

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université M'hammed Bouguera de Boumerdès
Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Génie des Procédés Industriels

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de magister
Option : Chimie et Physique des Polymères Fibreux

THÈME

**Compatibilisation des mélanges Polyamide6/Polypropylène
par le Polypropylène greffé par l'Anhydride Maléique PP-g-MAH**

Présenté par : **Samir Mouffok**

Soutenu le 07/ 05/ 2006 devant le jury :

| | | | |
|-------------------------|-----------------------|--------------|-------------|
| Mr. K-E. BAI | Maître de Conférences | U. Média | Président. |
| Mr. D. ALIOUCHE | Maître de Conférences | U. Boumerdès | Rapporteur. |
| Mr. N-E. DJELALI | Maître de Conférences | U. Boumerdès | Examineur. |
| Mr. M. MAALEM | Maître de Conférences | U. Boumerdès | Examineur. |
| Mr. M. MAALEM | Maître de Conférences | U. Boumerdès | Examineur. |

Résumé

Bien que le polyamide 6 et le polypropylène présentent des propriétés complémentaires excellentes très demandées dans l'industrie, ils ne sont pas compatibles. Par conséquent, leur mélange donne un matériau ayant de faibles propriétés. Cette compatibilité peut être améliorée par l'utilisation d'un agent compatibilisant.

Dans ce travail, la compatibilisation des mélanges polyamide 6 / polypropylène (70/30% respectivement), en utilisant le polypropylène greffé par l'anhydride maléique comme compatibilisant, a été étudié.

Les mélanges ont été préparés dans une extrudeuse à double vis, en variant la concentration du compatibilisant de 0 à 6 % (masse).

Les résultats obtenus ont montré que l'addition du compatibilisant améliore les propriétés mécaniques (traction) des mélanges, diminue leur indice de fluidité ainsi que le taux de cristallinité absolu du PP. La concentration optimale du compatibilisant obtenu est 2%.

Les analyses MEB ont montré une amélioration de l'adhésion interfaciale ainsi qu'une diminution des dimensions des particules dispersées pour les mélanges compatibilisés.

ملخص

رغم أن البولي أميد 6 والبولي بروبيلين يمتلكون خصائص متكاملة ممتازة مطلوبة بكثرة في الميدان الصناعي إلا أنهما غير متجانسان و عملية خلطهما ينتج مادة ذات خصائص ضعيفة. هذا المشكل يمكن تجاوزه باستعمال حامل تجانس.

في هذا البحث تمت دراسته استخدام الـ PP-g-MAH كحامل تجانس لتخلط البولي أميد 6 / البولي بروبيلين (70/30% على التوالي).

تم تحضير الخلط في آلة استخراج ذات برشبان بنوع تركيز الـ PP-g-MAH من 0 إلى 6% (كتلة).

النتائج المنحصلة عليها بينت أن إضافة حامل التجانس قد حسنت الخصائص الميكانيكية للخلط كما أنها أفضت سيولتها وكذا درجة تبلور البولي بروبيلين، تركيز حامل التجانس الأنسب وجد 2%.

التحليل المجهري أظهرت تحسنا في الظروف و تجانس التكتيفين و كما نقص في أبعاد الجزيئات الموزعة في حالة الخلط المدعومة بحامل التجانس.

Abstract

Although polyamide 6 and polypropylene have excellent mutually compensated properties that are in great demand in industry, they are not compatible, and blending them results in poor material properties. This compatibility may be improved by the addition of a compatibilizer.

In this work, the compatibilization of polyamide 6/ polypropylene blends (70/30% respectively) using polypropylene grafted maleic anhydride as a compatibilizer was studied.

The blends were prepared using a twin screw extruder by varying the compatibilizer concentration from 0 to 6% (wt).

It has been found that the addition of the compatibilizer improved the mechanical properties of the blends (tensile properties) and reduced their melt flow index as well as the degree of crystallinity of polypropylene. The optimum concentration of the compatibilizer was found to be 2% (wt).

SEM analysis showed an improved interfacial adhesion as well as a decrease in dispersed particle size for compatibilized blends.

Remerciements

La plus grosse partie de ce travail a été réalisée au sein de "Injelec" (entreprise de construction d'appareillage électrique - Rouiba). Je tiens à remercier son Gérant Monsieur O.Kheireddinne, ainsi que le régleur A.Belarbi.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Docteur D.Aliouche, qui a assuré l'entière direction de cette étude, et pour ces conseils scientifiques.

Je remercie vivement Monsieur K-E BAl d'avoir accepté de présider le jury ainsi que Messieurs N-E.Djelali, M.Maallem et M-O. Si Chaib d'avoir examiner mon travail.

Mes remerciements s'adressent aussi aux gens de l'IAP (Institut Algérien du Pétrole-Boumerdès): Mr A.Zane, Mr B.Kouini et Dr Fellahi qui m'ont aidé à effectuer les essais rhéologiques, mécaniques et thermiques, et pour leur support technique.

J'adresse mes grands remerciements à mes parents et à ma femme pour leur aide et leur soutien moral.

Abréviations:

ABS : Acrylonitrile-butadiène-styrène.

EPDM : Ethylène-propylène-diène-rubber.

PA6 : Polyamide 6.

PA66 : Polyamide 6.6.

PBT : Poly-buthylène-téréphtalate.

PC : Polycarbonate.

PE : Polyéthylène.

PET : Poly-éthylène-téréphtalate.

PP : Polypropylène.

PP-g-AA: Polypropylène-greffé- acide acrylique.

PP-g-MAH : Polypropylène greffé- anhydride maléique.

PSO : Polysulphone.

Liste des figures:

- Figure 1-1: Interrelations dans la nomenclature des mélanges des polymères.
- Figure 1-2: Effet de l'énergie libre de Gibbs sur la miscibilité des mélanges.
- Figure 1-3: Exemples de polymères miscibles.
- Figure 1-4: Différentes morphologies dans les mélanges de polymères.
- Figure 1-5: Représentation schématique de la compatibilisation des polymères A et B.
- Figure 1-6: Représentation schématique de l'action de compatibilisation.
- Figure 1-7: Effet de la concentration du compatibilisant sur la tension interfaciale des mélanges de polymères.
- Figure 1-8: Schéma d'un spherulite.
- Figure 1-9: Schéma d'une extrudeuse monovis (fabrication des tuyaux).
- Figure 1-10: Extrudeuse à double vis.
- Figure 1-11: Structure chimique du polyamide 6.
- Figure 1-12: Structure chimique du polypropylène.
- Figure 1-13: Structure générale du PP-g-MAH.
- Figure 1-14: Réactions chimiques possibles entre PA, PP et PP-g-MAH (1).
- Figure 2-1: Extrudeuse à double vis "Bausano".
- Figure 2-2: Représentation schématique de l'extrudeuse à double vis contra-rotatives.
- Figure 2-3: Sécheur à air sec "Motan MDE 40".
- Figure 2-4: Représentation schématique de l'appareil de mesure de "I.F".
- Figure 2-5: Représentation schématique des boucles de contrôle de la DSC.
- Figure 2-6: Presse à injection "Battenfeld 200 CD".
- Figure 2-7: Dimensions de l'éprouvette.
- Figure 2-8: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon.
- Fig. 3-1. Effet du PP-g-MAH sur l'indice de fluidité des mélanges PA6/PP.
- Fig. 3-3. Effet du PP-g-MAH sur la température de fusion du PP dans le PA6/PP.
- Fig. 3-4. Effet du PP-g-MAH sur le taux de cristallinité absolu du PA6 dans le PA6/PP.
- Fig. 3-5. Effet du PP-g-MAH sur le taux de cristallinité absolu du PP dans le PA6/PP.

Fig. 3-6. Effet du PP-g-MAH sur la contrainte de rupture des mélanges PA6/PP.

Fig. 3-7. Effet du PP-g-MAH sur le module de traction des mélanges PA6/PP.

Fig. 3-8. Effet du PP-g-MAH sur l'allongement à la rupture des mélanges PA6/PP.

Figure 3-9: Micrographe MEB du PA6/PP(0%PP-g-MAH) (x1000).

Figure 3-10: Micrographe MEB du PA6/PP(2% PP-g-MAH) (x1000).

Figure 3-11: Micrographe MEB du PA6/PP(2% PP-g-MAH) (x2000).

Figure 3-12 Topographe MEB du PA6/PP(0% PP-g-MAH) (x250).

Figure 3-13: Topographe MEB du PA6/PP(2% PP-g-MAH) (x250).

Figure 3-14: Topographe MEB du PA6/PP(0% PP-g-MAH) (x1000).

Figure 3-15: Topographe MEB du PA6/PP(2% PP-g-MAH) (x2000).

Figure 3-16: Micrographe MEB du PA6/PP(0% PP-g-MAH) (x250).

Figure 3-17: Micrographe MEB du PA6/PP(2% PP-g-MAH) (x250).

Figure 2-18: Micrographe MEB du PA6/PP(0% PP-g-MAH) (x1000).

Figure 3-19: Micrographe MEB du PA6/PP(2% PP-g-MAH) (x1000).

Figure 3-20: Topographe MEB du PA6/PP(0% PP-g-MAH) (x250).

Figure 3-21: Topographe MEB du PA6/PP(2% PP-g-MAH) (x250).

Liste des tableaux

Tableau 1-1: Propriétés ciblées par le mélangeage.

Tableau 1-2: Avantages et inconvénients des mélangeurs.

Tableau 2-3: Caractéristiques du compatibilisant PP-g-MAH.

Tableau 2-4 Les différentes formulations mélangées.

Tableau 2-5: Conditions opératoires de la presse à injection

Table des matières

| | |
|------------------------------------------------------------------------|----------|
| Introduction | 1 |
| 1 Partie Théorique | 3 |
| 1.1 Introduction aux mélanges de polymères et alliages | 4 |
| 1.1.1 Définitions | 4 |
| 1.1.2 Importance des mélanges de polymères | 5 |
| 1.1.3 Développement des mélanges | 6 |
| 1.1.4 Comment concevoir un mélange de polymères? | 7 |
| 1.2 Miscibilité des mélanges de polymères | 8 |
| 1.2.1 Définition | 8 |
| 1.2.2 Thermodynamique des mélanges: | 8 |
| 1.3 Morphologie des mélanges de polymères | 11 |
| 1.4 Compatibilisation des mélanges de polymères | 12 |
| 1.4.1 Méthodes de compatibilisation | 12 |
| 1.4.2 Les compatibilisants | 13 |
| 1.4.3 Evaluation de la compatibilité | 15 |
| 1.5 Cristallisation des mélanges des polymères | 17 |
| 1.5.1 Définition | 17 |
| 1.6 Les équipements utilisés pour les mélanges des polymères | 18 |
| 1.6.1 L'extrudeuse | 18 |
| 1.6.2 Extrudeuse à double vis | 20 |
| 1.7 Les mélanges PA6/PP | 22 |
| 1.7.1 Le polyamide 6 | 22 |
| 1.7.2 Polypropylène | 23 |
| 1.7.3 Les mélanges PA6/PP | 25 |

| | | |
|----------|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.7.4 | Compatibilisation des mélanges PA6/PP | 25 |
| 1.7.5 | Le compatibilisant PP greffé MAH | 26 |
| 1.7.6 | Greffage du MAH sur PP | 26 |
| 1.7.7 | Réactions chimiques possibles entre PP, PP-g-MAH et PA6 | 27 |
| 2 | Partie expérimentale | 29 |
| 2.1 | Matériaux | 30 |
| 2.1.1 | Le polyamide 6 | 30 |
| 2.1.2 | Le Polypropylène | 30 |
| 2.1.3 | Le compatibilisant (PP-g-MAH) | 30 |
| 2.2 | Préparation des mélanges | 32 |
| 2.3 | Caractérisation des échantillons | 35 |
| 2.3.1 | Propriétés Rhéologiques (Indice de fluidité: I.F) | 35 |
| 2.3.2 | Propriétés thermique (DSC: Calorimétrie différentielle à balayage) . . | 37 |
| 2.3.3 | Propriétés mécaniques (Résistance à la traction) | 39 |
| 2.3.4 | Propriétés morphologiques (MEB: Microscopie Electronique à Balayage) 41 | |
| 2.4 | Résultats et discussions | 43 |
| 2.4.1 | Indice de fluidité | 43 |
| 2.4.2 | Propriétés thermiques | 45 |
| 2.4.3 | Propriétés mécaniques: | 49 |
| 2.4.4 | Morphologie | 53 |
| 2.5 | Conclusion | 62 |
| 2.6 | Recommandations | 63 |

Introduction

Le développement des mélanges de polymères comme nouveaux matériaux est devenu de plus en plus important dans l'industrie. Ils présentent approximativement 30% de la consommation mondiale des polymères, avec un taux de croissance de 9% [1]. Ils offrent des propriétés complémentaires excellentes et des bénéfices économiques importantes [2].

Cependant, la plus part des mélanges sont incompatibles du fait des tensions d'interface élevées qui génèrent une mauvaise adhésion des phases.

Le polyamide 6 (PA6) et le polypropylène (PP) sont deux importants polymères utilisés dans le marché [3]. Le polyamide 6 est un polymère technique, semicristallin ayant e très bonnes propriétés électriques, thermiques et mécaniques. Ce qui lui offrent un domaine large dans les applications électriques [4]. Néanmoins, il est limité par son prix qui est cher. D'autre part, le polypropylène est un polymère de commodité. Il est devenu parmi les matériaux thermoplastiques les plus utilisés [3] vu son prix bas et ses propriétés acceptables, notamment sa résistance au choc. Néanmoins, il est limité par sa faible résistance à la traction et à la chaleur.

Cependant, le PA6 et le PP sont incompatibles et leur mélange donne un matériau ayant de faibles propriétés mécaniques et morphologiques.

Beaucoup d'investigations ont été effectués sur la compatibilisation de ces deux polymères. Holsti et Al [5] ont utilisé différents copolymères fonctionnalisés avec l'anhydride maléique comme compatibilisant. Ils ont trouvé que les mélanges compatibilisé par le copolymère styrène-éthylène-butylène-styrène greffé par l'anhydride maléique (SEBS-g-MAH) possèdent une bonne résistance au choc. Le polypropylène greffé par l'acide acrylique PP-g-AA a été aussi utilisé comme compatibilisant vu la possibilité de réaction entre l'acide acrylique et

le groupe amine du PA6. Les résultats obtenus ont montrés une meilleure dispersion de la phase discontinue avec une bonne adhésion interfaciale.

L'utilisation du polypropylène greffé par l'anhydride maléique PP-g-MAH comme compatibilisation des mélanges polypropylène / polyamide6 a été étudié par plusieurs chercheurs. ABBACHA et FELLAHI [2] ont utilisé le PP-g-MAH pour les mélanges PP/PA6 chargé fibre de masse. Cependant, la matrice choisie était le PP (70% PP et 30% PA6), et le mélangeur utilisé étant un mélangeur interne de type Haake. Les résultats obtenus ont montré une amélioration des propriétés mécaniques et morphologiques des mélanges.

Cependant, peu de travaux ont été réalisés sur les mélanges PA6/PP ayant la matrice comme PA6 notamment préparés dans une extrudeuse à double vis.

W.S.CHow et Z.A.Mohd Ishak ont utilisé le pp-g-MAH comme compatibilisant des mélanges PA6/PP/ nanocomposites d'argile organique. Néanmoins, ils ne sont pas intéressés à la variation de la concentration du PP-g-MAH.

Dans le présent travail, nous avons étudié l'effet compatibilisant du PP-g-MAH sur les propriétés rhéologiques, thermiques, mécaniques et morphologiques des mélanges PA6/PP, ayant le PA6 comme matrice, dans une extrudeuse à double vis contra-rotatives.

1

Partie Théorique

1.1 Introduction aux mélanges de polymères et alliages

1.1.1 Définitions

Mélange de polymères [1]

On appelle un mélange de polymère tout mélange d'au moins deux polymères ou copolymères. Ces polymères peuvent être miscibles ou non miscibles.

Alliage de polymères [1]

On appelle un alliage de polymère tout mélange de polymères non miscibles ayant subi une compatibilisation par modification de l'interface et/ou de la morphologie.

Compatibilisation [1]

C'est un processus de modification des propriétés d'interface d'un mélange de polymères non miscibles pour obtenir un alliage de polymères.

La relation générale entre les mélanges et les alliages est illustrée dans la figure 1-1:

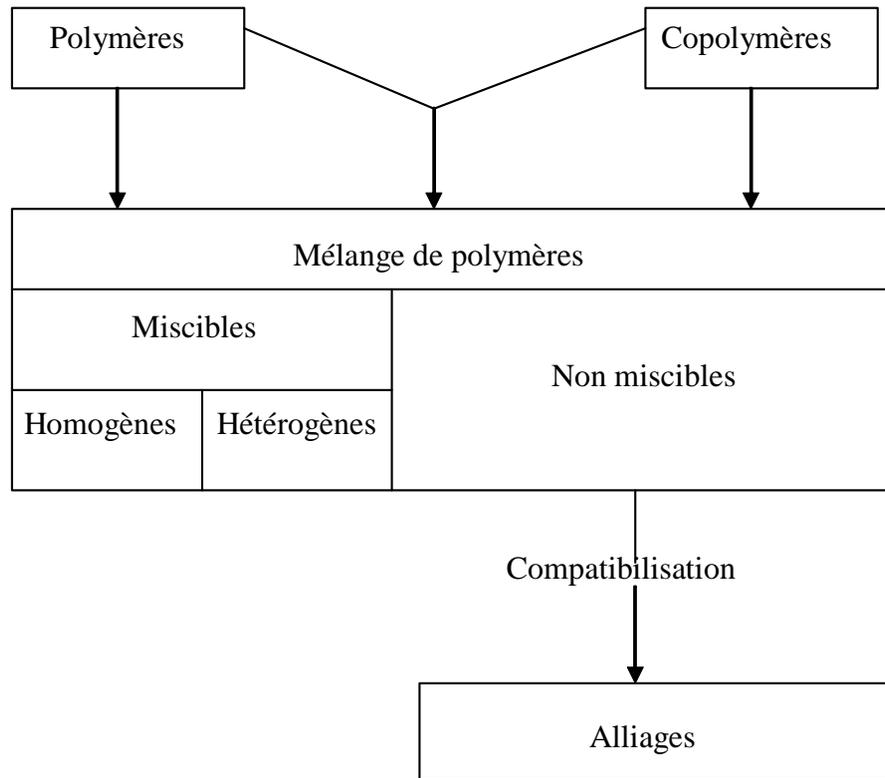


Figure 1-1: Interrelations dans la nomenclature des mélanges de polymères.

1.1.2 Importance des mélanges de polymères

Le mélange des polymères donne des matériaux exhibant des bonnes propriétés mécaniques électriques et thermiques. Il offre des bénéfices économiques. C'est une nécessité pour plusieurs polymères techniques, soit pour améliorer leur processabilité ou leur résistance au choc [2]

Economiquement parlant, les objectifs du mélangeage sont [1]:

- 1) Elargissement de performance d'un polymère technique en le mélangeant avec un polymère moins cher.
- 2) Développement de nouveaux matériaux ayant les propriétés désirées.

- 3) Ajustage de la composition du mélange selon les spécifications du client.
- 4) Recyclage des rebuts industriels.

