PP pur afin d'obtenir respectivement les liants L1f et L2f. Le nombre moyen d'anhydride maléique par chaîne est de 1,7 pour le concentré CC2 et de

6 pour le concentré 1. Les chaînes réactives du liant L1f ont donc au moins trois fois plus d'anhydride maléique par chaîne que celles du liant L2f. On peut donc envisager une quantité moindre de copolymères de structure complexe (Figure 103, schéma F) avec le L2f par rapport au L1f. De plus, la proportion de concentré CC2 est plus élevée dans le liant L2f que celle du concentré CC1 dans le liant L1f. Trois à quatre fois plus de chaînes de PP-g-AM sont donc disponibles pour réagir avec l'EVOH. Si plus de chaînes d'EVOH réagissent avec le liant L2f, la couche d'EVOH sur le liant doit recouvrir une surface plus importante et former une couche plus homogène qu'avec le liant L1f. Finalement, l'écart de rugosité entre les échantillons L1f et L2f peut être relié à la différence de structure des liants et donc la formation et la répartition des copolymères à l'interface.

2.2.4 Influence du temps de réaction

Lors de l'étude en coextrusion, nous avons pu mettre en évidence que l'aspect des films dépend des débits appliqués et donc du temps ouvert à la compatibilisation des couches réactives. En plus de la nature des polymères en contact, l'effet du temps de réaction sur la morphologie interfaciale a été étudié. Un seul couple de polymère, EVOH/L0, a été utilisé pour trois temps de réaction : 1, 5 et 30 min. Les clichés obtenus au MET sont regroupés sur la Figure 107 de la plus large échelle à gauche à la plus petite à droite.

La rugosité de l'interface augmente avec le temps. De nouvelles espèces réactives peuvent alors diffuser vers l'interface et former d'autres copolymères. Cette réaction supplémentaire stabilise l'interface irrégulière et le phénomène continue de s'amplifier au cours du temps. On observe un décrochement d'une phase dans l'autre sur plus de 2 μm (image c.i). Sa taille est environ 10 fois plus large que les parties d'EVOH observées dans la phase du liant sur les images b.II et c.II de la Figure 104. Le phénomène est donc exacerbé avec le temps permettant ainsi la diffusion et la réaction des chaînes de copolymères au niveau de l'interface.

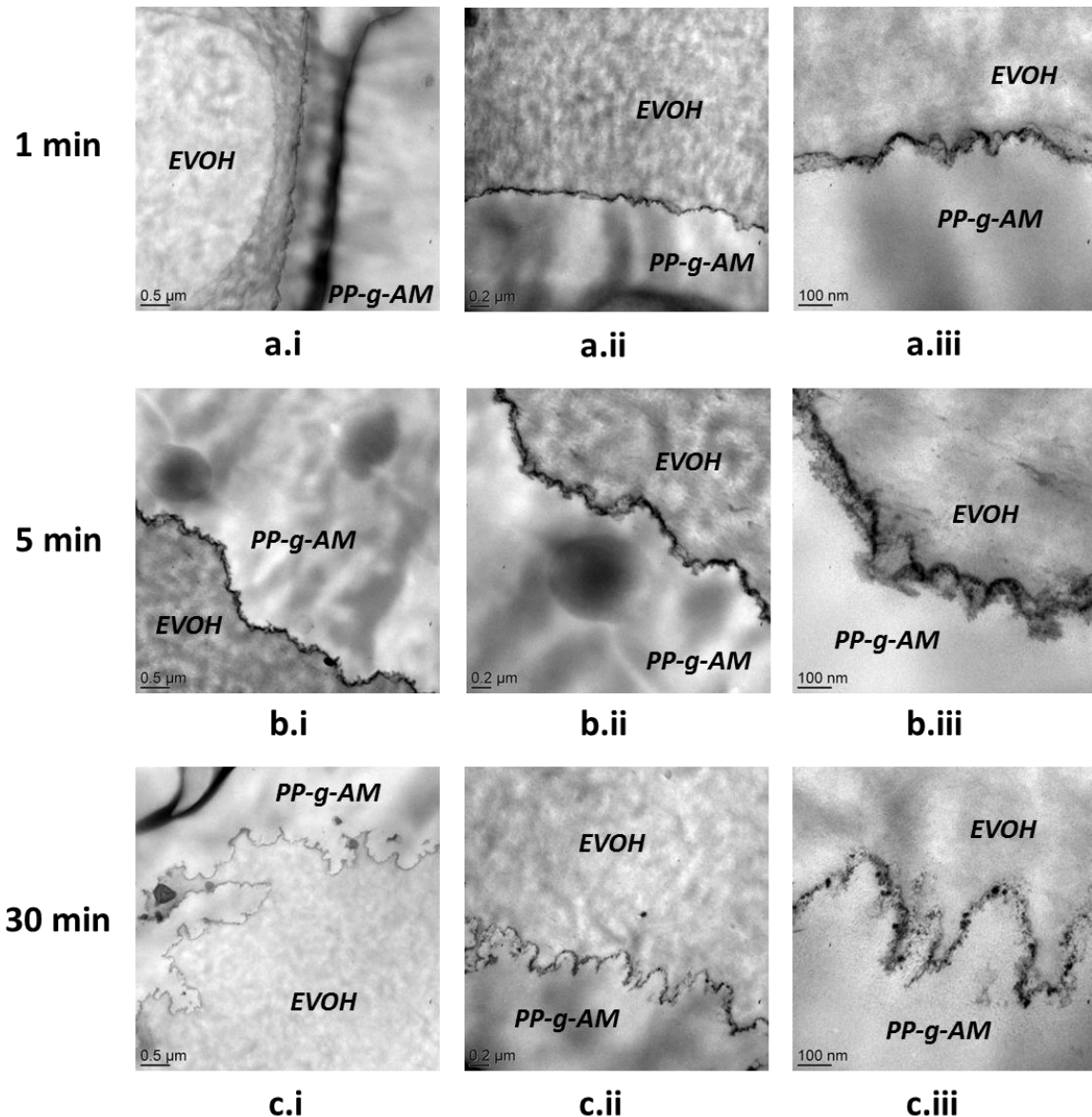


Figure 107 Clichés MET de morphologies aux interfaces de bicouches EVOH/L0 en fonction du temps de réaction à 230°C : (a) 1 min, (b) 5min et (c) 10min ; (i) barre échelle 0,5 μm, (ii) barre d'échelle 0,2 μm et (iii) barre d'échelle 100 nm

Il existe une morphologie particulière due à la réaction de compatibilisation entre l'EVOH et un liant PP-g-AM. Il est important de noter que les systèmes possédant une morphologie irrégulière aux interfaces sont ceux qui présentent le défaut de granité en coextrusion. La morphologie dépend peu du liant, seul le comportement du couple L2f/EVOH est différent d'après les résultats en AFM. Par ailleurs, l'aspect des films coextrudés est légèrement meilleur avec le liant L2f qu'avec les liants L1f et L0. De plus, le temps de réaction impacte fortement à la fois la morphologie aux interfaces et le défaut de granité en coextrusion. Il apparaît donc cohérent de faire le parallèle entre les phénomènes ayant lieu au niveau de l'interface réactive et l'aspect final des films multicouches.

2.3 Morphologie avec écoulement : effet de la stratification en coextrusion

Dans la seconde partie de l'étude morphologique aux interfaces, l'effet de l'écoulement a été ajouté. L'analyse d'échantillons coextrudés permet de vérifier si la morphologie irrégulière observée précédemment se forme également lors de la stratification des polymères dans le procédé. Les structures bicouches ont alors été obtenues par coextrusion et prélevées à deux endroits du procédé, en sortie du bloc de répartition et en sortie de filière.

2.3.1 Préparation des échantillons

Les structures bicouches réactives ont été obtenues sur la microcoextrusion de l'INSA (Figure 108). Des structures trois couches PP/EVOH38/L0 ont été coextrudées à 230°C. La géométrie du bloc de répartition peut être modifiée grâce à différents éléments permettant de répartir les écoulements dans une structure de deux à cinq couches. La configuration utilisée pour ces essais est un film trois couches (Figure 108(b)).

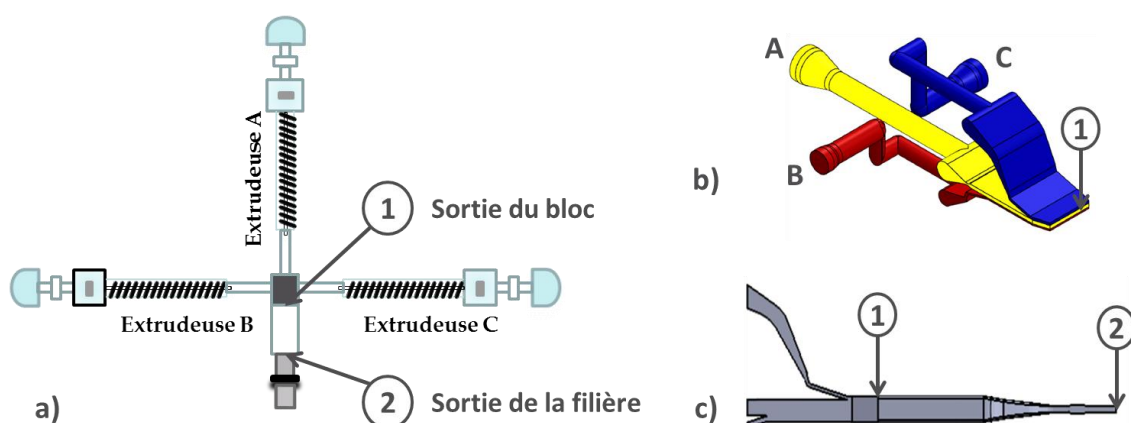


Figure 108 Schéma de (a) la microcoextrusion, (b) l'écoulement d'une structure trois couches C/AB dans le bloc de répartition et (c) de l'écoulement dans la fin du bloc et la filière ; les positions (1) et (2) sont respectivement la sortie du bloc et la sortie de la filière où sont prélevés les échantillons

Les débits ont été ajustés afin d'avoir des structures bicouches symétriques PA6/L0 et EVOH/L0 après avoir enlevé la couche de PP (Tableau 29). Cette dernière permet de protéger le PA6 et surtout l'EVOH en limitant le contact direct avec les parois du bloc et de la filière. Le liant se superpose à la couche centrale juste avant la couche la sortie du bloc (noté 1 sur la Figure 108). Le temps de contact dans le bloc est donc très court (environ 5 s). Par contre, le temps global de contact entre les couches réactives est d'environ 1 min dans le bloc et la filière.

Extrudeuse	A	B	C
Polymère	PA6 EVOH38	PP	L0
Débits (kg/h)	0,2	0,4	0,2

Tableau 29 Polymères et débits utilisés pour chacune des extrudeuses

Les échantillons ont été prélevés soit directement en sortie de filière (point 2 sur la Figure 108), soit à la sortie du bloc (point 1 sur la Figure 108) après avoir démonté la filière. Les échantillons sont récupérés manuellement, directement sur un cylindre recouvert de téflon dans le but d'éviter tout étirage de la structure bicouche et une éventuelle modification de l'interface. Ils sont ensuite refroidis sous un flux d'air comprimé. Le temps de refroidissement pour atteindre au niveau de l'interface une température inférieure à la T_g de l'EVOH est d'environ 3 min et 15 s, respectivement sur les échantillons en sortie de bloc et de filière. Les détails des calculs sont donnés dans l'annexe 5. Il faut moins d'une minute pour que le liant cristallise, ce qui doit considérablement réduire les phénomènes de diffusion/réaction aux interfaces.

2.3.2 Morphologie en sortie du bloc

Les morphologies générées aux interfaces PA6/L0 et EVOH/L0 dans le bloc de la microcoextrusion sont visibles sur la Figure 109. L'interface entre le liant L0 et le PA6 est globalement lisse même si une légère ondulation apparaît. Au contraire, l'interface EVOH/L0 est très irrégulière. On observe même une double échelle de rugosité, une déformation large d'environ 1 à 2 μm et une seconde plus fine sous formes de pics de taille comprise entre 50 et 200 nm environ. La formation d'une telle morphologie souligne l'hétérogénéité de l'interphase entre les polymères L0 et EVOH.

La nette différence de morphologie entre les échantillons contenant le PA6 ou l'EVOH confirme bien les observations précédentes sur les bicouches. Les échantillons préparés dans le rhéomètre, sans écoulement, permettent de reproduire les phénomènes interfaciaux qui ont lieu dans le procédé, ici dans le bloc de coextrusion. Ce résultat conforte la relation entre l'apparition de rugosité importante aux interfaces et le défaut de granité visible dans les films multicouches. Par contre, les temps de réaction ne semblent pas correspondre entre les deux méthodes de préparation d'échantillons. Le temps de contact des couches réactives dans le bloc est uniquement de quelques secondes et de quelques minutes si on prend en compte le refroidissement jusqu'à ce que l'EVOH soit à l'état vitreux. La morphologie observée dans les échantillons coextrudés correspond plutôt à celle obtenue après 30 min de réaction dans le rhéomètre (images c de la Figure 107). Le développement d'irrégularités aux interfaces est donc accéléré et exacerbé dans le procédé. Plusieurs études ont démontré que l'écoulement dans le procédé de coextrusion entraîne une accélération des réactions de compatibilisation par la convection forcée des espèces réactives vers l'interface [120, 225].

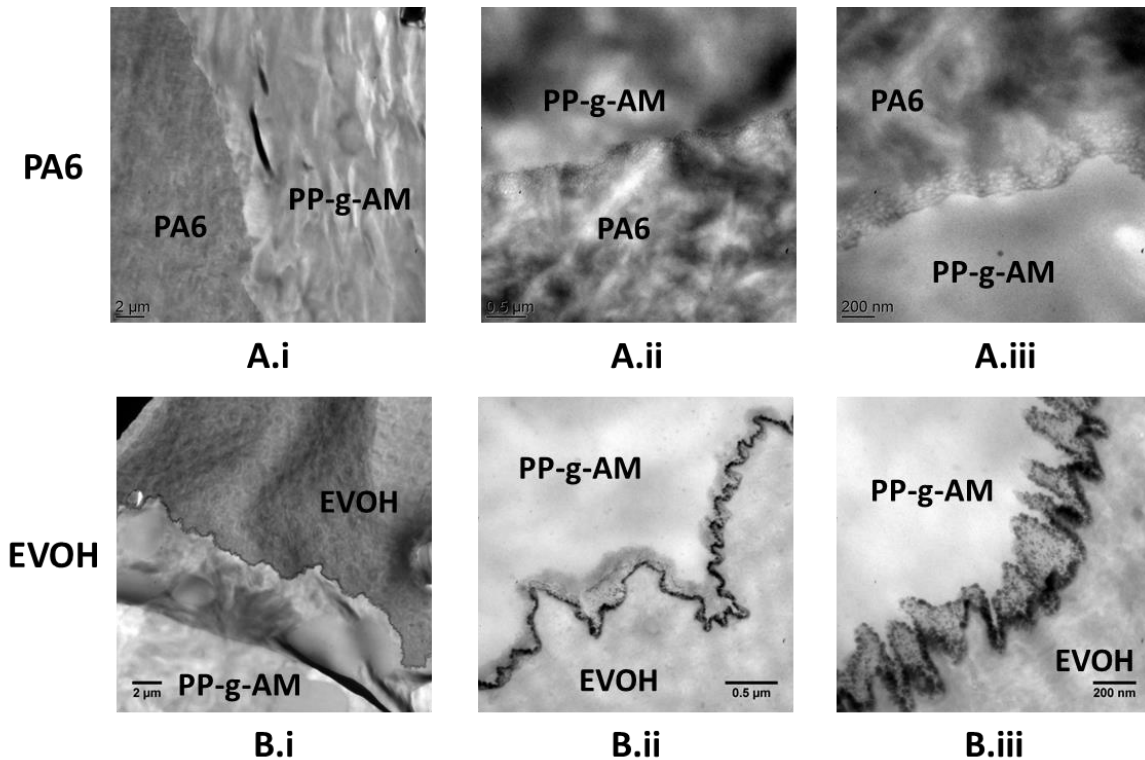


Figure 109 Clichés MET de morphologies aux interfaces de bicouches coextrudés à 230°C prélevés en sortie du bloc de répartition : (A) PA6/L0 et (B) EVOH/L0; (i) barre échelle 2 μm, (ii) barre échelle 0,5 μm et (iii) barre d'échelle 200 nm

2.3.3 Morphologie en sortie de filière

Suite aux échantillons sortant du bloc, les structures bicouches récupérées en sortie de filière ont été observées et les clichés obtenus sont rassemblés sur la Figure 110. L'interface PA6/L0 est assez plane et la morphologie est similaire à celle observée en sortie du bloc (images A de la Figure 109). On observe toutefois une zone où il y a interpénétration des deux polymères (image A.1). La sollicitation en cisaillement et en élongation de l'écoulement multicouche a donc peu d'incidence sur la morphologie à l'interface PA6/liant. Quant au bicouche EVOH/L0, on observe encore de fortes irrégularités à l'interface. Même si des zones semblent lissées (image B.1), il y a une interpénétration des deux polymères pouvant atteindre des longueurs de l'ordre de 10 μm. Les distorsions de l'interface peuvent alors être importantes (images B.2 et B.3). Le passage de l'écoulement stratifié dans la filière a donc exacerbé les instabilités à l'interface EVOH/liant. Par ailleurs, on remarque toujours une zone hétérogène et d'épaisseur non nulle particulièrement marquée par le ruthénium. Cette dernière forme une phase intermédiaire entre les deux polymères qui n'est pas visible sur les échantillons avec le PA6.

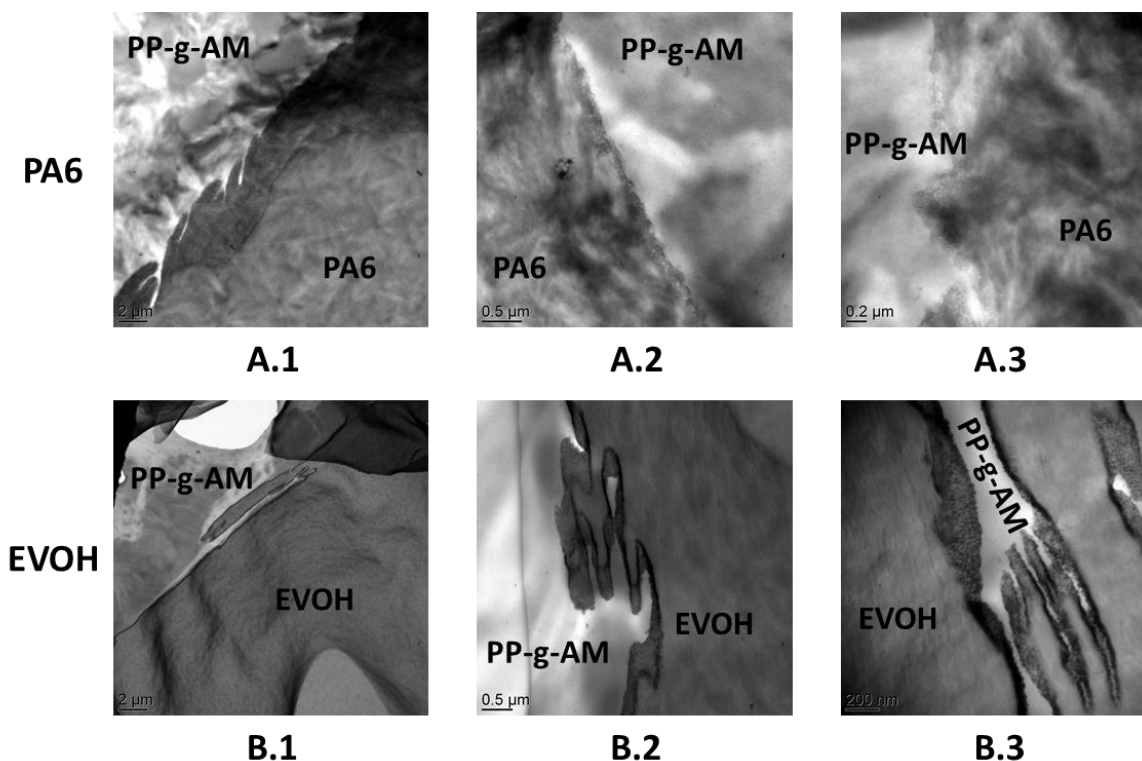


Figure 110 Clichés MET de morphologies aux interfaces de bicouches coextrudés à 230°C prélevés en sortie de filière : (A) PA6/L0 et (B) EVOH/L0; (i) barre échelle 2 μm , (ii) barre échelle 0,5 μm et (iii) barre d'échelle 0,2 μm

Finalement, la morphologie de systèmes réactifs et non réactifs a été déterminée avec les deux couches barrières de l'étude (PA6 et EVOH) par MET et AFM. La morphologie des bicouches PA6/liant est peu affectée par la réaction et l'écoulement dans le procédé de coextrusion. Au contraire, l'effet de la réaction de compatibilisation est significatif à l'interface EVOH/liant. En plus de la rugosité importante dans ces systèmes, l'écoulement de coextrusion et notamment dans la filière amplifie les distorsions de l'interface.

3. Conclusion

La morphologie de systèmes non-réactifs et réactifs a été étudiée par MET et AFM. Les interfaces sont planes pour les structures non réactives du fait des faibles interactions polymère/polymère. L'interface entre un liant PP-g-AM et le PA6 est globalement lisse et plane tandis qu'une interface fortement irrégulière apparaît entre l'EVOH et un liant. Cette morphologie rugueuse a été observée en l'absence d'écoulement et dépend sensiblement du temps de contact des deux polymères à l'état fondu. Le mécanisme prépondérant dans l'apparition de ces rugosités est donc la réaction de compatibilisation couplée à la diffusion des chaînes réactives vers l'interface. Cette dernière sera favorisée dans le cas des chaînes greffées de PP-g-AM relativement courtes à cause de la β -scission lors de leur préparation mais aussi des chaînes d'EVOH dont les masses molaires sont deux fois plus faibles que celles du PA6. Les différentes fonctionnalités des polymères influencent directement l'architecture des copolymères formés et les nombreux groupements hydroxyles de l'EVOH favorisent la formation de copolymères aux structures complexes en comparaison au PA6 qui formera des simples copolymères diblocs ou greffés avec le liant. La présence de ces copolymères d'architecture plus complexe engendre alors une déstabilisation de l'interface. Le mécanisme n'est toutefois pas élucidé, la diminution de la tension interfaciale restant à prouver entre l'EVOH et le PP-g-AM. Par ailleurs, l'analyse XPS a révélé une épaisseur plus élevée et donc une quantité plus importante d'EVOH greffé que de PA6. L'architecture et la quantité des copolymères formés sont donc les paramètres pouvant expliquer la différence de morphologie entre l'EVOH et le PA6.

Des observations similaires sont obtenues pour les échantillons récupérés en sortie du bloc de coextrusion. Les phénomènes de réaction et de diffusion aux interfaces se produisent également dans le procédé et sont accélérés par l'effet convectif de l'écoulement. Lors du passage dans la filière, la déformation en cisaillement et surtout en élongation amplifie les distorsions de l'interface EVOH/liant. Les structures coextrudées et récupérées en sortie de filière ou de bloc pour les observations au MET ne présentent pas de défaut de granité. Par contre, le défaut apparaît lorsque le film est étiré sous son propre poids. L'étude morphologique de nos systèmes a mis en évidence les irrégularités et la forte rugosité à l'interface EVOH/PP-g-AM. Or cette interface irrégulière et inhomogène va ensuite être étirée en sortie de filière. L'élongation de la structure multicouche contenant une telle interface semble donc être à l'origine du défaut de granité.

Chapitre 5 : Rhéologie aux interfaces en cisaillement et en élongation

Les chapitres précédents ont mis en évidence le rôle de la réaction de compatibilisation dans l'apparition du défaut de granité. La formation d'une importante rugosité à l'interface EVOH/PP-g-AM a été reliée à la création de copolymères de structure complexe en comparaison au couple PA6/PP-g-AM. Les morphologies observées dans des situations découplées ou non de l'écoulement ont permis de montrer l'effet de l'écoulement sur la stabilité de l'interface. L'élongation semble avoir un effet prépondérant lors de l'étirage de la structure multicouche dès la sortie de la filière. Nous nous sommes intéressés à la rhéologie aux interfaces en cisaillement et en élongation des systèmes réactifs et non-réactifs. L'objectif est de déterminer les propriétés des mélanges et des structures multicouches en fonction des polymères utilisés et donc des copolymères formés. Les expériences de relaxation après un saut de déformation et la mesure de viscosité en régime transitoire en élongation uniaxiale ont été mises en œuvre car elles sont sensibles à la présence de copolymères aux interfaces. Enfin, l'étude des mélanges et des structures multicouches a été complétée par spectrométrie mécanique à l'état solide.

1. Dispositifs expérimentaux

1.1 Préparations des échantillons

Les polymères ont été préalablement étuvés une nuit à 80°C. Des plaques d'épaisseur comprises entre 0,5 et 1 mm ont été obtenues par compression à l'état fondu entre deux films de téflon pendant 5 min à 180°C pour les polyoléfines, 185°C pour les EVOH et 235°C pour le PA6. Les disques de 25 mm de diamètre pour la rhéologie en cisaillement et les barreaux de largeur moyenne de 1 cm et de 2 cm de longueur pour l'élongation uniaxiale ont été découpés dans ces plaques.

Les mélanges ont été préparés à l'aide d'une micro-bivis DSM. Les extrudats ont été récupérés après 3 min de mélange à une vitesse de rotation des vis fixée à 100 tr/min. Les mélanges de ratio volumique 1 :1 sont listés dans le tableau suivant :

Mélange	Polymère A	Polymère B
EVOH/PP	EVOH	PP
EVOH/L0	EVOH	L0
EVOH/L2f	EVOH	L2f
PA6/PP	PA6	PP
PA6/L0	PA6	L0

Tableau 30 Composition des mélanges de polymères préparés par microextrusion bivis

Les mélanges contenant l'EVOH ont été mis en œuvre à 230°C et ceux avec le PA6 à 240°C. Les échantillons ont ensuite été obtenus de la même façon que pour les polymères seuls, à 185°C pour les mélanges avec l'EVOH et à 235°C pour les mélanges avec le PA6.

Enfin, les structures multicouches ont aussi été étudiées avec l'EVOH. Elles ont été obtenues à partir de films coextrudés de chaque polymère, l'EVOH32 et le liant L0. Des rectangles ont été découpés dans ces films puis étuvés à 80°C sous vide. Les assemblages EVOH/L0 contenant 2, 10 ou 20 couches ont été obtenus par compression à l'état fondu. Cependant une étape préliminaire est nécessaire car la compression directe à l'état fondu génère trop de bulles dans les échantillons. Afin de les éviter,

les couches de polymères ont d'abord été mises en contact dans une étuve sous vide préalablement chauffée à 200°C. Les polymères sont placés entre deux plaques de métal recouvertes de téflon sur lesquelles deux autres plaques sont ajoutées afin de comprimer légèrement les échantillons. Le vide est fait dès l'introduction de l'assemblage dans l'étuve sous vide. Un thermocouple est positionné proche des polymères, entre les couches de téflon. Les échantillons restent 10 min dans l'étuve où la température mesurée augmente de 55°C à 160°C. Les effets combinés du vide et de la température au-delà de la fusion du liant permet de pré-assembler les polymères et de réduire fortement la quantité de bulles. Ces structures sont finalement comprimées à l'état fondu pendant 5 min à 230°C. Les échantillons sont ensuite découpés dans les plaques obtenues 400 µm d'épaisseur.

Tous les échantillons ont été étuvés de nouveau avant les essais rhéologiques.

1.2 Rhéologie en cisaillement en viscoélasticité linéaire et non linéaire

Les expériences de relaxation de contrainte après un saut de déformation ont été réalisées sur le rhéomètre D-HR2 (Discovery Hybrid Rheometer, TA Instruments) à contrainte imposée en géométrie plan/plan. De façon similaire aux bicouches préparés pour l'étude morphologique, le disque de PA6 ou d'EVOH est déposé sur le plateau inférieur tandis que celui du PP ou du liant est déposé sur le plateau supérieur. Les deux couches sont mises en contact uniquement lorsque la température de consigne est atteinte. Il n'y a donc pas de diffusion et/ou de réaction aux interfaces pendant la période de chauffe. Les deux polymères sont laissés en contact à l'état fondu à une température T fixe pendant un temps t compris entre 1 et 10 min. On impose ensuite un saut de déformation à l'échantillon le plus rapidement possible, entre 0,05 et 0,1 s environ. L'évolution de la contrainte est alors mesurée en maintenant la déformation constante. Les polymères seuls ont également été caractérisés en faisant varier le temps t avant le saut de déformation. La relaxation de contrainte des mélanges a aussi été mesurée après 3 min dans le rhéomètre.

1.3 Rhéologie en régime transitoire en élongation uniaxiale

La rhéologie en élongation uniaxiale a été réalisée à l'aide de la 2^{ème} génération du dispositif SER2 (Sentmanat Extensional Rheometer Universal Testing Platform, Xpansion Instruments LLC) monté sur le rhéomètre D-HR2. Les échantillons rectangulaires sont placés entre les deux cylindres et maintenus avec les mors. La température du four est stabilisée à la température de consigne avant de démarrer les essais sous atmosphère inerte (sous azote).

Une vitesse déformation de Hencky $\dot{\epsilon}_H$ constante est obtenue avec cette géométrie en appliquant une vitesse angulaire Ω aux cylindres :

$$\dot{\epsilon}_H = \frac{2\Omega R}{L_0} \quad (1.1)$$

Avec R le rayon des cylindres, L_0 la longueur de l'échantillon qui sera étirée entre le centre de chaque cylindre. La déformation de Hencky $\varepsilon_H = \dot{\varepsilon}_H t$ maximale, pour un rayon de 5,155 mm et une longueur L_0 de 12,72 mm, est d'environ 4 [226].

La section $A(t)$ d'un échantillon de polymère à l'état fondu diminue alors exponentiellement avec le temps selon l'expression suivante :

$$A(t) = A_0 \left(\frac{\rho_s}{\rho_m} \right)^{2/3} \exp(-\dot{\varepsilon}_H t) \quad (1.2)$$

Où A_0 est la section initiale, τ_s et τ_m sont les masses volumiques du polymère respectivement à l'état solide et à l'état fondu. Le ratio des masses volumiques est utilisé pour prendre en compte l'expansion volumique du matériau à l'état fondu. A une vitesse de déformation de Hencky donnée, la viscosité élongationnelle peut être déterminée de la façon suivante :

$$\eta_E^+(t) = \frac{F(t)}{\dot{\varepsilon}_H A(t)} \quad (1.3)$$

Avec la force élongationnelle $F(t)$ qui est obtenue à partir de la mesure du couple $C(t) = 2RF(t)$.

En plus de la détermination de la viscosité élongationnelle sur les polymères seuls, les mélanges et les multicouches réactifs, nous avons réalisé des expériences de relaxation de contrainte sur les mélanges en se référant directement aux forces mesurées et à l'aire $A(t)$ qui peut également être vérifiée optiquement à l'aide d'une caméra. Le saut de déformation en élongation uniaxiale est imposé par un saut de déplacement angulaire des cylindres appliqué par le moteur du rhéomètre. Le module de relaxation en traction $E(t)$ peut alors être obtenu de la façon suivante :

$$E(t) = \frac{F(t)}{\varepsilon_H A(t)} \quad (1.4)$$

1.4 Spectrométrie mécanique dynamique à l'état solide

Les essais de spectrométrie mécanique dynamique ont été réalisés sur la DMA Q800 (TA Instruments) en tension. Les propriétés viscoélastiques ont été déterminées à une déformation de 0,1% et une fréquence de 1Hz. La rampe de température est appliquée à une vitesse de 3°C/min, de -100°C à 120°C, 160°C ou 200°C selon les polymères constituant les mélanges et les structures multicouches.

2. Etude préliminaire des mélanges

Des structures multicouches liant/couche barrière et leurs mélanges équivalents ont été étudiés dans la cadre de ces travaux. Les mélanges permettent d'étudier les systèmes non-compatibilisés contrairement aux structures multicouches. De plus, les mélanges ont la même composition (50/50 en volume) que les bicouches mais présentent une aire interfaciale plus large. Cette particularité explique l'intérêt porté aux mélanges dans notre étude car les copolymères se forment aux interfaces, l'étude des mélanges Les propriétés rhéologiques des mélanges sont intimement liées à leurs morphologies. Il est donc important d'étudier la morphologie de nos mélanges au préalable.

Les propriétés rhéologiques ont été déterminées en dynamique à 230°C sur le rhéomètre D-HR2 de façon similaire aux mesures sur les polymères présentées dans le chapitre 2. L'observation de leurs morphologies a été réalisée sur un MEB Hitachi S3500N. Les extrudats ont été coupés par cryo-fracture dans l'azote liquide puis ont été métallisés.

Les modules de conservation G' des mélanges avec le PA6 et l'EVOH sont représentés respectivement sur les Figure 111 (a) et (b). Dans le cas du mélange PA6/L0 on note une augmentation du module par rapport au PA6/PP mais l'évolution est similaire pour les deux mélanges. Un début de plateau apparaît pour le mélange incompatible EVOH/PP. Nous avons mis en évidence (chapitre 2) la dégradation de l'EVOH lors de sa mise en œuvre en microbivis. L'augmentation des masses molaires observée en SEC a été attribuée à la réticulation de l'EVOH. L'apparition d'un plateau aux basses fréquences peut donc être la conséquence de l'évolution structurale induite par le passé thermomécanique de l'EVOH. Ensuite, un plateau beaucoup plus marqué est visible dans le cas des mélanges réactifs. La valeur de G' au plateau est plus élevée dans le mélange EVOH/L2f que pour la paire EVOH/L0.

Pour comprendre l'effet plus marqué du liant L2f, il faut revenir à sa formulation. En effet, les chaînes greffées du concentré initial CC2 contiennent moins d'anhydride maléique que celles du CC1. Or le liant L1f contenant le concentré CC1 et le liant L0 sont très proches. A l'inverse de ces liants, le L2f possède une plus grande proportion de chaînes greffées provenant du CC2. Il y a donc une quantité de chaînes plus importante qui est disponible pour réagir avec les chaînes d'EVOH et former davantage de copolymères. Par ailleurs, l'EVOH ne sera jamais le réactif limitant étant donné ses très nombreux groupements hydroxyles. Le module G' du mélange EVOH/L2f peut alors être relié à un plus grand nombre de copolymères formés par rapport au mélange EVOH/L0.

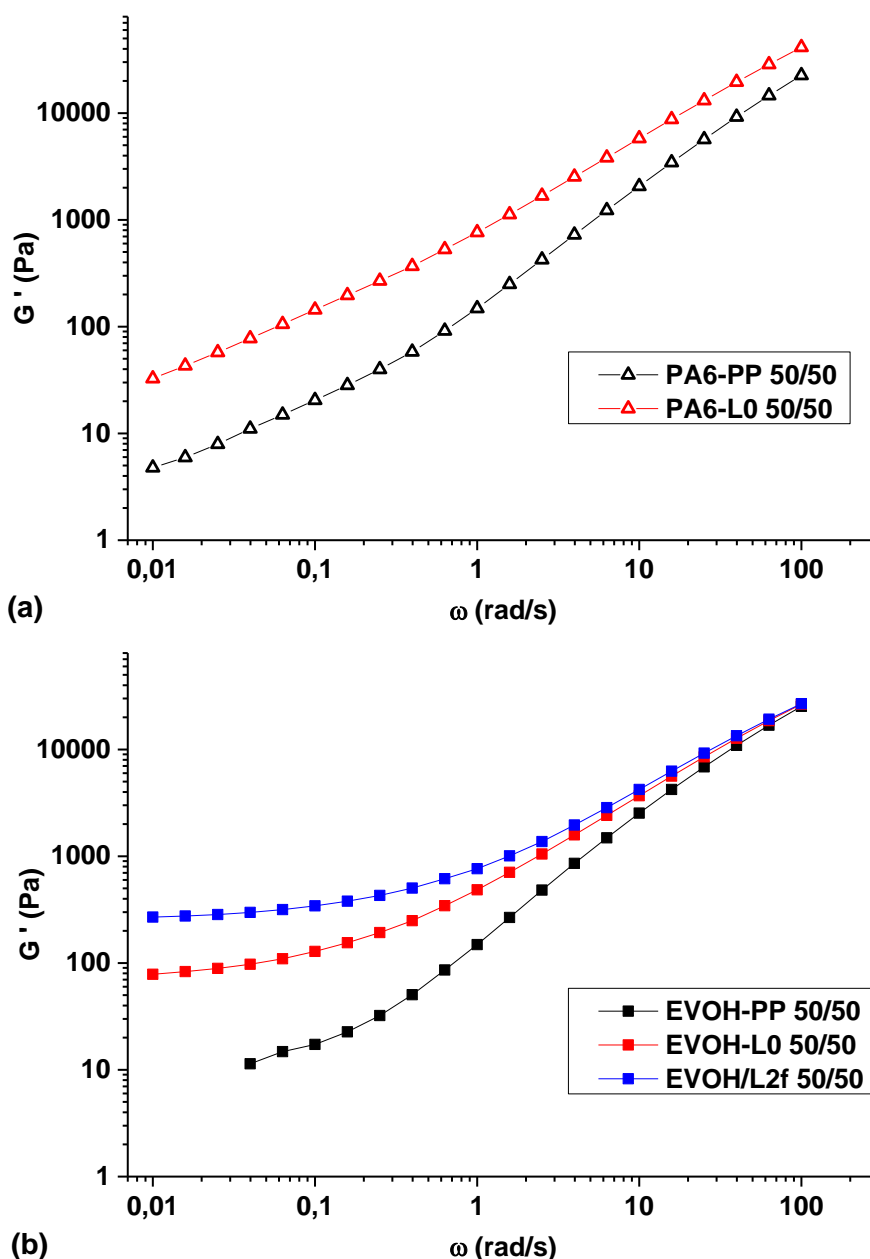


Figure 111 Modules de conservation G' à 230°C des mélanges avec (a) le PA6 et (b) l'EVOH

La compatibilisation de l'EVOH et du PP-g-AM induit donc une augmentation de l'élasticité des mélanges qui peut être attribuée à la réticulation des deux polymères. DeLeo et Velankar [227] ont étudié un mélange de deux polymères multifonctionnels, un polyisoprène greffé anhydride maléique (PIMA) et un PDMS greffé amine. Le plateau observé sur la courbe de G' aux basses fréquences est la conséquence de la réticulation locale aux interfaces. Etant donné que les chaînes de PP-g-AM et d'EVOH sont toutes deux multifonctionnelles, la réticulation locale de nos polymères proche de l'interface est également envisageable. Cela renforce bien l'idée de la formation d'un copolymère de structure plus complexe avec l'EVOH qu'avec le PA6.

La morphologie des mélanges a été observée au MEB et les images obtenues sont visibles sur la Figure 112 et la Figure 113. Les mélanges EVOH/PP et PA6/PP présentent une morphologie co-continue où les phases sont interpénétrées l'une dans l'autre mais localement séparées à cause du manque d'interactions physico-chimiques entre les polymères. Les mélanges avec le liant LO ont

également des morphologies co-continues mais il y a une meilleure adhésion entre les phases grâce à la réaction de compatibilisation. On remarque aussi une diminution de la taille des nodules par rapport aux mélanges incompatibles avec le PP. Ces deux observations sont liées à la présence de copolymères qui se sont formés aux interfaces et qui stabilisent la morphologie en limitant la coalescence. Globalement, les mélanges avec le PP et le liant L0 ont des morphologies similaires avec le PA6 et l'EVOH.

Par contre, la morphologie du mélange EVOH/L2f est beaucoup plus homogène où il est difficile de distinguer les deux phases. Il y a donc une différence notable de morphologie par rapport aux autres mélanges. Les copolymères formés entre l'EVOH et le liant L2f permettent donc d'obtenir un système plus homogène. L'hypothèse d'un plus grand nombre de copolymères formés reste cohérente avec le liant L2f. La différence de morphologie peut s'expliquer par le ratio de viscosité des deux polymères. Jordhamo et al. [228] ont par exemple proposé le critère ci-dessous pour prédire la morphologie co-continue de mélanges de deux polymères à partir de leurs viscosités η et de leurs fractions volumiques ϕ :

$$\frac{\eta_1 \phi_2}{\eta_2 \phi_1} \approx 1 \quad (1.5)$$

Si le ratio est inférieur à 1, c'est la phase 1 qui est continue et si le ratio est supérieur à 1 c'est la phase 2 qui est continue. Ce modèle est cependant limité aux faibles taux de cisaillement, ce qui n'est pas le cas pour les mélanges préparés à des vitesses de 100 rpm. Le PP et le liant L0 ont des viscosités très proches, leur ratio avec celle de l'EVOH est similaire (environ 1,4 avec les viscosités à cisaillement. Bien que le ratio ne soit pas égal à 1, les morphologies obtenues dans les deux mélanges sont co-continues. Le liant L2f a une viscosité plus basse que les polyoléfines précédentes et le ratio par rapport à l'EVOH diffère également (environ 3). On s'écarte donc de la condition de co-continuité, ce qui confirme la différence de morphologie où le liant L2f devrait être la phase continue.

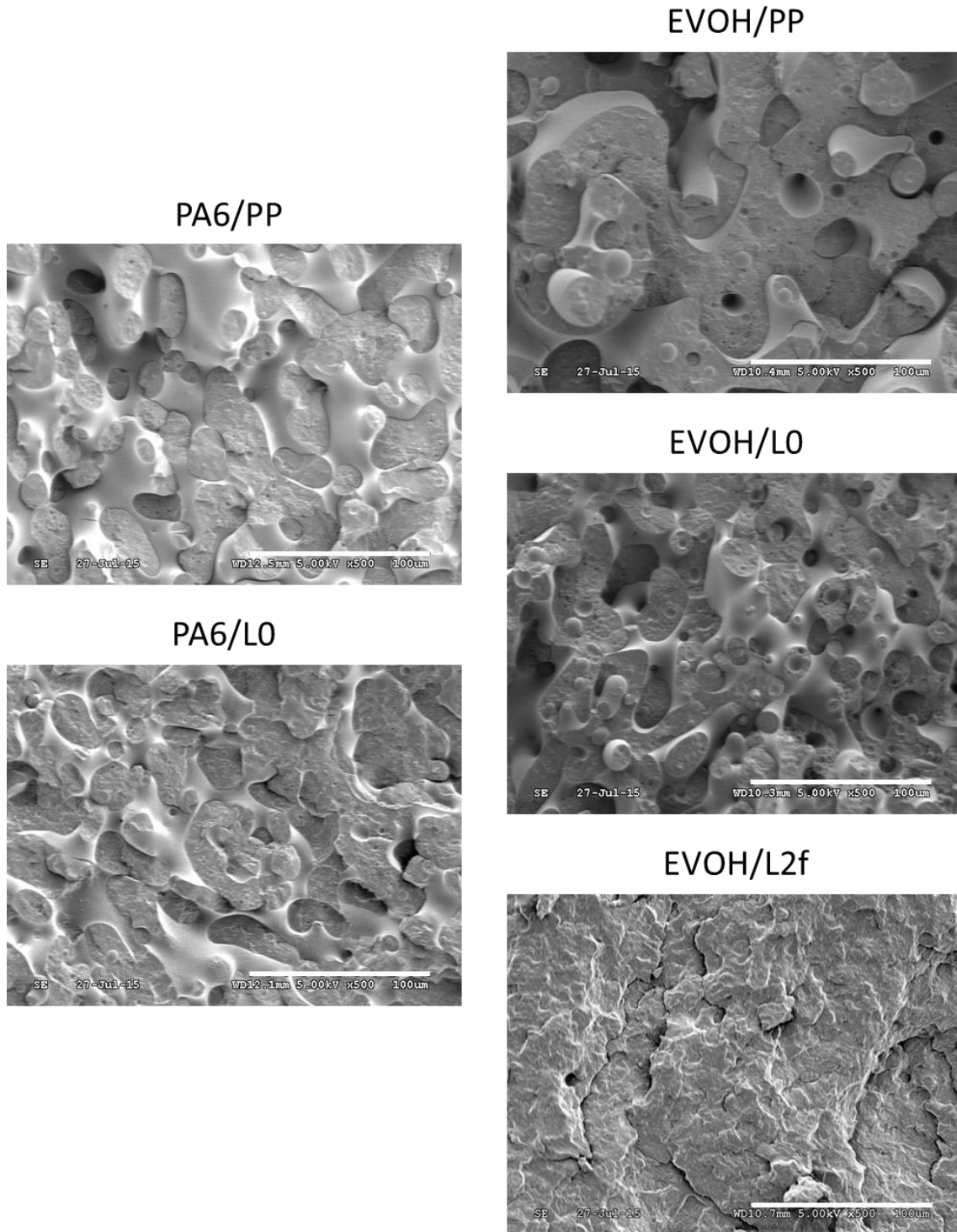


Figure 112 Morphologies des mélanges PA6/PP, PA6/L0, EVOH/PP, EVOH/L0 et EVOH/L2f (x500)

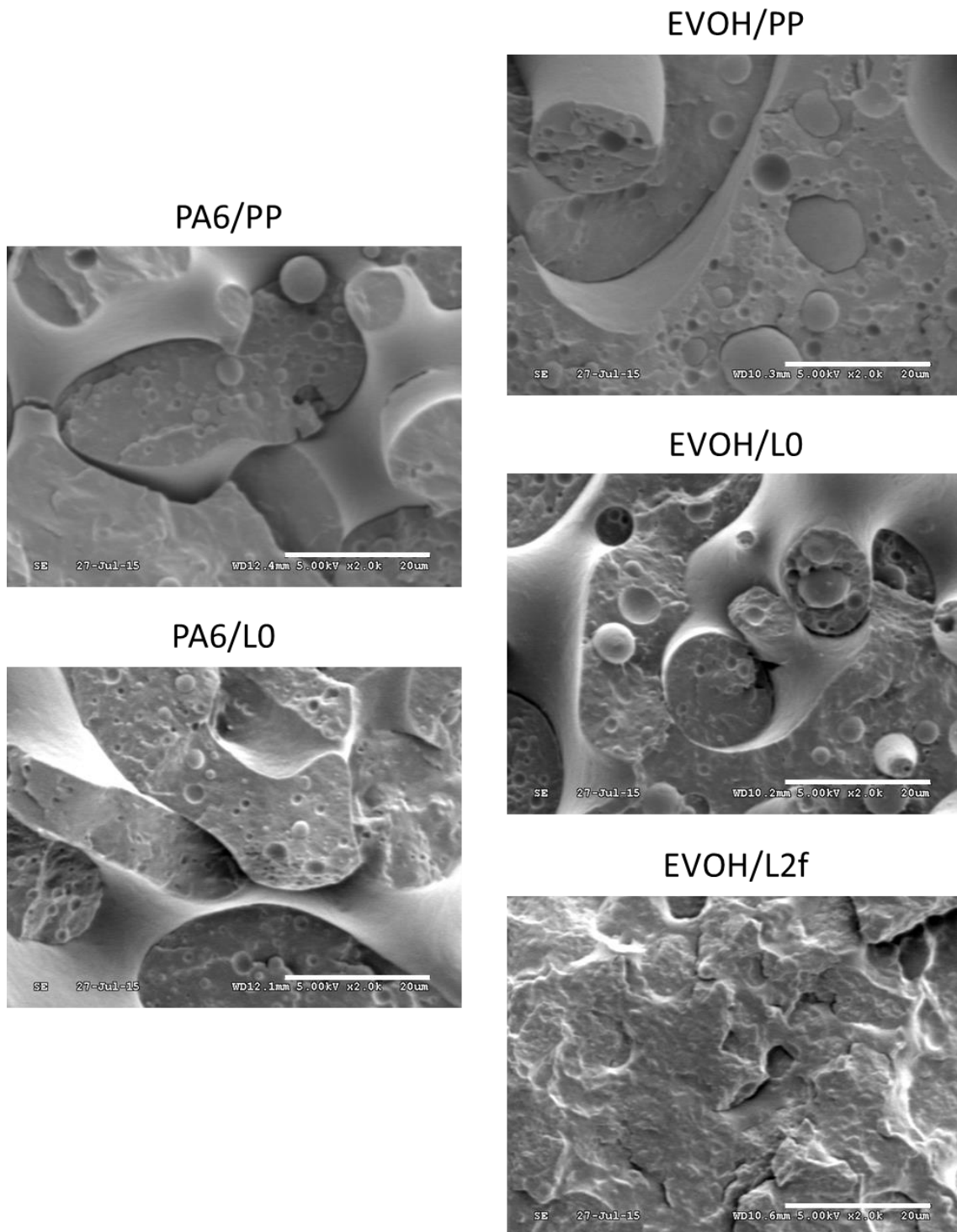


Figure 113 Morphologies des mélanges PA6/PP, PA6/L0, EVOH/PP, EVOH/L0 et EVOH/L2f (x2000)

3. Expériences de relaxation de contrainte

Les expériences de relaxation de contrainte ont d'abord été réalisées sur les polymères seuls afin de déterminer leur comportement en relaxation. Ensuite, les structures bicouches et les mélanges contenant l'EVOH ou le PA6 avec le PP non greffé ou un liant PP-g-AM ont été caractérisés et l'effet de la compatibilisation et de la présence de copolymères aux interfaces a été mis en évidence.

3.1 Polymères seuls

3.1.1 Linéarité et fonction d'amortissement

Nous avons imposé un saut de déformation pour des temps très courts ($\tau_0 \approx 0.01s$). Etant donné l'amplitude des déformations, l'inertie reste limitée. Ce temps reste faible par rapport aux temps de relaxations respectifs des polymères et de l'interphase, d'où l'intérêt de réaliser les mesures aux temps courts. Comme préconisé dans les travaux de Wang et al. [148] et Zhang et al. [132], l'étape transitoire, avant τ_0 de 10 ms, peut être considérée comme une période de démarrage avec $\gamma = \gamma_0 / \tau_0$. Celle-ci régit le processus de non-linéarité (amortissement, observation du phénomène de kink). Cet épaulement peut être dû à un réenchevêtrement rapide ou une relaxation rapide par rétraction. Il est important de noter qu'on présente les résultats correspondant à la partie stable de la déformation imposée au-dessus de 0,05 s environ.

L'étude des polymères seuls a été effectuée à une température fixée et à différentes déformations comprises entre 0,05 et 7. La Figure 114 montre un exemple de résultats pour le PP. On observe bien la diminution du module relaxation lorsque la déformation augmente. Cette observation est valable pour l'ensemble des polymères étudiés (PP, L0, EVOH et PA6). Les modules de relaxation se superposent pour des déformations inférieures à 1. Au-delà, un amortissement de contrainte apparaît. De plus, il est possible de superposer les courbes de modules à partir de 0,1 s environ en les décalant verticalement. Le principe de séparation temps-déformation est alors vérifié et il est possible de définir le module de relaxation par la relation suivante :

$$G(t, \gamma_0) = h(\gamma_0)G(t) \quad (1.6)$$

Où $G(t)$ est le module de relaxation linéaire et $h(\gamma_0)$ est la fonction d'amortissement.

On remarque sur la Figure 114 que, pour une déformation plus élevée, le temps nécessaire pour stabiliser à la valeur de consigne est plus long. De plus, il n'a pas été possible d'atteindre des déformations supérieures à 3 avec l'EVOH et le PA6 à cause de la limite du capteur et de leurs viscosités élevées. Cette amplitude est relativement élevée et est donc d'ores et déjà dans le régime non-linéaire. Cela ne gênera pas les expériences de relaxation car nous recherchons à examiner des structures bicouches possédant une éventuelle interphase et des copolymères formés entre les couches. Or, la structure générée pourrait être détruite à des amplitudes de déformation élevées en cisaillement comme prédit dans les travaux de Zhang et al. [136].

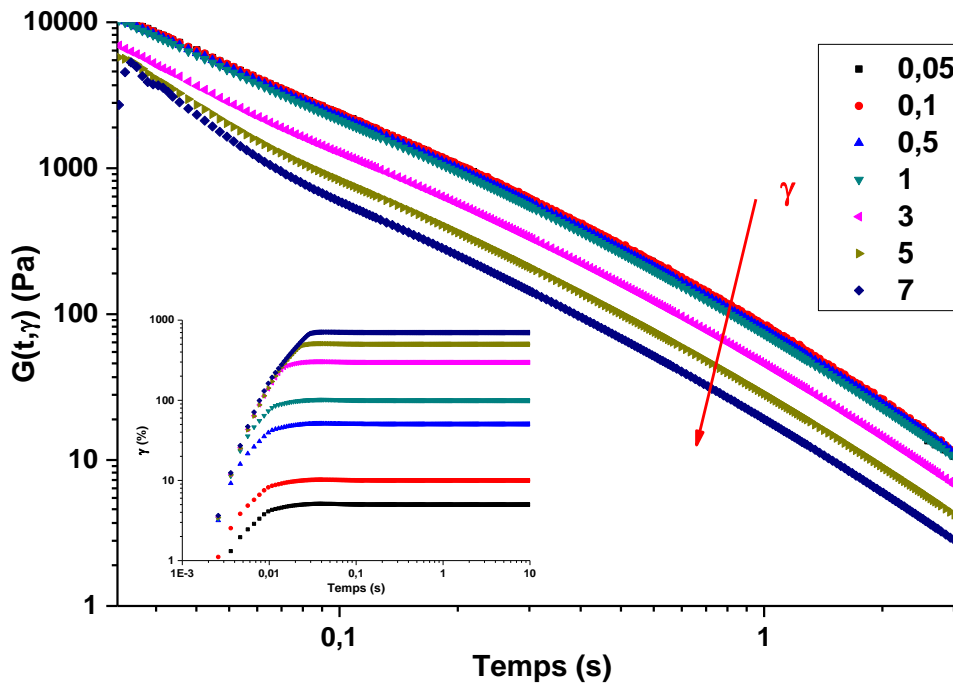


Figure 114 Evolution du module de relaxation et de la déformation en fonction du temps pour le PP à 230°C à différentes amplitudes de saut de déformation

Les fonctions d'amortissement de chaque polymère ont été déterminées à 230 °C et sont représentées sur la Figure 115. La valeur de $h(\gamma_0)$ prévue par la modèle de Doi-Edwards avec l'hypothèse d'alignement indépendant (IA) a également été tracée à partir la relation suivante :

$$h(\gamma) = \frac{1}{1 + \frac{4}{15}\gamma^2} \quad (1.7)$$

Le PA6 est de type A car très proche du modèle tandis que le PP et le liant L0 sont de type B avec un amortissement plus faible que prévu. L'EVOH semble avoir un comportement intermédiaire entre un type C (amortissement plus élevée) et un type B selon la déformation considérée. Le fait que l'EVOH ne présente pas un effondrement clair de sa fonction d'amortissement nous conforte dans l'idée de l'absence d'un phénomène de glissement (stick-slip). Le domaine linéaire semble s'arrêter autour de 0,5 pour tous les polymères. L'ensemble des matériaux de l'étude présentent donc un amortissement très proche et donc régit par la même physique. Dans la suite de l'étude, nous montrerons les résultats pour des déformations inférieures à 0,5 pour la relaxation des bicouches et des mélanges.

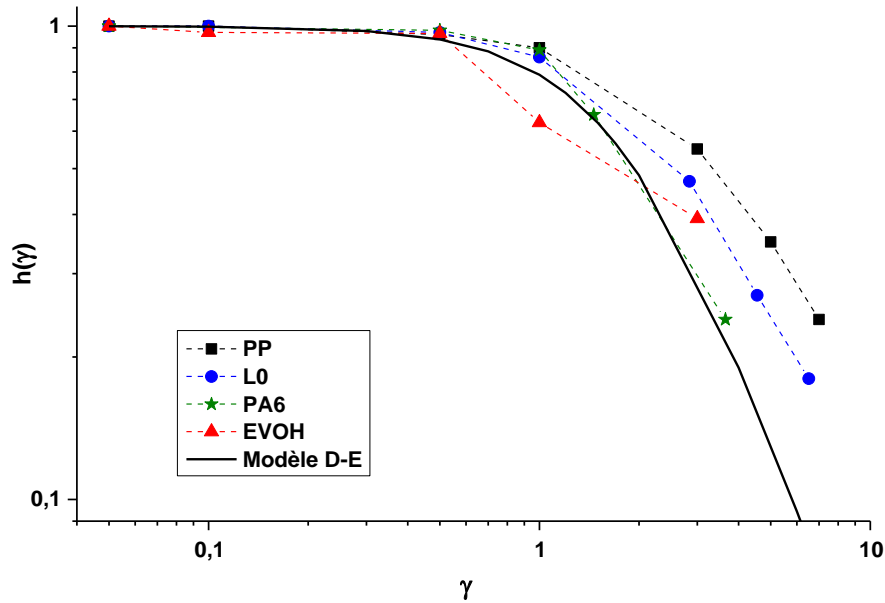


Figure 115 Fonction d'amortissement $h(\gamma)$ des polymères en fonction de l'amplitude de la déformation à 230°C et comparaison par rapport au modèle de Doi-Edwards

3.2 Etude comparative des structures multicouches

3.2.1 Propriétés de relaxation en fonction de la nature de la couche barrière

Suite à l'étude des polymères seuls, nous avons examiné les structures bicouches non réactives PP/EVOH et PP/PA6 et réactives L0/EVOH et L0/PA6. Chaque bicouche a été soumise à un saut de déformation de 5% après 5 min de recuit à 230°C. La Figure 116(a) rassemble les modules de relaxation des bicouches avec le PA6 et ceux des polymères seuls après 5 min. Le bicouche non-réactif PP/PA6 présente un comportement intermédiaire entre le PP et le PA6. De la même façon, le bicouche réactif L0/PA6 se situe entre la relaxation des deux polymères qui le constitue. Chaque sandwich semble donc se comporter comme un mélange des deux matériaux. Si l'on regarde les échantillons avec l'EVOH sur la Figure 116(b), on observe un résultat similaire dans le cas du bicouche non-réactif PP/EVOH. Cependant, le processus de relaxation de l'assemblage L0/EVOH est plus long que ceux de l'EVOH et du liant L0. Le comportement du bicouche réactif est très proche de celui du liant jusqu'à 5 s puis une relaxation supplémentaire est visible.