Le tableau 1-1 illustre les propriétés principales ciblées par le mélange des polymères:

Tableau 1-1: Propriétés ciblées par le mélange des polymères.

| N° | Propriété | Fréquence (%) |
|----|------------------------------------------------|---------------|
| 1 | Résistance au choc | 38 |
| 2 | Processabilité | 18 |
| 3 | Résistance à la traction | 11 |
| 4 | Rigidité | 08 |
| 5 | Température de déflexion sous la chaleur (HDT) | 08 |
| 6 | Flamabilité | 04 |
| 7 | Stabilité thermique | 03 |
| 8 | Stabilité dimensionnelle | 03 |
| 9 | Autres | 07 |

1.1.3 Développement des mélanges

L'idée originale d'obtenir d'extra performance de propriétés par la méthode de mélange des polymères revient à "Thomas Hancock", qui a mélangé le caoutchouc naturel avec le gutta percha pour obtenir un mélange qui a été facilement appliqué à "water proofing cloth" en 1846. [1]

En 1942, le mélange PVC/ NBR (acrylonitrile) Rubber était le premier thermoplastique commercialisé. Dans la même année, le terme "alliage" fut utilisé pour la première fois par "Dow chemical.co" sur le thermoplastique "styrallay-22" (precursor of interpenetrating polymer network, IPN) du polystyrène et polybutadiène.

Le développement des mélanges s'est ensuite étendu pour d'autres polymères, citant ainsi les mélanges PP/EPDM en 1969; PET/PBT en 1976; ABS/PC en 1977 et ABSPSO en 1980.

En 1982, Dupont a utilisé le polyamide amorphe modifié et compatibilisé comme additif pour les polyoléfines pour réduire la perméabilité.

Quant aux mélanges polypropylène/ polyamide (chargés et non chargé avec les fibres de verre), ils ont été développés plus tard.

1.1.4 Comment concevoir un mélange de polymères?

Pour concevoir un mélange de polymères ayant les propriétés désirées, plusieurs facteurs doivent être pris en considération: [1]

Etape 1: Définir les propriétés physiques et chimiques que le mélange idéal doit avoir.

Etape 2: Sélectionner les polymères qui peuvent présenter ces propriétés.

Etape 3: Tabuler les avantages et inconvénients des polymères sélectionnés.

Etape 4: De la liste des polymères candidats, sélectionner ceux qui assurent le plus la complémentarité des propriétés.

Etape 5: Déterminer la miscibilité des polymères sélectionnés et/ou utiliser la méthode de les rendre compatibles.

Etape 6: Examiner l'aspect économique, le prix des polymères, le coût de compatibilisation de maintenance...etc. Si le coût est élevé, se retourner à l'étape 4 et sélectionner d'autres polymères.

Etape 7: Définir la morphologie idéale qui assure la performance optimale du produit fini.

Etape 8: Sélectionner les propriétés rhéologiques des composants du mélange, concentration des ingrédients, quantité du compatibilisant.

Etape 9: Déterminer la méthode de stabilisation de la morphologie, par exemple celle de cristallisation, réaction chimique, irradiation, ...etc.

Etape 10: Sélectionner la méthode optimale de fabrication qui assure la morphologie finale. Si la morphologie ne s'accorde pas avec l'optimum, revenir à l'étape 8.

1.2 Miscibilité des mélanges de polymères

1.2.1 Définition

Un mélange de polymère peut être soit miscible ou non miscible. Les mélanges miscibles se divisent entre les mélanges homogènes (du même polymère) et les mélanges hétérogènes (polymères différents).

Un mélange de polymères miscibles est un mélange qui satisfait le critère thermodynamique pour un système de phase unique.

La miscibilité polymère/polymère est déterminée par un bilan de forces entalpiques et entropiques délicat. (14)

1.2.2 Thermodynamique des mélanges:

Dans un mélange de deux composantes à une température (T) et pression (p) constantes, un système de phase unique est formé si l'énergie libre de Gibbs du mélange est négative. (17, 21)

$$\Delta G_m < 0 \quad (1.2.1)$$

Pour étudier la miscibilité du mélange, la théorie de Huggins-Flory doit être discuté. (17)

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1.2.2)$$

$$\Delta H_m = RTV X_{12}\Phi_1\Phi_2 \quad (1.2.3)$$

$$\Delta S_m = RTV \Sigma(\Phi_i L_u \Phi_i) V_i \quad (1.2.4)$$

Un mélange miscible est formé si:

$$\delta^2 \Delta G_m / \delta^2 \Phi_2 > 0 \quad (1.2.5)$$

Où

ΔG_m :Energie libre de Gibbs du mélange.

ΔH_m :Enthalpie du mélange

ΔS : Entropie du mélange.

T : Température.

R : Constante du gaz.

V_i Volume molaire de l'ingrédient "i".

Φ_i Fraction de volume de l'ingrédient "i".

χ_{12} Paramètre de l'interaction binaire.

Pour le polymère, la contribution de l'entropie du mélange est positive, mais très petite. Donc, un mélange miscible a une chaleur de mélange exothermique, tandis qu'un mélange est non miscible si la chaleur du mélange est endothermique. Voir La figure (1-2). (14)

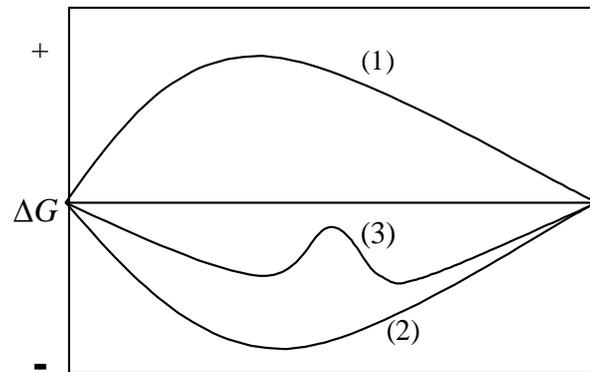


Figure 1-2: Effet de l'énergie libre de Gibbs sur la miscibilité d'un mélange.

- (1) $\Delta G_m > 0$: Les deux composants ne sont pas miscibles.
- (2) $\Delta G_m < 0$: Les deux composants sont complètement miscibles.
- (3) ΔG_m est négative mais son graphe montre une courbe inversée. Ainsi, les deux composants sont partiellement miscibles.

La figure 1-3, illustre quelques exemples des paires de polymères miscibles. (2)

| N° | Polymère1 | N° | Polymère2 |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Polystyrène, PS $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$ | 1 | Polyvinylmethylether; PVME $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$ |
| | | 2 | Poly (2,6 di-alkyl phenylène ethers); PPE $\left[\text{C}_6\text{H}_2(\text{R}_1)(\text{R}_2) - \text{O} \right]_n$ $\text{R}_i = -\text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_3\text{H}_7$ |
| 2 | Polychlorure de vinyle, PVC $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CL}}{\text{CH}} \right]_n$ | 1 | Polyester $\left[\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2 \right]_n$ |
| | | 2 | Polybutylèneterephthalate, PBT $\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4 \right]_n$ |
| 3 | Polyéthylèneoxides, PEO $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n$ | 1 | Acide polyacrylique, PAA $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}=\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}} \right]_n$ |
| | | 2 | Polymethacrylique , PMA $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{HO}-\text{C}=\text{O}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$ |
| 4 | Polybutylène-1, PB $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$ | 1 | Polypropylène, PP $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$ |
| | | 10 | |

Figure 1-3: Exemples de polymres miscibles

1.3 Morphologie des mélanges de polymères

Les différentes morphologies dans les mélanges de polymères rapportées à l'échelle macroscopique dans la littérature sont schématisées dans la figure 1-4 (28, 29).

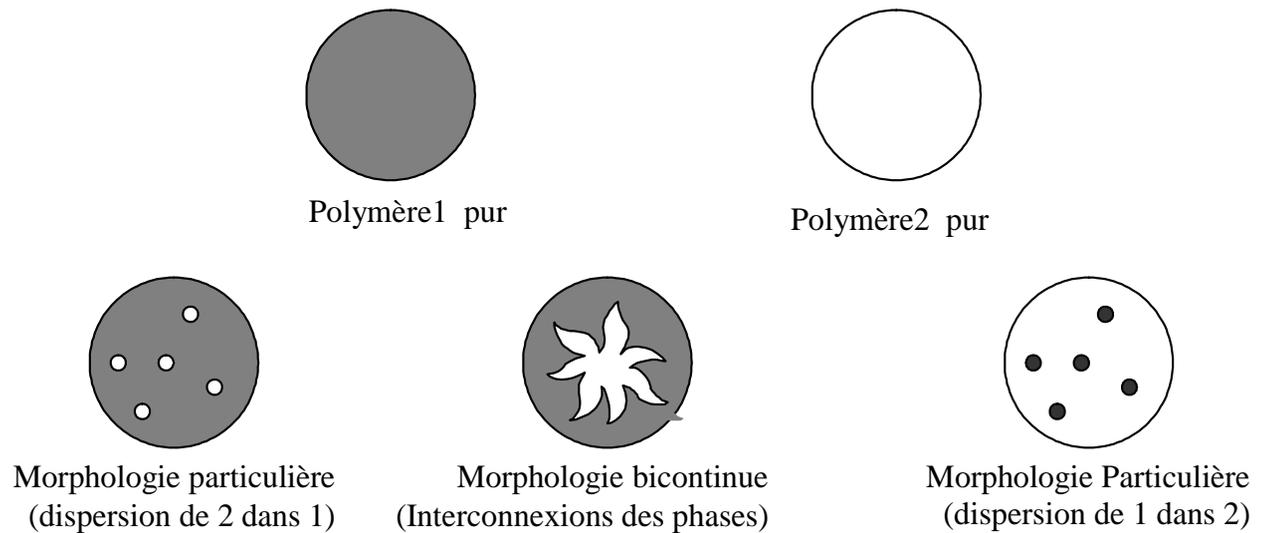


Figure 1-4: Différentes morphologies dans les mélanges de polymères

Les facteurs les plus importants qui affectent la morphologie des mélanges de polymères sont (8,15,20):

- 1) Le rapport de viscosité.
- 2) La modification interfaciale.
- 3) La composition du mélange.
- 4) Les conditions opératoires.
- 5) Cisaillement/ taux de cisaillement.
- 6) L'élasticité des composantes.

Taylor, comme reporté par Willis et Al (18), a établi une expression pour décrire les dimensions des particules de la phase dispersée dans un mélange de polymères: La théorie est basée sur ce fait.

1.4 Compatibilisation des mélanges de polymères

La plus part des polymères sont non miscibles, et leurs mélanges correspondent souvent à des systèmes hétérophasés au sein desquelles de brutales variations de composition sont observées aux interfaces; en conséquences:

- A l'état fondu, le système tend à diminuer son énergie par diminution de l'aire interfaciale.
- A l'état solide, les interfaces sont des défauts de moindre cohésion.
- A l'échelle moléculaire (22, 23, 24), cependant, l'interface apparaît plutôt comme une zone reliant les phases où l'enchevêtrement de segment de macromolécules de chacune des phases est admise, mais sur une distance de quelques monomètres seulement.

⇒ **Le but de la compatibilisation** est d'avoir une dispersion stable et reproductible des phases polymériques minoritaires qui donnent la morphologie et les propriétés désirées [1].

1.4.1 Méthodes de compatibilisation

La compatibilisation des polymères non miscibles peut être réalisée par [1]:

1) Addition d'un agent compatibilisant:

C'est la méthode la plus utilisée. Cet agent peut être un homopolymère ou un copolymère greffés.

2) Réticulation (ou vulcanisation) des composants du mélange:

Cette réticulation peut se faire par irradiation. ex: polyéthylène base densité/ polypropylène, comme elle peut se faire par réticulation chimique.

3) Modification des polymères par incorporation des groupes acides/ base, des groupes ioniques, ...etc.

La compatibilisation par incorporation des groupes ioniques dans les polymères a été étudié par HEisenberg et d'autres chercheurs. L'incorporation d'environ 5 moles % de groupes $H\text{SO}_3^-$ dans le polystyrène et la copolymérisation d'environ 5 moles % de pyridine de vinyle avec l'acrylate d'éthyle et le mélange de ces deux polymères a donné un mélange compatible (PAB).

4) Technologie IPN:

La technologie IPN (interpenetrating polymer network) s'est rapidement développée dans la technologie des mélanges de polymères. Le principe est de synthétiser et/ou réticuler au moins un des deux polymères dans la présence immédiate de l'autre.

L'inconvénient de cette méthode est la non recyclabilité du mélange.

5) Addition d'un co-solvant:

Cette méthode s'applique plus particulièrement aux systèmes dont la liaison hydrogène est faible.

6) Cisaillement à haute contrainte:

Cette méthode a été étudiée par Maxwell et d'autres chercheurs. Les recherches ont été effectuées dans un extra dense à contrainte normale de Maxwell pour le polystyrène (ps), polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polyéthylène (PE) l'un avec l'autre.

1.4.2 Les compatibilisants

Mécanisme de compatibilisation

L'utilisation des agents compatibilisants dans les mélanges de polymères date de 1960.
(13)

Un compatibilisant pour deux polymères se compose de deux (02) parties, une partie réagit avec le premier polymère, et l'autre partie avec le deuxième. Il doit être concentré à l'interface entre les deux polymères comme illustré dans la figure 1-5. Le résultat est une

meilleure dispersion du mélange comme illustré dans la figure 1-6.

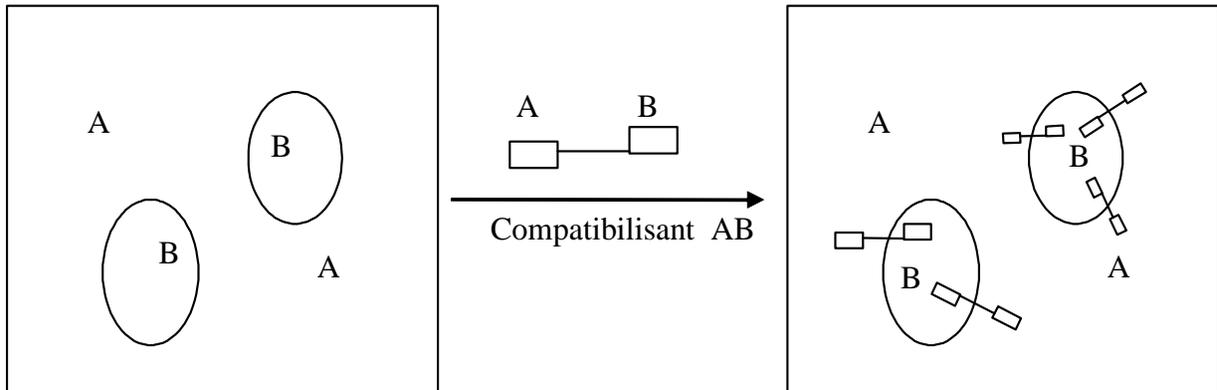


Figure 1-5: Représentation schématique de la compatibilisation des polymères A et B.

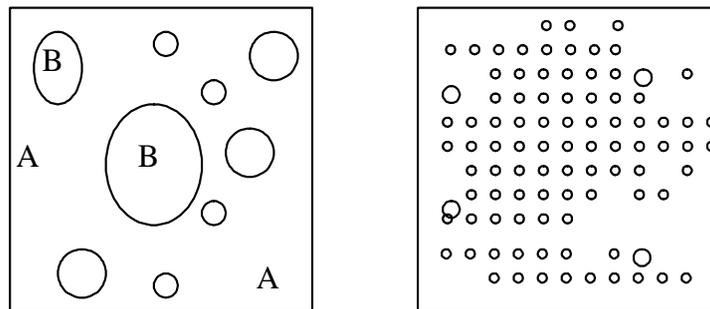


Figure 1-6: Représentation schématique de l'action de compatibilisation.

Effet du compatibilisant sur le comportement interfacial

Le compatibilisant diminue le diamètre moyen des particules de la phase dispersée à une certaine limite.

Chen et White (12) ont étudié la tension interfaciale et la morphologie de différents mélanges de polymères en utilisant différents agents compatibilisants. Ils ont conclu que la tension interfaciale diminue lorsque le compatibilisant est ajouté.

Faris (16, 19) a étudié l'évolution de la phase dispersée en fonction de la concentration du compatibilisant. Il trouva une valeur critique de la concentration du compatibilisant à partir de laquelle, la dimension de la particule resta constante.

La tension interfaciale (Γ) en fonction de la concentration du compatibilisant est illustrée dans la figure 1-7. Une diminution de la tension interfaciale (Γ) suivie par une stabilisation où la concentration critique du compatibilisant est achevée.

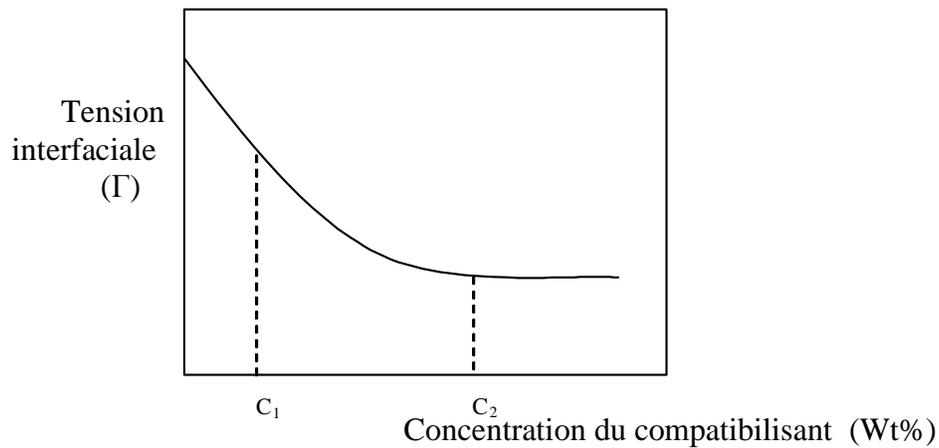


Figure 1-7: Effet de la concentration du compatibilisant sur la tension interfaciale des mélanges de polymères.

1.4.3 Évaluation de la compatibilité

La compatibilité d'un mélange de polymères peut être prouvée par plusieurs méthodes, parmi elles:

1) Microscopie:

La mesure des dimensions des particules est un grand moyen d'évaluation de compatibilité. Cet avantage peut être satisfait par la microscopie.

Actuellement, le MEB (microscopie électronique à balayage) est devenu la méthode la plus importante pour cela. Il a été utilisé par Pilati et Pezzin pour étudier l'adhésion entre les particules du EVA et la matrice PBT, et par Karger-Kocsis et Al pour les mélanges polypropylène/polyéthylène [1].

2) Propriétés mécaniques:

Le changement dans les propriétés mécaniques peut être utilisé comme preuve de compatibilisation. Yoon et Al ont remarqué que le mélange du PP/PA6 dans la présence du PP-g-MAH donne une meilleure dispersion des phases, et des propriétés mécaniques plus importantes que sans le compatibilisant.

Les propriétés mécaniques les plus étudiées dans le cas des mélanges sont:

- *La résistance à la rupture.
- *Le module de traction.
- *L'allongement à la rupture.
- *La résistance au choc.