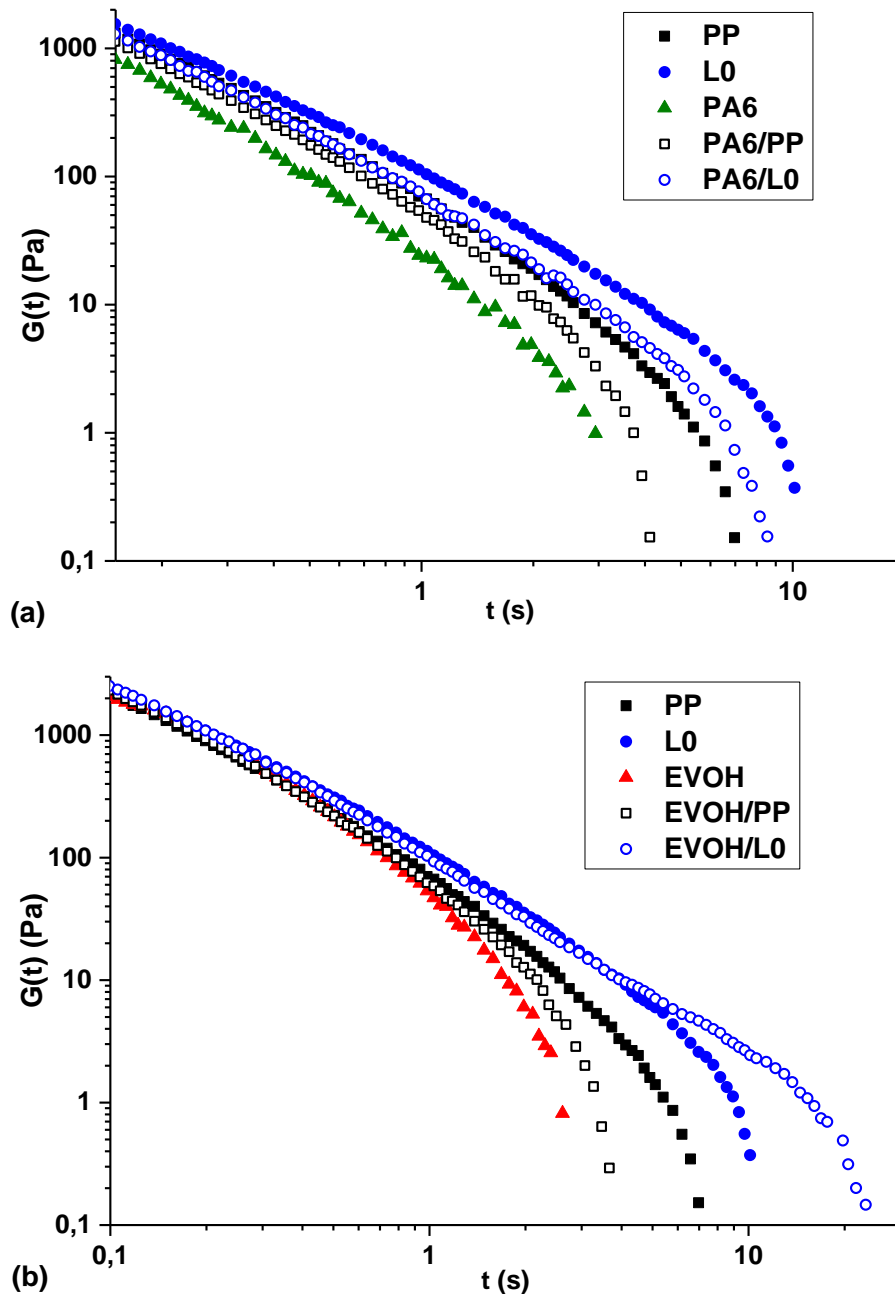


Figure 116 Modules de relaxation des polymères et des bicouches réactifs et non réactifs avec (a) le PA6 et (b) l'EVOH après 5 min de réaction à 230°C pour une déformation de 0,05

Nous avons comparé nos résultats au modèle proposé par Silva et al. [160] pour déterminer le module d'un bicouche non-réactif. Dans le domaine linéaire et en considérant qu'il n'y a pas de glissement aux interfaces, le module de relaxation ne dépend pas de la déformation :

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_t} \quad (1.8)$$

De plus, la contrainte de cisaillement est homogène dans l'échantillon. Les modules de relaxation des polymères A et B dans le bicouche A/B sont alors définis par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} G_A(t) &= \frac{\sigma(t)}{\gamma_A} \\ G_B(t) &= \frac{\sigma(t)}{\gamma_B} \end{aligned} \quad (1.9)$$

La déformation totale γ_t est fonction des déformations γ_i et des fractions volumiques ϕ_i de chaque couche i par :

$$\gamma_t = \phi_A \gamma_A + \phi_B \gamma_B \quad (1.10)$$

En combinant les équations (1.8), (1.9) et (1.10), on obtient le module de relaxation pour une structure bicouche selon la relation :

$$\frac{1}{G(t)} = \frac{\phi_A}{G_A(t)} + \frac{\phi_B}{G_B(t)} \quad (1.11)$$

Concernant l'hypothèse de l'absence de glissement aux interfaces, nous avons déterminé que la réaction de compatibilisation permettait d'éliminer le glissement aux interfaces par rapport aux structures PP/EVOH et PP/PA6. Les détails sont donnés dans l'annexe 3. Dans le cas des expériences de relaxation de contrainte, la déformation de 0,05 est imposée en un temps t de 0,1 s ce qui est équivalent à un taux de cisaillement de 0,5 s⁻¹. On se situe alors en deçà de la valeur critique d'environ 1s⁻¹ pour laquelle le glissement apparaît dans les systèmes non compatibilisés.

On observe sur la Figure 117 que les modules relaxation des bicouches PP/PA6 et surtout PP/EVOH sont proches des valeurs calculées à partir du modèle. Les modules de relaxation des deux systèmes compatibilisés L0/EVOH et L0/PA6 présentent des modules plus élevés que les prédictions. Cet écart peut être la conséquence de la formation de copolymères aux interfaces. Via ce modèle, le matériau qui relaxe le plus vite est prépondérant dans la relaxation du bicouche. Il apparaît pourtant clairement que les structures bicouches, même sans compatibilisation, présentent des relaxations plus longues que l'EVOH ou le PA6 seul. La relaxation du second polymère, PP ou L0, ne semble donc pas prise en compte.

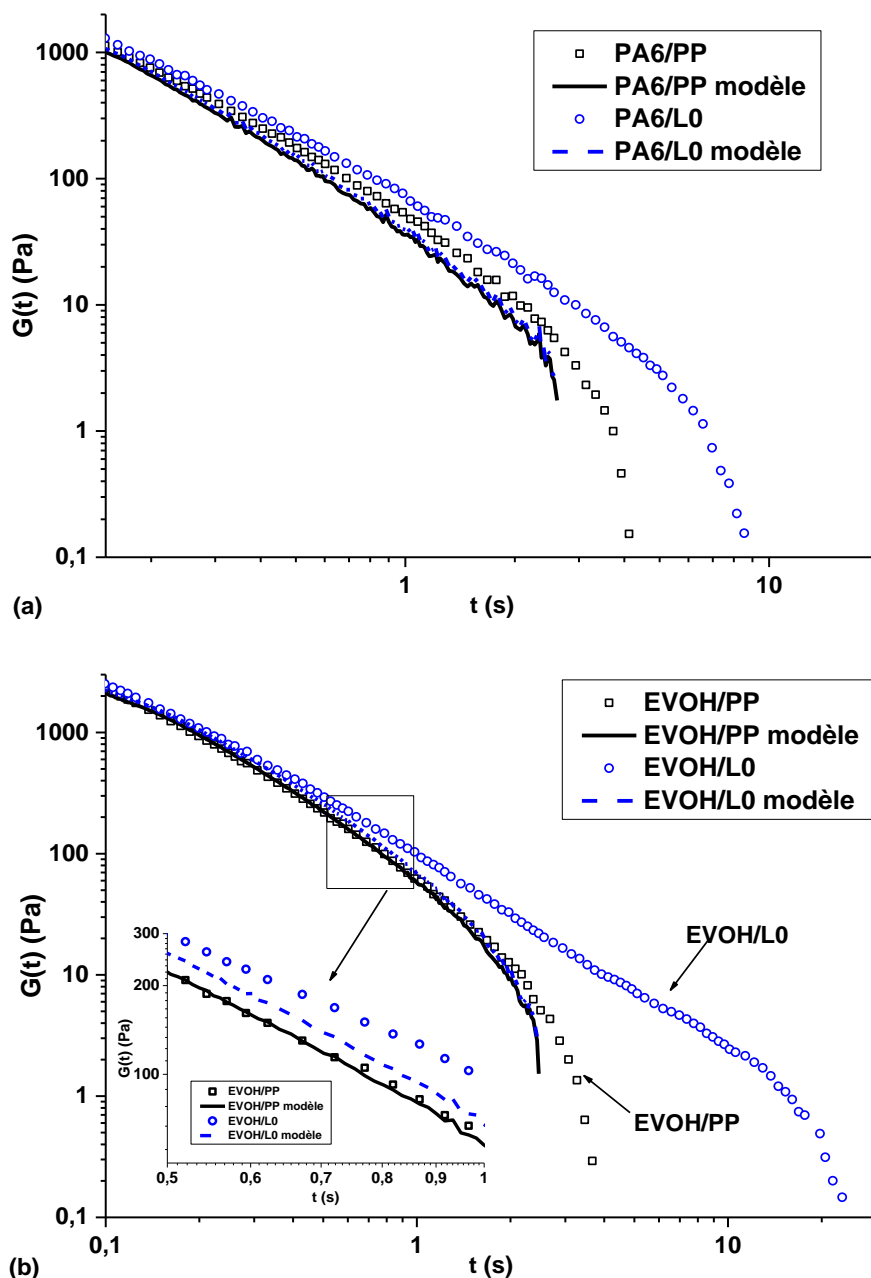


Figure 117 Modules de relaxation des bicouches pour une déformation de 0,05 et comparaison au modèle proposé par Silva et al. [160]

Nous avons alors comparé nos résultats au calcul d'une loi de mélange simple pour le module du bicouche :

$$G(t) = \phi_A G_A(t) + \phi_B G_B(t) \quad (1.12)$$

Hormis aux temps longs à la fin de la relaxation, on peut voir sur la Figure 118 que les valeurs calculées à partir de la loi de mélange coïncident bien avec les deux bicouches incompatibles PP/PA6, PP/EVOH et le bicouche réactif L0/PA6. Par contre, le module de relaxation du système L0/EVOH s'écarte de la loi de mélange avant 1 s. Ce résultat souligne la présence d'une relaxation supplémentaire dans ce bicouche. La modification du processus de relaxation a déjà été observé pour différents couples de polymères compatibilisés. En effet, Ansari et al. [161] ont observé une contrainte et donc un module de relaxation plus élevé dans les mélanges PS/PB compatibilisés. Silva

et al. [162] ont montré que la formation de copolymères aux interfaces PA6/EPM entraîne un allongement du processus de relaxation avec l'apparition d'une étape supplémentaire qui ralentit la relaxation du mélange. L'étude d'Al-Ittry et al. [158] sur la compatibilisation du PLA et du PBAT a également permis de mettre en évidence une relaxation liée à la compatibilisation.

Nous avons ici une relaxation supplémentaire particulièrement marquée avec la paire EVOH/L0 par rapport à l'autre bicouche réactif PA6/L0. La présence de copolymères formés avec l'EVOH ont donc un impact plus important sur le processus de relaxation. Une telle observation corrobore les résultats de l'étude morphologique précédente avec l'apparition d'une rugosité importante liée à la création de copolymères d'architecture complexe à l'interface EVOH/PP-g-AM. Au contraire, la présence de copolymères de structures simples diblocs ou greffés entre le liant et le PA6 a peu d'incidence sur la relaxation du bicouche.

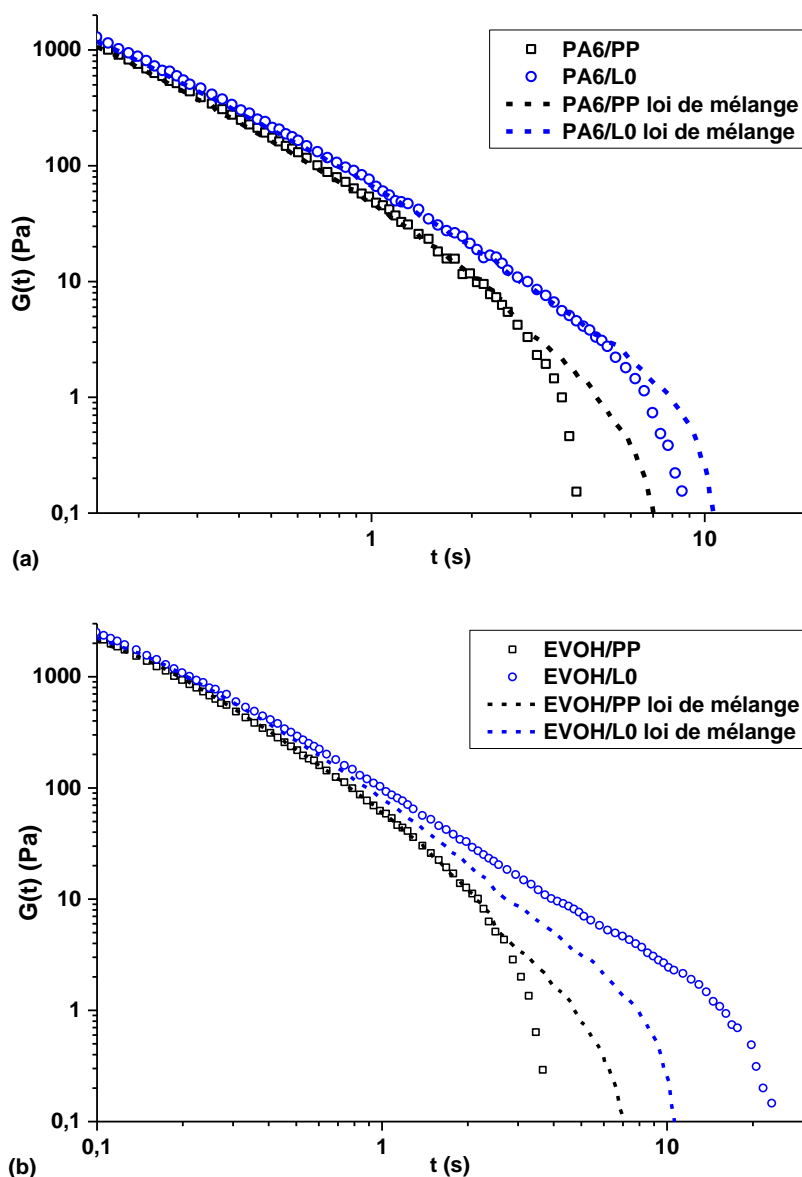


Figure 118 Comparaison des modules de relaxation expérimentaux des bicouches (a) avec le PA6 et (b) avec l'EVOH pour une déformation de 0,05 et les valeurs calculées à partir d'une loi de mélange

3.2.2 Influence du temps de réaction

Nous avons vu dans les chapitres précédents que le défaut de granité en coextrusion dépend fortement du temps de réaction et donc du temps de séjour dans le procédé. De la même façon, la morphologie irrégulière entre l'EVOH et le PP-g-AM dans une structure bicouche évolue avec le temps laissé à la réaction. Le défaut et la rugosité interfaciale sont amplifiés lorsque le temps de réaction augmente. La question est alors de savoir si l'allongement du processus de relaxation observée pour ce système dépend également du temps de réaction.

Les expériences de relaxation sur les bicouches réactifs ont été réalisées à 230°C après 1, 5 ou 10 min de réaction. Les résultats pour le couple PA6/L0 sont représentés sur la Figure 119(a). Le processus de relaxation pour 1 ou 5 min est le même. Le temps de réaction ne semble donc pas influencer sur la relaxation du bicouche avec le PA6.

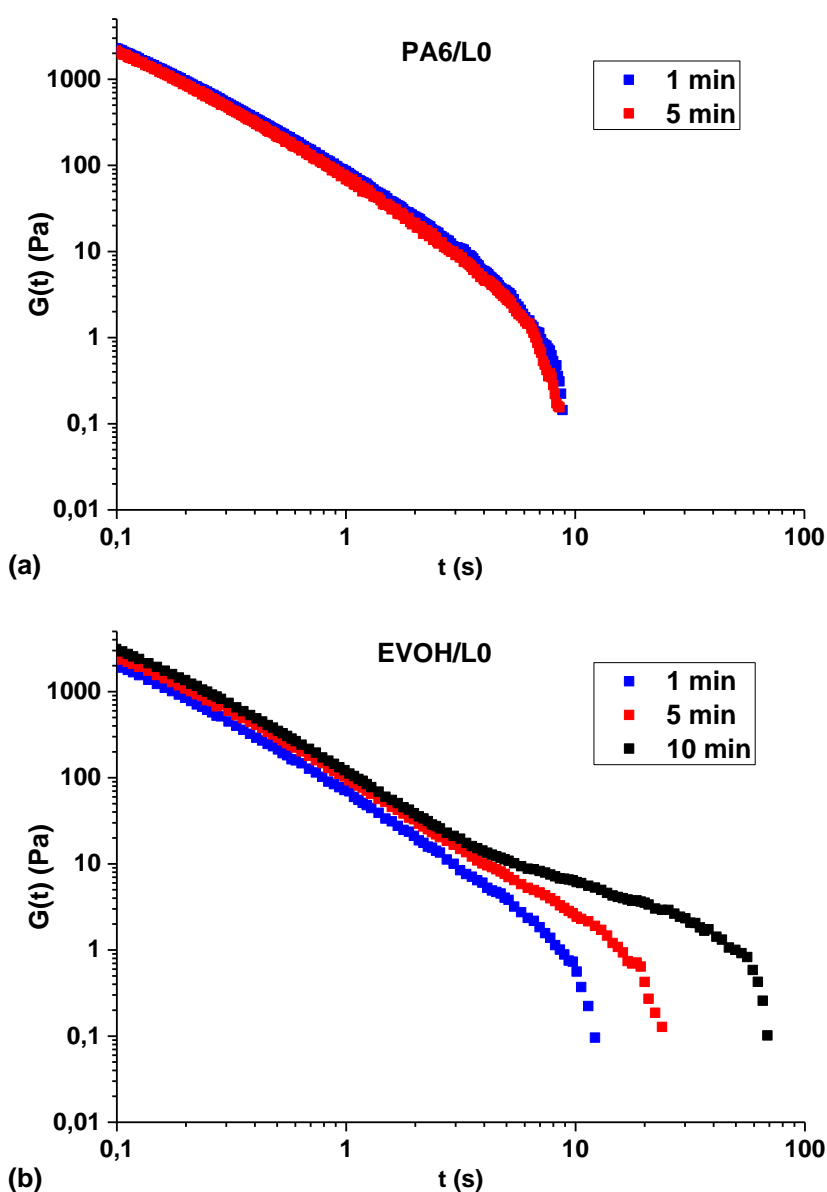


Figure 119 Modules de relaxation de bicouches (a) PA6/L0 et (b) EVOH/L0 en fonction du temps de réaction pour une déformation de 0,05

Au contraire, les modules du bicouche EVOH/LO (Figure 119(b)) varient en fonction du temps de recuit. Après 1 min de réaction, on observe une seule relaxation. La relaxation supplémentaire est visible pour 5 et 10 min de réaction et la relaxation ralentit lorsque le temps augmente. L'allongement du processus de relaxation avec le temps de réaction suggère donc bien que la présence de copolymères formés à l'interface EVOH/LO est à l'origine de cette manifestation rhéologique.

La sensibilité thermique de l'EVOH a été démontrée auparavant par l'étude rhéologique et thermique (ATG) de la stabilité thermique. Afin de vérifier que l'allongement du processus de relaxation ne résulte pas de l'évolution structurale des matériaux au cours du temps, les polymères ont été étudiés seuls afin de connaître l'évolution de leur relaxation en fonction du temps passé en température dans le rhéomètre. Les mesures ont aussi été réalisées après trois temps : 1, 5 et 10 min. La Figure 120 montre la variation du module de relaxation en cisaillement des différents polymères selon le temps de recuit.

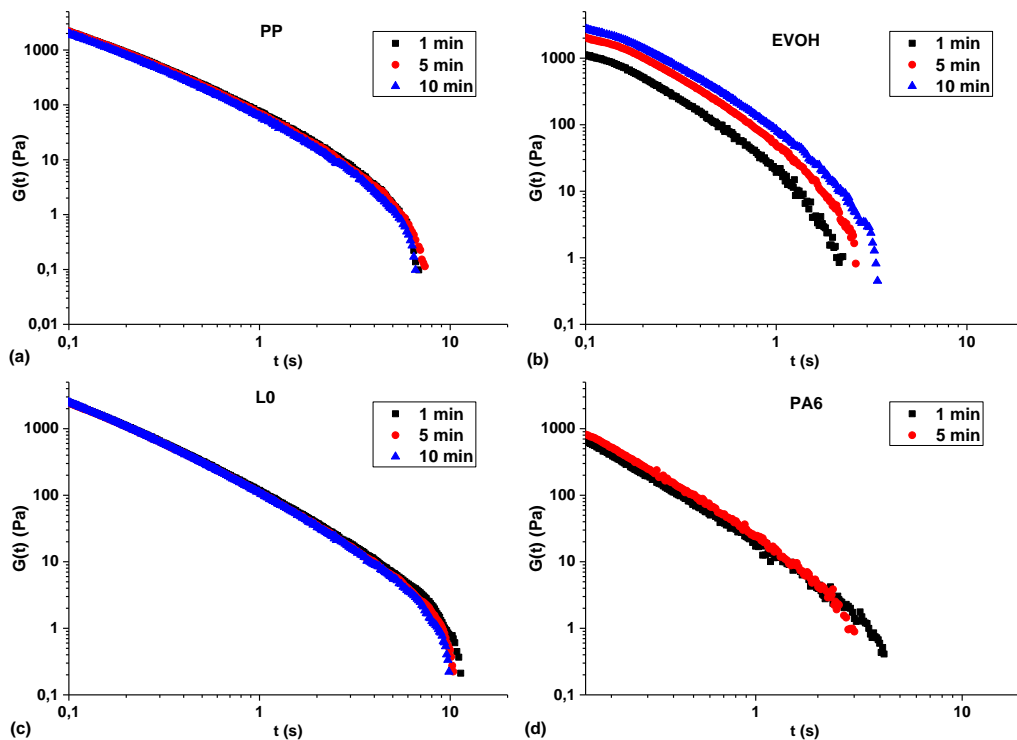


Figure 120 Evolution du module de relaxation en fonction du temps du (a) PP, (b) EVOH, (c) LO et (d) PA6 à 230°C pour une déformation de 0,05 et différents temps de réaction : 1, 5 et 10 min

On observe très peu de changements dans le cas du PP et du liant LO à part une très légère diminution du temps de relaxation final lorsque le temps augmente. Le temps de chauffe n'a pas d'influence notable sur le PA6, malgré une subtile augmentation du module, notamment aux temps courts. Par contre, le module de relaxation de l'EVOH augmente de manière significative avec le temps. Ce résultat corrobore la dégradation de l'EVOH et son évolution structurale au cours du temps à 230°C. En revanche, aucun allongement du processus de relaxation n'est observé pour l'EVOH seul et pour les polyoléfinés.

Le manifestation rhéologique observée dans le cas du bicouche EVOH/LO est donc bien spécifique à ce système et traduit la contribution des copolymères créés à l'interface.

3.3 Etude comparative des mélanges

Des expériences similaires ont été menées sur les mélanges réactifs et non-réactifs avec l'EVOH. Nous avons préparé des mélanges car l'aire interfaciale entre les polymères devrait être plus importante que dans les structures bicouches. On peut donc s'attendre à ce qu'un plus grand nombre de copolymères se soient formés aux interfaces.

On étudie en plus le mélange avec le liant L2f car lors de la coextrusion c'est celui qui donnait des films dont la stabilité était améliorée par la présence de bandes avec moins de défaut de granité. De plus, lors de l'étude morphologique, la rugosité interfaciale sur la couche d'EVOH greffée était étonnamment plus faible qu'avec les autres liants. Un exemple de résultats des expériences de relaxation de contrainte effectuées à 200 °C est représenté sur la Figure 121.

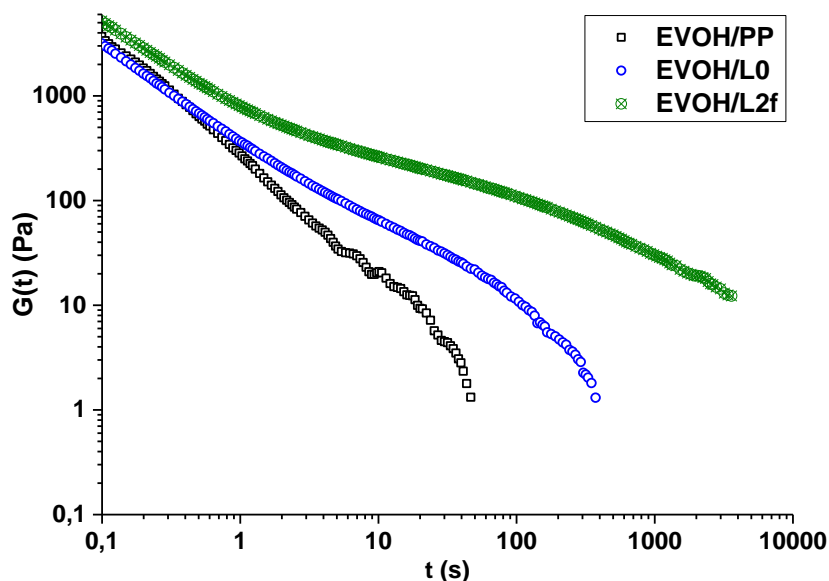


Figure 121 Modules de relaxation des mélanges EVOH/PP, EVOH/L0 et EVOH/L2f à 200°C pour une déformation de 0,05

La relaxation du mélange incompatible EVOH/PP est plus rapide que celle des mélanges réactifs. Dans le cas du mélange EVOH/L0, on observe un allongement du processus de relaxation. Ce résultat confirme le comportement déjà observé pour les bicouches. La différence est notable avec le mélange EVOH/L2f. En plus d'avoir une valeur plus élevée de $G(t)$, la relaxation supplémentaire est particulièrement visible et rallonge considérablement la relaxation du mélange. Tout comme l'augmentation du module élastique G' , celle du module de relaxation semble bien indiquer que le liant L2f permet de former davantage de copolymères avec l'EVOH que le liant L0 et que les polymères réticules localement.

4. Rhéologie élongationnelle

L'étude morphologique aux interfaces du chapitre précédent a révélé l'importance de l'écoulement dans le procédé de coextrusion. Il y a, à la fois, une sollicitation en cisaillement et en élongation. Nous avons alors cherché à déterminer l'influence d'une déformation en élongation sur les propriétés de systèmes multiphasiques en fonction de la nature des polymères et de leur compatibilisation. L'étude rhéologique a alors été effectuée en élongation uniaxiale. Bien que la sollicitation imposée à l'écoulement multicouche dans le procédé de coextrusion ne soit pas uniquement uniaxiale, cette première approche permet toute de même d'obtenir des informations utiles pour ce type de déformation.

4.1 Etude des polymères seuls

Tout d'abord, le comportement des polymères seuls a été déterminé à 230°C pour différentes vitesses de déformation de Hencky. La Figure 122(a) montre la viscosité élongationnelle $\eta_E^+(t)$ des polymères à 230°C ainsi que les courbes de l'enveloppe linéaire $3\eta_0^+(t)$ d'après le ratio de Trouton :

$$Tr = \frac{\eta_E^+(t)}{\eta_0^+(t)} = 3 \quad (1.13)$$

Avec $\eta_0^+(t)$ la viscosité transitoire déterminée dans des expériences de démarrage en cisaillement.

On remarque tout d'abord que la viscosité de tous les polymères suit la courbe linéaire correspondante. Cela confirme bien le ratio de Trouton égal à 3. De plus, les polymères ne présentent pas de phénomène de « strain hardening » à part peut-être un léger avec l'EVOH mais uniquement aux vitesses de déformation élevées.

Bien que la température de 230°C soit la seule permettant de comparer tous les polymères car le PA6 a la température de fusion la plus élevée, la viscosité des polyoléfinés est relativement basse et rend la mesure en élongation délicate. La viscosité élongationnelle a donc aussi été mesurée à 200°C (Figure 122). Les données obtenues sont moins bruitées mais les observations sont les mêmes qu'à 230°C : pas de phénomène de « strain hardening » pour les polymères seuls.