1.5 Cristallisation des mélanges des polymères

1.5.1 Définition

La cristallisation des polymères est un phénomène beaucoup plus complexe que celle des composés de faible poids moléculaire. La polydispersité, l'irrégularité de structure constituent autant d'impuretés qui se manifestent par de domaine de fusion élargis et de morphologie cristallines complexes et spécifiques (27).

L'existence des cristaux lamellaires a été mise en évidence dans les polymères cristallisés à partir de l'état fondu comme reporté dans plusieurs ouvrages (34, 35, 36, 37). Dans ce cas, on observe de morphologies sphériques complexes, appelées *sphérolites*, qui résultent d'une croissance radiale de faisceaux de rubans dont la structure est semblable à celle des lamelles. Les chaînes sont repliées et généralement orientées perpendiculaire au ruban, c'est -à- dire suivant une tangente à la surface du sphérolite (Figure 1-8).

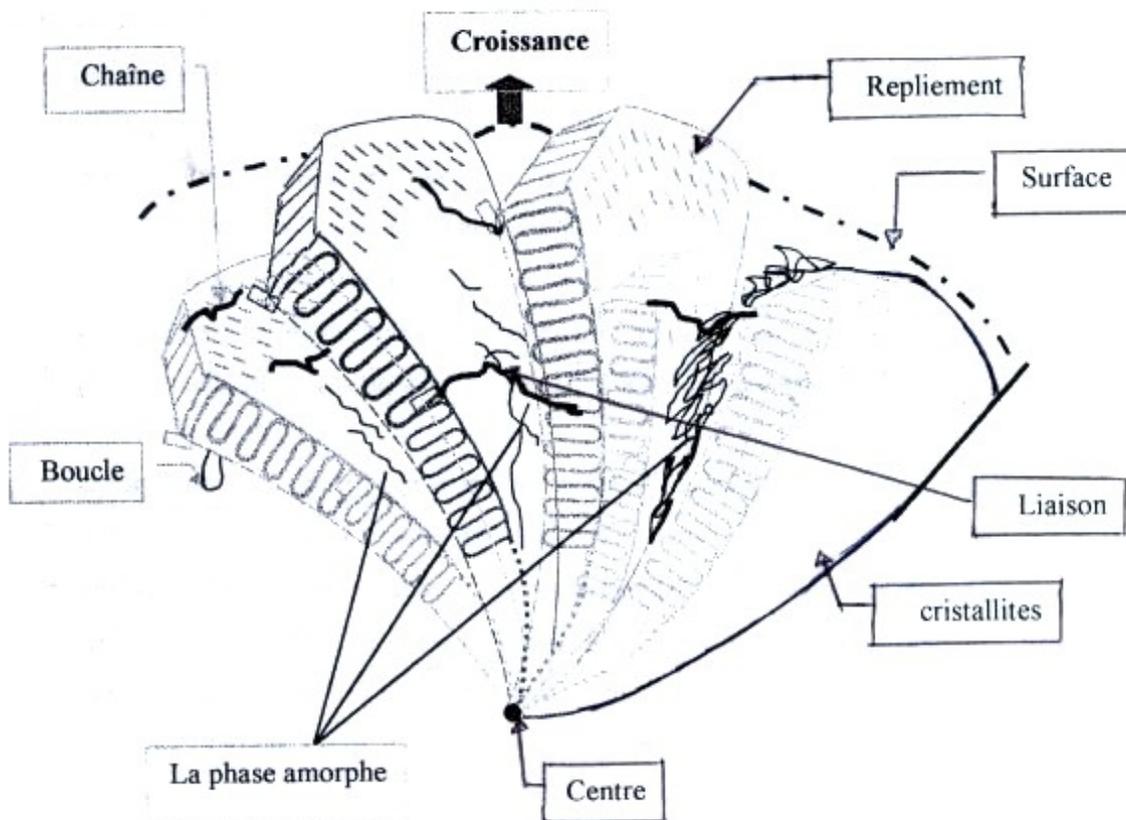


Figure 1-8: schéma d'un sphérolite.

1.6 Les équipements utilisés pour les mélanges des polymères

Un mélangeur idéal des polymères doit satisfaire certaines conditions [1]:

- 1) Uniformité du cisaillement et des contraintes d'élongation.
- 2) Contrôle flexible de l'uniformité de température, de pression et du temps de résidence.
- 3) homogénéisation efficace avant dégradation.
- 4) Capacité d'homogénéisation des liquides ayant de propriétés rhéologiques différentes.
- 5) Flexibilité de changement de paramètres du mélange.

Le tableau 1-2, illustre les avantages et les inconvénients de quelques mélangeurs de polymères:

Tableau 1-2: Avantages et inconvénients des mélangeurs

| N | Machine | Avantage | Inconvénients |
|---|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Extrudeuse double vis | <ul style="list-style-type: none"> - Contrainte de cisaillement uniforme - Temps de résidence court - Flexibilité de contrôle. | Côut élevé |
| 2 | Extrudeuse mono vis | <ul style="list-style-type: none"> - Côut. - Flexibilité de modification de vis | <ul style="list-style-type: none"> - Temps de résidence long. - Manque de contrôle. - Taux de cisaillement bas. |
| 3 | Mélangeur interne. | <ul style="list-style-type: none"> - Bon contrôle. - Uniformité de l'histoire de cisaillement. | <ul style="list-style-type: none"> - Côut élevé. - Cycle long. - Variation de propriétés d'un lot à un autre. |
| 4 | Système à stages multiples | <ul style="list-style-type: none"> - Bon contrôle - Uniformité. - Flexibilité. | <ul style="list-style-type: none"> - Côut élevé. - Non uniformité de température pour les machines à large diamètre. |

1.6.1 L'extrudeuse

Le principe de base du fonctionnement de l'extrudeuse est de transformer de façon continue un matériau thermoplastique en une forme particulière [4].

La séquence fondamentale des opérations d'extrusion est la suivante:

- a) Plastification de la matière première.
- b) Dosage du produit plastifié à travers une filière qui le transforme en un objet de la forme voulue.

L'extrudeuse (figure 1-9) est constituée fondamentalement d'une vis d'Archimède tournant à l'intérieur d'un cylindre chauffé. Les granules thermoplastiques sont introduites à travers une trémie d'alimentation et déplacées le long du cylindre par l'action de la vis. Au fur et à mesure que ces granules avancent dans la vis, elles fondent sous l'effet des parois chauffées et de la génération de la chaleur de frottement à l'intérieur du polymère fondu visqueux.

L'organe le plus important de n'importe quelle extrudeuse est la vis. Les vis se caractérisent par leurs rapport, longueur/ diamètre (L/d), et leurs taux de compression.

La vis se divise normalement en trois zones, à savoir:

- 1) *La zone d'alimentation* qui sert à transporter le matériau de la trémie à la zone de compression.
- 2) *La zone de compression* (ou transition) où la diminution graduelle de la profondeur du filet provoque une compression en volume des granules en fusion et un meilleur mélangeage, ainsi qu'une génération de chaleur de frottement qui assure une dispersion thermique plus uniforme à l'intérieur de l'extrudât fondu.
- 3) *La zone de dosage* où le polymère fondu est dosé à travers la filière à un débit régulier.

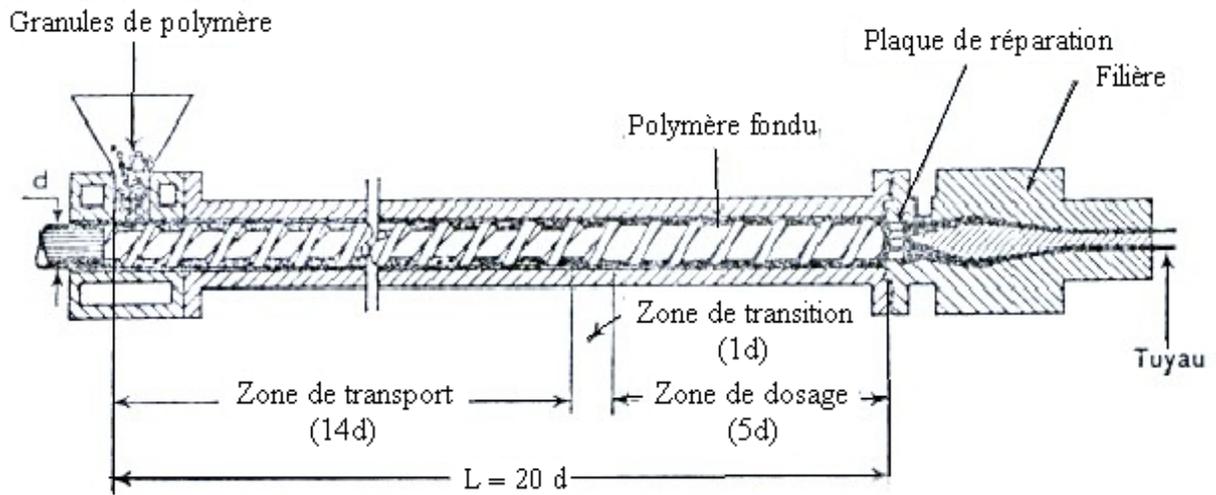


Figure 1-9: Schéma d'une extrudeuse monovis (fabrication des tuyaux).

1.6.2 Extrudeuse à double vis

C'est une extrudeuse qui se compose de deux vis qui tournent dans deux orifices de cylindre et dont les axes sont parallèles à l'axe principal de ce cylindre. On en distingue deux types:

1) *Extrudeuse à double vis contra-rotatives* où les deux vis tournent en sens inverse. La matière est enfermée dans un espace sous forme d'un "C". Elle subit un broyage très fort en passant par la ligne de contact des vis. Cette action contribue à l'homogénéisation des produits extrudés.

2) *Extrudeuse à double vis co-rotatives* où les deux vis tournent dans le même sens. La matière s'écoule dans un espace sous forme d'un "8", et subit un malaxage très important.

Les extrudeuses à double vis (figure 1-10) sont les plus utilisés actuellement pour le mélange des polymères.

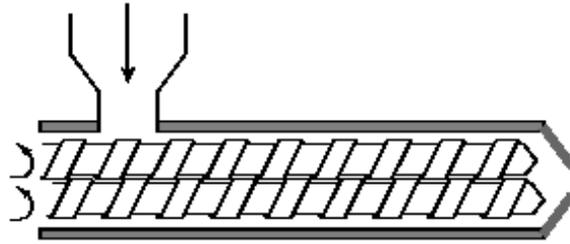


Figure 1-10: Extrudeuse double vis

1.7 Les mélanges PA6/PP

1.7.1 Le polyamide 6

Histoire

Les polymères thermoplastiques synthétiques appelés polyamides sont mieux connus sous leur nom commercial « nylons » (49). La découverte des premiers polyamides a résulté des recherches entreprises par W.H. Carothers et ses collaborateurs aux États-Unis en 1928. Ces derniers voulaient trouver de nouvelles fibres synthétiques, et au cours de leurs travaux, ils étudiaient un grand nombre de réactions chimiques. Ces recherches culminèrent par la découverte que les produits de condensation des di-acides et di-amines donnaient des longues chaînes dotés des propriétés désirées. Le premier polyamide mis au point industriellement était le polyamide 6 [4].

Plus tard, en particulier en Europe, une méthode différente de fabrication des polyamides fut découverte, notamment par la condensation de certains amino-acides. Le polyamide 6 est un exemple de ce type [4].

La formule chimique du polyamide 6 est présentée dans la figure 1-11 :

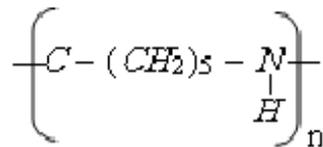


Figure 1-11 structure chimique du polyamide 6.

Fabrication du polyamide 6

Le polyamide 6 est produit par la condensation du caprolactane dans des réacteurs à double enveloppe, munis d'agitateurs en présence d'eau (comme catalyseur) et d'un stabilisant pour limiter le poids moléculaire. Le mélange est maintenu sous une nappe d'azote exempt d'oxygène et chauffé pendant douze heures à une température d'environ 250 °C. Le mélange obtenu est expulsé à travers une vanne de sortie située à la base du récipient, par la pression de l'azote. Il se trouve alors sous la forme d'un monofilament épais, découpé après le refroidissement en paillettes.

Propriétés :

Le Polyamide 6 est un polymère semi cristallin ayant une température de fusion d'environ 220 ° C, et une température de transition vitreuse d'environ 120°C. C'est un matériau solide qui possède une grande résistance à la traction et une bonne résistance à l'abrasion.

Le polyamide 6 possède de bonnes propriétés électriques ce qui lui offre un domaine large dans les applications électriques.

Le polyamide 6 résiste aux acides organiques, aux alcalis caustiques, mais il est attaqué par les acides minéraux concentrés à la température ambiante[4].

Applications:

L'application de polyamide 6 peut être utilisée comme fibres et monofilaments. En effet sa première application était la soi des brosses à dents en 1938, puis le bas en nylon en 1939 .Ces applications des fibres ont été suivies de très près par d'autres telles que les cordes de parachutes et les ceintures de sécurités. Ces applications textiles sont bien connues, ou il est utilisé seul ou en mélange avec d'autres fibres dans la fabrication des vêtements des parapluies ... etc.

Comme pièces moulées, ces applications mécaniques sont nombreuses .Les hélices de pompe, les engrenages des indicateurs de vitesse, les roues de compteur, les chaînes de courroies transporteuses ... etc. Ces grandes propriétés électriques lui permettent d'être utilisé pour les douilles, les interrupteurs, les prises et les disjoncteurs (étant renforcé de fibres de verre)[4].

1.7.2 Polypropylène

Histoire

Les premières tentatives de polymérisation du polypropylène par des procédés à haute pression donnaient uniquement des liquides huileux ou des solides caoutchouteux sans aucune valeur industrielle. Pendant ce temps la, le professeur Natta, un Italien, découvrit que si dans le système catalytique Ziegler, on remplace $TiCl_4$ par $TiCl_3$, un catalyseur stéréospécifique se forme qui donne naissance à des polymères cristallins du propylène, à poids moléculaire élevé.

Polymérisation

Le monomère propylène ($CH_3CH = CH_2$) est mis dans un réacteur à une pression d'environ 100 atmosphères ou se trouve une dispersion, soigneusement agitée, de catalyseur.

La température est maintenue assez basse pour assurer la précipitation du polymère au fur et à mesure qu'il se forme. L'élimination du catalyseur s'effectue par extraction avec une solution faible de gaz chlorhydrique dans de l'alcool méthylique. Après l'élimination de l'agent d'extraction, le polymère est lavé à l'eau pour enlever l'acide puis distillé à la vapeur pour enlever les traces du solvant, séché, extrudé et réduit en boulettes.

Structure

La structure chimique du polypropylène est présentée dans la figure 1-12.

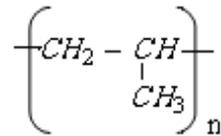


Figure 1-12: structure chimique du polypropylène

Cette structure lui confère à la fois un caractère apolaire et non réactif. De ce fait, la préparation des mélanges à base de polypropylène requiert l'obligation de fonctionnaliser ce dernier par des groupements réactifs et / ou d'effectuer un greffage de fonction organiques afin d'améliorer sa compatibilité avec les autres composants (35, 36, 37, 44).

Propriétés

Le polypropylène est incolore, inodore très léger, ayant une masse spécifique de 0.90.

Ces propriétés physiques dépendent principalement du pourcentage du produit iso tactique présent, du poids moléculaire et de sa cristallinité [4].

La température de fusion du polypropylène est environ $160^\circ C$, et sa température de transition vitreuse est environ $-10^\circ C$.

Le polypropylène possède une très bonne résistance au choc (meilleure que celle des polyamides), et une très grande résistance à la flexion alternée.

Grâce à sa structure non polaire, le polypropylène possède de bonnes propriétés électriques, mais moins bonnes que celles des polyamides.

Le polypropylène résiste bien aux solvants organiques. Il offre une bonne résistance aux huiles et aux graisses.

Applications

Le polypropylène est un polymère à grand usage. Il connaît actuellement une croissance industrielle importante car il combine de bonnes propriétés mécaniques à un prix de revient très peu élevé (35, 37, 50).

Dans le domaine du moulage par injection, il est utilisé pour les couvercles pour machines à laver, les récipients divers à usage domestique et les jouets, tandis que dans l'industrie automobile, il est utilisé pour les ventilateurs, les pédales d'accélérateur et les couvercles de distributeur.

Dans le domaine de l'extrusion, le polypropylène est utilisé afin d'avoir des films d'une bonne transparence, brillance et solidité. Il peut aussi être extrudé et étiré à froid pour donner des monofilaments de grande solidité et de bonne résistance à l'abrasion. Le polypropylène sous forme de fibre a également trouvé des débouchés dans le domaine de textile. [4]

1.7.3 Les mélanges PA6/PP

Le polyamide6 et le polypropylène sont des polymères non miscibles (1, 3, 9). Vu les propriétés intéressantes du polypropylène et des polymères techniques (ex. polyamides), le mélange de ces composants est de grande importance. (25).

Le mélange du PA6 et du PP a pour but l'amélioration de la performance du PP comme un polymère de commodité et du PA6 comme un polymère technique afin d'assurer de larges applications pour eux.

Ces mélanges offrent d'un côté des matériaux ayant des propriétés particulières aux plastiques techniques (résistance aux choc, absorption minimale d'humidité et la processabilité) et d'un autre côté de meilleures performances du polypropylène (rigidité, stabilité thermique et résistance aux solvants) tout en diminuant le prix des nouveaux matériaux.

1.7.4 Compatibilisation des mélanges PA6/PP

Beaucoup d'investigations expérimentales ont été effectuées sur la compatibilisation des mélanges PP/PA avec différents polymères et copolymères greffés (9, 11). Ide et Hasegawa (9) ont étudié l'effet du polypropylène greffé avec l'anhydride maléique (PP-g-MAH) sur les mélanges PP/PA6. Ils ont remarqué une meilleure dispersion des composantes dans

le mélange. Jac-Dang Lee et Seung- Man Yang ont étudié l'effet du PP-g-MAH sur les mélanges PP/PA6 préparés avec différentes procédures de mélange (Effect of mixing procedure).

Holsti-Mittinen et Al [5] ont utilisé différents copolymères fonctionnalisés avec l'anhydride maléique comme compatibilisant. Ils ont trouvé que les mélanges compatibilisés par le copolymère styrène-éthylène-butylène-styrène greffé par l'anhydride maléique (SEBS-g-MAH) possèdent une meilleure résistance au choc que ceux avec autres copolymères utilisés.

1.7.5 Le compatibilisant PP greffé MAH

Le PP-g-MAH est obtenu par le greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène. La structure générale du PP-g-MAH est illustrée dans la figure 1-13.

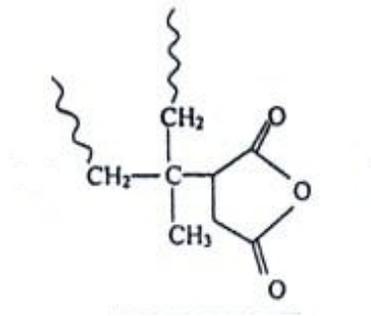


Figure 1-13: Structure gnrale du PP-g-MAH.

1.7.6 Greffage du MAH sur PP

Le greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène a été étudié sous différentes conditions par la technique d'initiation avec un radical libre, ionique et mécanico-chimique.

Une autre méthode a été utilisée où la modification se fait directement par mélange de l'anhydride maléique (MAH), le peroxyde (initiateur) et le polymère (polypropylène) dans un réacteur à une température inférieure à la température de fusion du polypropylène (38).

La méthode la plus utilisée actuellement pour le greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène est de mélanger le polypropylène, le peroxyde et l'anhydride maléique dans une extrudeuse à double vis (le peroxyde ayant la température de décomposition inférieure à la température de fusion du PP).

1.7.7 Réactions chimiques possibles entre PP, PP-g-MAH et PA6

Selon Ide et Hasegawa (9), Sathe et Al (32) et coran et al (33malaysia), en ajoutant le PP-g-MAH aux mélanges PA6/PP, le groupe anhydride du MAH réagit avec l'amino groupe du PA6 pour former le copolymère PA6-g-PP.

W.S Show et Z.A Mohd Ishak ont proposé les réactions chimiques possibles entre le PA6, PP et PP-g-MAH (1) .Ces réactions sont illustrées dans la figure 1 -14.

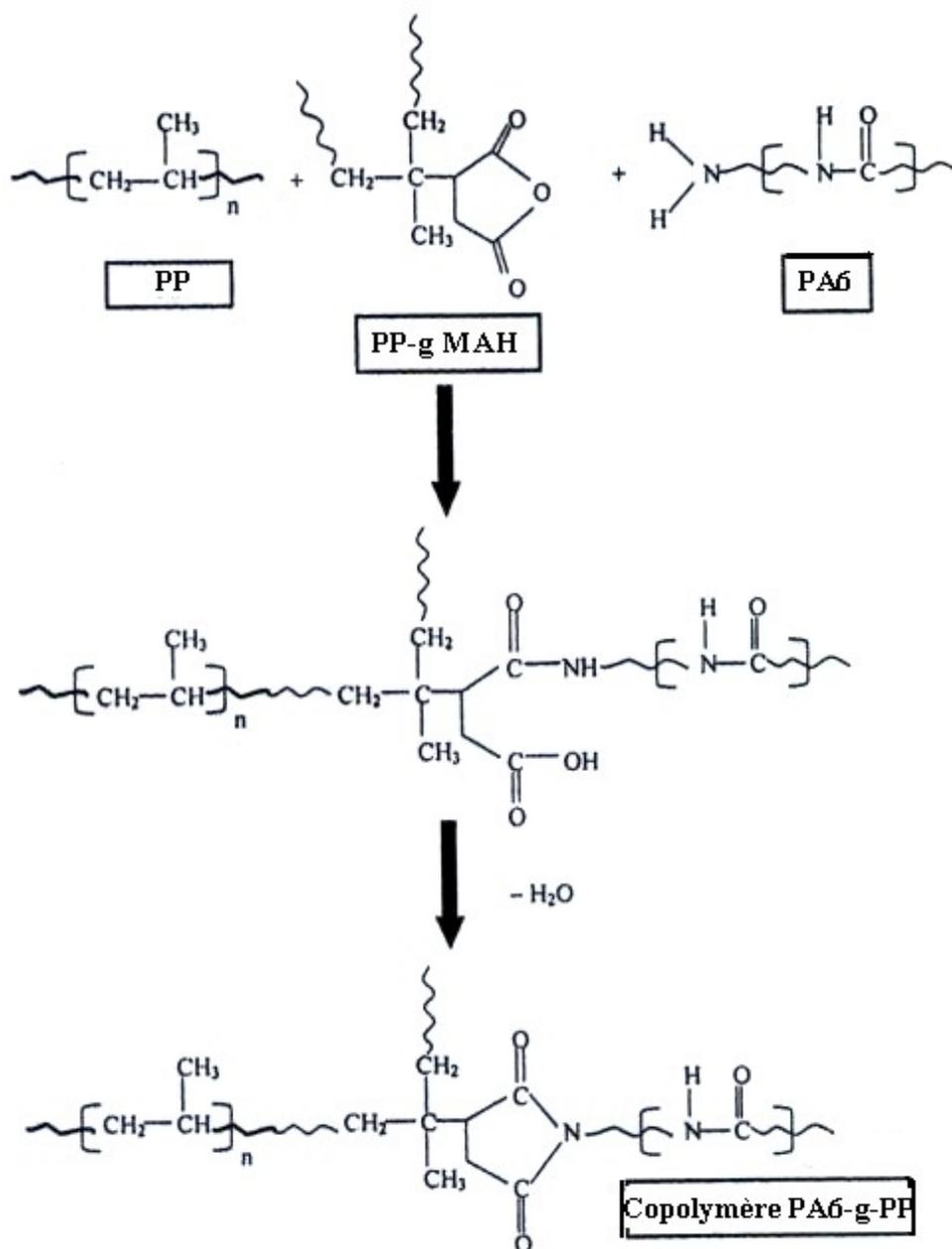


Figure 1-14: Reactions chimiques possibles entre PA, PP et PP-g-MAH (1).

2

Partie expérimentale

2.1 Matériaux

2.1.1 Le polyamide 6

Le polyamide6 utilisé est délivré par la société **LANXESS** (Allemagne) sous le nom commercial de **DURETHAN B 30 S** sous forme de granulés. Ses caractéristiques techniques sont rassemblés dans le tableau 2-1.

Tableau 2-1: Caractéristiques techniques du PA6.

| Propriété | Valeur nominale |
|----------------------------|-------------------------|
| Température de fusion | 222 °C (méthode Kofler) |
| Densité | 0.041 (ASTM D 792) |
| Masse volumique | 1.1 (DIN 53479) |
| Temperature d'inflammation | > 450 °C |

2.1.2 Le Polypropylène

Le Polypropylène isotactique utilisé est délivré par la société **HUNTSMAN** (USA) sous forme de granulés. Ses caractéristiques techniques sont rassemblées dans le tableau 2-2.

Tableau 2-2: Caractéristiques techniques du PP.

| Propriété | Valeur nominale |
|------------------------|-------------------------|
| Température de fusion | 170 °C (méthode Kofler) |
| Densité à l'état fondu | 0.75 |
| Indice de fluidité | 10.80 g/10min |
| Mw (g/mole) | 165000 |

2.1.3 Le compatibilisant (PP-g-MAH)

Le polypropylène greffé maléique anhydride est délivré par la société **DUPONT** sous le nom commerciale de **FUSABOND P M613-05**, sous forme de granulés. C'est un polypropylène isotactique greffé par l'anhydride maléique. Ses caractéristiques techniques sont rassemblées dans le tableau 2-3.

Tableau 2-3: Caractéristiques du compatibilisant PP-g-MAH.

| Propriété | Valeur nominle |
|----------------------------|----------------------------------|
| Indice de fluidité | 120 g/10min (ASTMD1236) |
| Température de fusion | 162°C |
| Décomposition thermique | > 250°C |
| Température d'inflammation | 350°C |
| Densité | 0.95 g/cm ³ (ISO1183) |

2.2 Préparation des mélanges

Les différents mélanges PA6/PP ont été préparé au sein de INJELEC (société de construction d'appareillages électriques) située à la zone industrielle de Rouiba, Alger.

Le mélange choisi pour étude est PA6/PP (70/30 % en mass respectivement), auquel est rajouté le compatibilisant PP-g-MAH. La concentration du compatibilisant fût variée de 0 à 6% (en mass) comme illustré dans le tableau 2-4.

Tableau 2-4: Les différentes formulations mélangées.

| Formulation | Concentration du PA6/PP (%masse) | Concentration du PP-g-MAH (%masse) |
|-------------|----------------------------------|------------------------------------|
| A_0 | 70/30 | 0 |
| A_1 | 70/30 | 2 |
| A_2 | 70/30 | 4 |
| A_3 | 70/30 | 6 |

Le mélange des ingrédients a été effectué dans une extrudeuse à double vis contrarotatives de type BAUSANO (Figure 2-1). Les deux vis ayant le rapport L/D (longueur/diamètre) de 19, un diamètre de 66mm et tournent en sens inverse (Figure 2-2).



Figure 2-1: Extrudeuse double vis "Bausano".

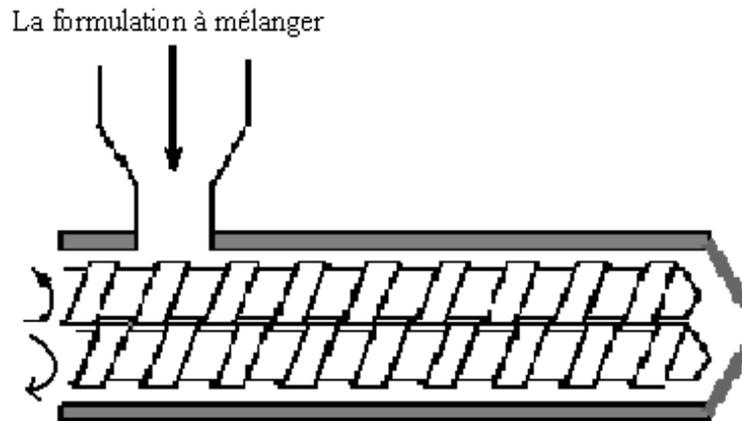


Figure 2-2: Représentation schématique de l'extrudeuse double vis contra-rotatives.

Avant de procéder à l'extrusion, le PA6 a été séché (étuvé) pendant 3 heures à une température de 110°C dans une étuveuse (secheur) à air sec de type "Moton MDE 40" afin d'éliminer l'eau absorbée (Le PA6 étant un matériau hygroscopique) (Figure 2-3), puis mélangé avec le polypropylène et le PP-g-MAH. Le produit extrudé a été coupé et enfin broyé dans un broyeur.

Les conditions opératoires importantes durant l'extrusion sont :

- * Température du mélange: 250°C pour toutes les zones des vis.(pour tout les mélanges).
- * Vitesse de rotation des vis: 40 RPM pour tout les mélanges.



Figure 2-3: Scheur air sec "Motan MDE
40"

2.3 Caractérisation des échantillons

2.3.1 Propriétés Rhéologiques (Indice de fluidité: I.F)

Principe

L'indice de fluidité (I.F) caractérise la quantité de matière thermoplastique extrudée en un temps donné, sous une charge et une température spécifique. (Figure 2-4)

$$I.F(T, M) = s.m/t$$

T : Température d'essai ($^{\circ}C$)

M : Charge nominale (Kg).

s : Temps de référence (s).

m : Masse moyenne des extrudats obtenus (g)

t : L'intervalle de temps (s) entre les deux coupes d'un extrudât.

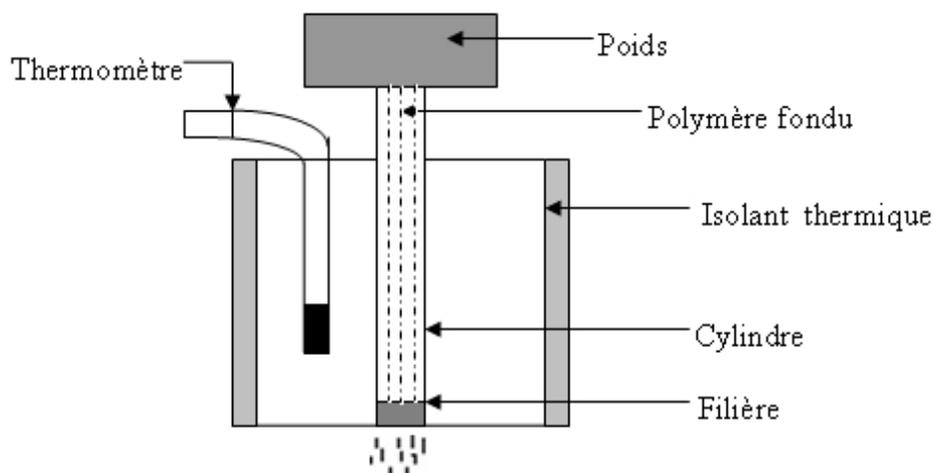


Figure 2-4: Représentation schématique de l'appareil.

Procédure

L'effet du PP-g-MAH sur l'indice de fluidité des mélanges PA6/PP a été effectué selon la norme ASTM 1238-85, sur une machine de marque Ray ran, modèle 5MPCA.

Des échantillons d'environ 20 (g) ont été compressés et extrudés sous une charge de 2160(g), et une température 235°c.

L'indice de fluidité (IF) a été automatiquement calculé par la machine.

2.3.2 Propriétés thermique (DSC: Calorimétrie différentielle à balayage)

Principe

La DSC est basée sur la mesure de la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par un composé subissant un changement d'état physique ou chimique. Ce changement d'état est initié par le chauffage ou le refroidissement de l'échantillon à vitesse constante.

Dans cette technique [2], l'échantillon et la référence placée dans des enceintes distinctes sont pourvus d'éléments chauffons spécifiques. Lorsqu'une différence de température se produit, une boucle de contrôle ajuste la puissance de chauffe de référence de manière à réduire cette différence: c'est le principe de la compensation de puissance.

La DSC permet de détecter :

- * La transition vitreuse (T_g) caractérisée par un changement de pente endothermique.
- * Le pic de fusion (phénomène endothermique).
- * Le pic de cristallisation (phénomène exothermique).

Procédure

L'analyse thermique a été effectuée sur un calorimètre différentiel à balayage de marque Dupont 910.

Des échantillons de 15 mg ont été chauffés. La gamme de température était de 20°C à 340°C pour des vitesses de chauffage de 10°C /min dans une atmosphère de nitrogène afin d'homogénéiser la température, chasser l'air et de minimiser ainsi les phénomènes de dégradation des polymères.

Le calorimètre utilisé est composé de deux (02) boucles de contrôle (Figure 2-5). L'une permet de contrôler la température moyenne de la référence et de l'échantillon; l'autre permet d'ajuster la puissance lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon

et la référence.

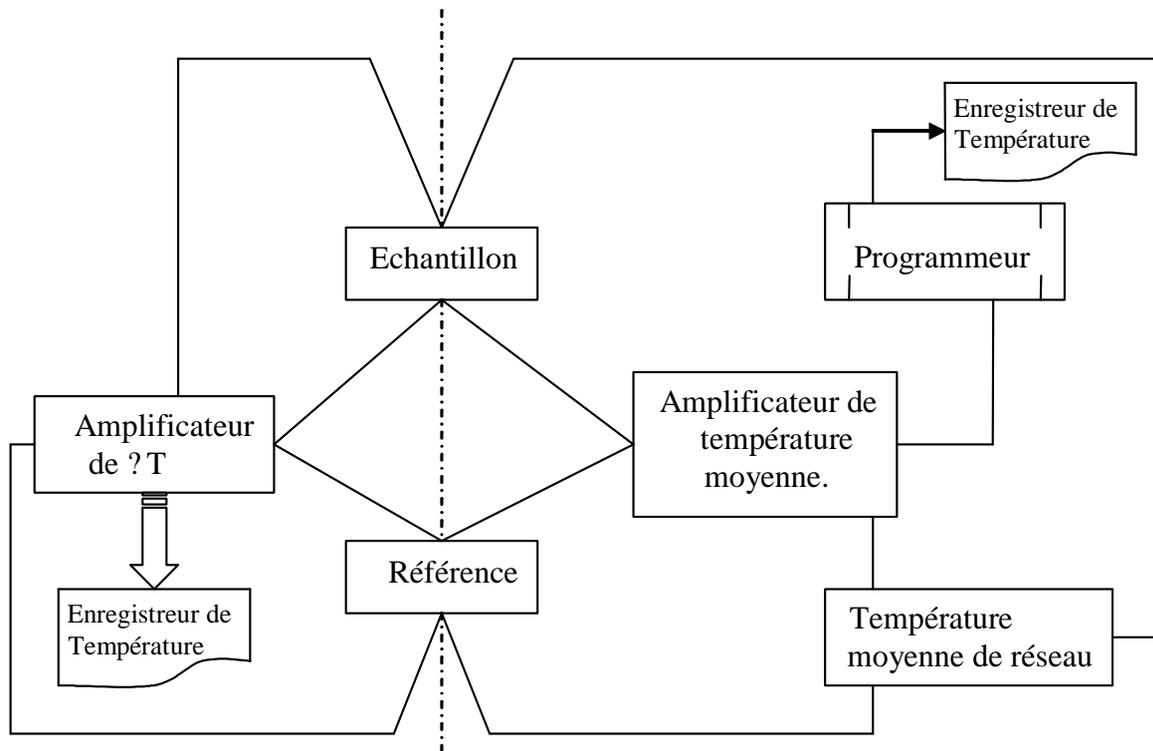


Figure 2-5: Représentation schématique des boucles de contrôle de la DSC.

Il est à noter que le refroidissement des échantillons n'a pas pu être effectué à cause d'un problème au niveau de l'appareil. Donc, les températures de cristallisation n'ont pas pu être donnés.

Le taux de cristallinité absolu X_c est déterminé à partir de l'enthalpie par la relation suivante (52):

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^{\circ}_f}$$

Où, ΔH_f : Enthalpie de fusion de l'échantillon.

ΔH°_f : Enthalpie de fusion du polymère 100% cristallisé.

2.3.3 Propriétés mécaniques (Résistance à la traction)

Principe

Les éprouvettes sont soumises à une force de traction F exercée à une vitesse constante, dans le sens de la longueur jusqu'à la rupture

Procédure

L'essai à été effectué selon la norme ASTM D638, sur une machine d'essai de traction de marque ZWICK.

* Elaboration des éprouvettes

Les éprouvettes ont été élaborées sur une presse à injection de marque BATTENFELD, type UNILOG 4000 (200 CD) (Figure 2-6), à INJELEC (Société de construction d'appareillages électriques situé à Rouiba).

Les différentes formulations extrudées, ainsi que le polyamide et le polypropylène vierges ont été dans un moule d'éprouvettes, après avoir été étuvées pendant 3heures à 90°C (le polypropylène n'étant pas concerné par l'étuvage). Les conditions opératoires (paramètres de réglage) de la presse à injection sont cités dans le tableau 2-5 .

Tableau 2-5: Conditions opératoires de la presse à injection

| | |
|--------------------------------|------------|
| Température (°c) | Zone1: 220 |
| | Zone2: 230 |
| | Zone3: 240 |
| | Buse: 245 |
| Course de dosage (mm) | 29 |
| Pression d'injection (bar) | 105 |
| Pression de maintien (bar) | 95 |
| Temps de maintien (sec) | 2 |
| Temps de refroidissement (sec) | 10 |

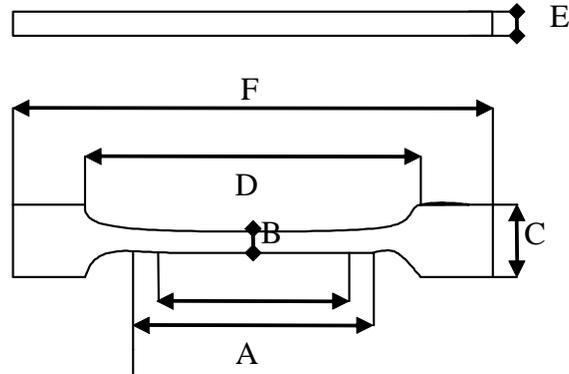


Figure 2-6: Presse à injection "Battenfeld 200 CD".