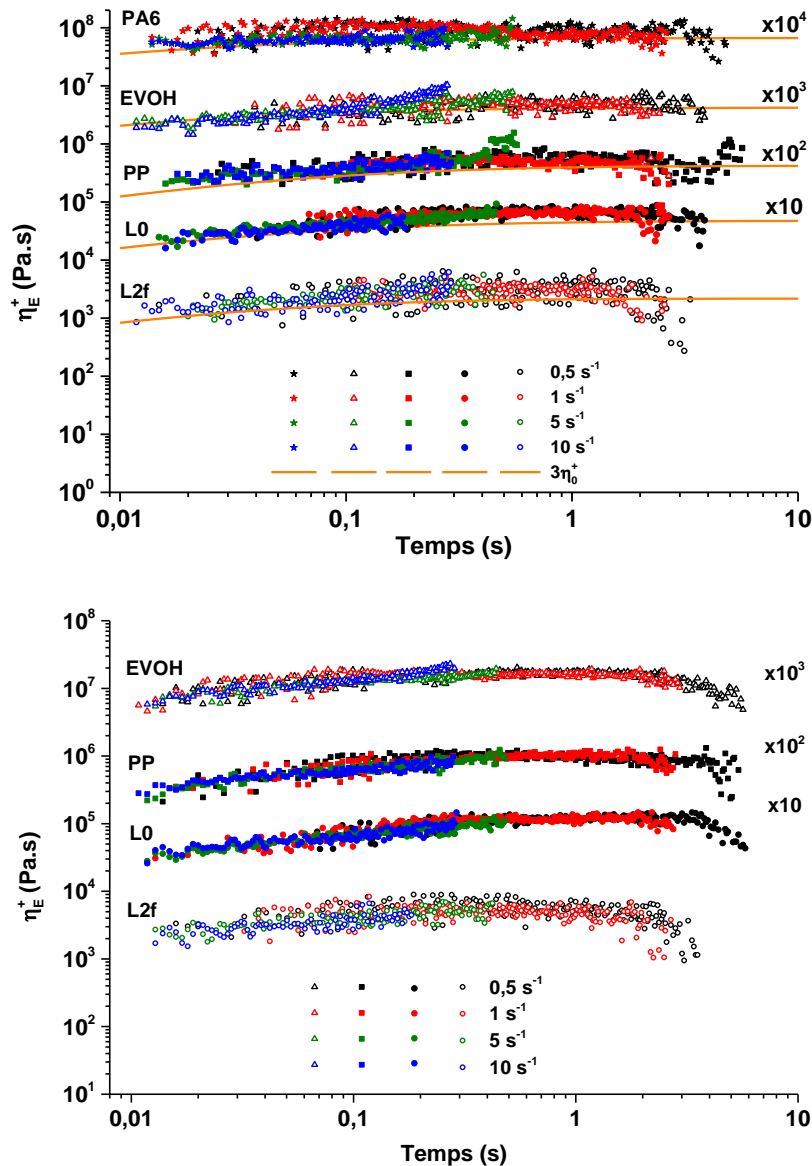


Figure 122 Viscosités élongationnelles des polymères (a) à 230°C et (b) à 200°C à différentes vitesses de déformation de Hencky

L'absence de « strain hardening » s'explique simplement par la structure de nos polymères. En effet, ils sont tous constitués de chaînes linéaires. Or c'est la présence de longs branchements qui est souvent à l'origine du durcissement structural [169, 177]. Lorsque les chaînes de polymères branchés sont étirées, les segments de chaînes latéraux sont au contraire comprimés, ce qui engendre une augmentation de la contrainte et de la viscosité élongationnelle du matériau. Par ailleurs, le phénomène de condensation des enchevêtrements lors de l'étirage peut également être une source de « strain hardening », notamment aux vitesses de déformation élevées [229].

4.2 Etude des mélanges

Les mélanges avec le PA6 ou l'EVOH ont ensuite été étudiés avec le PP et les liants. La viscosité élongationnelle de ces mélanges a tout d'abord été déterminée à 230°C. On remarque sur la Figure 123(a), que les mélanges PA6/PP et PA6/L0 ne présentent pas de « strain hardening ». Les mélanges EVOH/PP et EVOH/L0 ont un comportement proche. Il faut noter que le bruit est plus faible sur les données obtenues avec les mélanges compatibilisés qu'avec les mélanges incompatibles. Le PP ayant très peu d'interactions avec le PA6 ou l'EVOH, les interfaces des mélanges PP/EVOH et PP/PA6 présentent une adhésion extrêmement faible. La compatibilisation avec le liant L0 permet d'apporter une cohésion au matériau grâce à la formation de copolymères. Cette différence structurale est donc visible en élongation même il n'y a pas de forte augmentation de la viscosité élongationnelle. Par contre, le système EVOH/L2f présente un « strain hardening » important avec une viscosité qui augmente de plus d'une décade aux faibles vitesses de déformation.

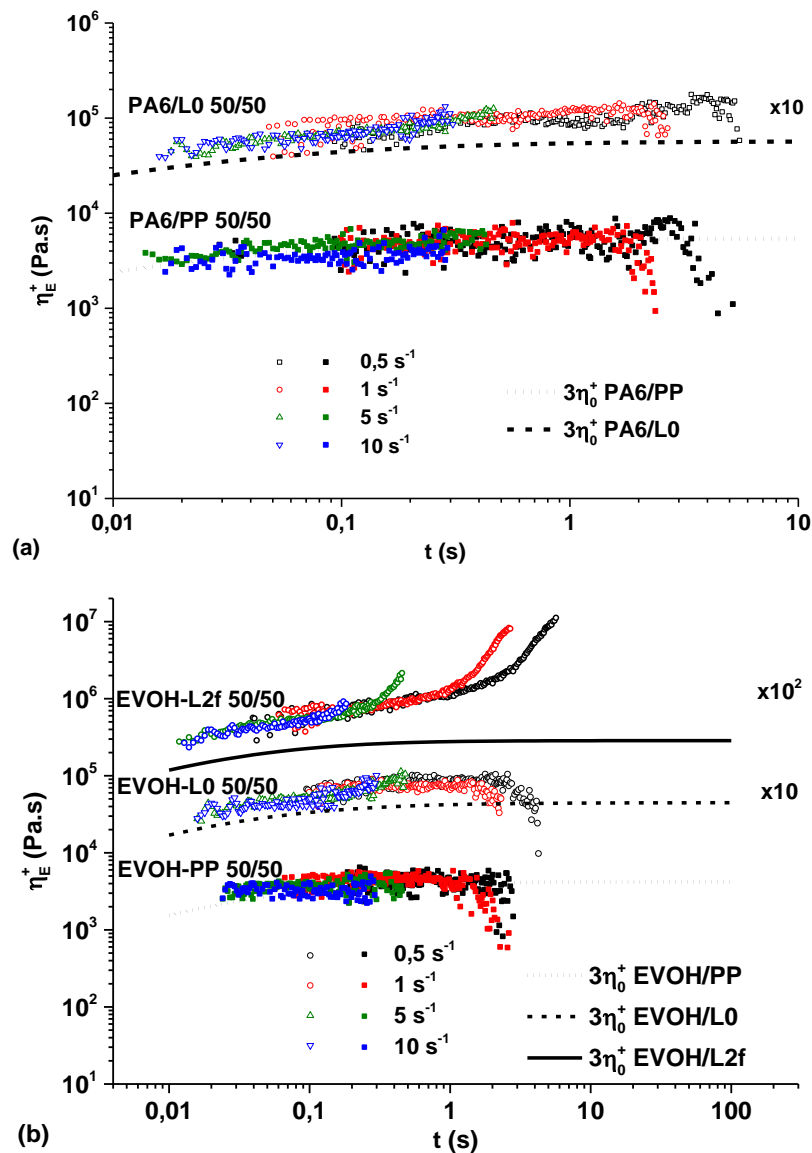


Figure 123 Viscosités élongationnelles des mélanges avec (a) le PA6 et (b) l'EVOH à 230°C et différentes vitesses de déformation de Hencky

La différence de comportement avec l'EVOH et le liant L2f est significative par rapport aux autres mélanges. Le phénomène de « strain hardening » ne peut pas provenir des polymères seuls car on a démontré précédemment qu'ils ne présentaient pas ce type de comportement. La présence de copolymères résultant de la réaction à l'interface EVOH/PP-g-AM doit donc être à l'origine de l'augmentation de viscosité élongationnelle. Dans la littérature, l'apparition du « strain hardening » dans les mélanges de polymères a pu être attribué à la formation de copolymères à l'interface. Levitt et al. [186] ont montré que la compatibilisation de multicouches avec un PS-AM et un PS-OX (oxazoline) induit un tel phénomène qui n'est pas observé pour les polymères seuls. Les auteurs considèrent alors que la fine couche de copolymère réticulé à l'interface est à l'origine du « strain hardening ». Sailer et al. [188] ont étudié la réaction entre le PA6 et le SAN ou le SANMA donnant des chaînes avec de multiples greffons de PA6 aux interfaces polymère/polymère. La formation de structures micellaires avec les chaînes de PA6 vers l'extérieur affecte les propriétés rhéologiques en élongation avec l'apparition d'un « strain hardening » important. La structure des copolymères formés aux interfaces de mélanges ou de structures multicouches et particulièrement la présence de multiples branchements favorise donc ce phénomène.

Nous avons comparé l'évolution de la viscosité élongationnelle des mélanges à l'enveloppe de viscosité linéaire calculée à partir de celles des polymères seuls via la relation suivante :

$$\eta_{0,A/B}^+ = \phi_A \eta_{0,A}^+ + \phi_B \eta_{0,B}^+ \quad (1.14)$$

Les données expérimentales en élongation correspondent bien pour les mélanges incompatibles EVOH/PP et PA6/PP. On observe par contre une augmentation de la viscosité élongationnelle par rapport à l'enveloppe dans le cas des mélanges compatibilisés. L'écart est similaire pour les couples EVOH/L0 et PA6/L0 tandis qu'il est beaucoup plus marqué avec le liant L2f. Nous avons vu précédemment que le mélange EVOH/L2f présente un allongement du processus de relaxation en cisaillement et un plateau pour son module dynamique de conservation G' . La réticulation locale des polymères a été avancée comme mécanisme à l'origine de ces manifestations rhéologiques. Ce mécanisme apparaît également valable dans le cas de l'élongation. En effet, Yamaguchi [230] a montré qu'un « strain hardening » considérable apparaît dans le mélange d'un polymère linéaire et d'un polymère réticulé. Le comportement du polymère linéaire en élongation est modifié même si la fraction volumique du polymère réticulé est faible.

Comme pour les polymères seuls, nous avons aussi déterminé la viscosité élongationnelle des mélanges avec l'EVOH à une température plus basse de 200°C (Figure 124). L'effet de la réaction est minimisé à cette température en comparaison à la température de 230°C lors de la préparation des mélanges. L'évolution de viscosité pour les trois systèmes est similaire à celle obtenue à 230°C. Le bruit sur les valeurs mesurées est toutefois moins marqué à 200°C. L'augmentation de viscosité élongationnelle est toujours aussi présente dans le mélange EVOH/L2f alors qu'elle n'est pas visible pour le couple EVOH/L0. Nous avons observé pour le mélange EVOH/L0 que l'allongement de la relaxation en cisaillement est moins étendu et que le plateau pour G' est plus bas qu'avec le mélange EVOH/L2f. Le phénomène de réticulation local devrait donc avoir lieu dans les deux mélanges mais dans une moindre mesure avec le liant L0 qu'avec le liant L2f. On observe alors le « strain hardening » uniquement avec le mélange EVOH/L2f car il contient suffisamment de copolymères et/ou de zones réticulées.

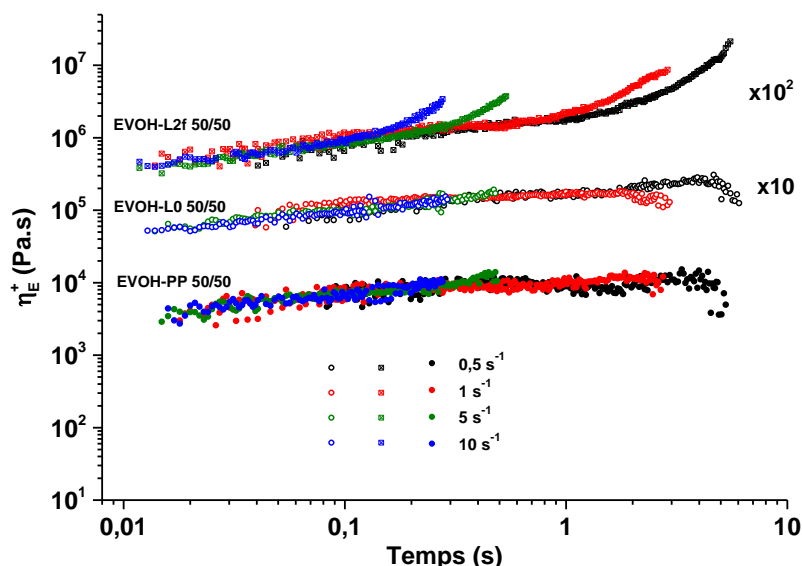


Figure 124 Viscosités élongationnelles des mélanges avec l'EVOH à 200°C et différentes vitesses de déformation de Hencky

La morphologie des mélanges peut également impacter leur comportement rhéologique en élongation uniaxiale. Nous avons justement observé que la morphologie du mélange EVOH/L2f est beaucoup plus homogène que celle du mélange EVOH/L0. De plus, la structure des polymères en contact à l'interface est un facteur à prendre en compte. Malgré la présence de très petites chaînes dites « poison d'adhésion » qui ne sont pas éliminées dans le liant L2f contrairement aux liants L0 et L1f, les chaînes greffées du CC2 ont des masses molaires plus élevées que les chaînes de CC1 car le taux de greffage et donc la β -scission sont plus faibles dans le CC2. Finalement, on a avec le liant L2f une plus grande proportion de chaînes greffées qui peuvent réagir avec l'EVOH et des chaînes plus longues pouvant former davantage d'enchevêtrements avec les chaînes voisines. Les zones réticulées pourraient donc être plus nombreuses et réparties de manière plus homogène avec le liant L2f. D'après DeLeo et Velankar [227], ce sont les interfaces réticulées et connectées entre elles sous forme d'amas de plus grande taille qui modifient les propriétés rhéologiques des mélanges. Bien que leurs mesures soient réalisées en dynamique, un mécanisme équivalent peut être envisagé entre l'EVOH et le liant L2f.

4.3 Etude des structures multicouches

Les propriétés rhéologiques des mélanges sous élongation dépendent fortement de leurs morphologies. Il est plus délicat de faire le parallèle avec la coextrusion car la structure d'un mélange est différente de celle d'un film multicouche. On s'est donc intéressé à un assemblage EVOH/PP-g-AM avec le liant L0 afin de déterminer l'influence de la réaction de compatibilisation et de la quantité de copolymères aux interfaces sur la rhéologie élongationnelle. Les échantillons comprenant 2, 10 ou 20 couches alternées EVOH/L0 ont été analysés à 200°C et les résultats obtenus sont visibles sur la Figure 125. La viscosité élongationnelle des multicouches est aussi comparée à l'enveloppe de viscosité linéaire calculée à partir de l'équation (I.14).

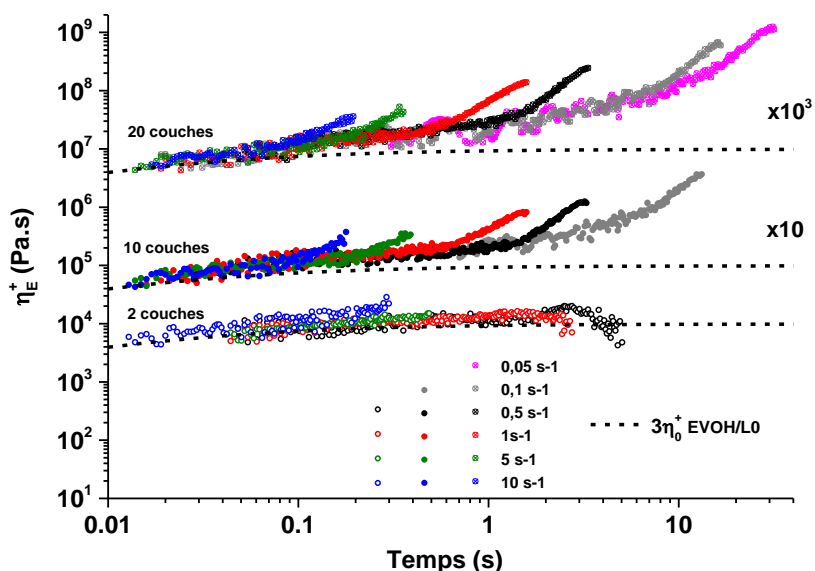


Figure 125 Viscosités élongationnelles des structures multicouches à 200°C et différentes vitesses de déformation de Hencky

On remarque tout d'abord que l'écart par rapport à l'enveloppe de viscosité linéaire augmente avec le nombre de couches. Il est donc sensible à la proportion d'interfaces dans la structure et la quantité de copolymères formés. Le phénomène de « strain hardening » n'est pas visible dans le cas du bicouche, ce qui est cohérent avec le mélange EVOH/L0 étudié précédemment. Il est cependant bien visible pour les assemblages contenant 10 ou 20 couches. Le ratio du nombre de couches entre l'EVOH et le liant est toujours le même tandis que le nombre d'interfaces augmente. Or la réaction de compatibilisation et la formation de copolymères ont lieu aux interfaces. Etant donné que les assemblages ont été obtenus dans les mêmes conditions et que les polymères seuls ne présentent aucun « strain hardening », c'est la présence des copolymères qui entraîne cette augmentation notable de viscosité élongationnelle. La Figure 126 schématise l'effet des copolymères lors de la sollicitation en élongation d'un bicouche (a) et d'une structure composée de 20 couches. Lorsque le nombre d'interfaces est plus élevé, la contribution des copolymères va également être plus importante. La présence d'une plus grande quantité de copolymères dans le système de 20 couches entraîne une résistance accrue à l'élongation.

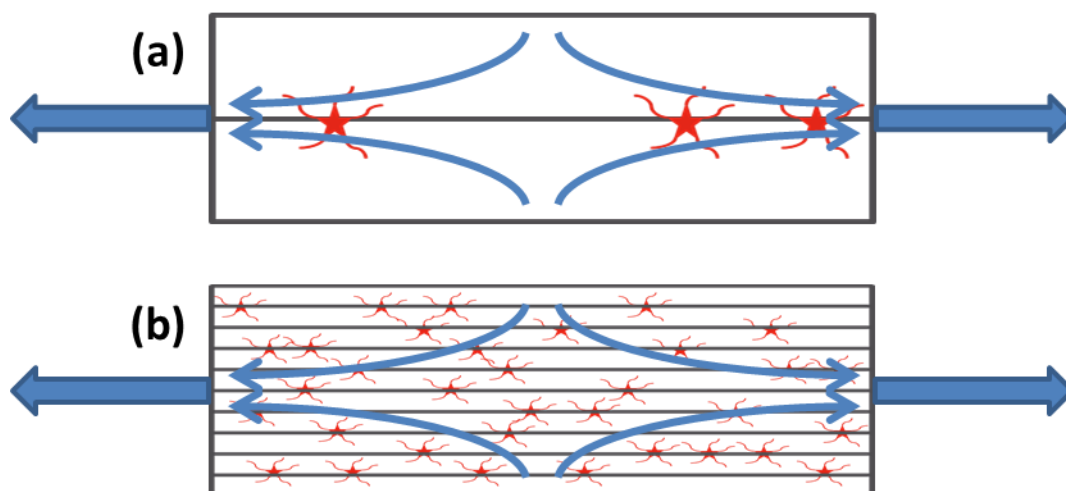


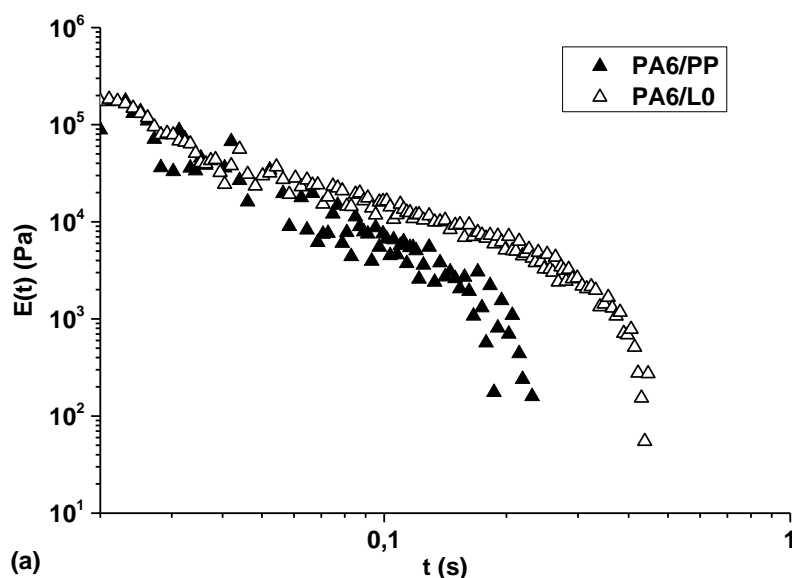
Figure 126 Schémas de l'élongation de structures multicouche de (a) 2 couches et (b) 20 couches en fonction du nombre de couches et des copolymères formés aux interfaces

Ce résultat confirme bien la modification des propriétés rhéologiques des systèmes multiphasiques comprenant l'EVOH et un liant de type PP-g-AM. La manifestation rhéologique de la compatibilisation aux interfaces dépend du nombre de copolymères formés. Le « strain hardening » apparaît en augmentant la surface disponible à la réaction. Dans la même idée, le mélange EVOH/L2f présentait ce type de comportement et une morphologie plus homogène que les autres systèmes. L'hypothèse d'une quantité plus élevée de copolymères responsable du « strain hardening » se confirme donc aussi pour ce mélange. Un tel phénomène traduit une résistance accrue à la déformation en élongation après réaction entre l'EVOH et le liant. Cela corrobore le fait de considérer des copolymères d'architectures complexes aux interfaces entre ces deux polymères au lieu de structures diblocs ou greffées simples avec le PA6.

4.4 Expériences de relaxation

Dans la même optique que les expériences de relaxation de contrainte après un saut de déformation en cisaillement, nous nous sommes intéressés à ce type d'essai en élongation uniaxiale. Les essais ont été réalisés à 230°C pour les mélanges PA6/PP et PA6/L0 (Figure 127(a)) et à 200°C pour les mélanges EVOH/PP et EVOH/L0 (Figure 127(b)) car il n'a pas été possible d'avoir une mesure reproductible et assez précise pour ces mélanges à 230°C. La déformation de Hencky imposée est de 0,1 correspondant à un angle de rotation de 0,12 rad appliqué au cylindre.

On remarque tout d'abord la large dispersion des résultats pour les mélanges incompatibles. Cela confirme la faible cohésion aux interfaces, déjà observée sur les courbes de viscosité élongationnelle. Les essais des systèmes avec le PA6 et ceux avec l'EVOH ne peuvent être directement comparés car les données n'ont pas été obtenues à la même température. Cependant, le processus de relaxation est plus long dans les mélanges compatibilisés. La mesure du module de relaxation est donc sensible à la présence de copolymères aux interfaces.



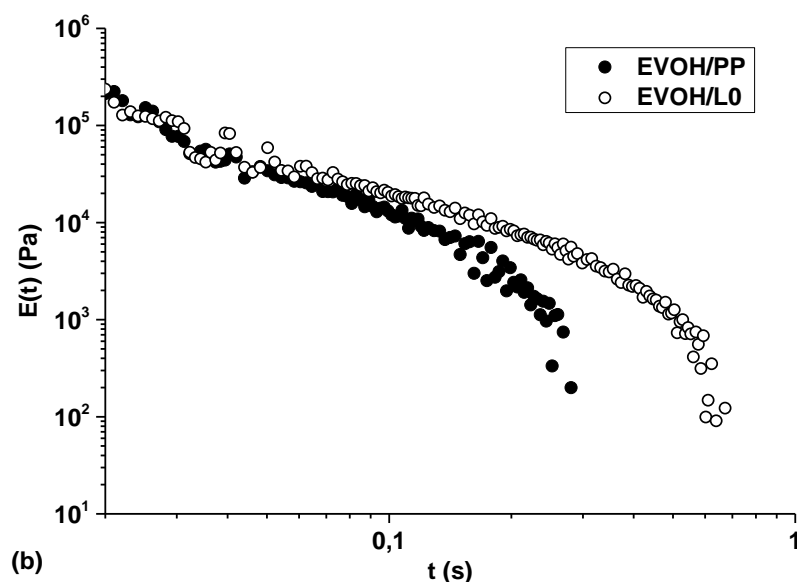


Figure 127 Module de relaxation $E(t)$ en élongation uniaxiale de mélanges avec (a) le PA6 à 230°C et (b) l'EVOH à 200°C pour un saut de déformation de Hencky de 0,1

En conclusion, l'ensemble de ces travaux montre la grande sensibilité de la rhéologie aux manifestations microscopiques aux interfaces. Les études en cisaillement et en élongation révèlent la présence d'un phénomène de « strain hardening » et un allongement du processus de relaxation dans le cas des copolymères formés entre les liants PP-g-AM et l'EVOH.

5. Spectroscopie mécanique dynamique

Les systèmes multiphasiques ont ensuite été étudiés par analyse mécanique dynamique à l'état solide afin de déterminer l'effet de la compatibilisation sur leurs propriétés rhéologiques en fonction de la température. On s'intéresse tout d'abord aux mélanges non réactifs et réactifs avec le PA6 ou l'EVOH. Ensuite, l'analyse des structures multicouches avec l'EVOH est présentée par rapport au mélange équivalent.

5.1 Etude des mélanges

Cette première section concerne les mélanges compatibilisés ou non avec le PA6 (Figure 128) ou avec l'EVOH (Figure 129). En dessous de 10°C, le module E' du mélange PA6/PP est inférieur aux modules de chaque polymère et son évolution est intermédiaire au-delà. Dans le cas du mélange PA6/L0, G' est entre le PA6 et le liant L0 en dessous de 0°C. Aux températures supérieures, son module est proche de celui du mélange incompatible PA6/PP. Or le module E' de L0 est inférieur à celui du PP, l'écart par rapport au liant est donc plus importante pour le système compatibilisé PA6/L0. Cette augmentation de module peut être reliée à la formation de copolymères qui améliorent la tenue mécanique du mélange. Quant aux modules de perte E'' , les pics correspondant aux T_α du PA6 et du PP ou du liant L0 sont visibles sur les courbes des mélanges. Cela confirme l'incompatibilité des polymères. Les pics des transitions alpha du PP et du liant L0 sont identiques dans les mélanges alors qu'on observe un léger décalage du pic de T_α du PA6 dans les deux mélanges. Une modification de la

transition alpha du PA6 induite par la présence de copolymères a déjà été observée dans un mélange compatibilisé PP/PA11 [210]. De la même façon, la transition du PP n'était pas impactée par la compatibilisation.

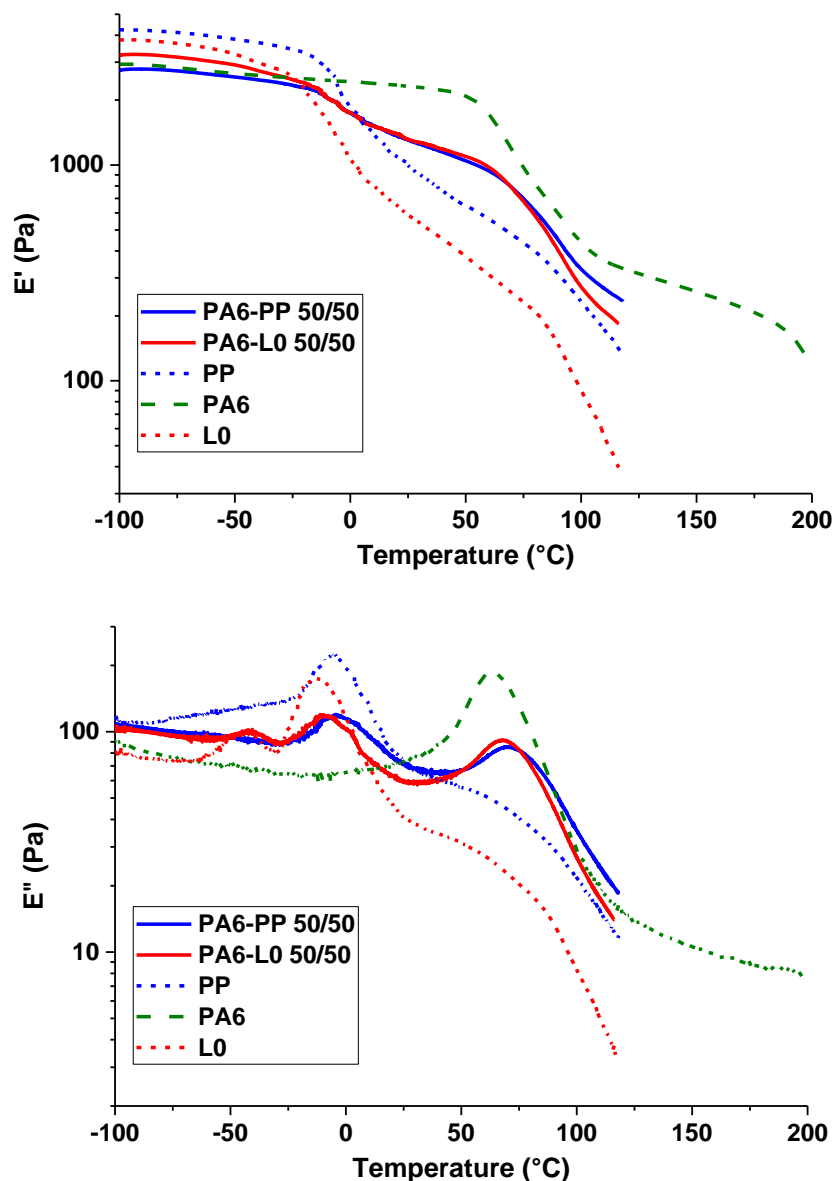


Figure 128 Evolution des modules de conservation E' et de perte E'' en fonction de la température pour les mélanges avec le PA6 non-compatibilisé avec le PP et compatibilisé avec le liant LO

De façon similaire aux systèmes avec le PA6, l'évolution du module de conservation des mélanges EVOH/PP et EVOH/LO sont proches. L'écart est toutefois plus important entre le mélange compatibilisé et le liant LO qu'entre le couple EVOH/PP et le PP seul. Par ailleurs, les modules de perte E'' des mélanges EVOH/PP et EVOH/LO contiennent aussi les pics de chaque polymère, ce qui confirme l'incompatibilité de ces matériaux. Il existe un léger décalage du pic de transition alpha de l'EVOH dans les deux mélanges. Comme pour le PA6, ce décalage des pics liés à leurs transitions vitreuses pourrait aussi être attribué à l'évolution structurale du PA6 et de l'EVOH lors de la mise en œuvre (voir analyse SEC, Chapitre 2). Il faut toutefois noter que l'effet de la présence de copolymères dans les mélanges compatibilisés est proche pour les mélanges avec le PA6 ou l'EVOH. La formation de copolymères d'architecture plus complexe avec l'EVOH n'est donc pas évidente via ces résultats.

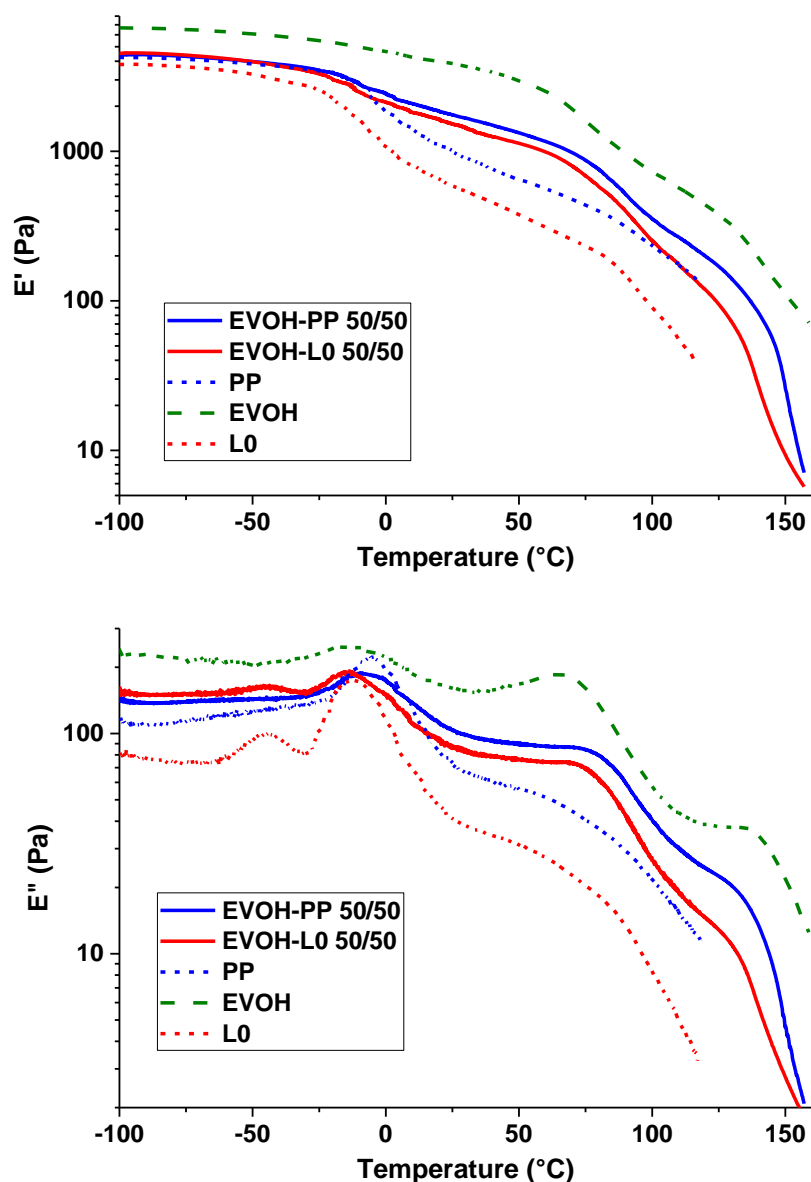


Figure 129 Evolution des modules de conservation E' et de perte E'' en fonction de la température pour les mélanges avec l'EVOH non-compatibilisé avec le PP et compatibilisé avec le liant L0

Nous avons complété ces essais par l'analyse du mélange EVOH/L2f qui présente un comportement différent et pour lequel nous avons considéré qu'une quantité plus importante de copolymères se forme par rapport au mélange avec le liant L0. Les modules de perte et de conservation des mélanges réactifs avec l'EVOH et les PP-g-AM sont visibles sur la Figure 130. Le module de conservation E' du mélange EVOH/L2f est plus élevé que celui du mélange EVOH/L0. Même si le module E' du liant L2f est un peu plus élevé que celui de L0, l'écart par rapport au mélange est plus important avec le couple EVOH/L2f. Cette augmentation supplémentaire de E' par rapport à la paire EVOH/L0 pourrait confirmer la présence d'un plus grand nombre de copolymères avec le liant L2f qu'avec le L0. L'évolution des modules de perte ne fournissent pas d'informations supplémentaires sur la différence de comportement des deux mélanges.

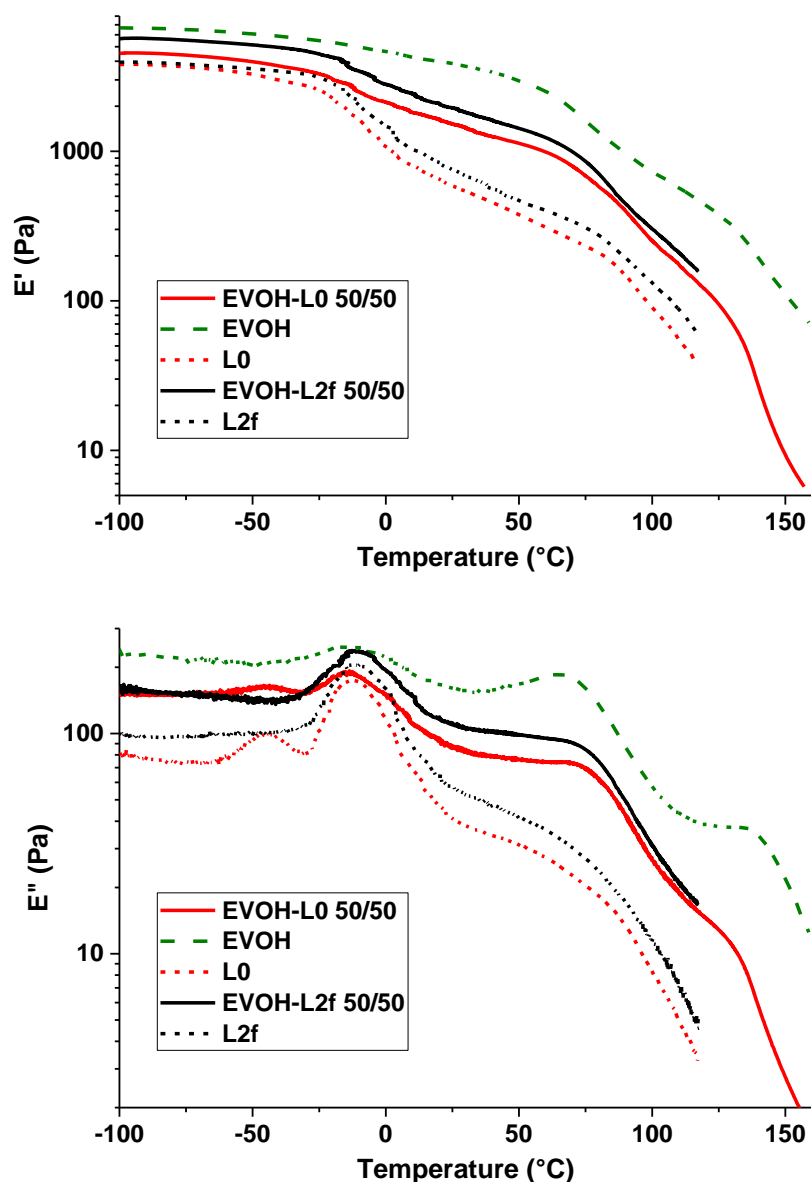


Figure 130 Evolution des modules de conservation E' et de perte E'' en fonction de la température pour les mélanges avec l'EVOH compatibles avec les liants L0 et L2f

5.2 Structures multicouches

Cette partie présente la caractérisation en DMA des assemblages multicouches constitués d'EVOH et du liant L0. Les modules E' et E'' des structures de 10 et 20 couches sont rassemblés sur la Figure 131 avec les résultats des polymères seuls et du mélange correspondant. La composition du mélange et des multicouches est similaire, on note par contre un module de conservation plus élevé notamment entre les deux transitions vitreuses de l'EVOH et du liant de 0 à 60 °C environ. Nous avons vu précédemment que le phénomène de « strain hardening » en élongation est visible pour les multicouches contenant 10 ou 20 couches et inexistant pour le mélange. Cette différence a été attribuée à la proportion élevée de copolymères dans les assemblages multicouches par rapport au mélange. L'augmentation de E' pour ces structures peut donc aussi être attribuée à la formation de copolymères en quantité supérieure au mélange EVOH/L0.

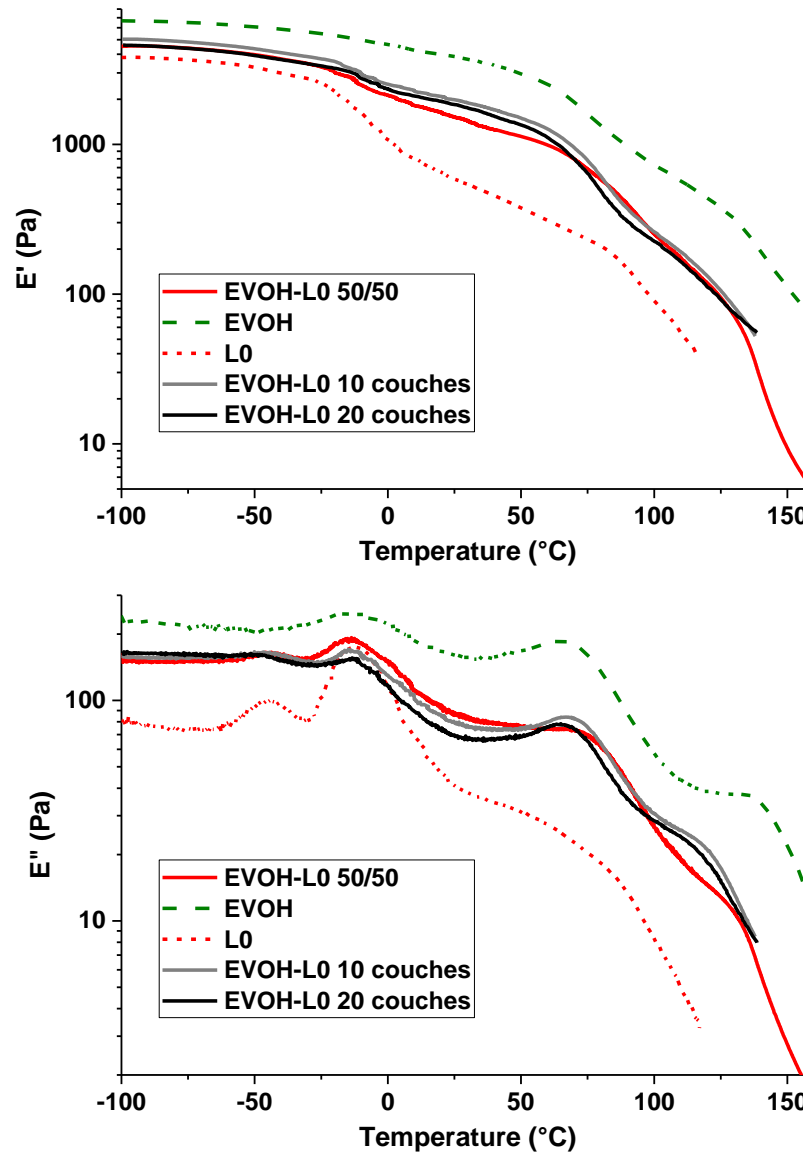


Figure 131 Evolution des modules de conservation E' et de perte E'' en fonction de la température pour les structures de 10 et 20 couches et du mélanges avec l'EVOH et le liant L0

Sur le même intervalle de température, on observe aussi une diminution du module de perte pour les deux multicouches et ils sont ensuite supérieurs au E'' du mélange après 100°C. Les copolymères formés ont une mobilité différente de celles des chaînes de chaque polymère. Puisqu'ils sont constitués d'au moins une chaîne d'EVOH et d'une chaîne de PP-g-AM, leurs masses molaires sont plus élevées que celles des chaînes qui ont réagi. Elles vont donc relaxer à des températures plus élevées, ce qui peut expliquer l'augmentation de E'' au-dessus de 100°C et sa diminution à plus basse température où moins de chaînes vont relaxer.

Plus globalement les résultats obtenus ne permettent pas de mettre en évidence la présence de zones localement réticulées dans nos systèmes multiphasiques. L'augmentation de modules E' et la diminution de E'' observées notamment pour les structures multicouches mettent en évidence l'effet des copolymères formés aux interfaces. Ces résultats corroborent l'hypothèse d'une proportion plus élevée de copolymères dans les assemblages de 10 et 20 couches et dans le mélange EVOH/L2f que dans le liant EVOH/L0.

6. Conclusion

L'étude rhéologique des structures multicouches et des mélanges a été réalisée en cisaillement et en élongation en viscoélasticité linéaire et non linéaire. Premièrement, nous nous sommes intéressés à la relaxation de contrainte après un saut de déformation en cisaillement. Dans le cas des bicouches, un allongement du processus de relaxation est observé pour le couple EVOH/L0 alors que les autres bicouches EVOH/PP, PA6/PP et PA6/L0 ont des comportements intermédiaires à ceux des deux polymères seuls. La relaxation du bicouche EVOH/L0 a été suivie après différents temps de réaction et l'allongement de la relaxation augmente avec le temps laissé aux phénomènes de diffusion et de réaction à l'interface. La relaxation supplémentaire est donc la conséquence de la réaction de compatibilisation et la formation de copolymères entre les deux couches. Les essais sur les mélanges à base d'EVOH ont confirmé ce résultat et ont mis en évidence une relaxation supplémentaire plus longue et un module de relaxation $G(t)$ plus élevé pour le mélange EVOH/L2f. Ces manifestations rhéologiques ont été corrélées à la formation de copolymères de structure complexe entre les liants et l'EVOH. Etant donné la présence d'un plus grand nombre de chaînes greffées dans le liant L2f, les copolymères sont considérés plus nombreux et répartis de façon plus homogène dans le mélange EVOH/L2f.

Dans une seconde partie, les structures multicouches et les mélanges ont été examinés sous une sollicitation en élongation uniaxiale. Ce type de déformation est présent dans le procédé de coextrusion et doit donc être pris en compte dans la compréhension du défaut de granité. Les polymères étudiés ne présentent pas de « strain hardening », tout comme les mélanges incompatibles EVOH/PP et PA6/PP et ceux compatibilisés avec le liant L0. Pour l'ensemble des systèmes étudiés, la viscosité élongationnelle est largement supérieure à celle prévue par une loi de mélange. Ceci confirme l'importance de prendre en compte la contribution supplémentaire de l'interphase et des copolymères formés.

Les systèmes présentant les copolymères d'architecture de type dibloc (cas du couple PA6/L0) ne présentent pas de phénomène de « strain hardening ». Seul le mélange EVOH/L2f présente un tel phénomène pour l'ensemble des vitesses de déformation de Hencky imposées. Dans ce cas, la présence d'un temps de relaxation long implique la présence éventuelle d'une interphase et/ou de copolymères plus robustes. Les essais réalisés sur des structures multicouches EVOH/L0 ont mis en évidence l'apparition du « strain hardening » pour les structures contenant 10 et 20 couches. Il est alors attribué à l'augmentation du nombre d'interfaces réactives et donc de la quantité de copolymères formés entre l'EVOH et le liant L0. Cela confirme la formation d'un plus grand nombre de copolymères dans le mélange avec le liant L2f. Par ailleurs, les réactions de compatibilisation ont aussi un effet marqué sur les propriétés rhéologiques en élongation lors de la relaxation des mélanges.

La spectrométrie mécanique dynamique à l'état solide révèle une augmentation des modules E' et E'' dans le cas des systèmes compatibilisés. Dans le cas de nos mélanges et de nos structures multicouches, cette technique est cependant moins révélatrice que la rhéologie élongationnelle ou en cisaillement.

Conclusions et perspectives

L'objectif de la thèse dans le cadre du projet ANR ASPECT était de comprendre la formation du défaut de granité dans les films multicouches coextrudés. L'étude concernait donc à la fois l'aspect procédé de la coextrusion et la compréhension des phénomènes interfaciaux en relation avec la structure des polymères en contact. Notre étude a porté sur deux types de systèmes avec le PA6 ou l'EVOH comme couche barrière. Le premier comme référence car déjà largement étudié dans la littérature et le second comme système présentant le défaut de granité. Les systèmes incompatibles avec le PP et ceux compatibilisés à l'aide de liants de type PP-g-AM ont été considérés. La structure typiquement étudiée en coextrusion est un film 5 couches symétrique PP/liant/barrière/liant/PP. Le but final du projet est de définir les modifications de ces liants permettant de réduire et si possible supprimer le défaut de granité.

Il existe de très nombreuses études à la fois théoriques et expérimentales sur les instabilités et les défauts en coextrusion. Malheureusement, elles concernent presque toutes des systèmes incompatibles. Les phénomènes de diffusion et de réaction aux interfaces polymère/polymère sont rarement pris en compte. Des études complémentaires sur les interactions ayant lieu entre les polymères et la formation d'interphase entre les polymères coextrudés sont donc nécessaires. Nous nous sommes intéressés aux conditions d'apparition des défauts et instabilités dans nos systèmes lors de la coextrusion. On a ensuite étudié plus en détails les propriétés liées à la réaction de compatibilisation aux interfaces. Les études morphologique et rhéologique aux interfaces ont alors permis d'éclaircir les mécanismes à l'origine du défaut de granité.

Les matériaux ont été préalablement caractérisés via des analyses physico-chimiques et rhéologiques afin de déterminer avec précision leurs propriétés avant de les transformer en coextrusion. Le contraste de propriétés viscoélastiques entre les polyoléfinés et les couches barrières a été mis en évidence. La sensibilité thermique du PA6 et surtout de l'EVOH a montré l'évolution structurale de ces polymères avec le temps et la température. Les liants sont obtenus à partir de concentrés de PP-g-AM mélangés à une matrice de PP pur. Deux principaux concentrés, le CC1 et le CC2 sont utilisés. Ils diffèrent par leur taux d'AM greffé et la structure de leurs chaînes macromoléculaires.

Les différents systèmes ont été étudiés en coextrusion afin de déterminer les conditions d'apparition des défauts et des instabilités. Les essais ont été réalisés sur plusieurs machines de coextrusion afin de balayer une large gamme de paramètres procédé depuis l'échelle labo à la machine semi-industrielle. Il a clairement été établi que le défaut de granité apparaît uniquement en présence d'un EVOH et d'un liant de type PP-g-AM. Il est caractérisé par un aspect très irrégulier des films entraînant une rugosité de surface et une perte importante de la transparence. Les structures multicouches avec le PA6 et les films non compatibilisés présentent seulement des instabilités de types vagues lorsque la différence de débits entre les couches adjacentes est importante. En outre, les défauts comme l'encapsulation et les instabilités interfaciales de type zig-zag et vagues ont pu être différenciés du défaut de granité. En effet, ce dernier ne résulte pas d'un contraste de viscosité et d'élasticité. Il apparaît clairement que le granité est dû à la réaction entre l'EVOH et le PP-g-AM. Quelques soient les paramètres de mise en œuvre, le défaut est toujours présent. Il peut quand même être atténué en ajustant ces paramètres :

- Le temps de contact à l'interface EVOH/liant
- La température
- Le taux d'AM du liant
- La viscosité du liant

Ces derniers influent tous sur la réaction de compatibilisation. En effet, réduire la température et le temps de contact (via les débits) ou diminuer le taux d'anhydride maléique du liant permet de limiter la réaction. L'augmentation de la viscosité du liant a un effet similaire car elle permet de réduire la mobilité des chaînes réactives vers l'interface. Par ailleurs, les films obtenus avec les liants contenant le concentré CC2 présentent des zones un peu plus stables qu'avec les liants contenant le CC1.

Afin d'examiner en détail les mécanismes à l'origine du défaut de granité, l'étude morphologique aux interfaces a été réalisée sur différents systèmes multicouches par MET et AFM. La première partie de l'étude concerne des échantillons préparés sans cisaillement ni élongation afin de découpler la réaction de l'effet de l'écoulement. Les interfaces non-réactives et celle entre le PA6 et le PP-g-AM sont relativement planes et régulières. Au contraire, de fortes irrégularités ont été mises en évidence entre l'EVOH et les liants. De plus, les irrégularités s'amplifient avec le temps de réaction/diffusion aux interfaces. La rugosité importante a alors été attribuée à la réaction et la formation des copolymères. Afin d'expliquer la différence notable de comportement entre les structures contenant le PA6 et l'EVOH nous avons considéré les structures macromoléculaires de chaque polymère. Le PA6 réagit via son unique groupement amine en bout de chaîne avec le ou les fonctions anhydride maléique du liant. Les PP-g-AM contiennent en moyenne entre 2 et 6 anhydrides maléiques par chaîne. L'EVOH possède des centaines de groupements hydroxyles par chaîne. Cette différence de fonctionnalité entre les deux couches barrières entraîne l'hypothèse suivante : l'architecture des copolymères formés entre l'EVOH et le PP-g-AM est plus complexe qu'un dibloc ou un greffé simple à l'interface PA6/PP-g-AM. La formation de ces copolymères déstabilise l'interface et engendre les fortes irrégularités et rugosités observées entre l'EVOH et les PP-g-AM. Par ailleurs, l'analyse XPS des surfaces sur lesquelles sont greffées des chaînes d'EVOH ou de PA6 tend à montrer que l'épaisseur de la couche d'EVOH greffé est plus épaisse et qu'il y a donc davantage de copolymères greffés qu'avec le PA6. Bien que cette analyse soit assez lourde à mettre en place et coûteuse, il serait utile de caractériser des échantillons contenant d'autres liants afin de déterminer l'effet de la structure des chaînes greffées de PP-g-AM et de la quantité d'anhydride maléique par exemple.

L'effet du cisaillement et de l'élongation a ensuite été ajouté en analysant la morphologie d'échantillons prélevés directement en sortie du bloc et de la filière de coextrusion. Les morphologies observées sont similaires et confirment bien les observations de la première série d'échantillons. L'interface EVOH/PP-g-AM est très rapidement déstabilisée après quelques secondes de contact dans le bloc. Les irrégularités apparaissent plus rapidement dans le procédé de coextrusion, le phénomène est donc accéléré sous l'effet de l'écoulement. Le défaut de granité n'est pas visible immédiatement dès la sortie du bloc ou de la filière. Il est observé juste après lorsque l'extrudat est étiré sous son propre poids ou lorsqu'il est entraîné par la rouelle de refroidissement. Le défaut de granité pourrait alors être la conséquence de l'élongation d'une structure multicouche aux interfaces très irrégulières. Il résulterait alors de l'amplification macroscopique de ces irrégularités microscopiques lors de la déformation du film et notamment de ces interfaces hétérogènes.

La rhéologie peut être particulièrement sensible aux structures macromoléculaires des polymères et aux propriétés d'interfaces dans les mélanges et les structures multicouches. Nous avons donc étudié de tels systèmes afin de sonder l'effet des copolymères formés aux interfaces sur leurs propriétés rhéologiques. Les expériences de relaxation de contrainte après un saut de déformation en cisaillement ont été réalisées sur des bicouches. Contrairement aux paires incompatibles PP/PA6 et PP/EVOH et au couple réactif PA6/L0, une relaxation supplémentaire a été observée pour le bicouche EVOH/L0. Cette relaxation augmente avec le temps de réaction entre les deux polymères. Cette manifestation rhéologique a donc été reliée aux copolymères créés à l'interface entre le liant et l'EVOH. De plus, les mélanges compatibilisés EVOH/L0 et EVOH/L2f ont également cette relaxation additionnelle, contrairement au mélange incompatible EVOH/PP. Globalement, ces résultats ont donc conforté l'hypothèse précédente d'une architecture complexe des copolymères entre l'EVOH et les PP-g-AM par rapport à l'autre paire réactive PA6/PP-g-AM.

L'étude rhéologique en régime transitoire en élongation uniaxiale a été effectuée sur les mélanges et les assemblages multicouches car elle est sensible aux interfaces et plus généralement aux architectures des chaînes macromoléculaires. De plus, l'écoulement élongationnel intervient dans la mise en forme des structures multicouches et en particulier dans la filière de coextrusion et en sortie de filière. L'ensemble des systèmes compatibilisés présentent une viscosité élongationnelle plus élevée que celle prédite par une loi de mélange. Cette contribution supplémentaire est apportée par l'interphase et les copolymères formés entre les matériaux. Les polymères seuls ainsi que les mélanges incompatibles et ceux compatibilisés avec le liant L0 ne présentent pas de « strain hardening ». Il apparaît uniquement pour le mélange EVOH/L2f, ce qui tend à confirmer la présence d'une quantité plus importante de copolymères par rapport au mélange EVOH/L0. Les mesures réalisées sur les structures EVOH/L0 de 10 et 20 couches ont aussi montré un « strain hardening » important alors qu'il est absent pour le bicouche. L'augmentation de la viscosité élongationnelle est donc liée à la présence de copolymères. Il apparaît lorsque le nombre d'interfaces et de copolymères est élevé. L'étude de structures multicouches en élongation avec le PA6 et avec différents liants permettrait de compléter et de confirmer ces résultats.

Les mélanges et les assemblages multicouches ont aussi été analysés par spectrométrie mécanique dynamique à l'état solide. Bien que les résultats aient permis de montrer l'effet de la compatibilisation sur les propriétés viscoélastiques, la différence de comportement entre les systèmes avec le PA6 et ceux avec l'EVOH ne sont pas évidents. L'étude des mélanges et des multicouches mériteraient toutefois d'être approfondie et réaliser les analyses sur d'autres appareils permettrait peut-être d'obtenir une meilleure sensibilité aux phénomènes interfaciaux.

Finalement, la formation de copolymères entre l'EVOH et les liants de type PP-g-AM entraîne une modification importante des propriétés viscoélastiques. L'ensemble de l'étude rhéologique semble bien confirmer la création de copolymères d'architecture complexe, voire même des zones localement réticulées. Ces résultats confirment les hypothèses établies grâce à l'étude morphologique aux interfaces. Si l'on revient au procédé de coextrusion, ce sont les systèmes EVOH/liant qui génèrent le défaut de granité. Le phénomène de « strain hardening » observé en élongation traduit la résistance de ces systèmes à la déformation. Ce sont les interfaces très irrégulières entre l'EVOH et les PP-g-AM qui vont être étirées dès la sortie de filière. Le défaut de granité peut alors être la conséquence de la déformation d'une telle interface. L'aire interfaciale va augmenter, séparant les zones localement réticulées les unes des autres formant la structure

craquelée caractéristique du défaut de granité. Au contraire, l'interface réactive PA6/liant est régulière et ne génère aucun défaut lorsqu'elle est étirée dans le procédé de coextrusion.

Les propriétés rhéologiques du mélange contenant le liant L2f se sont distinguées des autres systèmes. Ce même liant présente aussi une rugosité plus faible mesurée par AFM au niveau de la couche des chaînes d'EVOH greffées et des bandes de stabilité dans les films coextrudés. La présence de zones plus stables pourrait alors être due à une quantité plus élevée de copolymères répartis de façon homogène aux interfaces. Par ailleurs, ces bandes de stabilités peuvent aussi résulter des chaînes greffées très courtes, les « poisons d'adhésion », qui donnent une adhésion très faible et logiquement une résistance moindre à la déformation. Cependant, il est délicat de conclure précisément sur l'origine de ces bandes de stabilité.

Ce travail a permis de mettre en lumière les mécanismes responsables de l'apparition du défaut de granité dans les films multicouches en coextrusion. Etant donné la complexité des systèmes étudiés et des nombreux paramètres à la fois procédé et matériaux, l'analyse du problème du défaut de granité est plutôt qualitative. Il serait intéressant d'approfondir la compréhension de la réaction aux interfaces à l'aide de polymères modèles d'architecture contrôlée afin de connaître précisément la structure des copolymères formés. Si le défaut de granité est effectivement la conséquence de copolymères d'architecture complexe et de la réticulation locale aux interfaces, l'utilisation d'un liant avec un seul anhydride maléique par chaîne devrait améliorer l'aspect des films coextrudés. En effet, les fonctions hydroxyles de l'EVOH ne peuvent être modifiées sans altérer ses propriétés barrières. Il faudrait donc, dans l'idéal, que l'anhydride maléique soit en bout de chaîne, ce qui permettrait de retrouver un copolymère de structure similaire à celui obtenu entre le PA6 et le PP-g-AM.