Les caractéristiques techniques de la presse à injection Battenfeld 200 CD sont:

- * Force de fermeture: 200KN.
- *Diamètre de la vis: 22 mm.
- *Le rapport L/D: 16.
- *Volume théorique injectable: 33.4 Cm³

Les dimensions de l'éprouvette sont illustrées dans la figure 2-7.



Eprouvette d'essai de traction

| L | A | B | C | D | E | F |
|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|
| 50±0.5 | 60±0.5 | 10±0.5 | 20±0.5 | 115±3 | 4±0.4 | 150min |

Figure 2-7: Dimensions de l'éprouvette

Les valeurs de:

*Contrainte de rupture $\Sigma_r = \frac{Force(r)}{Surface}$

* Allongement à la rupture (%) $= \frac{L - L_0}{L_0}$

* Module de traction.

ont été données automatiquement par l'appareil.

2.3.4 Propriétés morphologiques (MEB: Microscopie Electronique à Balayage)

Principe

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons accélérés. Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident (Figure 2-8).

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon.

Procédure

La caractérisation morphologique a été effectuée seulement sur l'échantillon A_0 (PA6/PP, 0% compatibilisant) et A_1 (PA6/PP avec 2% compatibilisant), ayant subi l'essai de traction.

Le balayage de surface a été effectué sur les zones de rupture (bornes) et au centre de la surface de l'échantillon.

Un cliché au centre, doublé d'un autre à la périphérie de l'échantillon; ensuite des clichés de la topographie de surface ont été pris sur les mêmes zones pour montrer le relief tridimensionnel.

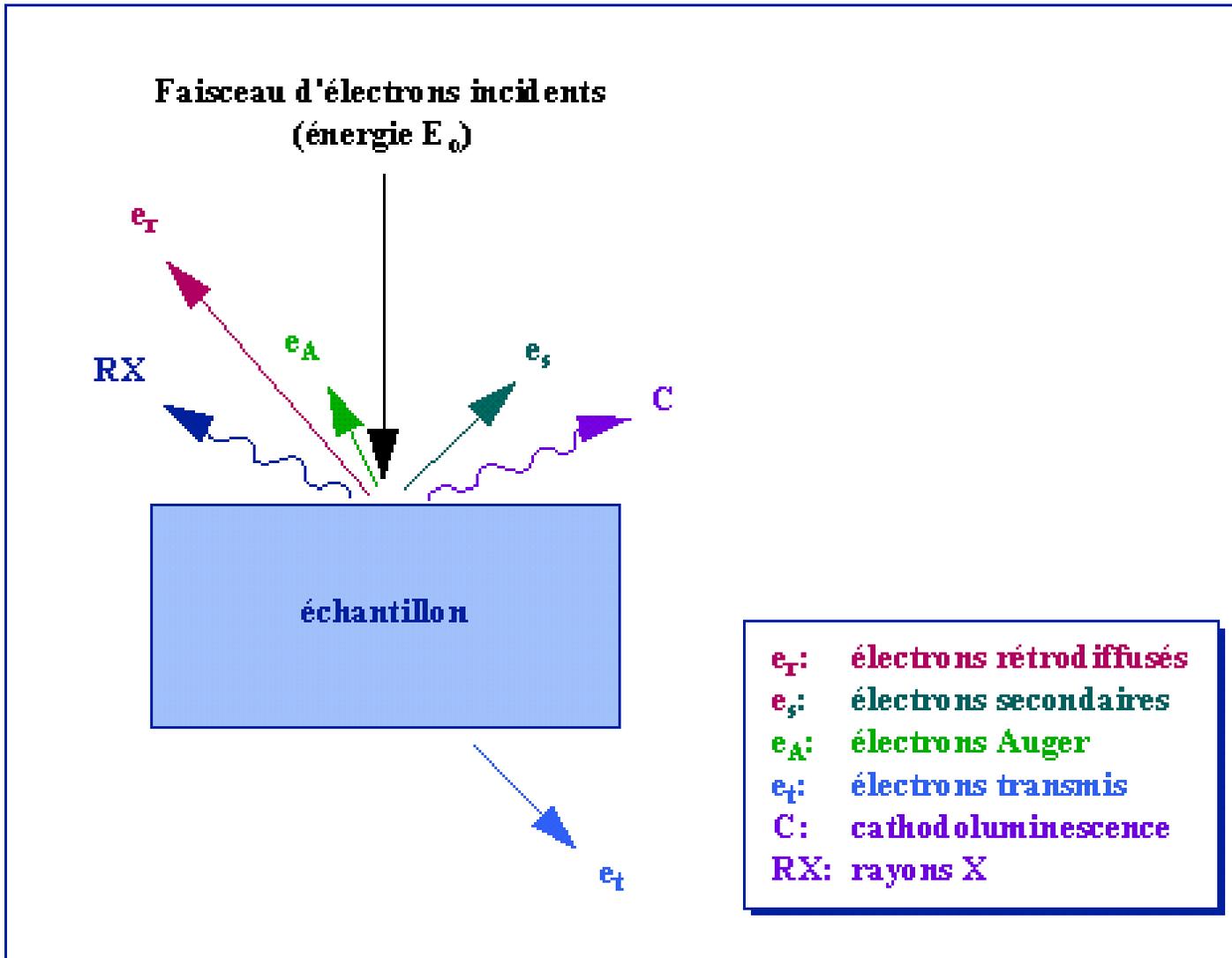


Figure 2-8: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon.

2.4 Résultats et discussions

2.4.1 Indice de fluidité

Les essais rhéologiques ont été utilisés avec succès pour obtenir des informations qualitatives sur la réactivité chimique dans les mélanges des polymères. Une augmentation de viscosité dans la présence du compatibilisant peut être attribué aux interactions à l'interface des deux polymères.

L'évolution de l'indice de fluidité du mélange en fonction de la concentration du compatibilisant (PP-g-MAH) est présentée dans la figure 3-1.

L'indice de fluidité (I.F) du mélange diminue lorsque la concentration du PP-g-MAH augmente, à une certaine limite correspondante à (2%) à partir de laquelle il reste constant.

Dans l'absence du compatibilisant, il n'y avait pas d'interactions entre le PA6 et le PP, ce qui a donné une fluidité très importante du mélange supérieure même à celle du PA6 vierge.

La diminution de l'indice de fluidité des mélanges compatibilisés peut être attribué à la grande réactivité du groupe anhydride maléique (MAH). Lorsque le PP-g-MAH est ajouté, le groupe MAH réagit avec le groupe amine terminale du PA6 pour former le copolymère PA6-g-PP (9, 32). Les liaisons intermoléculaires dans le copolymère peuvent affecter le mouvement des chaînes polymériques, et par conséquent, augmenter la viscosité du mélange, d'où la diminution de l'indice de fluidité.

W.S.Chow et Z.A.Mohd Ishak (1) ont trouvé des résultats similaires, qui ont été attribués à la formation du copolymère PA6-g-PP. Marco et Al (47) ont aussi trouvé le même effet du PP-g-MAH sur les mélanges PP/PA6 (la matrice étant PP).

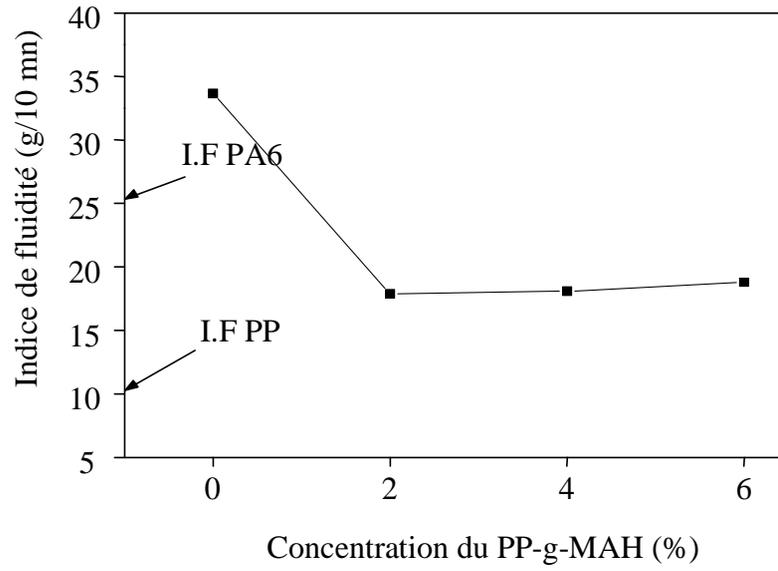


Fig. 3-1. Effet du PP-g-MAH sur l'indice de fluidité des mlanges PA6/PP

2.4.2 Propriétés thermiques

L'utilisation de la DSC (Calorimétrie différentielle à balayage) comme un moyen d'investigation de la miscibilité des mélanges de polymères est bien connue.

L'effet du compatibilisant PP-g-MAH sur la température de fusion du PA6 et du PP dans les mélanges PA6/PP est illustré dans les figures 3-2 et 3-3.

La température de fusion du PA6 vierge étant trouvée 225°C , et celle du PP vierge 170°C .

Les mélanges PA6/PP exhibent deux pics de fusion distincts. La température de fusion de chaque polymère dans le mélange n'est pas largement affectée par la présence du compatibilisant.

Pour le PP, elle est proche de 4 à 5°C par rapport au polymère pur. Ceci peut être expliqué par le fait qu'il y a seulement des enchevêtrements physiques entre les molécules du PP et celles du PP-g-MAH. Quant au PA6, sa température de fusion est proche de 1 à 3°C par rapport au polymère pur.

Lee et Yang [5] ont trouvé les mêmes résultats avec des mélanges PP/PA6 de différentes compositions allant de 10 à 90%.

L'évolution du taux de cristallinité absolu de chaque composant des mélanges en fonction de la concentration du compatibilisant PP-g-MAH est illustrée dans les figures 3-4 et 3-5.

Le taux de cristallinité absolu étant déterminé par le rapport entre ΔH_f , l'enthalpie de fusion de l'échantillon et ΔH°_f , l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin (27).

Pour le cas du PA6, la figure 3-4 ne montre aucun effet du compatibilisant sur son taux de cristallinité absolu dans les mélanges. Ceci peut être attribué au fait que le PA6 cristallise à une température élevée ($\sim 175^{\circ}\text{C}$), supérieure même à la température de fusion du PP ($\sim 170^{\circ}\text{C}$) et celle du PP-g-MAH ($\sim 162^{\circ}\text{C}$), ce qui ne favorise pas les sites de nucléation.

Lee et Yang [5] ont observé le même effet. X.Zhang (38) a aussi trouvé les mêmes résultats pour les mélanges PA1010/PP.

Concernant le PP, la figure 3-5 montre une diminution de son taux de cristallinité absolu dans les mélanges PA6/PP de 51.48% à 0% du compatibilisant à 39.81% après l'incorporation de 2% du compatibilisant PP-g-MAH, tout en restant approximativement stable après cette valeur. Cet effet peut être attribué soit aux empêchements dus au branchement avec le copolymère (PA6-g-MAH) formé, ou bien à l'adhésion de phases par la réduction de la tension interfaciale.

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Lee et Yang [5].

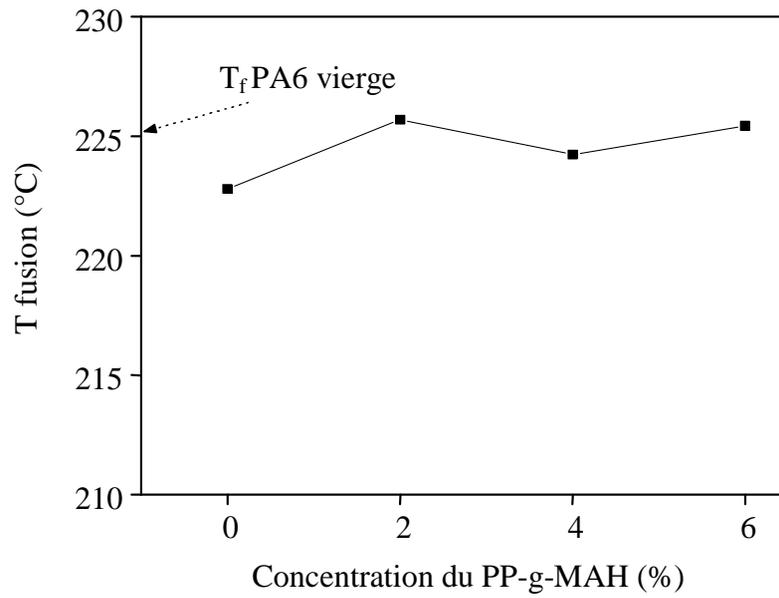


Fig. 3-2. Effet du PP-g-MAH sur la température de fusion du PA6 dans le PA6/PP

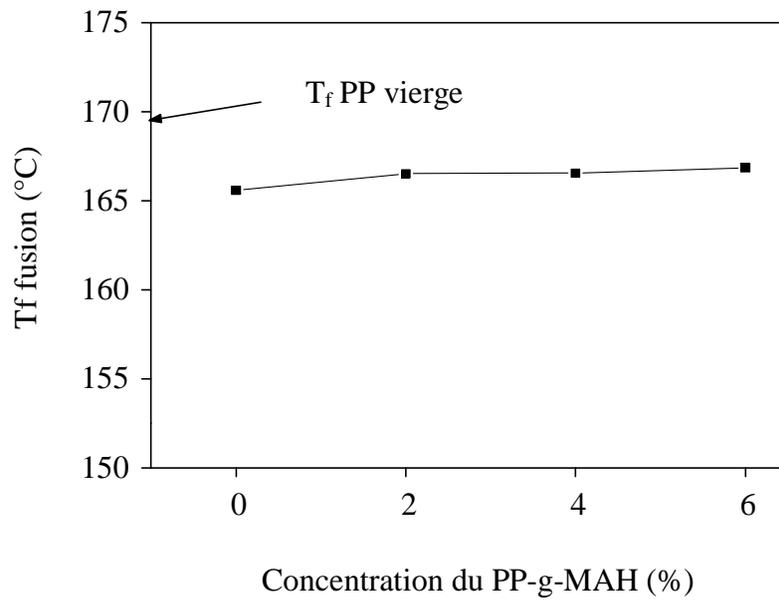


Fig. 3-3. Effet du PP-g-MAH sur la température de fusion du PP dans le PA6/PP

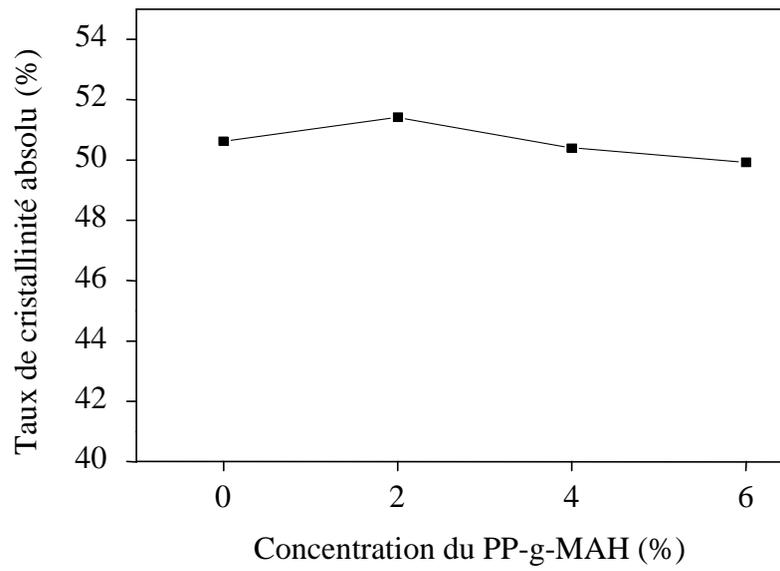


Fig. 3-4. Effet du PP-g-MAH sur le taux de cristallinité absolu du PA6 dans le PA6/PP

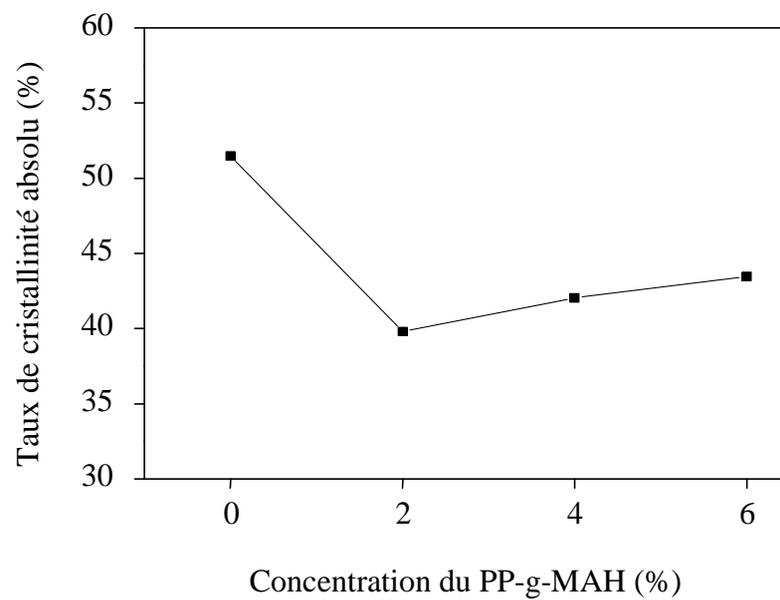


Fig. 3-5. Effet du PP-g-MAH sur le taux de cristallinité absolu du PP dans le PA6/PP

2.4.3 Propriétés mécaniques:

Les essais mécaniques ont été utilisés par plusieurs chercheurs pour étudier qualitativement la miscibilité d'un mélange de polymère. Les propriétés mécaniques des mélanges dépendent largement de l'adhésion interfaciale entre ces composants.

L'effet du compatibilisant PP-g-MAH sur la résistance à la traction, le module de traction et l'allongement à la rupture de chaque mélange PA6/PP a été étudié.

Il est à noter que seul le PA6 vierge et le PP vierge ont montré une inflexion durant les essais, avec une résistance à l'inflexion un peu supérieure à la résistance à la traction.

Les mélanges PA6/PP sous et avec compatibilisant n'ont pas montré cette inflexion. Ceci peut être expliqué par le changement morphologique après le mélange.

Résistance à la rupture (contrainte de traction):

La figure 3-6 montre l'effet du compatibilisant sur la résistance à la rupture (contrainte de rupture) des mélanges.

Dans l'absence du compatibilisant, échantillon A_0 , une chute importante de la résistance à la traction a été observé à une valeur inférieure à celle du PA6 et même à celle du PP, soit une diminution de 68% par rapport au PA6 vierge et de 24% par rapport au PP. Cette chute explique bien la non miscibilité des deux polymères. Après l'incorporation du PP-g-MAH, une augmentation de la résistance à la rupture a été observée supérieure même à celle du PP. Le maximum étant atteint à une concentration de 2% du compatibilisant (échantillon A_1). En augmentant plus cette concentration au delà de 2%, une diminution de la résistance a été enregistrée. Notons aussi que toutes les valeurs de la résistance à la rupture des mélanges compatibilisés sont comprises entre celle du PA6 et du PP.