Publications et communications

Publications dans des journaux à comité de lecture :

A. Bondon, K. Lamnawar, A. Maazouz, Experimental investigation of a new type of interfacial instability in reactive coextrusion process, *Polymer Engineering & Science*, 2015, Vol. 55, n° 11, pp. 2542-2552.

A. Bondon, K. Lamnawar, A. Maazouz, Study of reactive polymer multilayers: relationship between copolymer architecture at the interface, rheological and morphological properties, submitted to *Eur. Polym. J.*

A. Bondon, K. Lamnawar, A. Maazouz, *Key Engineering Materials*, 2015, Vols. 651-653, pp 836-841

Conférences nationales :

A. Bondon, K. Lamnawar, A. Maazouz, Rhéologie aux interfaces et rôle de l'architecture moléculaire du copolymère dans les films multicouches compatibilisés en coextrusion, 49ème Colloque national du Groupe Français de Rhéologie des Polymères, Grenoble, du 27 au 29 Octobre 2014.

A. Bondon, K. Lamnawar, A. Maazouz, Stabilité des écoulements stratifiés en coextrusion : étude multi-échelle du rôle de l'architecture du copolymère aux interfaces, 22^{ème} Congrès français de mécanique, Lyon, du 24 au 28 août 2015.

Conférence internationale :

A. Bondon, K. Lamnawar, A. Maazouz, Influence of Copolymer Architecture on Generation of Defects in Reactive Multilayer Coextrusion, 18th International ESAFORM Conference on Material Forming, Graz (Austria) in April 15-17 - 2015

Références bibliographiques

1. MITSOULIS E. Multilayer sheet coextrusion: Analysis and design. *Advances in Polymer Technology*, 1988, Vol. 8, n° 3, pp. 225-242.
2. LAMNAWAR K., ZHANG H. et MAAZOUZ A. Coextrusion of Multilayer Structures, Interfacial Phenomena. In : *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc., 2013, ISBN 978-0-471-44026-0.
3. PONTING M., BURT T.M., KORLEY L.T.J. et al. Gradient Multilayer Films by Forced Assembly Coextrusion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, Vol. 49, n° 23, pp. 12111-12118.
4. MONDY L., MROZEK R., RAO R. et al. Multilayer Coextrusion of Polymer Composites to Develop Organic Capacitors. *International Polymer Processing*, 2015, Vol. 30, n° 2, pp. 182-193.
5. EL KISSI N., PIAU J.-M. et CHAIGNEAU R. Stabilité interfaciale en coextrusion. *Rhéologie*, 2003, Vol. 4, pp. 1-17.
6. MOUNT III E. Chapter 6 - Coextrusion equipment for multilayer flat films and sheets. In : *Multilayer Flexible Packaging*. Boston : William Andrew Publishing, 2010, pp. 75-95. ISBN 978-0-8155-2021-4.
7. JARUS D., HILTNER A. et BAER E. Microlayer coextrusion as a route to innovative blend structures. *Polymer Engineering & Science*, 2001, Vol. 41, n° 12, pp. 2162-2171.
8. MUELLER C.D., NAZARENKO S., EBELING T. et al. Novel structures by microlayer coextrusion—talc-filled PP, PC/SAN, and HDPE/LLDPE. *Polymer Engineering & Science*, 1997, Vol. 37, n° 2, pp. 355-362.
9. HARRIS P.J., CARSON S.O., GADLEY J.L. et al. Multilayer coextrusion of rubber compounds. *Polymer Engineering & Science*, 2015, pp. n/a-n/a.
10. ZHAO R. et MACOSKO C.W. Slip at polymer-polymer interfaces: Rheological measurements on coextruded multilayers. *Journal of Rheology*, 2002, Vol. 46, n° 1, pp. 145-167.
11. HUANG R., SILVA J., HUNTINGTON B.A. et al. Co-Extrusion Layer Multiplication of Rheologically Mismatched Polymers: A Novel Processing Route. *International Polymer Processing*, 2015, Vol. 30, n° 3, pp. 317-330.
12. HARRIS P.J., PATZ J., HUNTINGTON B.A. et al. Improved interfacial surface generator for the co-extrusion of micro- and nanolayered polymers. *Polymer Engineering & Science*, 2014, Vol. 54, n° 3, pp. 636-645.

13. KARAGIANNIS A., HRYMAK A.N. et VLACHOPOULOS J. Three-dimensional studies on bicomponent extrusion. *Rheologica Acta*, 1990, Vol. 29, n° 1, pp. 71-87.
14. KHOMAMI B. Interfacial stability and deformation of two stratified power law fluids in plane poiseuille flow Part II. Interface deformation. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1990, Vol. 37, n° 1, pp. 19-36.
15. YIH C.-S. Instability due to viscosity stratification. *Journal of Fluid Mechanics*, 1967, Vol. 27, n° 02, pp. 337 - 352.
16. WILSON G.M. et KHOMAMI B. An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids: Part I. Incompatible polymer systems. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1992, Vol. 45, n° 3, pp. 355-384.
17. THEOFANOUS T.G., NOURGALIEV R.R. et KHOMAMI B. « An experimental/theoretical investigation of interfacial instabilities in superposed pressure-driven channel flow of Newtonian and well characterized viscoelastic fluids: Part I. Linear stability and encapsulation effects, by Bamin Khomami and Kuan C. Su ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2007, Vol. 143, n° 2-3, pp. 131-132.
18. KHAN A.A. et HAN C.D. On the Interface Deformation in the Stratified Two-Phase Flow of Viscoelastic Fluids. *Transactions of The Society of Rheology (1957-1977)*, 1976, Vol. 20, n° 4, pp. 595-621.
19. KARAGIANNIS A., MAVRIDIS H., HRYMAK A.N. et al. Interface determination in bicomponent extrusion. *Polymer Engineering & Science*, 1988, Vol. 28, n° 15, pp. 982-988.
20. LEE B.-L. et WHITE J.L. An Experimental Study of Rheological Properties of Polymer Melts in Laminar Shear Flow and of Interface Deformation and Its Mechanisms in Two-Phase Stratified Flow. *Transactions of The Society of Rheology (1957-1977)*, 1974, Vol. 18, n° 3, pp. 467-492.
21. DOOLEY J. et RUDOLPH L. Viscous and Elastic Effects in Polymer Coextrusion. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 2003, Vol. 19, n° 2, pp. 111-122.
22. YUE P., ZHOU C., DOOLEY J. et al. Elastic encapsulation in bicomponent stratified flow of viscoelastic fluids. *Journal of Rheology (1978-present)*, 2008, Vol. 52, n° 4, pp. 1027-1042.
23. WHITE J.L., UFFORD R.C., DHAROD K.R. et al. Experimental and theoretical study of the extrusion of two-phase molten polymer systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 1972, Vol. 16, n° 6, pp. 1313-1330.
24. BORZACCHIELLO D., LERICHE E., BLOTTIÈRE B. et al. On the mechanism of viscoelastic encapsulation of fluid layers in polymer coextrusion. *Journal of Rheology*, 2014, Vol. 58, n° 2, pp. 493-512.
25. LAMNAWAR K. et MAAZOUZ A. Role of the interphase in the flow stability of reactive coextruded multilayer polymers. *Polymer Engineering & Science*, 2009, Vol. 49, n° 4, pp. 727-739.

26. LAMNAWAR K., BOUSMINA M. et MAAZOUZ A. 2D Encapsulation in Multiphase Polymers: Role of Viscoelastic, Geometrical and Interfacial Properties. *Macromolecules*, 2012, Vol. 45, n° 1, pp. 441-454.
27. SCHRENK W.J., BRADLEY N.L., ALFREY T. et al. Interfacial flow instability in multilayer coextrusion. *Polymer Engineering & Science*, 1978, Vol. 18, n° 8, pp. 620-623.
28. HOOPER A.P. Long-wave instability at the interface between two viscous fluids: Thin layer effects. *Physics of Fluids (1958-1988)*, 1985, Vol. 28, n° 6, pp. 1613-1618.
29. RENARDY Y. The thin-layer effect and interfacial stability in a two-layer Couette flow with similar liquids. *Physics of Fluids (1958-1988)*, 1987, Vol. 30, n° 6, pp. 1627-1637.
30. CHEN K.P. et ZHANG Y. Stability of the interface in co-extrusion flow of two viscoelastic fluids through a pipe. *Journal of Fluid Mechanics*, 1993, Vol. 247, pp. 489-502.
31. PINARBASI A. et LIAKOPOULOS A. Stability of two-layer poiseuille flow of Carreau-Yasuda and Bingham-like fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1995, Vol. 57, n° 2-3, pp. 227-241.
32. HINCH E.J., HARRIS O.J. et RALLISON J.M. The instability mechanism for two elastic liquids being co-extruded. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1992, Vol. 43, n° 2-3, pp. 311-324.
33. SU Y.-Y. et KHOMAMI B. Interfacial stability of multilayer viscoelastic fluids in slit and converging channel die geometries. *Journal of Rheology*, 1992, Vol. 36, n° 2, pp. 357-387.
34. LAURE P., LE MEUR H., DEMAY Y. et al. Linear stability of multilayer plane Poiseuille flows of Oldroyd B fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1997, Vol. 71, n° 1-2, pp. 1-23.
35. WILSON G.M. et KHOMAMI B. An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids. Part II. Elastic and nonlinear effects in incompatible polymer systems. *Journal of Rheology*, 1993, Vol. 37, n° 2, pp. 315-339.
36. CHAIGNEAU R. *Stabilité des écoulements multicouches. Etude expérimentale de la stabilité de l'interface entre deux fluides en coextrusion axisymétrique = Stability of multilayer flows. Experimental investigation of the linear stability of the interface between two fluids during their coextrusion.* Text. Institut national polytechnique de Grenoble, 1995, 211 p.
37. VALETTE R., LAURE P., DEMAY Y. et al. Convective linear stability analysis of two-layer coextrusion flow for molten polymers. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2004, Vol. 121, n° 1, pp. 41-53.
38. HAN C.D. et SHETTY R. Studies on multilayer film coextrusion II. Interfacial instability in flat film coextrusion. *Polymer Engineering & Science*, 1978, Vol. 18, n° 3, pp. 180-186.

39. HO K., LEE J.S., VIRIYABANTHORN N. et al. Interfacial instabilities in Multilayer Extrusion. *Nanotech*, 2004, Vol. 3, pp. 468-471.
40. TZOGANAKIS C. et PERDIKOULIAS J. Interfacial instabilities in coextrusion flows of low-density polyethylenes: Experimental studies. *Polymer Engineering & Science*, 2000, Vol. 40, n° 5, pp. 1056-1064.
41. ZATLOUKAL M., KOPYTKO W., LENGÁLOVÁ A. et al. Theoretical and experimental analysis of interfacial instabilities in coextrusion flows. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, Vol. 98, n° 1, pp. 153–162.
42. WILSON G.M. et KHOMAMI B. An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids. III. Compatible polymer systems. *Journal of Rheology (1978-present)*, 1993, Vol. 37, n° 2, pp. 341-354.
43. ZHANG H., LAMNAWAR K. et MAAZOUZ A. Fundamental understanding and modeling of diffuse interphase properties and its role in interfacial flow stability of multilayer polymers. *Polymer Engineering & Science*, 2015, Vol. 55, n° 4, pp. 771-791.
44. UTRACKI L.A. Compatibilization of Polymer Blends. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2002, Vol. 80, n° 6, pp. 1008-1016.
45. MOAD G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*, 1999, Vol. 24, n° 1, pp. 81-142.
46. MACHADO A., COVAS J. et VAN DUIN M. Effect of polyolefin structure on maleic anhydride grafting. *Polymer*, 2001, Vol. 42, n° 8, pp. 3649-3655.
47. BETTINI S.H.P. et AGNELLI J. a. M. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. I. Effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on the reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, Vol. 74, n° 2, pp. 247–255.
48. BETTINI S.H.P. et AGNELLI J. a. M. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. II. Effect of rotor speed and reaction time. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, Vol. 74, n° 2, pp. 256–263.
49. MACHADO A.V., COVAS J.A. et VAN DUIN M. A study of grafting reactions during processing of polyolefins. *Advances in Polymer Technology*, 2004, Vol. 23, n° 3, pp. 196–210.
50. PASSAGLIA E., COIAI S. et AUGIER S. Control of macromolecular architecture during the reactive functionalization in the melt of olefin polymers. *Progress in Polymer Science*, 2009, Vol. 34, n° 9, pp. 911-947.
51. HEINEN W., ROSENMÖLLER C.H., WENZEL C.B. et al. ¹³C NMR Study of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polyethene, Polypropene, and Ethene–Propene Copolymers. *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, n° 4, pp. 1151-1157.

52. DE ROOVER B., SCLAVONS M., CARLIER V. et al. Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1995, Vol. 33, n° 5, pp. 829–842.
53. SCLAVONS M., CARLIER V., DE ROOVER B. et al. The anhydride content of some commercial PP-g-MA: FTIR and titration. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, Vol. 62, n° 8, pp. 1205–1210.
54. SCLAVONS M., FRANQUINET P., CARLIER V. et al. Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy. *Polymer*, 2000, Vol. 41, n° 6, pp. 1989-1999.
55. BETTINI S.H.. et AGNELLI J.A.. Evaluation of methods used for analysing maleic anhydride grafted onto polypropylene by reactive processing. *Polymer Testing*, 2000, Vol. 19, n° 1, pp. 3-15.
56. HENRY G.R.P., DROOGHAAG X., ROUSSEAU D.D.J. et al. A practical way of grafting maleic anhydride onto polypropylene providing high anhydride contents without sacrificing excessive molar mass. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, Vol. 46, n° 9, pp. 2936–2947.
57. RÄTZSCH M., ARNOLD M., BORSIG E. et al. Radical reactions on polypropylene in the solid state. *Progress in Polymer Science*, 2002, Vol. 27, n° 7, pp. 1195-1282.
58. HU G.-H., FLAT J.-J. et LAMBLA M. Exchange and free radical grafting reactions in reactive extrusion. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 1993, Vol. 75, n° 1, pp. 137–157.
59. HU G.-H., FLAT J.-J. et LAMBLA M. Free-radical grafting of monomers onto polymers by reactive extrusion: principles and applications. In : *Reactive Modifiers for Polymers*. Springer Netherlands, 1997, pp. 1-83. ISBN 978-94-010-7148-2.
60. THOMPSON M.R., TZOGANAKIS C. et REMPEL G.L. Alder Ene functionalization of polypropylene through reactive extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, Vol. 71, n° 3, pp. 503–516.
61. SCLAVONS M., LAURENT M., DEVAUX J. et al. Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction. *Polymer*, 2005, Vol. 46, n° 19, pp. 8062-8067.
62. THOMPSON M., TZOGANAKIS C. et REMPEL G.. Terminal functionalization of polypropylene via the Alder Ene reaction. *Polymer*, 1998, Vol. 39, n° 2, pp. 327-334.
63. ZHANG M., COLBY R.H., MILNER S.T. et al. Synthesis and Characterization of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene with a Well-Defined Molecular Structure. *Macromolecules*, 2013, Vol. 46, n° 11, pp. 4313-4323.

64. QIU W. et HIROTSU T. A New Method to Prepare Maleic Anhydride Grafted Poly(propylene). *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2005, Vol. 206, n° 24, pp. 2470-2482.
65. DIOP M.F. et TORKELOSON J.M. Maleic anhydride functionalization of polypropylene with suppressed molecular weight reduction via solid-state shear pulverization. *Polymer*, 2013, Vol. 54, n° 16, pp. 4143-4154.
66. TAN X. Radiation grafting of maleic anhydride onto polypropylene in solid state via ultrafine blend. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2014, Vol. 169, n° 5, pp. 437-446.
67. DE GENNES P.G. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *The Journal of Chemical Physics*, 1971, Vol. 55, n° 2, pp. 572-579.
68. DOI M. et EDWARDS S.F. *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon Press | International Series of Monographs on Physics 73, 1988. ISBN 978-0-19-852033-7.
69. DEALY J.M. et WANG J. *Melt Rheology and its Applications in the Plastics Industry*. Dordrecht : Springer Netherlands, 2013. Engineering Materials and Processes. ISBN 978-94-007-6394-4.
70. WOOL R.P. et O'CONNOR K.M. A theory crack healing in polymers. *Journal of Applied Physics*, 1981, Vol. 52, n° 10, pp. 5953-5963.
71. WOOL R.P. *Polymer interfaces : structure and strength*. Munich ; New York : Hanser Publishers ; Cincinnati : Distributed in the USA and in Canada by Hanser/Gardner Publications, 1994. ISBN 3446161406.
72. BROCHARD F., JOUFFROY J. et LEVINSON P. Polymer-polymer diffusion in melts. *Macromolecules*, 1983, Vol. 16, n° 10, pp. 1638-1641.
73. KRAMER E.J., GREEN P. et PALMSTRØM C.J. Interdiffusion and marker movements in concentrated polymer-polymer diffusion couples. *Polymer*, 1984, Vol. 25, n° 4, pp. 473-480.
74. QIU H. et BOUSMINA M. New technique allowing the quantification of diffusion at polymer/polymer interfaces using rheological analysis: Theoretical and experimental results. *Journal of Rheology*, 1999, Vol. 43, n° 3, pp. 551-568.
75. ZHANG H., LAMNAWAR K. et MAAZOUZ A. Rheological modeling of the diffusion process and the interphase of symmetrical bilayers based on PVDF and PMMA with varying molecular weights. *Rheologica Acta*, 2012, Vol. 51, n° 8, pp. 691-711.
76. QIU H. et BOUSMINA M. Determination of Mutual Diffusion Coefficients at Nonsymmetric Polymer/Polymer Interfaces from Rheometry. *Macromolecules*, 2000, Vol. 33, n° 17, pp. 6588-6594.
77. ZHANG H., LAMNAWAR K. et MAAZOUZ A. Rheological Modeling of the Mutual Diffusion and the Interphase Development for an Asymmetrical Bilayer Based on PMMA and PVDF Model Compatible Polymers. *Macromolecules*, 2013, Vol. 46, n° 1, pp. 276-299.

78. ZHAO R. et MACOSKO C.W. Polymer–polymer mutual diffusion via rheology of coextruded multilayers. *AIChE Journal*, 2007, Vol. 53, n° 4, pp. 978-985.
79. KIM J.K. et HAN C.D. Polymer-polymer interdiffusion during coextrusion. *Polymer Engineering & Science*, 1991, Vol. 31, n° 4, pp. 258–269.
80. LIN C.-C. A Mathematical Model for Viscosity in Capillary Extrusion of Two-Component Polyblends. *Polymer Journal*, 1979, Vol. 11, n° 3, pp. 185-192.
81. BOUSMINA M., PALIERNE J.F. et UTRACKI L.A. Modeling of structured polyblend flow in a laminar shear field. *Polymer Engineering & Science*, 1999, Vol. 39, n° 6, pp. 1049-1059.
82. FURUKAWA H. Sliding along the interface of strongly segregated polymer melts. *Physical Review A*, 1989, Vol. 40, n° 11, pp. 6403-6406.
83. BROCHARD-WYART F. et DE GENNES P.-G. Molécules coulissantes à un interface polymère-polymère. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre*, 1993, Vol. 317, n° 1, pp. 13-17.
84. VAN PUYVELDE P., OOMMEN Z., KOETS P. et al. Effect of reactive compatibilization on the interfacial slip in nylon-6/EPR blends. *Polymer Engineering & Science*, 2003, Vol. 43, n° 1, pp. 71-77.
85. LEE P.C., PARK H.E., MORSE D.C. et al. Polymer-polymer interfacial slip in multilayered films. *Journal of Rheology*, 2009, Vol. 53, n° 4, pp. 893-915.
86. JIANG L., LAM Y.C., YUE C.Y. et al. Energy model of the interfacial slip of polymer blends under steady shear. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, Vol. 89, n° 6, pp. 1464–1470.
87. WANG M., SHEN J., LI J. et al. Effect of morphology on the interfacial slip of immiscible polypropylene/polystyrene blends. *Rheologica Acta*, 2013, Vol. 52, n° 10-12, pp. 963-972.
88. KOMURO R., SUKUMARAN S.K., SUGIMOTO M. et al. Measuring Slip at a Polymer/Polymer Interface during Three-Layer Flow. *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 2013, Vol. 41, n° 4, pp. 235-239.
89. KOMURO R., SUKUMARAN S.K., SUGIMOTO M. et al. Slip at the interface between immiscible polymer melts I: method to measure slip. *Rheologica Acta*, 2013, Vol. 53, n° 1, pp. 23-30.
90. MOONEY M. Explicit Formulas for Slip and Fluidity. *Journal of Rheology (1929-1932)*, 1931, Vol. 2, n° 2, pp. 210-222.
91. LAM Y.C., JIANG L., YUE C.Y. et al. Interfacial slip between polymer melts studied by confocal microscopy and rheological measurements. *Journal of Rheology (1978-present)*, 2003, Vol. 47, n° 3, pp. 795-807.

92. MIGLER K.B., LAVALLÉE C., DILLON M.P. et al. Visualizing the elimination of sharkskin through fluoropolymer additives: Coating and polymer–polymer slippage. *Journal of Rheology (1978-present)*, 2001, Vol. 45, n° 2, pp. 565-581.
93. ZARTMAN G.D. et WANG S.-Q. A Particle Tracking Velocimetric Study of Interfacial Slip at Polymer–Polymer Interfaces. *Macromolecules*, 2011, Vol. 44, n° 24, pp. 9814-9820.
94. FREDRICKSON G.H. Diffusion-Controlled Reactions at Polymer-Polymer Interfaces. *Physical Review Letters*, 1996, Vol. 76, n° 18, pp. 3440-3443.
95. FREDRICKSON G.H. et MILNER S.T. Time-Dependent Reactive Coupling at Polymer–Polymer Interfaces. *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, n° 23, pp. 7386-7390.
96. O'SHAUGHNESSY B. et VAVYLONIS D. Reactive Polymer Interfaces: How Reaction Kinetics Depend on Reactivity and Density of Chemical Groups. *Macromolecules*, 1999, Vol. 32, n° 6, pp. 1785-1796.
97. MÜLLER M. Reactions at Polymer Interfaces: A Monte Carlo Simulation. *Macromolecules*, 1997, Vol. 30, n° 20, pp. 6353-6357.
98. JOHN A., NAGEL J. et HEINRICH G. Monte Carlo Simulation of Polymer Reactions at Interfaces. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2007, Vol. 16, n° 4, pp. 430-440.
99. PATASHINSKI A.Z., ORLIK R., PACLAWSKI K. et al. The unstable and expanding interface between reacting liquids: theoretical interpretation of negative surface tension. *Soft Matter*, 2012, Vol. 8, n° 5, pp. 1601-1608.
100. BEREZKIN A.V., GUSEVA D.V. et KUDRYAVTSEV Y.V. Formation of Linear and Graft Block Copolymers at a Polymer/Polymer Interface: How Copolymer Brush and Microdomain Morphology Control Heterogeneous Reactions. *Macromolecules*, 2012, Vol. 45, n° 21, pp. 8910-8920.
101. BEREZKIN A.V. et KUDRYAVTSEV Y.V. Simulation of End-Coupling Reactions at a Polymer–Polymer Interface: The Mechanism of Interfacial Roughness Development. *Macromolecules*, 2011, Vol. 44, n° 1, pp. 112-121.
102. BEREZKIN A.V. et KUDRYAVTSEV Y.V. End-Coupling Reactions in Incompatible Polymer Blends: From Droplets to Complex Micelles through Interfacial Instability. *Macromolecules*, 2013, Vol. 46, n° 12, pp. 5080-5089.
103. GUEGAN P., MACOSKO C.W., ISHIZONE T. et al. Kinetics of Chain Coupling at Melt Interfaces. *Macromolecules*, 1994, Vol. 27, n° 18, pp. 4993-4997.
104. SCHULZE J.S., CERNOHOUS J.J., HIRAO A. et al. Reaction Kinetics of End-Functionalized Chains at a Polystyrene/Poly(methyl methacrylate) Interface. *Macromolecules*, 2000, Vol. 33, n° 4, pp. 1191-1198.

105. YIN Z., KOULIC C., PAGNOULLE C. et al. Probing of the Reaction Progress at a PMMA/PS Interface by Using Anthracene-Labeled Reactive PS Chains. *Langmuir*, 2003, Vol. 19, n° 2, pp. 453-457.
106. JEON H.K., MACOSKO C.W., MOON B. et al. Coupling Reactions of End- vs Mid-Functional Polymers. *Macromolecules*, 2004, Vol. 37, n° 7, pp. 2563-2571.
107. ZHANG J., JI S., SONG J. et al. Flow Accelerates Interfacial Coupling Reactions. *Macromolecules*, 2010, Vol. 43, n° 18, pp. 7617-7624.
108. OYAMA H.T. et INOUE T. Kinetics and Mechanism of Coupling of Functionalized Chains at the Immiscible Polymer-Polymer Interface. *Macromolecules*, 2001, Vol. 34, n° 10, pp. 3331-3338.
109. OYAMA H.T., OUGIZAWA T., INOUE T. et al. Interfacial Coupling between Immiscible Polymers: Reactive Interface between Polysulfone and Amorphous Polyamide. *Macromolecules*, 2001, Vol. 34, n° 20, pp. 7017-7024.
110. HARTON S.E., STEVIE F.A. et ADE H. Diffusion-Controlled Reactive Coupling at Polymer-Polymer Interfaces. *Macromolecules*, 2005, Vol. 38, n° 9, pp. 3543-3546.
111. KIM H.Y., JEONG U. et KIM J.K. Reaction Kinetics and Morphological Changes of Reactive Polymer-Polymer Interface. *Macromolecules*, 2003, Vol. 36, n° 5, pp. 1594-1602.
112. KIM H.Y., KIM H.J. et KIM J.K. Effect of Interfacial Reaction and Morphology on Rheological Properties of Reactive Bilayer. *Polymer Journal*, 2006, Vol. 38, n° 11, pp. 1165-1172.
113. KIM H.Y., LEE D.H. et KIM J.K. Effect of oscillatory shear on the interfacial morphology of a reactive bilayer polymer system. *Polymer*, 2006, Vol. 47, n° 14, pp. 5108-5116.
114. LAMNAWAR K. et MAAZOUZ A. Rheological study of multilayer functionalized polymers: characterization of interdiffusion and reaction at polymer/polymer interface. *Rheologica Acta*, 2006, Vol. 45, n° 4, pp. 411-424.
115. LAMNAWAR K. et MAAZOUZ A. Rheology and morphology of multilayer reactive polymers: effect of interfacial area in interdiffusion/reaction phenomena. *Rheologica Acta*, 2008, Vol. 47, n° 4, pp. 383-397.
116. LAMNAWAR K., BAUDOUIN A. et MAAZOUZ A. Interdiffusion/reaction at the polymer/polymer interface in multilayer systems probed by linear viscoelasticity coupled to FTIR and NMR measurements. *European Polymer Journal*, 2010, Vol. 46, n° 7, pp. 1604-1622.
117. ORR C.A., CERNOHOUS J.J., GUEGAN P. et al. Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers. *Polymer*, 2001, Vol. 42, n° 19, pp. 8171-8178.

118. KIM H.Y., RYU D.Y., JEONG U. et al. The Effect of Chain Architecture of In Situ Formed Copolymers on Interfacial Morphology of Reactive Polymer Blends. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, Vol. 26, n° 17, pp. 1428–1433.
119. SONG J., EWOLDT R.H., HU W. et al. Flow accelerates adhesion between functional polyethylene and polyurethane. *AIChE Journal*, 2011, Vol. 57, n° 12, pp. 3496–3506.
120. SONG J., BAKER A.M., MACOSKO C.W. et al. Reactive coupling between immiscible polymer chains: Acceleration by compressive flow. *AIChE Journal*, 2013, Vol. 59, n° 9, pp. 3391–3402.
121. LYU S.-P., CERNOHOUS J.J., BATES F.S. et al. Interfacial Reaction Induced Roughening in Polymer Blends. *Macromolecules*, 1999, Vol. 32, n° 1, pp. 106-110.
122. JONES T.D., SCHULZE J.S., MACOSKO C.W. et al. Effect of Thermodynamic Interactions on Reactions at Polymer/Polymer Interfaces. *Macromolecules*, 2003, Vol. 36, n° 19, pp. 7212-7219.
123. KIM B.J., KANG H., CHAR K. et al. Interfacial Roughening Induced by the Reaction of End-Functionalized Polymers at a PS/P2VP Interface: Quantitative Analysis by DSIMS. *Macromolecules*, 2005, Vol. 38, n° 14, pp. 6106-6114.
124. ZHANG J., LODGE T.P. et MACOSKO C.W. Interfacial Morphology Development during PS/PMMA Reactive Coupling. *Macromolecules*, 2005, Vol. 38, n° 15, pp. 6586-6591.
125. JIAO J., KRAMER E.J., DE VOS S. et al. Morphological Changes of a Molten Polymer/Polymer Interface Driven by Grafting. *Macromolecules*, 1999, Vol. 32, n° 19, pp. 6261-6269.
126. KORIYAMA H., OYAMA H.T., OUGIZAWA T. et al. Studies on the reactive polysulfone–polyamide interface: interfacial thickness and adhesion. *Polymer*, 1999, Vol. 40, n° 23, pp. 6381-6393.
127. JEON H.K., O H.T. et KIM J.K. Characterization of the graft copolymers formed in situ in reactive blends. *Polymer*, 2001, Vol. 42, n° 7, pp. 3259-3270.
128. MACOSKO C.W., JEON H.K. et HOYE T.R. Reactions at polymer–polymer interfaces for blend compatibilization. *Progress in Polymer Science*, 2005, Vol. 30, n° 8–9, pp. 939-947.
129. SAITO T. et MACOSKO C.W. Interfacial crosslinking and diffusion via extensional rheometry. *Polymer Engineering & Science*, 2002, Vol. 42, n° 1, pp. 1–9.
130. JANNERFELDT G., BOOGH L. et MÅNSON J.-A.E. Tailored interfacial properties for immiscible polymers by hyperbranched polymers. *Polymer*, 2000, Vol. 41, n° 21, pp. 7627-7634.
131. JANNERFELDT G., BOOGH L. et MÅNSON J. -a. E. Influence of hyperbranched polymers on the interfacial tension of polypropylene/polyamide-6 blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1999, Vol. 37, n° 16, pp. 2069-2077.