L'augmentation de la résistance à la rupture des mélanges après l'incorporation du compatibilisant peut être expliquée par l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre le PA6 et le PP après la formation du copolymère PA6-g-MAH.

La diminution de la résistance au delà de 2% du compatibilisant est dû à son effet de plastification engendré par le compatibilisant lui même.

Selon Sathé et Al (32), jusqu'à un niveau de saturation du compatibilisant, ces molécules sont situées dans l'interphase entre la matrice et la phase dispersée. Cependant, lorsque la concentration du compatibilisant est supérieure au niveau de saturation, seulement une partie des molécules se situe dans la surface interfaciale, et l'excès est dispersé dans la matrice affectant ainsi son homogénéité et par conséquent les propriétés mécaniques des mélanges.

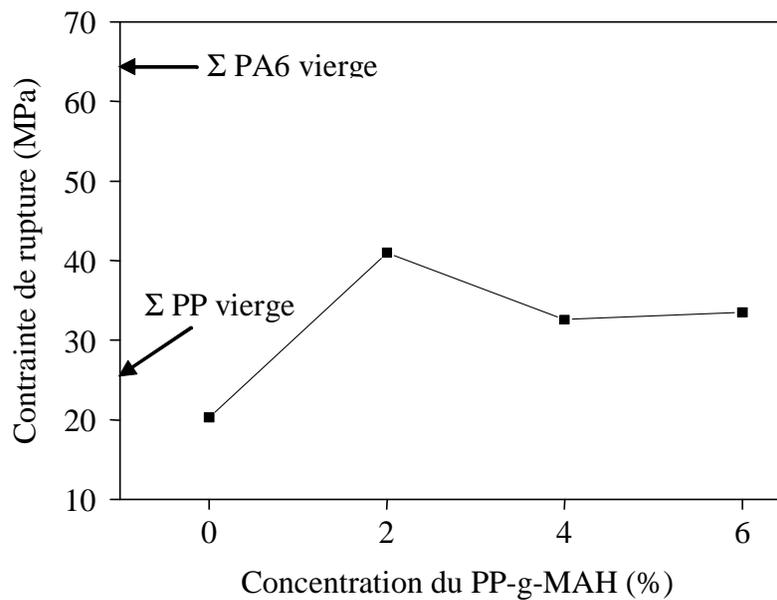


Fig. 3-6. Effet du PP-g-MAH sur la rsistance la rupture des mlanges PA6/PP

Module de traction

La figure 3-7 montre l'effet du compatibilisant PP-g-MAH sur le module de traction des mélanges PA6/PP.

Dans l'absence du compatibilisant PP-g-MAH, le mélange PA6/PP (échantillon A_0) avait un module de traction compris entre celui du PA6 et celui du PP.

Après l'incorporation de 2% du compatibilisant, (échantillon A_1), une augmentation du module a été observé de 21% par rapport au mélange non compatibilisé.

En augmentant la concentration du compatibilisant au delà de 2% (4% et 6%), une rechute du module de traction a été observée. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés concernant la résistance à la rupture et l'indice de fluidité, ce qui indique que le niveau de saturation de la concentration du compatibilisant est 2% (masse).

Ajji a trouvé des résultats similaires pour les mélanges PE/PVC compatibilisés par le Surlyn.

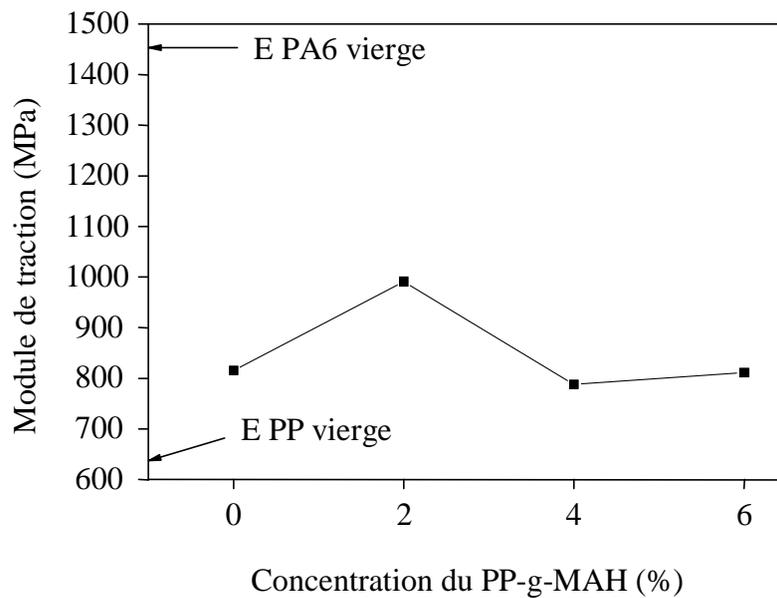


Fig. 3-7. Effet du PP-g-MAH sur le module de traction des mélanges PA6/PP

L'allongement à la rupture:

L'allongement à la rupture d'un matériau est lié directement à sa ductilité. Un matériau ductile possède un allongement à la rupture important.

La figure 3-8 illustre l'effet du compatibilisant sur l'allongement à la rupture des mélanges PA6/PP.

Le mélange non compatibilisé (A_0) a montré une chute très importante de l'allongement dû à la miscibilité des deux polymères PA6 et PP.

Ce mélange ne peut pas supporter la déformation de traction d'où la rupture à un allongement très petit.

Après l'incorporation du compatibilisant, une augmentation de l'allongement à la rupture a été observée (approximativement le double) de 2,62% à 5,1%. Ceci indique l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre les deux (02) composants. Par conséquent, les mélanges compatibilisés peuvent supporter la déformation de traction à des allongements plus élevés.

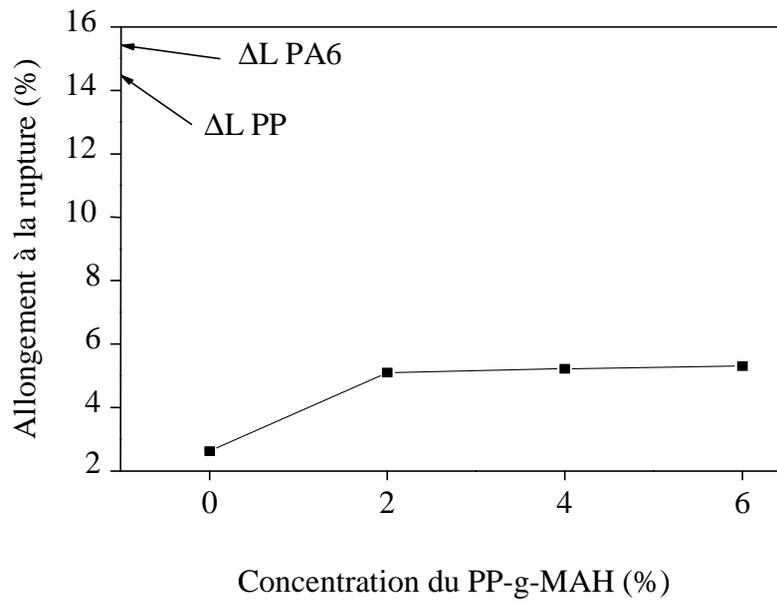


Fig. 3-8. Effet du PP-g-MAH sur l'allongement à la rupture des mélanges PA6/PP

Pour expliquer l'effet: contrainte-déformation, le mécanisme de rupture-traction qui se manifeste dans les systèmes de polymères à deux phases doit être pris en considération..

Dans un tel système, les particules de la phase dispersée agissent comme concentrateurs de contrainte et forment ainsi des points faibles dans le matériau. Par conséquent, un matériau qui se compose d'une matrice et une phase dispersée résiste moins à la rupture qu'un matériau homogène.

Les interactions entre la matrice et la phase dispersée peuvent largement réduire les contraintes qui agissent sur le matériau et arrêter leurs propagations.

Dans l'absence du compatibilisant, le polypropylène dispersé n'est pas bien attaché à la matrice polyamide 6, et l'action "concentration de contrainte" tends à diminuer les propriétés mécaniques.

Dans la présence du compatibilisant, l'adhésion entre les phases des deux composants est importante, menant ainsi à une meilleure dispersion et réduction des dimensions des particules dispersées (PP).

2.4.4 Morphologie

En général, la morphologie d'un mélange de polymères dépend du rapport de viscosité, des contraintes dans le mélangeur, et de la tension interfaciale entre la matrice et la phase dispersée.

Dans cette étude, l'échantillon optimum A_1 (2% compatibilisant) et l'échantillon A_0 (0% compatibilisant) qui ont été soumis à l'essai de traction ont été analysés morphologiquement en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB). L'analyse a été effectuée sur le centre des éprouvettes, et sur les bornes (zones de rupture).

* Sur le centre

Les figures 3-9, 3-10 et 3-11 montrent l'effet du compatibilisant sur les morphologies des mélanges PA6/PP.

Dans l'absence du compatibilisant (figure 3-9 et figure 3-11), une polydispersité importante est observée, avec des particules sphériques de larges dimensions (de **5** à **65** μm) qui représentent la phase dispersée (le polypropylène). Ceci est dû au manque d'adhésion entre la matrice PA6 et la phase dispersée PP vu leur non miscibilité, ce qui favorise le phénomène de coalescence des petites particules, menant ainsi à des particules de larges dimensions.

Lorsque le compatibilisant est ajouté (figure 3-10), le mélange PA6/PP montre une polydispersité beaucoup moins importante, une diminution importante des dimensions des particules dispersées du PP (de **2** à **20** μm) qui semblent bien adhérentes et attachées bien à la matrice PA6. Ceci peut être expliqué par l'adhésion interfaciale entre les deux polymères dus à la formation du copolymère PA6-g-MAH à l'interface après réaction du groupe anhydride maléique du compatibilisant avec le groupe amine du PA6.

Fellahi et Abbacha [2] ont trouvé des résultats similaires pour les mélanges PP/PA6 chargés fibres de verre avec le polypropylène comme matrice.

Topographie

Les figures 3-12, 3-13, 3-14 et 3-15 montrent les morphologies tridimensionnelles prises par topographie des échantillons A_0 et A_1 . L'échantillon A_0 (0% compatibilisant) (figures 3-12 et 3-14) montre une polydispersité, un manque d'adhésion et l'existence de larges particules dispersées. Tandis que l'échantillon A_1 (2% compatibilisant) (figure 3-13 et 3-15)

montre une homogénéité assez importante et une bonne adhésion des deux composants: PA6 et PP. Cela confirme les résultats précédents.

*** Sur les bornes (zones de rupture)**

Les figures 3-16,3-17, 3-18 et 3-19 montrent l'effet du compatibilisant sur la morphologie des mélanges sur les bornes de l'éprouvette (zones de rupture).

Pour l'échantillon A_0 (figure 3-16 et 3-18), Le manque d'adhésion interfaciale est mieux observé aux zones de rupture. Tandis que l'échantillon A_1 (figure 3-17 et 3-19) montre une homogénéité assez importante, ainsi qu'une bonne adhésion interfaciale entre la matrice et la phase dispersée.

Topographie

Les figures 3-20 et 3-21 montrent les morphologies tridimensionnelles prises par topographie des échantillons A_0 et A_1 . Ces figures confirment le phénomène de compatibilisation.

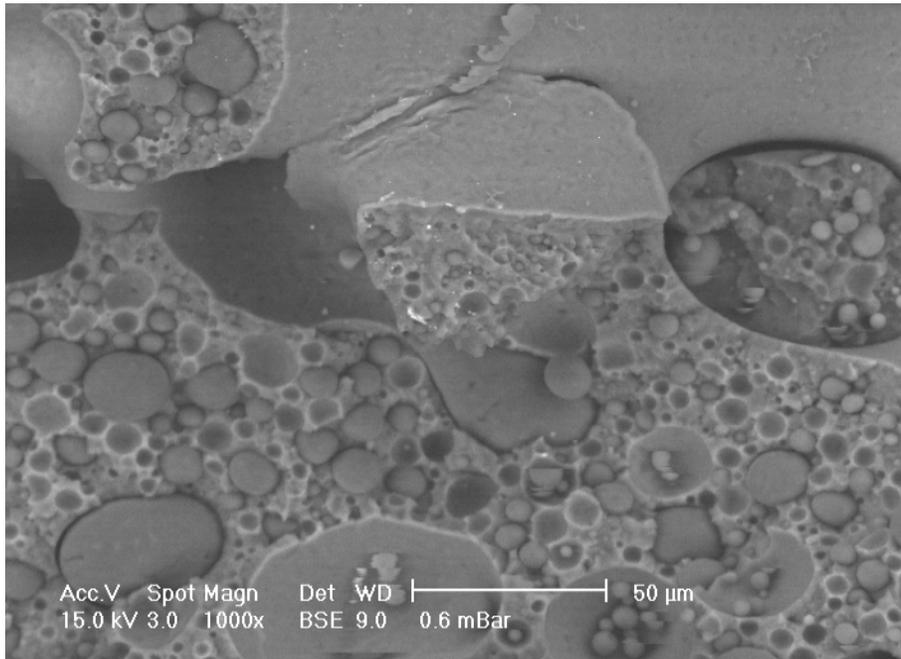


Figure 3-9: Micrographe MEB du PA6/PP(0%PP-g-MAH)
(x1000)

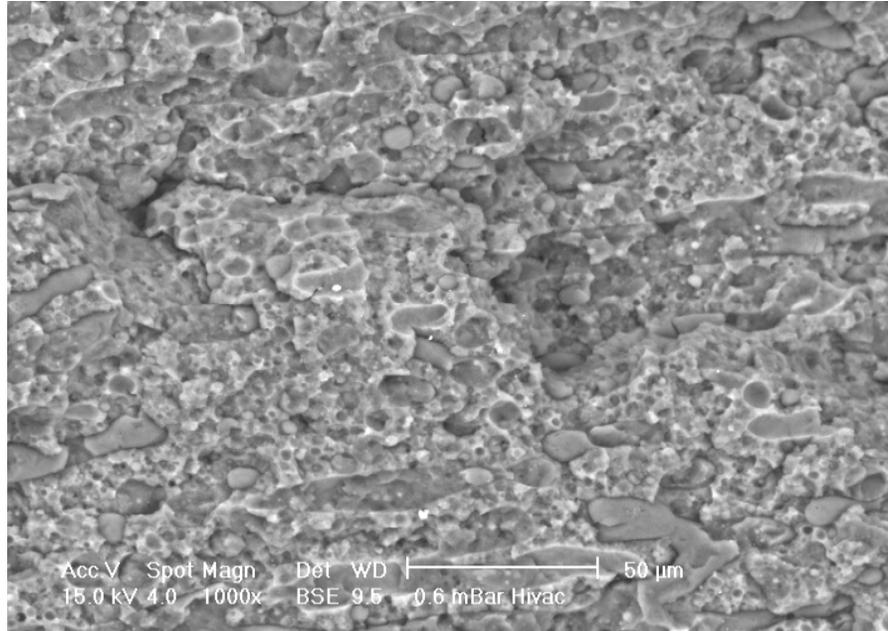


Figure 3-10: Micrographe MEB du PA6/PP(2% PP-g-MAH)
(x1000)

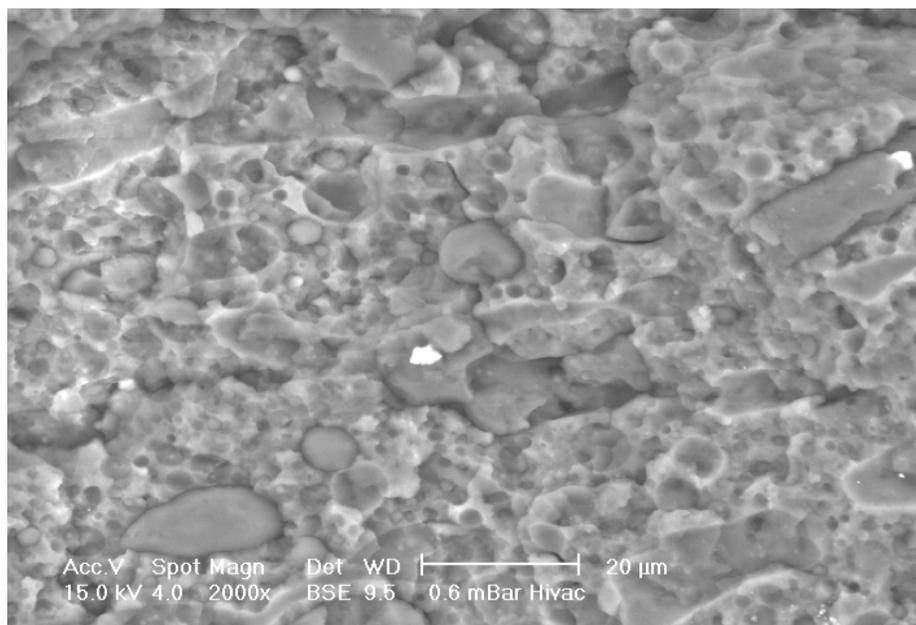


Figure 3-11: Micrographe MEB du PA6/PP(2% PP-g-MAH)
(x2000)

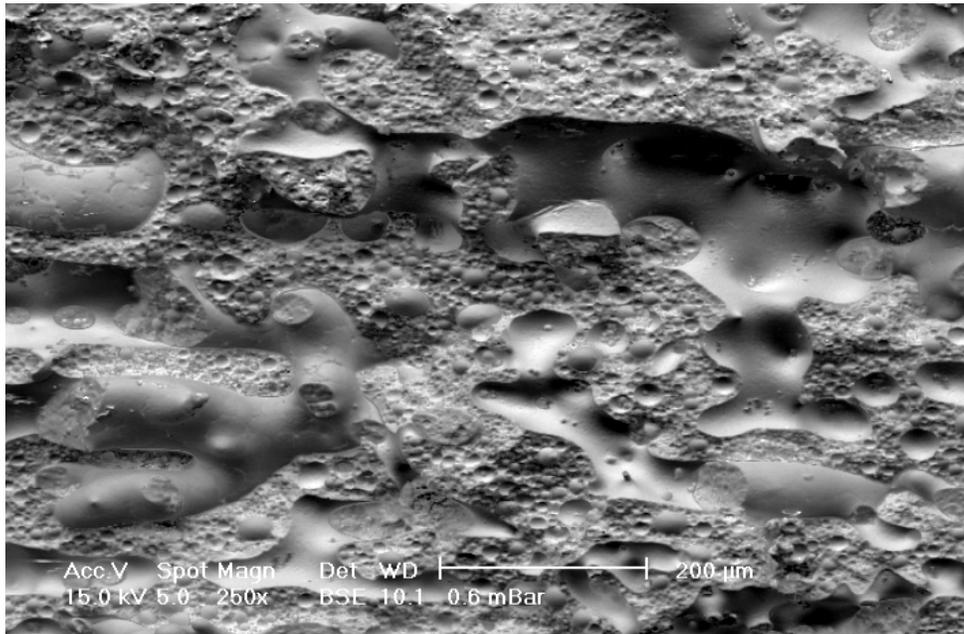


Figure 3-12: Topographe MEB du PA6/PP(0% PP-g-MAH) (x250)

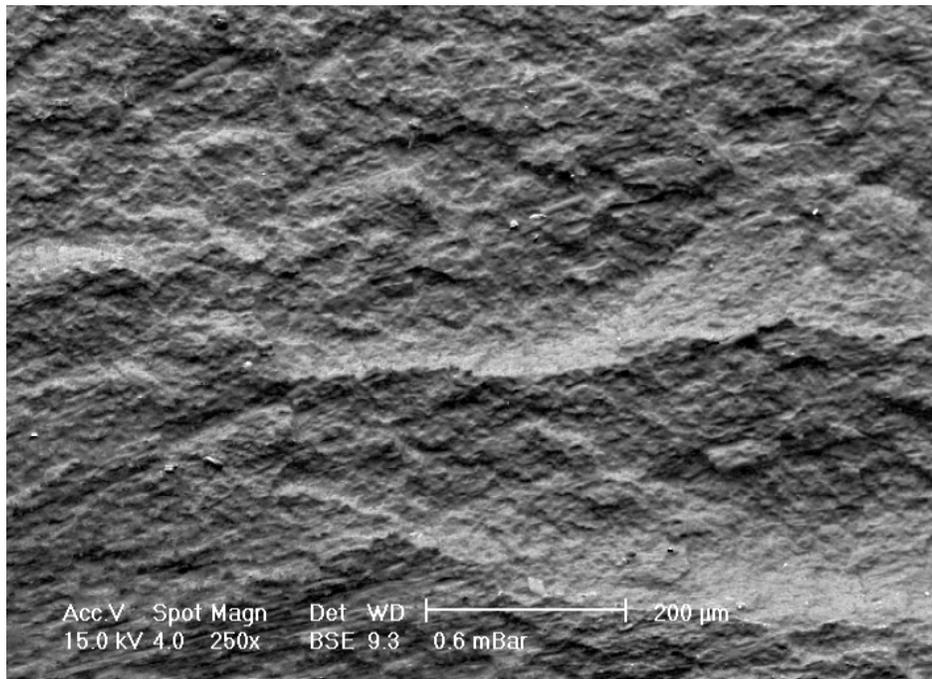


Figure 3-13: Topographe MEB du PA6/PP(2% PP-g-MAH) (x250)

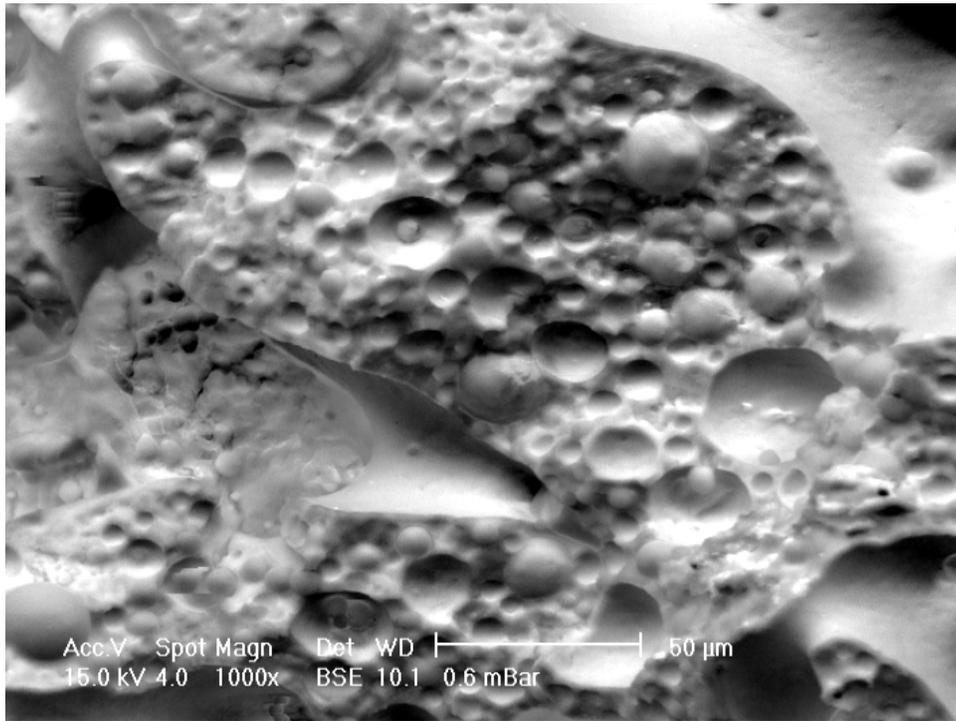


Figure 3-14: Topographe MEB du PA6/PP(0% PP-g-MAH) (x1000)

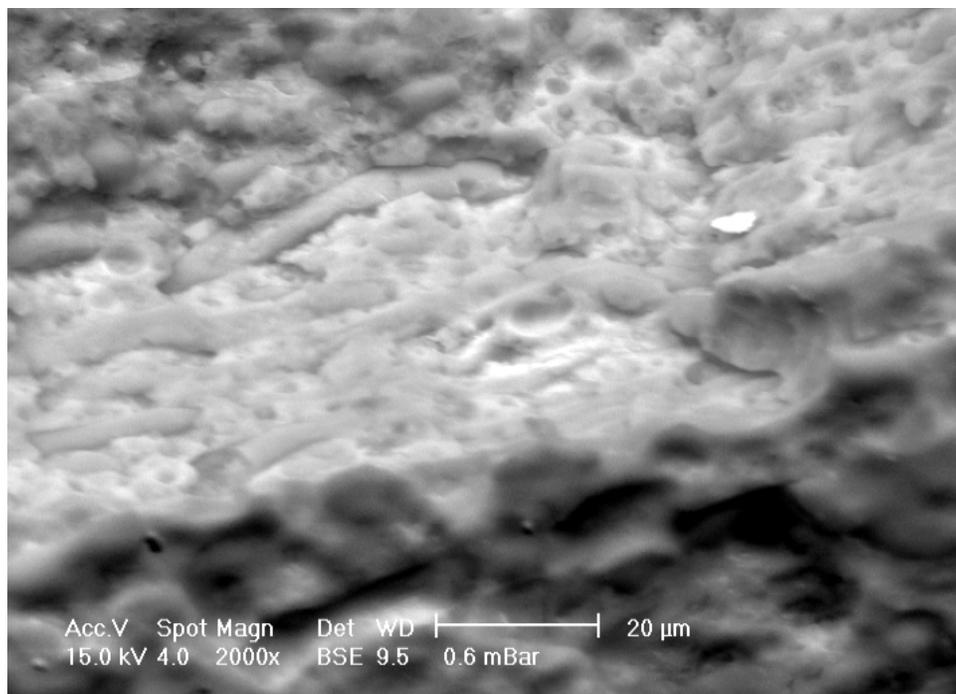


Figure 3-15: Topographe MEB du PA6/PP(2% PP-g-MAH) (x2000)

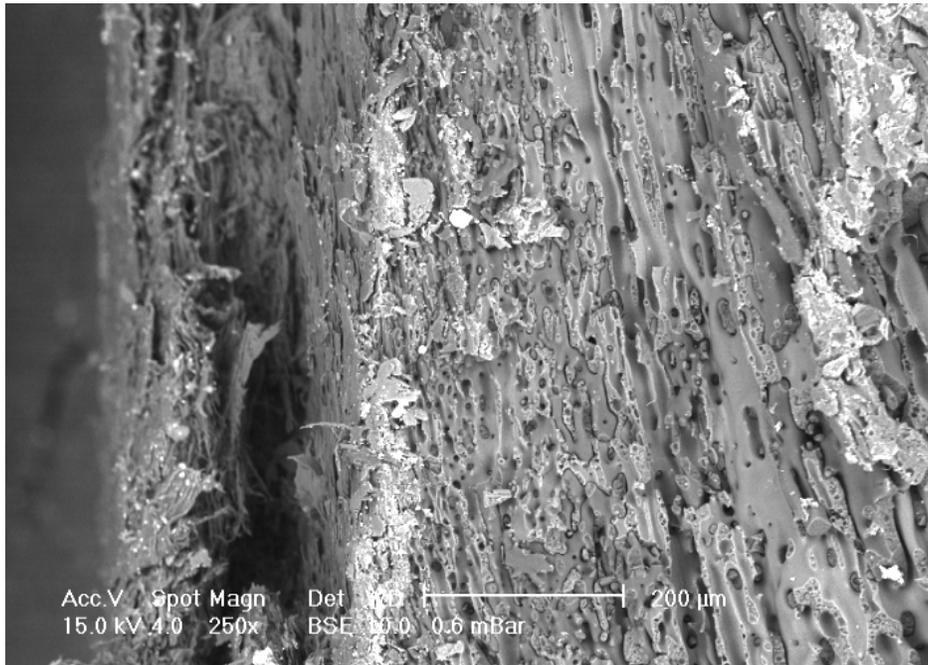


Figure 3-16: Micrographe MEB du PA6/PP(0% PP-g-MAH) (x250)

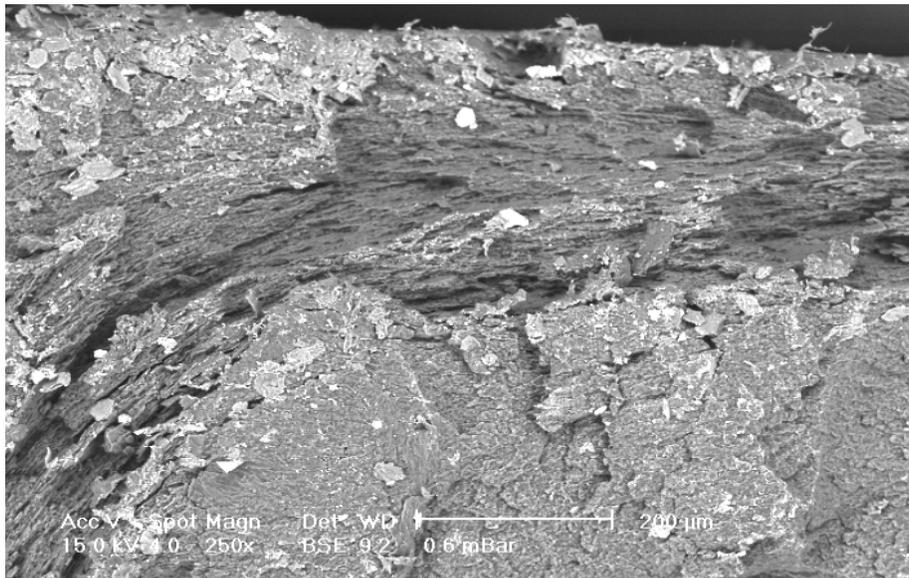


Figure 3-17: Micrographe MEB du PA6/PP(2% PP-g-MAH) (x250)

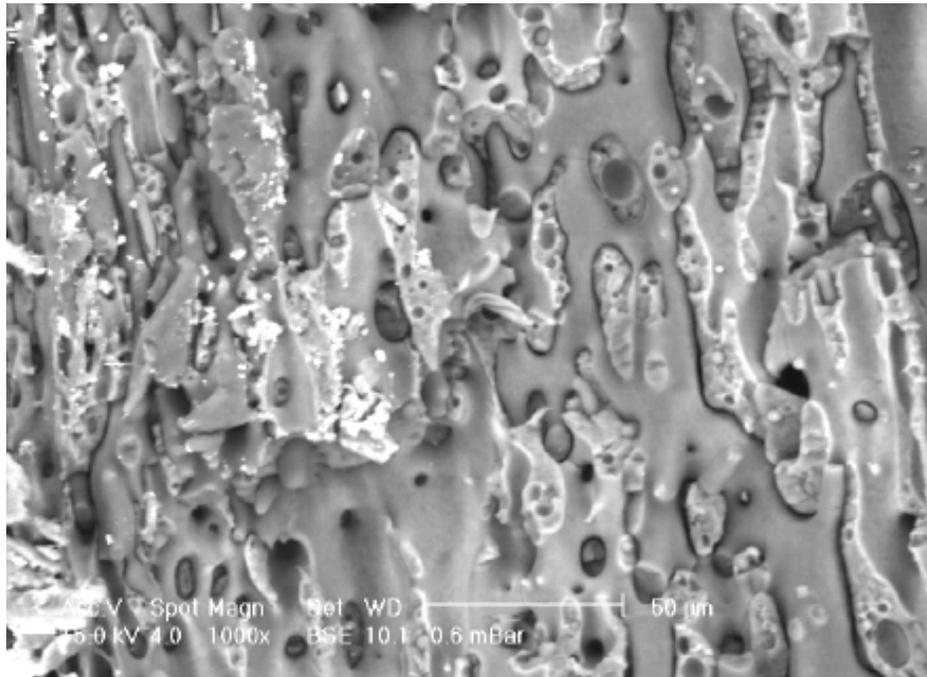


Figure 3-18: Micrographe MEB du PA6/PP(0% PP-g-MAH)
(x1000)

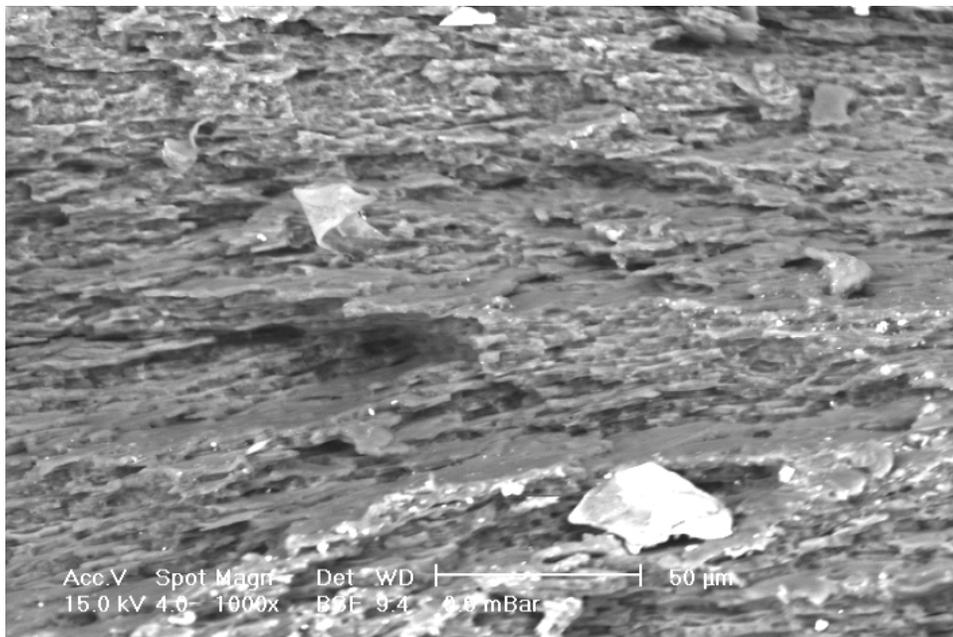


Figure 3-19: Micrographe MEB du PA6/PP(2% PP-g-MAH) (x1000)

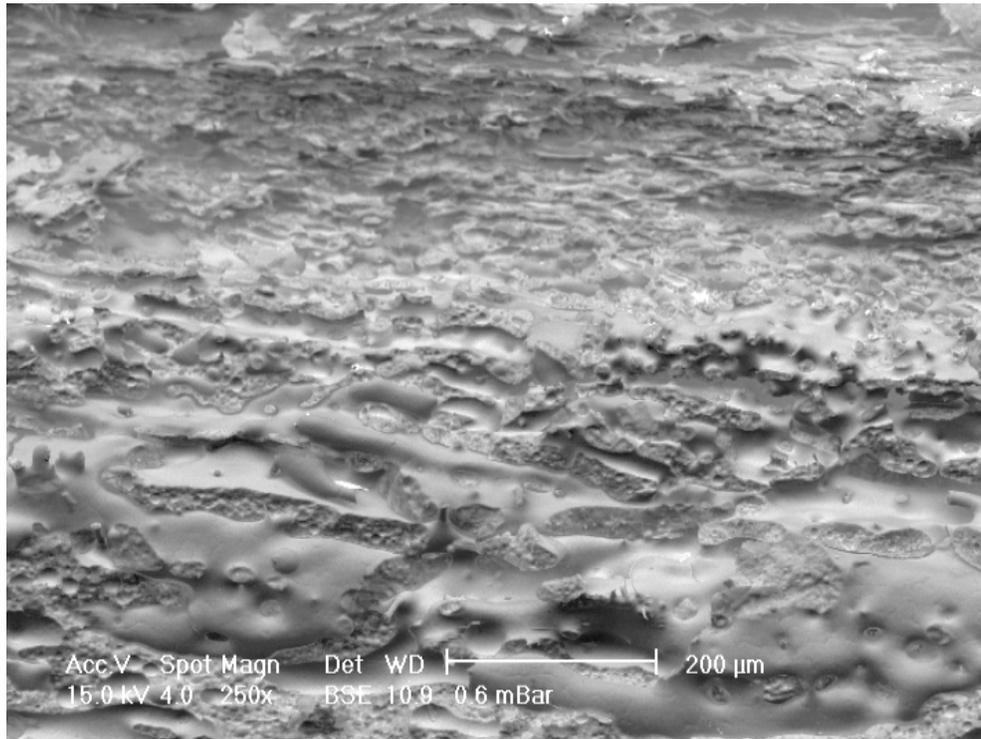


Figure 3-20: Topographie MEB du PA6/PP(0% PP-g-MAH) (x250)

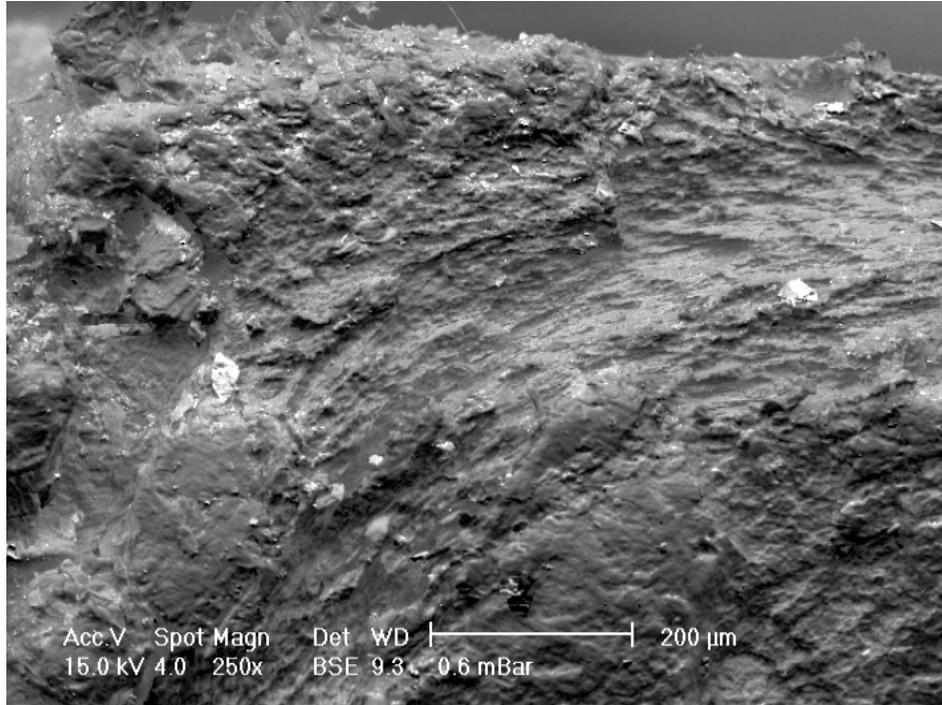


Figure 3-21: Topographie MEB du PA6/PP(2% PP-g-MAH) (x250)

2.5 Conclusion

Dans cette étude, les effets de la compatibilisation des mélanges non miscibles du polyamide 6 et polypropylène par le polypropylène greffé par l'anhydride maléique dans une extrudeuse à double vis ont été étudiés. À partir des résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être établies:

- L'utilisation du PP-g-MAH comme compatibilisant des mélanges PA6/PP diminue l'indice de fluidité. Le minimum étant atteint à une concentration critique de 2% du compatibilisant.