132. ZHANG H., LAMNAWAR K., MAAZOUZ A. et al. Experimental considerations on the step shear strain in polymer melts: sources of error and windows of confidence. *Rheologica Acta*, 2015, Vol. 54, n° 2, pp. 121-138.
133. DEALY J.M. et LARSON R.G. Structure and Rheology of Molten Polymers. In : *Molten Polymers*. Hanser, 2006, pp. I-XIV. ISBN 978-3-446-21771-3.
134. ROLÓN-GARRIDO V.H. et WAGNER M.H. The damping function in rheology. *Rheologica Acta*, 2009, Vol. 48, n° 3, pp. 245-284.
135. YU W. Rheological Measurements. In : *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc., 2002, ISBN 978-0-471-44026-0.
136. ZHANG H., LAMNAWAR K., MAAZOUZ A. et al. A nonlinear shear and elongation rheological study of interfacial failure in compatible bilayer systems. *Journal of Rheology*, 2016,
137. OSAKI P.K. On the damping function of shear relaxation modulus for entangled polymers. *Rheologica Acta*, 1993, Vol. 32, n° 5, pp. 429-437.
138. SANCHEZ-REYES J. et ARCHER L.A. Step Shear Dynamics of Entangled Polymer Liquids. *Macromolecules*, 2002, Vol. 35, n° 13, pp. 5194-5202.
139. VENERUS D.C. et NAIR R. Stress relaxation dynamics of an entangled polystyrene solution following step strain flow. *Journal of Rheology (1978-present)*, 2006, Vol. 50, n° 1, pp. 59-75.
140. RAVINDRANATH S. et WANG S.-Q. What Are the Origins of Stress Relaxation Behaviors in Step Shear of Entangled Polymer Solutions? *Macromolecules*, 2007, Vol. 40, n° 22, pp. 8031-8039.
141. HUA C.C., SCHIEBER J.D. et VENERUS D.C. Segment connectivity, chain-length breathing, segmental stretch, and constraint release in reptation models. III. Shear flows. *Journal of Rheology (1978-present)*, 1999, Vol. 43, n° 3, pp. 701-717.
142. IANNIRUBERTO G. et MARRUCCI G. On compatibility of the Cox-Merz rule with the model of Doi and Edwards. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1996, Vol. 65, n° 2-3, pp. 241-246.
143. MARRUCCI G. Dynamics of entanglements: A nonlinear model consistent with the Cox-Merz rule. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1996, Vol. 62, n° 2-3, pp. 279-289.
144. IANNIRUBERTO G. et MARRUCCI G. A simple constitutive equation for entangled polymers with chain stretch. *Journal of Rheology (1978-present)*, 2001, Vol. 45, n° 6, pp. 1305-1318.
145. IANNIRUBERTO G. et MARRUCCI G. Convective constraint release (CCR) revisited. *Journal of Rheology (1978-present)*, 2014, Vol. 58, n° 1, pp. 89-102.

146. IANNIRUBERTO G. et MARRUCCI G. Erratum: « Convective constraint release (CCR) revisited » [J. Rheol. 58, 89–102 (2014)]. *Journal of Rheology (1978-present)*, 2014, Vol. 58, n° 4, pp. 1083-1083.
147. WANG S.-Q., WANG Y., CHENG S. et al. New Experiments for Improved Theoretical Description of Nonlinear Rheology of Entangled Polymers. *Macromolecules*, 2013, Vol. 46, n° 8, pp. 3147-3159.
148. WANG S.-Q., RAVINDRANATH S., WANG Y. et al. New theoretical considerations in polymer rheology: Elastic breakdown of chain entanglement network. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, Vol. 127, n° 6, pp. 064903.
149. WANG Y. et WANG S.-Q. Exploring stress overshoot phenomenon upon startup deformation of entangled linear polymeric liquids. *Journal of Rheology (1978-present)*, 2009, Vol. 53, n° 6, pp. 1389-1401.
150. GRAHAM R.S., HENRY E.P. et OLMSTED P.D. Comment on « New Experiments for Improved Theoretical Description of Nonlinear Rheology of Entangled Polymers ». *Macromolecules*, 2013, Vol. 46, n° 24, pp. 9849-9854.
151. SUSSMAN D.M. et SCHWEIZER K.S. Microscopic Theory of Quiescent and Deformed Topologically Entangled Rod Solutions: General Formulation and Relaxation after Nonlinear Step Strain. *Macromolecules*, 2012, Vol. 45, n° 7, pp. 3270-3284.
152. SUSSMAN D.M. et SCHWEIZER K.S. Entangled Rigid Macromolecules under Continuous Startup Shear Deformation: Consequences of a Microscopically Anharmonic Confining Tube. *Macromolecules*, 2013, Vol. 46, n° 14, pp. 5684-5693.
153. OKAMOTO K., TAKAHASHI M., YAMANE H. et al. Shape recovery of a dispersed droplet phase and stress relaxation after application of step shear strains in a polystyrene/polycarbonate blend melt. *Journal of Rheology (1978-present)*, 1999, Vol. 43, n° 4, pp. 951-965.
154. IZA M. et BOUSMINA M. Nonlinear rheology of immiscible polymer blends: Step strain experiments. *Journal of Rheology*, 2000, Vol. 44, n° 6, pp. 1363-1384.
155. VINCKIER I., MOLDENAERS P. et MEWIS J. Transient rheological response and morphology evolution of immiscible polymer blends. *Journal of Rheology (1978-present)*, 1997, Vol. 41, n° 3, pp. 705-718.
156. LV Y., HUANG Y., KONG M. et al. Stress relaxation behavior of co-continuous PS/PMMA blends after step shear strain. *Rheologica Acta*, 2013, Vol. 52, n° 4, pp. 355-367.
157. TAKAHASHI M., MACAÚBAS P.H.P., OKAMOTO K. et al. Stress prediction for polymer blends with various shapes of droplet phase. *Polymer*, 2007, Vol. 48, n° 8, pp. 2371-2379.
158. AL-ITRY R., LAMNAWAR K. et MAAZOUZ A. Rheological, morphological, and interfacial properties of compatibilized PLA/PBAT blends. *Rheologica Acta*, 2014, Vol. 53, n° 7, pp. 501-517.

159. QIU H., BOUSMINA M. et DEALY J.M. Coupling between flow and diffusion at polymer/polymer interfaces: large amplitude oscillatory shear experiments. *Rheologica Acta*, 2002, Vol. 41, n° 1-2, pp. 87-92.
160. SILVA J., MAIA J.M., HUANG R. et al. Interfacial rheology of coextruded elastomeric and amorphous glass thermoplastic polyurethanes. *Rheologica Acta*, 2012, Vol. 51, n° 11-12, pp. 947-957.
161. ANSARI M., HAGHTALAB A. et SEMSARZADEH M.A. Effects of compatibilization on rheological properties of PS/PB blends and investigation of Doi–Ohta scaling relationship in double start-up of shear experiments. *Rheologica Acta*, 2006, Vol. 45, n° 6, pp. 983-993.
162. SILVA J., MACHADO A.V. et MAIA J. Rheological behavior of compatibilized and non-compatibilized PA6/EPM blends. *Rheologica Acta*, 2007, Vol. 46, n° 8, pp. 1091-1097.
163. ARES A., SILVA J., MAIA J.M. et al. Rheomechanical and morphological study of compatibilized PP/EVOH blends. *Rheologica Acta*, 2009, Vol. 48, n° 9, pp. 993-1004.
164. YEE M., SOUZA A.M.C., VALERA T.S. et al. Stress relaxation behavior of PMMA/PS polymer blends. *Rheologica Acta*, 2009, Vol. 48, n° 5, pp. 527-541.
165. SILVA J., MACHADO A.V., MOLDENAERS P. et al. The effect of interfacial properties on the deformation and relaxation behavior of PMMA/PS blends. *Journal of Rheology*, 2010, Vol. 54, n° 4, pp. 797-813.
166. MEISSNER J. Experimental Aspects in Polymer Melt Elongational Rheometry. *Chemical Engineering Communications*, 1985, Vol. 33, n° 1-4, pp. 159-180.
167. SCHWEIZER T. The uniaxial elongational rheometer RME – six years of experience. *Rheologica Acta*, 2000, Vol. 39, n° 5, pp. 428-443.
168. BARROSO V.C., COVAS J.A. et MAIA J.M. Sources of error and other difficulties in extensional rheometry revisited: commenting and complementing a recent paper by T. Schweizer. *Rheologica Acta*, 2002, Vol. 41, n° 1-2, pp. 154-161.
169. MÜNSTEDT H. et STARÝ Z. Steady states in extensional flow of strain hardening polymer melts and the uncertainties of their determination. *Journal of Rheology (1978-present)*, 2013, Vol. 57, n° 4, pp. 1065-1077.
170. ANDRADE R.J. et MAIA J.M. A study on the flow, failure, and rupture mechanisms of low-density polyethylene in controlled-stress uniaxial extensional flow. *Journal of Rheology (1978-present)*, 2011, Vol. 55, n° 5, pp. 925-937.
171. MEISSNER J. et HOSTETTLER J. A new elongational rheometer for polymer melts and other highly viscoelastic liquids. *Rheologica Acta*, 1994, Vol. 33, n° 1, pp. 1-21.
172. MÜNSTEDT H. New Universal Extensional Rheometer for Polymer Melts. Measurements on a Polystyrene Sample. *Journal of Rheology (1978-present)*, 1979, Vol. 23, n° 4, pp. 421-436.

173. MCKINLEY G.H. et SRIDHAR T. Filament-Stretching Rheometry of Complex Fluids. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2002, Vol. 34, n° 1, pp. 375-415.
174. MAIA J.M., COVAS J.A., NÓBREGA J.M. et al. Measuring uniaxial extensional viscosity using a modified rotational rheometer. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1999, Vol. 80, n° 2-3, pp. 183-197.
175. SENTMANAT M.L. Miniature universal testing platform: from extensional melt rheology to solid-state deformation behavior. *Rheologica Acta*, 2004, Vol. 43, n° 6, pp. 657-669.
176. MAIA J.M., ANDRADE R.J., COVAS J.A. et al. A New Dual Controlled Stress/Rate Extensional Rheometer for High Viscosity Systems. In : *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing, 2008. pp. 1111-1113.
177. GABRIEL C. et MÜNSTEDT H. Strain hardening of various polyolefins in uniaxial elongational flow. *Journal of Rheology (1978-present)*, 2003, Vol. 47, n° 3, pp. 619-630.
178. MÜNSTEDT H. et LAUN H.M. Elongational properties and molecular structure of polyethylene melts. *Rheologica Acta*, 1981, Vol. 20, n° 3, pp. 211-221.
179. LEE J.H., ORFANO K., DRIVA P. et al. Linear and Nonlinear Rheology of Dendritic Star Polymers: Experiment. *Macromolecules*, 2008, Vol. 41, n° 23, pp. 9165-9178.
180. MCLEISH T.C.B., ALLGAIER J., BICK D.K. et al. Dynamics of Entangled H-Polymers: Theory, Rheology, and Neutron-Scattering. *Macromolecules*, 1999, Vol. 32, n° 20, pp. 6734-6758.
181. LIU G., CHENG S., LEE H. et al. Strain Hardening in Startup Shear of Long-Chain Branched Polymer Solutions. *Physical Review Letters*, 2013, Vol. 111, n° 6, pp. 068302.
182. MECHBAL N. et BOUSMINA M. Effect of Copolymer Addition on Drop Deformation during Uniaxial Elongation and during Relaxation after Cessation of Flow. *Macromolecules*, 2007, Vol. 40, n° 4, pp. 967-975.
183. STARÝ Z., PEMSEL T., BALDRIAN J. et al. Influence of a compatibilizer on the morphology development in polymer blends under elongation. *Polymer*, 2012, Vol. 53, n° 9, pp. 1881-1889.
184. TAKAHASHI T., TAKIMOTO J. et KOYAMA K. Uniaxial elongational viscosity of various molten polymer composites. *Polymer Composites*, 1999, Vol. 20, n° 3, pp. 357-366.
185. HONG J.S., KIM Y.K., AHN K.H. et al. Interfacial tension reduction in PBT/PE/clay nanocomposite. *Rheologica Acta*, 2006, Vol. 46, n° 4, pp. 469-478.
186. LEVITT L., MACOSKO C.W., SCHWEIZER T. et al. Extensional rheometry of polymer multilayers: A sensitive probe of interfaces. *Journal of Rheology*, 1997, Vol. 41, n° 3, pp. 671-685.

187. SAILER C. et HANDGE U.A. Reactive Blending of Polyamide 6 and Styrene–Acrylonitrile Copolymer: Influence of Blend Composition and Compatibilizer Concentration on Morphology and Rheology. *Macromolecules*, 2008, Vol. 41, n° 12, pp. 4258–4267.
188. SAILER C., WEBER M., STEININGER H. et al. Grafting of polyamide 6 on a styrene–acrylonitrile maleic anhydride terpolymer: melt rheology at the critical gel state. *Rheologica Acta*, 2009, Vol. 48, n° 5, pp. 579–588.
189. MOKWENA K.K. et TANG J. Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2012, Vol. 52, n° 7, pp. 640–650.
190. IDE F. et HASEGAWA A. Studies on polymer blend of nylon 6 and polypropylene or nylon 6 and polystyrene using the reaction of polymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 1974, Vol. 18, n° 4, pp. 963–974.
191. BOUCHER E., FOLKERS J.P., HERVET H. et al. Effects of the Formation of Copolymer on the Interfacial Adhesion between Semicrystalline Polymers. *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, n° 2, pp. 774–782.
192. VAN DUIN M., AUSSEMS M. et BORGGREVE R.J.M. Graft formation and chain scission in blends of polyamide-6 and -6.6 with maleic anhydride containing polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1998, Vol. 36, n° 1, pp. 179–188.
193. SCOTT C. et MACOSKO C. Model experiments for the interfacial reaction between polymers during reactive polymer blending. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1994, Vol. 32, n° 2, pp. 205–213.
194. VAN DUIN M., MACHADO A.V. et COVAS J. A look inside the extruder: evolution of chemistry, morphology and rheology along the extruder axis during reactive processing and blending. *Macromolecular Symposia*, 2001, Vol. 170, n° 1, pp. 29–40.
195. XIE F., ZHOU C., YU W. et al. Heterogeneous polymeric reaction under shear flow. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, Vol. 109, n° 4, pp. 2737–2745.
196. BOTROS M.G. Investigation of Adhesion and Failure Mechanisms in Tie-Layer Adhesive/EVOH Systems. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 1996, Vol. 12, n° 3, pp. 195–211.
197. YANG L., ZHANG A., WANG L. et al. Study on toughening effect of maleic anhydride-grafted-poly(ethylene-octene) to EVOH and their compatibility. *Polymer Engineering & Science*, 2013, pp. 2093–2101.
198. TSELIOS C., BIKIARIS D., PRINOS J. et al. Structure and properties of blends of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) with poly(styrene-co-maleic anhydride). *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, Vol. 64, n° 5, pp. 983–999.

199. VILLALPANDO-OLMOS J., SÁNCHEZ-VALDES S. et YÁÑEZ-FLORES I.G. Performance of polyethylene/ethylene-vinyl alcohol copolymer/polyethylene multilayer films using maleated polyethylene blends. *Polymer Engineering & Science*, 1999, Vol. 39, n° 9, pp. 1597–1603.
200. ZHOU Z.-F., XU W., HE D. et al. Solid-state grafting of succinic anhydride onto poly(vinyl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, Vol. 103, n° 2, pp. 848–852.
201. ALVAREZ V.A., RUSECKAITE R.A. et VÁZQUEZ A. Kinetic analysis of thermal degradation in poly(ethylene–vinyl alcohol) copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, Vol. 90, n° 11, pp. 3157–3163.
202. LESEC J. Masses molaires moyennes. *Techniques de l'ingénieur Plastochimie et analyse physico-chimique*, 2014, N° ref. article : a3060.
203. ONISHI H. *Study on thermal stability of EVOH*. Industrial report. Japan : NIPPON GOHSEI, [sans date].
204. LAGARON J.M., GIMÉNEZ E. et SAURA J.J. Degradation of high barrier ethylene–vinyl alcohol copolymer under mild thermal-oxidative conditions studied by thermal analysis and infrared spectroscopy. *Polymer International*, 2001, Vol. 50, n° 6, pp. 635–642.
205. FUCHS K., FRIEDRICH C. et WEESE J. Viscoelastic Properties of Narrow-Distribution Poly(methyl methacrylates). *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, n° 18, pp. 5893-5901.
206. MEAD D.W. Numerical interconversion of linear viscoelastic material functions. *Journal of Rheology*, 1994, Vol. 38, n° 6, pp. 1769-1795.
207. DENN M.M. Extrusion Instabilities and Wall Slip. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2001, Vol. 33, n° 1, pp. 265-287.
208. EL KISSI N. et PIAU J.-M. Stability phenomena during polymer melt extrusion. In : *Rheology Series*. Elsevier, 1996, pp. 389-420.
209. AGASSANT J.-F., AVENAS P., SERGENT J.-P. et al. *Mise en forme des polymères : Approche thermomécanique de la plasturgie. 4ème édition*. Lavoisier - Tech & Doc, 2014. ISBN 978-2-7430-1549-7.
210. LIANG Z. et WILLIAMS H.L. Dynamic mechanical properties of polypropylene–polyamide blends: Effect of compatibilization. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, Vol. 44, n° 4, pp. 699-717.
211. KALFOGLOU N.K., SAMIOS C.K. et PAPADOPOULOU C.P. Compatibilization of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH) and EVOH–HDPE blends: Structure and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, Vol. 68, n° 4, pp. 589-596.
212. BOTROS M.G., LEE C., SCHLOEMER T. et al. *New Developments of Plexar® Tie-Layer Resins in Flexible and Rigid Applications*. Equistar Chemicals, a Lyondell Company, 2005.

213. EUGÈNE C. *Measurement of « total Visual Appearance »: A Cie Challenge of Soft Metrology*. 2008.
214. MAVRIDIS H. et SHROFF R.N. Multilayer extrusion: Experiments and computer simulation. *Polymer Engineering & Science*, 1994, Vol. 34, n° 7, pp. 559–569.
215. LAURENS C. *Étude expérimentale de l'adhésion aux interfaces PP/PA6 : rôles de la cristallinité interfaciale et de la microstructure*. Paris 6, 2002,
216. BARRAUD T. *Caractérisation de la formation de copolymères diblocs promoteurs d'adhésion aux interfaces polyamide 6 - polypropylène des films co-extrudés*. Orsay : Université Paris - Sud 11, 2009, 207 p.
217. LAURENS C., OBER R., CRETON C. et al. Crystalline Orientation and Adhesion at Polypropylene/Polyamide 6 Interfaces Compatibilized with Syndiotactic Polypropylene–Polyamide 6 Diblock Copolymers. *Macromolecules*, 2004, Vol. 37, n° 18, pp. 6806-6813.
218. LAIBINIS P.E., BAIN C.D. et WHITESIDES G.M. Attenuation of photoelectrons in monolayers of n-alkanethiols adsorbed on copper, silver, and gold. *The Journal of Physical Chemistry*, 1991, Vol. 95, n° 18, pp. 7017-7021.
219. TRENT J.S., SCHEINBEIM J.I. et COUCHMAN P.R. Ruthenium tetroxide staining of polymers for electron microscopy. *Macromolecules*, 1983, Vol. 16, n° 4, pp. 589-598.
220. GAYLARDE P. et SARKANY I. Ruthenium Tetroxide for Fixing and Staining Cytoplasmic Membranes. *Science*, 1968, Vol. 161, n° 3846, pp. 1157-1158.
221. BERKOWITZ L.M. et RYLANDER P.N. Use of Ruthenium Tetroxide as a Multi-purpose Oxidant. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, Vol. 80, n° 24, pp. 6682-6684.
222. PLUMMER C.J.G., KAUSCH H.-H., CRETON C. et al. Structure and Microdeformation of (iPP/iPP-g-MA)–PA6 Reaction Bonded Interfaces. *Macromolecules*, 1998, Vol. 31, n° 18, pp. 6164-6176.
223. SANO H., USAMI T. et NAKAGAWA H. Lamellar morphologies of melt-crystallized polyethylene, isotactic polypropylene and ethylene-propylene copolymers by the RuO₄ staining technique. *Polymer*, 1986, Vol. 27, n° 10, pp. 1497-1504.
224. GARMABI H., DEMARQUETTE N.R. et KAMAL M.R. Effect of Temperature and Compatibilizer on Interfacial Tension of PE/PA-6 and PP/EVOH. *International Polymer Processing*, 1998, Vol. 13, n° 2, pp. 183-191.
225. ZHANG J., JI S., SONG J. et al. Flow Accelerates Interfacial Coupling Reactions. *Macromolecules*, 2010, Vol. 43, n° 18, pp. 7617-7624.
226. AHO J., ROLÓN-GARRIDO V.H., SYRJÄLÄ S. et al. Measurement technique and data analysis of extensional viscosity for polymer melts by Sentmanat extensional rheometer (SER). *Rheologica Acta*, 2010, Vol. 49, n° 4, pp. 359-370.

227. DELEO C.L. et VELANKAR S.S. Morphology and rheology of compatibilized polymer blends: Diblock compatibilizers vs crosslinked reactive compatibilizers. *Journal of Rheology*, 2008, Vol. 52, n° 6, pp. 1385-1404.
228. JORDHAMO G.M., MANSON J.A. et SPERLING L.H. Phase continuity and inversion in polymer blends and simultaneous interpenetrating networks. *Polymer Engineering & Science*, 1986, Vol. 26, n° 8, pp. 517-524.
229. LIU G., SUN H., RANGOU S. et al. Studying the origin of « strain hardening »: Basic difference between extension and shear. *Journal of Rheology*, 2013, Vol. 57, n° 1, pp. 89-104.
230. YAMAGUCHI M. Rheological properties of linear and crosslinked polymer blends: Relation between crosslink density and enhancement of elongational viscosity. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2001, Vol. 39, n° 2, pp. 228-235.

ANNEXES

Annexe 1 : Rhéologie en élongation

Il existe trois types d'écoulements en élongation (Figure 132) : (i) l'élongation uniaxiale (la plus utilisée en rhéologie), (ii) l'élongation biaxiale et (iii) l'élongation plane. L'élongation uniaxiale correspond à une élongation dans une direction et une contraction dans les deux autres directions, elle se retrouve par exemple dans le procédé de filage. L'élongation biaxiale est l'élongation simultanée dans deux directions orthogonales et une contraction dans la troisième direction, elle est présente entre autres dans l'extrusion gonflage, le moussage et l'injection soufflage. Enfin, l'élongation planaire est l'élongation dans une direction, la contraction dans une autre et une dimension inchangée dans la troisième direction, elle se retrouve dans l'extrusion de films à plat

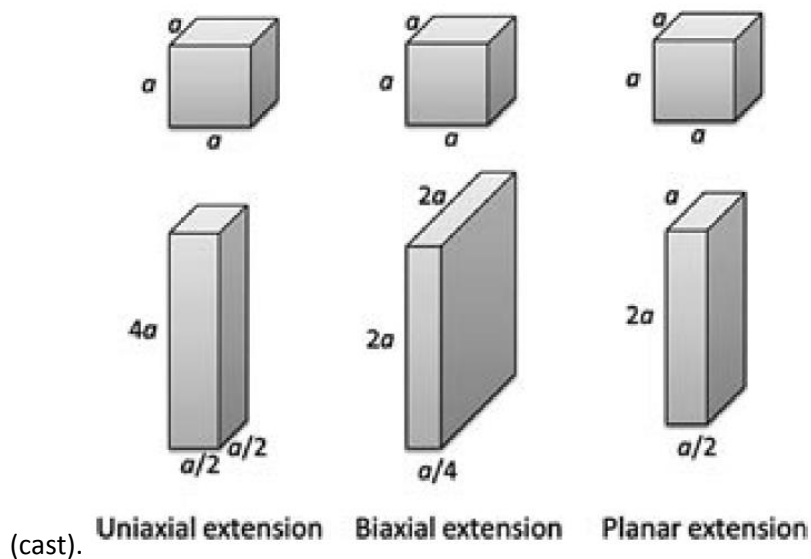


Figure 132 Schéma des différents écoulements en élongation [135]

Une différence importante entre ces élongations est le ratio de Trouton. En résumé, le ratio de Trouton sera donc de trois pour une élongation uniaxiale, de six pour une élongation biaxiale et de quatre pour une élongation planaire.

Cas particulier : l'élongation uniaxiale

Il existe différentes mesures de déformation, les deux les plus utilisées étant celle de Cauchy et de Hencky selon les travaux de Meissner et al. [171]

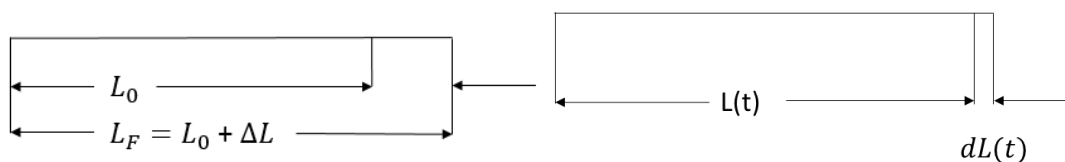


Figure 133 Définition des déformations de Cauchy et de Hencky en élongation

La déformation de Cauchy est calculée à partir de la variation de longueur lors de l'élongation :

$$\varepsilon^c(t) = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L(t) - L_0}{L_0} \quad (\text{VI.1})$$

Cette dernière augmente rapidement vers des valeurs très élevées en élongation uniaxiale. La déformation de Hencky est alors plus souvent utilisée et est définie par :

$$\varepsilon_H(t) = \ln \frac{L(t)}{L_0} \quad (\text{VI.2})$$

Rappelons que dans les outillages, les écoulements sont considérés comme pleinement développés et sont définissables par leur viscosité stationnaire en cisaillement. Au contraire, en élongation, les écoulements stationnaires sont beaucoup plus rares. Malgré l'existence de rhéomètres élongationnels commerciaux, l'application de déformations homogènes isothermes, suffisamment grandes afin d'atteindre le régime stationnaire, reste délicate comme nous le détaillerons ultérieurement. Nous devons donc nous placer en régime transitoire et étudier la viscosité élongationnelle.

De manière générale, selon Trouton, la viscosité élongationnelle est déterminée par l'équation suivante :

$$\eta_E = \frac{\sigma}{\dot{\varepsilon}} \quad (\text{VI.3})$$

$$\text{Avec } \dot{\varepsilon} = \frac{d \ln(L(t))}{dt} \quad (\text{VI.4})$$

De plus, dans ses études, Trouton définit un ratio, appelé viscosité troutonienne, qui se calcule de la manière suivante :

$$\text{Ratio trouton} = \frac{\eta_E}{\eta_0} \quad (\text{VI.5})$$

Précisons que pour calculer ce ratio, il faut mesurer la viscosité élongationnelle et la viscosité de cisaillement sous la même vitesse de déformation. Nous pouvons également noter que ce ratio est égal à trois pour un polymère en élongation uniaxiale [135].

Méthodes de mesure Ayant démontré précédemment tout l'intérêt de déterminer la viscosité élongationnelle, sa mesure reste toutefois délicate. Nous allons désormais vous présenter les différents principes de mesure des rhéomètres commercialisés.

Nous pouvons distinguer en fait deux méthodes. Tout d'abord, les méthodes contrôlables (ou dites directes) permettent un contrôle des paramètres expérimentaux tels que la contrainte et la déformation. D'autre part, les méthodes non contrôlables (ou indirectes) pour lesquelles la contrainte et la déformation varient cette fois le long de l'échantillon. La différence réside dans le fait

que les méthodes directes ne peuvent être utilisées qu'avec des polymères fondus ou très visqueux. Nous nous intéresserons ici aux méthodes directes.

Les méthodes directes possèdent le point commun de toutes reposer sur les équations et les principes suivants. Tout d'abord nous pouvons calculer la vitesse de déformation à l'aide de l'équation (VI.4). A vitesse de déformation constante, l'évolution de la longueur de l'échantillon en fonction du temps peut être alors décrite par :

$$L(t) = L_0 \exp(\dot{\epsilon}t) \tag{VI.6}$$

Dans le cas particulier où l'échantillon est cylindrique nous avons la force mesurée qui est donnée par:

$$\tau = \frac{F}{\pi R^2} \tag{VI.7}$$

avec R le rayon de l'échantillon

Les différents appareils qui existent sont résumés dans le tableau suivant :

Rhéomètres	Théories équations	Limites	caractéristiques
Type Meissner	$\dot{\epsilon}_0 = \frac{2 * V}{L_0}$ $\eta_e(t) = \frac{F(t) * e^{\dot{\epsilon}_0 t}}{A_0 * \dot{\epsilon}_0}$	Peu fiable lorsque la viscosité diminue	RME : utilisation huile RH : utilisation gaz inerte -utilisation mors bloquant -taille échantillon environ 40mm
Type Münstedt	Déformation de Hencky	-élongation maximum limitée -déformation non homogène aux abords des mors	-bain d'huile en silicone -contrainte constante ou vitesse de déformation constante -possibilité d'examiner des échantillons de très petite taille
MRR	$\dot{\epsilon} = \frac{\Omega * R_r}{L}$ $R(t) = R_0 e^{-\dot{\epsilon}t}$ $\eta_e^+ = \frac{L}{\pi * R_r^2 * R_0^2} * C(t) * e^{\dot{\epsilon}t}$	$\eta_{min} = 10^3 - 10^4 Pa.s$ - limite correcte du comportement $\eta_{E,0}^+ = 3 * \eta_0^+(t)$	-se monte sur un rhéomètre traditionnel -bon marché -contrôle de la vitesse angulaire possible
EVF, ARES	Basée sur le modèle de Meissner		-les cylindres ne servent pas de mors -étirage homogène de

			l'échantillon -se monte sur ARES -taille échantillon environ 13mm
FSR	$\dot{\epsilon}_0 = -\frac{2}{R_{mid}} \frac{dR_{mid}}{dt}$ $\eta_e = \frac{\tau}{\dot{\epsilon}}$	Le ratio $\frac{L_0}{R_0}$ doit être de l'ordre de 1	-génère un écoulement en élongation simple -rhéomètre à volume constant -échantillon cylindrique
SER	$\dot{\epsilon}_H = \frac{2 * \Omega * R}{L_0}$ $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon}) = \frac{\sigma_E(t, \dot{\epsilon})}{\dot{\epsilon}_H}$ $= \frac{C}{2 * R * \epsilon_H * A(t)}$	Vitesse de déformation de Hencky de l'ordre de $20s^{-1}$	-se monte sur des rhéomètres rotationnels -cylindres logés dans un four de rhéomètre classique

Le système qui est à notre disposition est un Sentmanat Extensional Rheometer (SER) c'est donc celui-là que nous allons vous présenter. Le SER a été uniquement commercialisé par Xpansion Instruments et développé par Dr Martin Sentmanat. Il a été conçu pour pouvoir être monté sur des rhéomètres rotationnels. Son fonctionnement, illustré sur la figure 8, est le suivant : il y a deux cylindres, un maître (A) et un dit esclave (B). Ils sont montés sur des paliers (C) qui se logent dans le châssis (E) de la géométrie. Ces cylindres sont couplés grâce à deux roues dentées (D). La rotation de l'arbre de transmission (F) entraîne le cylindre « maître » qui lui-même entraîne le cylindre « esclave » dans le sens contraire grâce aux roues dentées. Le couple est récupéré grâce à l'axe (G).

Ce système permet d'obtenir une déformation uniforme en élongation des polymères testés [175].

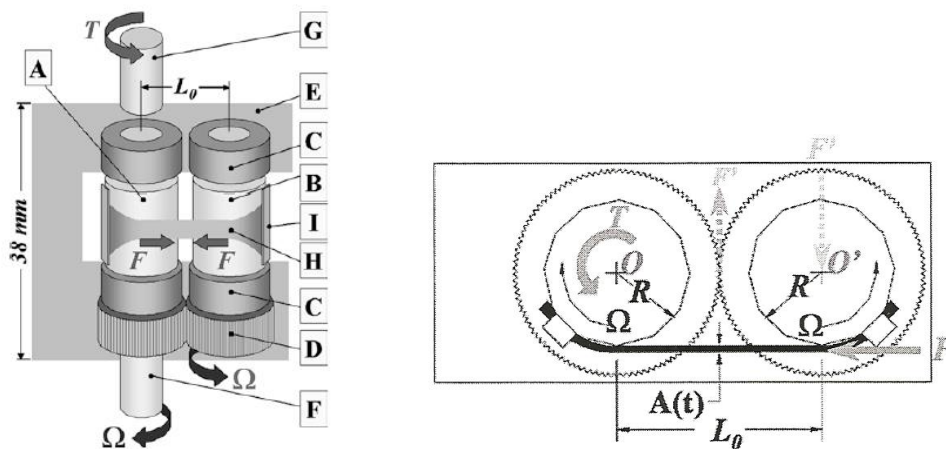


Figure 134 Schéma du SER2

Le principe de ce rhéomètre repose sur les équations présentées ci-dessous. Pour une vitesse de rotation constante, la vitesse de déformation de Hencky est définie par [175, 226] :

$$\dot{\epsilon}_H = \frac{2\Omega R}{L_0} \quad (\text{VI.8})$$

avec Ω la vitesse de rotation et L_0 la longueur initiale de la zone d'étirement.

Nous savons également que le couple enregistré par le transducteur est relié à la force par :

$$C = L_0 F' \quad (\text{VI.9})$$

$$\text{avec } F' = \frac{(F_F + F)R}{\frac{L_0}{2}} \quad (\text{VI.10})$$

R : le rayon des cylindres correspondant à la distance entre les deux centres des deux cylindres

F_F : Contribution de la force de friction

Or $F_F < 2\% F \rightarrow F_F \ll 0$ si $T > 4e^{-5}\text{Nm}$

D'où $M = 2 * F * R$

Donc la vitesse élongationnelle pour une vitesse de déformation de Hencky constante est :

$$\eta_E^+(t, \dot{\epsilon}) = \frac{\sigma_E(t, \dot{\epsilon})}{\dot{\epsilon}_H} \quad (\text{VI.11})$$

$$\sigma_E = \frac{F}{A} = \frac{C}{2RA} \quad (\text{VI.12})$$

Dans notre étude nous considérons que l'effort de friction est négligeable par rapport à la force tangentielle. D'où :

$$\eta_E^+(t, \dot{\epsilon}) = \frac{C}{2R\dot{\epsilon}_H A(t)} \quad (\text{VI.13})$$

$$\text{Avec } A(t) = A_0 * \left(\frac{\rho_S}{\rho_M}\right)^{2/3} * e^{-\dot{\epsilon}_H * t} \quad (\text{VI.14})$$

Où ρ_S est la densité à l'état solide et ρ_M la densité à l'état fondu du polymère.

Il existe deux générations différentes de SER, le SER1 et le SER2. Les cylindres qui étaient non détachables dans le SER1 vont être remplacés par des cylindres détachables dans le SER2. De plus, les cylindres du SER2 seront également conçus pour des tests en immersion contrairement à ceux du SER1. Une autre différence notable entre ces deux géométries est que le SER2 peut être transformé en un rhéomètre à contrainte imposée.

Ces méthodes comportent quelques difficultés, et notamment le fait que les régimes stationnaires ne sont que rarement atteints car la section de l'échantillon s'amincit de manière significative et les forces résultantes sont faibles. Les résultats obtenus sont donc ceux du régime transitoire.

Sources d'erreurs et difficultés

Bien que les méthodes de mesure soient nombreuses, il y a des difficultés et des sources d'erreur que nous ne pouvons pas négliger pour obtenir des résultats de viscosités élongationnelles cohérents.

Dans cette partie, nous allons parler des difficultés liées (i) aux effets de bords, (ii) aux glissements entre échantillon et cylindres et (iii) à la non-homogénéité de l'échantillon.

Selon les travaux de Barroso et al. [168], il existe des effets de bord car il n'y a pas uniquement un phénomène d'élongation qui entre en jeu autour des cylindres. En effet, il y a un glissement entre l'échantillon et les cylindres ce qui implique un transfert incomplet de la vitesse linéaire des mors vers l'échantillon. Ces problèmes d'effets de bord provoquent des erreurs importantes dans le calcul de la section transversale et donc, par continuité, dans le calcul de la viscosité élongationnelle. Selon ces travaux, pour que les effets de bord deviennent négligeables il faut un ratio $\frac{L}{D} > 10$.

Ces problèmes d'effets de bord et d'adhérence des cylindres peuvent créer une variation significative de la contrainte nominale, ce qui pose également un problème pour le calcul de la contrainte réelle. Sur des mors fixes les effets de bord sont inévitables car aux alentours de ces mors la déformation n'est plus purement élongationnelle voire même pas à majorité élongationnelle.

De plus, l'échantillon ne présente pas une uniformité dans les températures ni dans les déformations ce qui crée des sources d'erreurs [168]. Il existe un gradient de température, celle-ci décroît de 3% entre le dessous et le dessus de l'échantillon.

Selon les travaux de Schweizer [167], une autre difficulté due aux échantillons est à prendre en compte. En effet lorsque l'échantillon n'est pas homogène ou lorsqu'il n'a pas une section uniforme la vitesse de déformation réelle varie de celle imposée.

Nous pouvons également noter que la géométrie de l'échantillon influence ces erreurs. En effet, une section rectangulaire sera plus facile à bloquer, et donc aura moins de glissement avec les cylindres qu'une section circulaire. Il y aura aussi moins de distorsion avec une section rectangulaire au moment du blocage entre les mors.

Annexe 2 : Adhésion dans les films multicouches coextrudés

L'adhésion des couches de polymères en coextrusion est essentielle pour garantir une bonne tenue de la structure multicouche. Si les interactions sont trop faibles, les propriétés du produit final diminuent à cause de la délamination des différentes couches.

Les mesures d'adhésion aux interfaces réactives des films multicouches PP/liant/EVOH/liant/PP ont été réalisées lors des campagnes d'essais au CERDATO. La technique de mesure est le pelage en T sur les films où la délamination est amorcée manuellement avant de démarrer l'essai. La Figure 135 présente la résistance au pelage des films en fonction du liant utilisé pour deux essais différents. L'essai A2 correspond à la même structure que celle obtenue par l'essai A1 mais les débits et la vitesse d'étirage sont multipliés par un facteur 3.

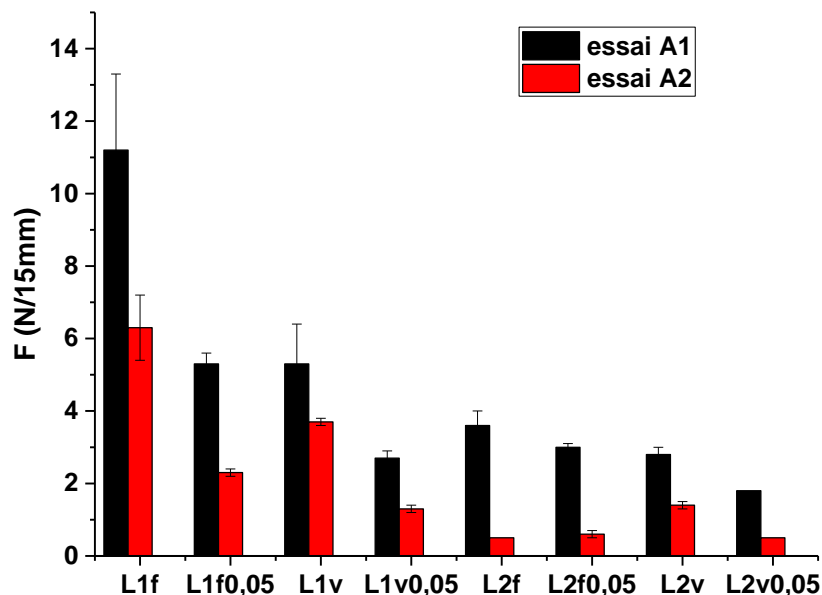


Figure 135 Résistance au pelage dans les films coextrudés PP/liant/EVOH/liant/PP au CERDATO en fonction des liants et des débits utilisés

On remarque tout d'abord que les liants L1 qui contiennent le concentré CC1 donnent une meilleure résistance au pelage que les liants contenant le concentré CC2. Cela peut s'expliquer par les chaînes très courtes dites « poisons d'adhésion » qui sont présentes uniquement dans le CC2. En effet, mêmes si ces chaînes sont greffées à l'EVOH, elles ne participent pas à l'adhésion car leur masse molaire moyenne est trop faible pour former suffisamment d'enchevêtrements avec les autres chaînes du liant.

Ensuite, l'adhésion dépend aussi de la quantité d'anhydride maléique greffé sur le PP. L'adhésion dans les films avec 0,1% d'AM est plus élevée qu'avec les liants contenant 0,05% d'AM, pour un même concentré de PP-g-AM et une même matrice de PP. La formation des copolymères aux interfaces liant/EVOH permettent donc bien d'augmenter l'adhésion entre les deux couches. Plus le

taux d'anhydride maléique du liant est élevé plus la quantité de copolymères et l'adhésion sont importantes.

On remarque aussi que les liants contenant la matrice PPv de plus haute viscosité engendrent des adhésions plus faibles que dans les films avec les liants contenant le PPf. L'augmentation de la viscosité du liant a sensiblement le même effet que la réduction de moitié du taux d'AM. Cela peut s'expliquer par la baisse de mobilité des chaînes greffées de PP-g-AM vers l'interface dans le PPv de viscosité élevé. Il y a alors moins de chaînes réactives qui peuvent former des copolymères avec l'EVOH et participer à l'adhésion.

Enfin, les films obtenus aux débits et vitesse d'étirage élevés (essai A2) ont tous une plus faible résistance au pelage qu'avec l'essai A1. Le taux d'étirage reste constant pour les deux essais mais le temps de séjour dans le procédé, en particulier le temps de contact entre les couches réactives, diminue lors de l'essai A2. Cette durée réduite pour la compatibilisation doit entraîner une baisse de la quantité de copolymères formés aux interfaces et donc une diminution de l'adhésion entre les couches.

Annexe 3 : Glissement aux interfaces polymère/polymère

Une investigation des phénomènes de glissement aux interfaces non-réactive et réactive a été menée afin de considérer l'influence de la réaction de compatibilisation sur le glissement. Les essais ont été réalisés sur le rhéomètre D-HR2 en géométrie plan-plan car un dispositif cône-plan n'est pas adapté à un échantillon multicouche.

Des disques de PP, L0, PA6 et EVOH ont été découpés dans des films extrudés à 230°C d'environ 200 µm. L'échantillon est composé de 7 couches alternées d'une polyoléfine (PP ou L0) et d'une couche barrière (PA6 ou EVOH) donnant le sandwich PO/barrière/PO/barrière/PO/Barrière/PO. L'épaisseur de chaque couche a préalablement été mesurée afin de connaître la composition précise du film multicouche. Ce dernier est placé dans le four couche par couche afin d'avoir une structure régulière. L'échantillon est laissé dans le four 5 min avant de lancer la mesure afin de permettre la réaction de formation des copolymères aux interfaces.

Le phénomène de glissement aux interfaces peut être mis en évidence par la déviation négative de la viscosité d'un système multiphasique [10, 84]. On mesure alors la viscosité des multicouches en régime permanent et on la compare à la viscosité moyenne d'un mélange équivalent en l'absence de glissement aux interfaces. Cette dernière est calculée à partir des viscosités des polymères seuls avec la relation suivante :

$$\frac{1}{\eta_{moy}} = \frac{\phi_A}{\eta_A} + \frac{\phi_B}{\eta_B} \quad (\text{VI.15})$$

Les viscosités des structures multicouches à 230°C sont représentées en fonction du taux de cisaillement sur les Figure 136 (a) avec le PA6 et (b) avec l'EVOH. Les valeurs ne sont pas données pour des taux de cisaillement supérieurs à 10 s⁻¹ car l'échantillon est totalement déstructuré par le phénomène « d'edge failure ». Les données obtenues ne sont alors pas utilisables.

Dans les deux systèmes incompatibles PP/EVOH et PP/PA6, on observe une déviation négative de la viscosité par rapport à la loi de mélange. Par contre, la paire L0/PA6 ne présente pas de déviation négative et sa viscosité est similaire à la loi de mélange. Dans le cas du couple L0/EVOH, on observe même une déviation positive de la viscosité.

La déviation négative est le témoin du glissement présent aux interfaces entre le PP et l'EVOH ou le PA6. Ceci est logique étant donné l'incompatibilité de ces polymères. Si l'on remplace le PP par un liant de type PP-g-AM, ce phénomène n'est plus visible. La formation de copolymères dans les systèmes compatibilisés permet donc bien de supprimer le glissement aux interfaces.

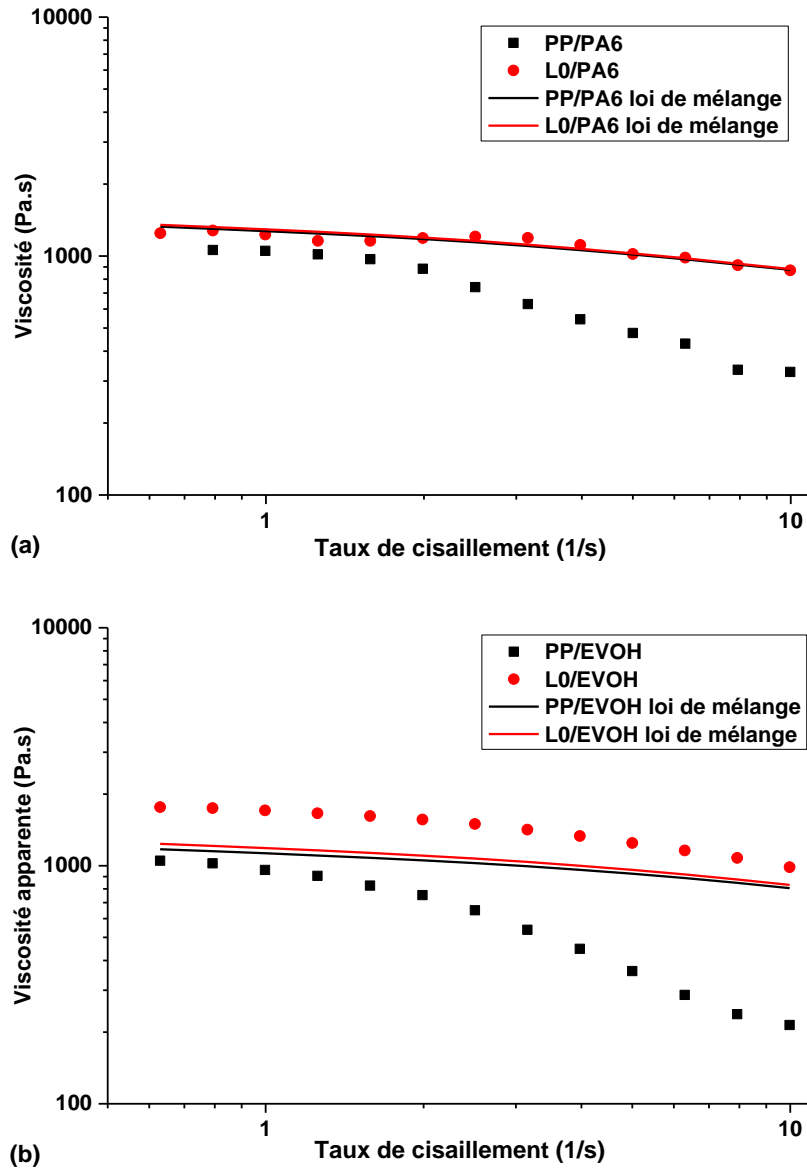


Figure 136 Viscosités apparentes des structures multicouches réactives et non-réactives avec (a) le PA6 et (b) l'EVOH à 230°C

Annexe 4 : Tentatives de détermination des cinétiques de réaction

L'idée initiale était de déterminer les cinétiques apparentes de réaction d'un liant PP-g-AM avec l'EVOH ou le PA6 en évaluant les variations des propriétés rhéologiques d'un bicouche réactif en fonction du temps. Ce type d'essai a déjà utilisé auparavant pour caractériser les phénomènes de diffusion et de réaction aux interfaces de structures multicouches [26, 43, 74–77, 111–116]. Malheureusement, les propriétés rhéologiques des bicouches sont déjà fortement impactées par l'évolution structurale de l'EVOH et du PA6. En effet, nous avons montré dans le Chapitre 2 que ces deux polymères sont particulièrement sensibles thermiquement.

Du fait cette sensibilité, il est délicat de distinguer précisément dans l'augmentation de viscosité ou des modules la composante liée à la dégradation des polymères et celle attribuée à la formation des copolymères par réaction. En effet, la Figure 137 montre que l'évolution dans le temps de la viscosité des bicouches réactifs et non-réactifs sont proches.

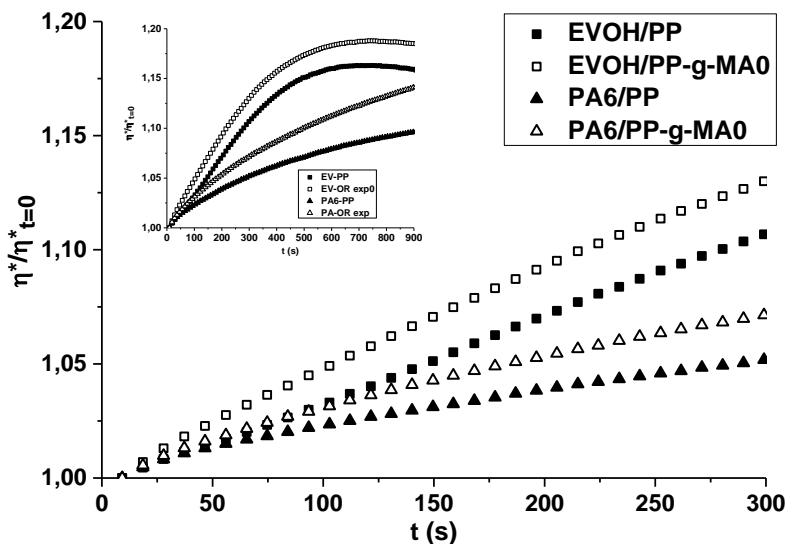


Figure 137 Viscosité normalisée en fonction du temps pour les bicouches réactifs et non-réactifs avec le PA6 ou l'EVOH

La tentative de mesure cinétique par analyse infrarouge à chaud directement sur un bicouche réactif a également été infructueuse. L'utilisation de polymères modèles contenant les mêmes fonctions réactives et possédant une meilleure stabilité thermique rendrait possible la détermination de la cinétique par l'étude rhéologique.

Une autre méthode a été développée dans le cadre du projet ASPECT et de la thèse au Laboratoire de Physique du Solide. L'étude cinétique repose sur l'analyse IRTF d'échantillons EVOH/PP-g-AM et PA6/PP-g-AM après dissolution sélective du PA6 ou de l'EVOH. Pour ce dernier, le pic caractéristique des groupes hydroxyles ne permet pas une mesure précise car il comprend également le signal de l'eau. Une étape supplémentaire d'estérification des chaînes d'EVOH greffé est alors nécessaire afin de pouvoir doser la quantité d'EVOH ayant réagi. La cinétique de réaction peut être déterminée via l'analyse d'échantillons après différents temps de réaction.

Annexe 5 : Refroidissement d'une plaque de polymère

Cette annexe décrit la méthode de calcul utilisée pour déterminer le temps de refroidissement des échantillons récupérés en sortie du bloc et de la filière de coextrusion. Le refroidissement a lieu sous un flux d'air à température ambiante ($T_{amb} = 20^{\circ}\text{C}$).

On considère une plaque d'épaisseur $2e$ initialement à une température T_0 . A partir de $t = 0$, la température à la paroi est imposée par le flux d'air à T_{amb} . L'évolution de la température dans une plaque d'un polymère de diffusivité thermique a peut être obtenue en fonction du temps via la série suivante [209] :

$$\frac{T_{amb} - T(y, t)}{T_{amb} - T_0} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\left(n + \frac{1}{2}\right)\pi} \exp\left[-\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2 \frac{at}{e^2}\right] \cos\left[\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\pi y}{e}\right] \quad (\text{VI.16})$$

Par symétrie la profondeur y est comprise entre 0 (au centre) et e (à la paroi). On utilise une solution approchée en conservant uniquement le premier terme pour $n=0$. Dans notre échantillon tricouche, on se place au niveau de l'interface EVOH/Liant qui se situe à $y = e/2$ et l'on obtient la relation suivante :

$$\frac{T_{amb} - T(y)}{T_{amb} - T_0} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \exp\left[-\frac{\pi^2 at}{4e^2}\right] \quad (\text{VI.17})$$

On simplifiera le tricouche PP/EVOH/liant en considérant uniquement le liant (PP) qui est en couche externe en contact avec le flux d'air. Sa diffusivité thermique est calculée à partir de sa conductivité thermique λ ($0,22 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$), sa masse volumique ρ ($750 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) et sa capacité thermique massique C_p ($1800 \text{ J}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$):

$$a = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (\text{VI.18})$$

Le Tableau 31 rassemble les temps de refroidissement pour atteindre une température de 140°C inférieure aux températures de fusion des polymères ou de 50°C correspondant à la transition vitreuse de l'EVOH. Le tricouche en sortie de filière étant plus mince, son refroidissement est plus rapide. On peut considérer qu'il y n'y a plus de réaction à l'interface si la mobilité d'un des polymères est réduite une fois que la T_g de l'EVOH est atteinte. Dans le cas de l'échantillon en sortie de bloc, il faut environ 3 min pour atteindre 50°C .

Echantillon	Sortie de bloc	Sortie de filière
Epaisseur $2e$ (mm)	7	2
t ($T=140^{\circ}\text{C}$)	45 s	4 s
t ($T=50^{\circ}\text{C}$)	3 min	15 s

Tableau 31 temps de refroidissement des échantillons en fonction de la température de l'interface EVOH/PP-g-M

FOLIO ADMINISTRATIFTHÈSE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON

NOM : Bondon

DATE de SOUTENANCE : 13/11/2015

Prénoms : Arnaud

TITRE :

Stabilité des écoulements stratifiés en coextrusion : étude multi-échelle du rôle de l'architecture du copolymère aux interfaces

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2015-ISAL-0100

Ecole doctorale : Matériaux Lyon

Spécialité : Matériaux polymères

RESUME :

Le procédé de coextrusion permet de combiner à l'état fondu plusieurs couches de polymères dans une même structure. La compatibilisation des différentes couches est généralement réalisée à l'aide de liants qui réagissent in-situ. Bien que la compatibilisation puisse permettre de réduire ou même supprimer les instabilités macroscopiques d'écoulement, un nouveau défaut qualifié de « granité » peut apparaître. Très peu de travaux de la littérature concernent les mécanismes gouvernant ce type de défaut. Les phénomènes mis en jeu sont particulièrement complexes puisqu'ils impliquent de façon couplée des phénomènes hydrodynamiques via l'écoulement et la rhéologie des différentes couches et physico-chimiques via la diffusion et la réaction chimique des polymères aux interfaces. La stabilité de ces écoulements stratifiés résulte d'un couplage de phénomènes qui se produisent à différentes échelles : nano (réaction de copolymérisation), micro (interphase) et macro (écoulement dans le procédé).

L'étude a été réalisée à la fois sur des systèmes non-réactifs et réactifs constitués d'une couche barrière, le polyamide 6 (PA6) ou le poly(éthylène-co-alcool vinylique) (EVOH), avec un polypropylène (PP) ou un polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-AM). Le défaut de « granité » a été mis en évidence en coextrusion. Les paramètres procédés et matériaux influençant son apparition ont été identifiés. Il a pu être différencié des défauts et des instabilités interfaciales généralement rencontrées en coextrusion. Le phénomène de compatibilisation a également été étudié via les caractérisations morphologiques (MET, MEB, AFM) et physico-chimiques (XPS) aux interfaces. Le comportement rhéologique en cisaillement et élongation s'est révélé très sensible à l'effet la présence de copolymères aux interfaces et à leur architecture moléculaire. Cette étude a permis de déterminer les propriétés intrinsèques de l'interphase en fonction du copolymère formé à l'interface entre le liant et le PA6 ou l'EVOH. Elles ont pu être corrélées aux défauts macroscopiques observés dans les films multicouches coextrudés.

MOTS-CLÉS :

Coextrusion, rhéologie, morphologie aux interfaces, interphase, architecture moléculaire, réaction in-situ, instabilités, défauts

Laboratoire(s) de recherche :

Ingénierie des matériaux polymères, IMP@INSA

Directeur de thèse:

MAAZOUZ Abderrahim

LAMNAWAR Khalid

Président de jury :

CASSAGNAU Philippe

Composition du jury :

EL KISSI Nadia

COVAS José Antonio

CASSAGNAU Philippe

DEVISME Samuel

MAAZOUZ Abderrahim

LAMNAWAR Khalid