- Le PP-g-MAH n'affecte pas les températures de fusion du PA6 et du PP dans le mélange. Cependant, il diminue le taux de cristallinité absolue du PP.

- L'essai de traction a montré que le PP-g-MAH comme compatibilisant du PA6/PP augmente la résistance à la traction, le module de traction, et l'allongement à la rupture des mélanges PA6/PP. Le maximum de chaque propriété étant atteint à une concentration critique du PP-g-MAH de 2% (en masse).

- La concentration optimale du PP-g-MAH est donc 2% (en masse).

- L'analyse morphologique (MEB) a montré que le mélange PA6/PP compatibilisé par le PP-g-MAH a une bonne adhésion interfaciale des deux polymères, et une meilleure dispersion des particules du polypropylène dans la matrice polyamide 6, contrairement aux mélanges non compatibilisés.

- Dans la présence du PP-g-MAH comme compatibilisant, les dimensions des particules dispersées du polypropylène diminuent dû à la diminution des tensions interfaciales entre les deux composants.

2.6 **Recommandations**

Pour compléter ce travail, il est recommandé de:

- 1) Etudier l'effet de la vitesse de rotation des vis sur les propriétés des mélanges.
- 2) Effectuer l'essai de viscosimétrie.
- 3) Effectuer l'essai de la résistance au choc.
- 3) Préparer les mélanges dans une extrudeuse à double vis co-rotatives (deux vis tournant dans le même sens).

Bibliographie

- [1] L.A.Utracki, "Polymer Alloys and blends", Hanser publisher, N. York, (1989).
- [2] N.Abbacha, Synthesis of polypropylene grafted maleic anhydride (PP-g-MAH). Evaluation of its effect on the properties of glass fibre reinforced N6/PP blends, Master thesis, IAP, (2001).
- [3] S.S-valdes, F.O-Villarreal, M.L-Quintanilla, I.Y-Flores, L.F.Ramos De Valle, Polym. Eng. Sci. 38: 150-155, (1998).
- [4] D.C.Miles,j.H.Briston, Technologie des polymères, Dunod, Paris (1968):
- [5] Jae-Dong Lee and Seung-Man Yang, "Effects of Mixing Procedures on Properties of Compatibilized polypropylene /Nylon 6 Blends", Polymer Engineering and Science, Vol. 35, N 23, Mid-December (1995).
- [6] W.S. Chow, Z.A. Mohd Ishak, "Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide6/polypropylene/ organoclay nanocomposites", Polymer 44: 7427-7440 (2003).
- [7] P.N.Chermisino, "Handbook of polymer Science and Technology" part. 4: "Polymer Alloys and Blends", Marcel Dekker, Inc. N.York, (1989).
- [8] L.A.Utracki, A.Ajji, M.M.Dumoulin, "Alloys and Blends" IN "The polymeric Materials Encyclopedia", CRS press. (1996).
- [9] W.J.MacKnight, F.E.Karaz, in "Comprehensive Polymer Science" Vol, 7, Part. 4 "Polymer Blends", Pergamon Press, (1989).

-
- [10] H.Potente, M.Bastian, "Morphology of Polymer Blends in the Melting Section of Co-rotating Twin Screw Sxtruders", Polymer Engineering and Science, Vol. 41, N 2, February (2001).
- [11] J.Varlet, Microstructure et propriétés mécaniques d'alliages de polymères PP/Polyamide 12 stabilisé par un tiers-corps. Thèse sci: INSA-Lyon. 220p.(1990) :
- [12] B.Lotz, Structure cristalline des polymères de la maille aux cristaux surorientés, volume 8, Structure des polymères et méthodes d'études. strasbourg: Publication du GFP, p. 423-435. (1990).
- [13] B.D.Favis, The Canadian Journal of Chem. Eng. 69: 619-625 (1991).
- [14] B.D.Favis, J.M.Willis, J. of Polym. Sci, 28: 2259-2269, (1990).
- [15] J.M.Willis, V.Caldas, B.D.Favis,J.Mater,Sci. 26: 4742-4750 (1991).
- [16] T.Tang et B.Huang, Interfacial behaviour of compatibilisers in polymer blends. Polymer, vol. 35, N 2, p.281-285. (1994)
- [17] S.Datta et D.J.Lohse, Polymeric compatibilizers uses and beni. . . s in polymer Blends. NY: Hanser, p.97-101.(1996)
- [18] B.D.Favis, J.M.Willis, Phase size/ composition dependence in immiscible blends: Experimental and theoretical considerations. J.Polym. Sci: Part B: Polymer physis, vol. 28, p. 2259-2269. (1990)
- [19] C.CChen, JL.White, SPE ANTEC, 91: 969-972, (1991).
- [20] C.C.Chen, JL.White, Polym. Eng.Sci.33: 923-930, (1993).
- [21] B.D.Favis, Polymer, 35: 1552-1552-1556, (1994).
- [22] B.D.Favis, Polymer Alloys and Blends:Recents advances", 69: 619-625. (1991).
- [23] S.Zitouni, Etude de la cinetique de cristallisation des mélanges composites (polypropylène PP/polyamide 6 renforcé de fibres de verre (PA6 RFV)), Thèse Magister INETA, (2000).
- [24] G.Champetier et L.Monnerie, Introduction à la chimie Macromoléculaire Paris: 1969 Masson et Compagnie, p.447-448.(1969)

-
- [25] E.P.Moore, Polypropylene. Handbok Polymerization, Characterization, Properties, processing, applications. NY/ Hanser, p. 113-181.(1996) :
- [26] S.M.Aharoni, n-Nylons: their synthetesis, structure, and properties. NY: JohnWiley & Sons, p.276-318, (1997) :
- [27] E.Baer et A.Moet, High performance polymers NY: , Hanser, p. 14-53.(1991)
- [28] S.H.Jafari et A.K.Gupta, Crystallization behavior of polypropylene in polypropylene/ Nylon 6 Blend.J.Appl.Polym. Sci,vol. 71,p.113-1161 (1999).
- [29] F.X. de Charentenay, Hauts Polymères; 2ème partie- le matériau polymérique. Morphologie, propriétés viscoélastiques, Ecole nationale supérieure de techniques avancées. (1983).
- [30] O.Franzheim, T.Rische, "Blending of Immiscible Polymers in a Mixing Zone of a Twin Screw Extruder-Effects of Compatibilization", Polymer Engineering and Science, Vol. 40, N 5, May (2000).
- [31] F.Ide, A.Hasegawa, J. of Appl. Polym. Sc. 18: 963-974 (1974).
- [32] M.A.Velasco, R.I.Gaston. O.A.Rodriguez, "Compatibilizers, polymeric" in "The Polymeric Materals Encyclopedia", CRC Press, (1996).
- [33] R.M.Holsti-Miettinen, J.V. Seppala, O.T.Ikkala. Polym. Eng. Sci. 32: 868-877, (1992).[34] X.Zhang, G. LI, J. S. LI et J. YIN, Crystallization behavior of poly(propylene)/Polyamide 1010 blends using poly (propylene-graft glycidyl) methacrylate as compatibilizer. Die Angewandte Macromolekulare Chemie, Vol.248, N 4347, p. 189-200 (1997)
- [35] Sathe SN, Devi S, Srinivasa Rao GS, Rao KV.J Appl Polym Sci; 61:97, (1996).
- [36] Coran A Y, Patel R, Williame HD. Rubber Chem Technol ;58: 1014.(1985).
- [37] Jukka V. Seppala, "Screw Optimization of a Co-Rotating Twin-Screw Extruder for a Binary immiscible Blend", Polymer Engineering and Science, Vol. 35, N 3, Mid-February (1995).
- [38] S.H.Jafari, A.K Gupta, J. of Appl.Polymer Sci. 71:1153-1161, (1999).

- [39] C.Marco. G.Ellis, M.A.Gomez. J.G.Fatou, J.M.Arribas, Campoy, A.Fontecha: J.of Appl. Polym. Sci, 65: 2665-2667. (1997).

2.7 Annexe: Tableaux et graphes des résultats.

Tableau 1: Effet du PP-g-MAH sur l'indice de fluidité du PA6/PP.

| Formulation | I.F(g/10mm) |
|-------------------------|-------------|
| PA6 | 25.30±2.55 |
| PP | 10.23If2.1 |
| PA6/PP (0% PP-g-MAH) | 33.65±3.6 |
| PA6/PP (2% PP-g-MAH) | 17.89±1.5 |
| PA6/PP (4% PP-g-MAH) | 18.10If1.2 |
| PA6/PP (6% PP-g-MAH) | 18.80f1.6 |

Tableau 2: Effet du PP-gMAH sur les propriétés mécaniques des mélanges PA6/PP.

| | $\Sigma_{\text{inflexion}}$ (M Pa) | Σ_{Rupture} (M Pa) | E (M Pa) | $\Delta L_{\text{Rupture}}$ (%) |
|-------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-------------|---------------------------------|
| PA6 | 67.83±53 | 64.32±2.23 | 1467.4±43.6 | 15.5f4.44 |
| PP | 30.99±1.05 | 26.89f0.84 | 627.1±26.1 | 14.48f1.00 |
| PA6/PP (0% PP-g-MAH) | | 20.31If1.65 | 815.6f51.5 | 2.62±0.33 |
| PA6/PP (2% PP-g-MAH) | — | 40.98±1.14 | 991.3f59.2 | 5.10f0.44 |
| PA6/PP (4% PP-g-MAH) | — | 32.6f0.40 | 788If26.8 | 5.22f0.37 |
| PA6/PP (6% PP-g-MAH) | — | 33.49±1.13 | 811.5f19.3 | 5.30f0.41 |

Tableau 3: Effet du PP-g-MAH sur les propriétés thermiques du PA6 dans PA6/PP

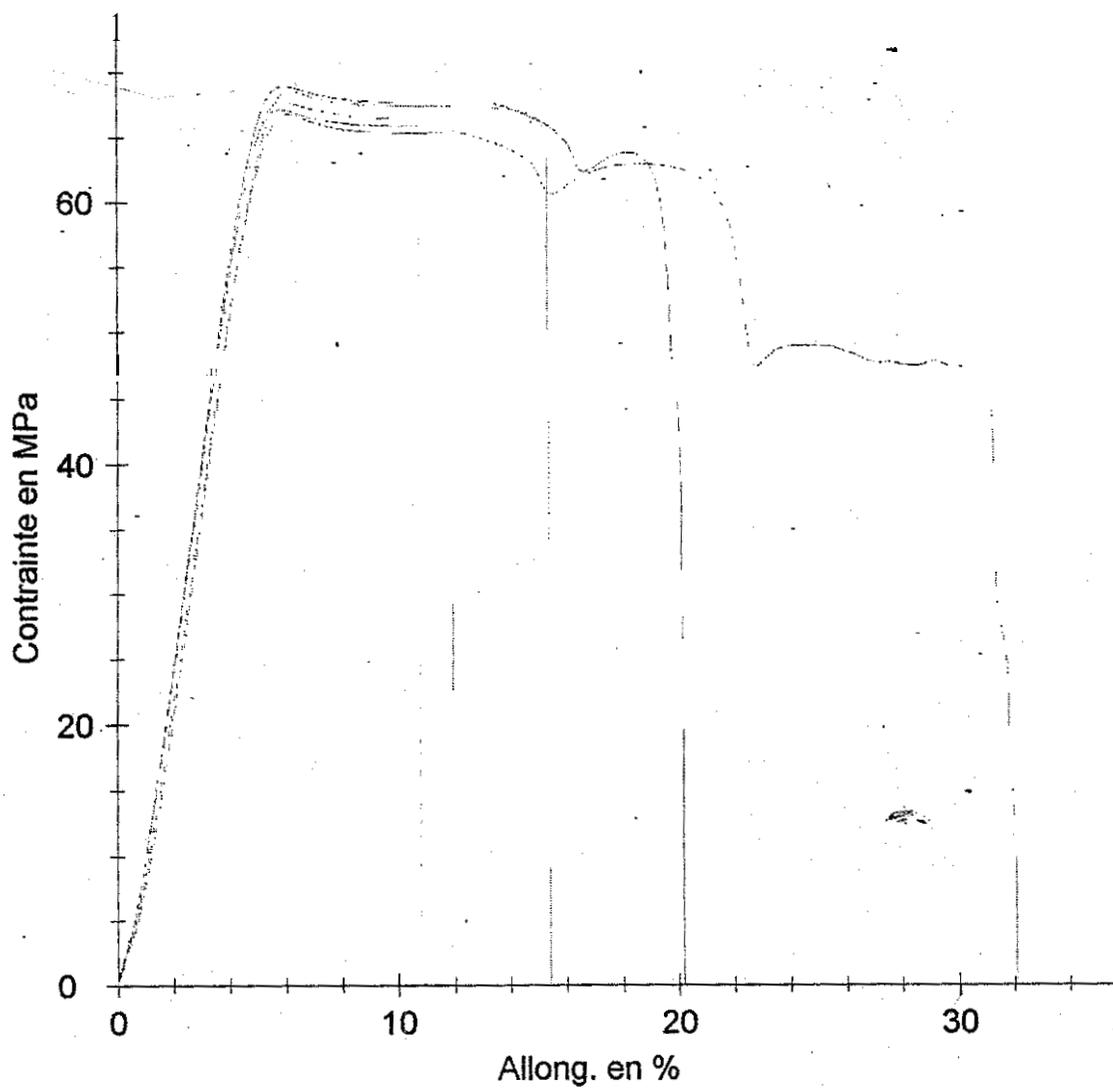
| | PA6 | | |
|-------------------------|------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| | T _f (°C) | ΔH _f (cal/g) | Taux de cristallinité absolu (%). |
| PA6 | 1225.28 | 1113.3 | 100 |
| PA6/PP (0% PP-g-MAH) | 222.8 | 57.37 | 50.62 |
| PA6/PP (2% PP-g-MAH) | 225.70 | 58.26 | 51.41 |
| PA6/PP (4% PP-g-MAH) | 224.24 | 57.07 | 50.39 |
| PA6/PP (6% PP-g-MAH) | 225.44 | 56.57 | 49.93 |

Tableau 4 Effet du PP-g-MAH sur les propriétés thermiques
du PP dans PA6/PP.

| | PP | | |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| | T [°] F (°C) | ΔH_f (cal/g) | Taux de cristallinité absolu (%) |
| PP | 169.80 | 185.65 | 100 |
| PA6/PP (0% PP-g-MAH) | 165.57 | 44.09 | 51.48 |
| PA6/PP (2% PP-g-MAH) | 166.52 | 34.10 | 39.81 |
| PA6/PP (4% PP-g-MAH) | 166.55 | 36.04 | 42.04 |
| PA6/PP (6% PP-g-MAH) | 166.86 | 38.95 | 43.47 |

1 Graphique de series:

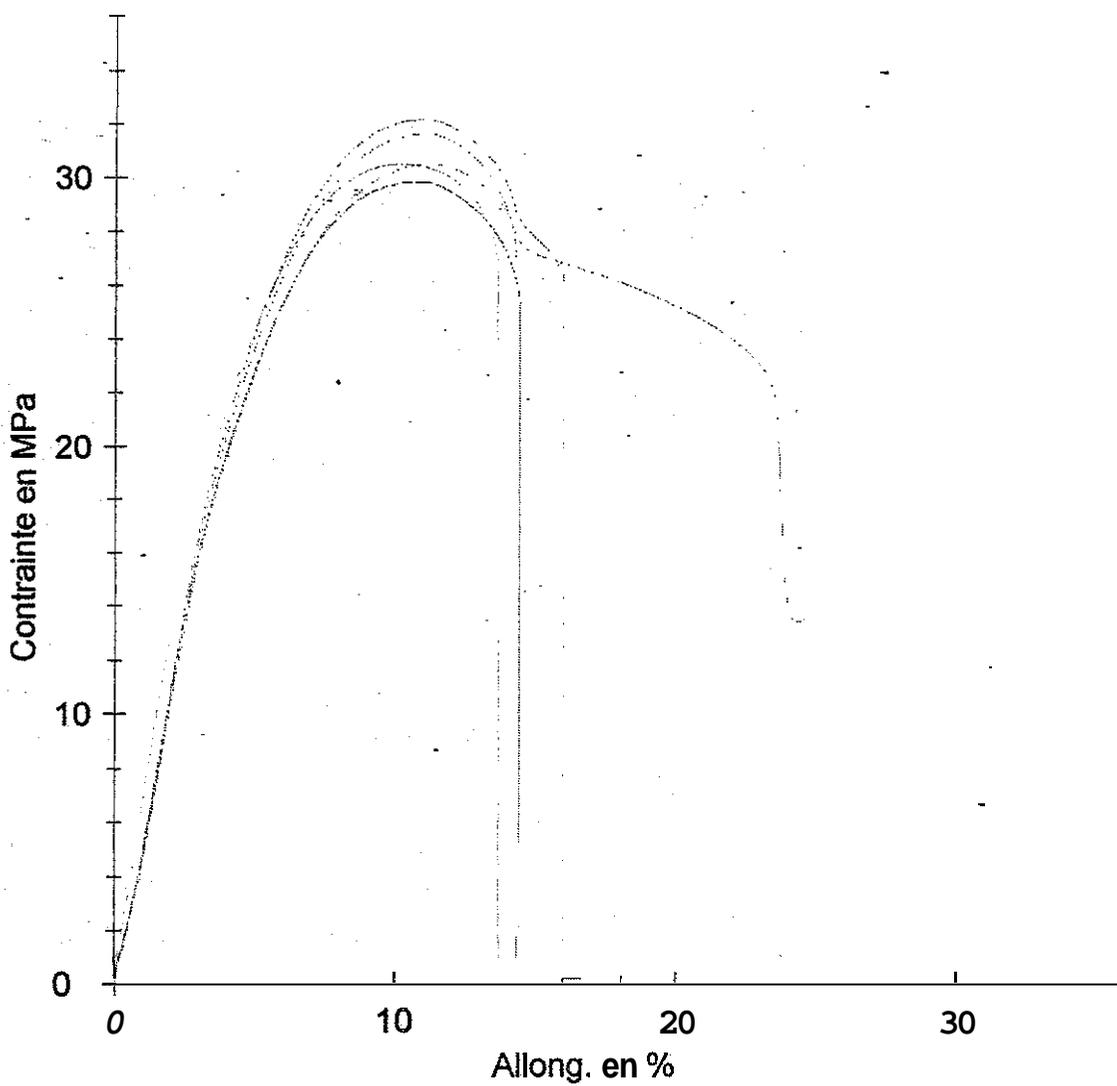
PA



45

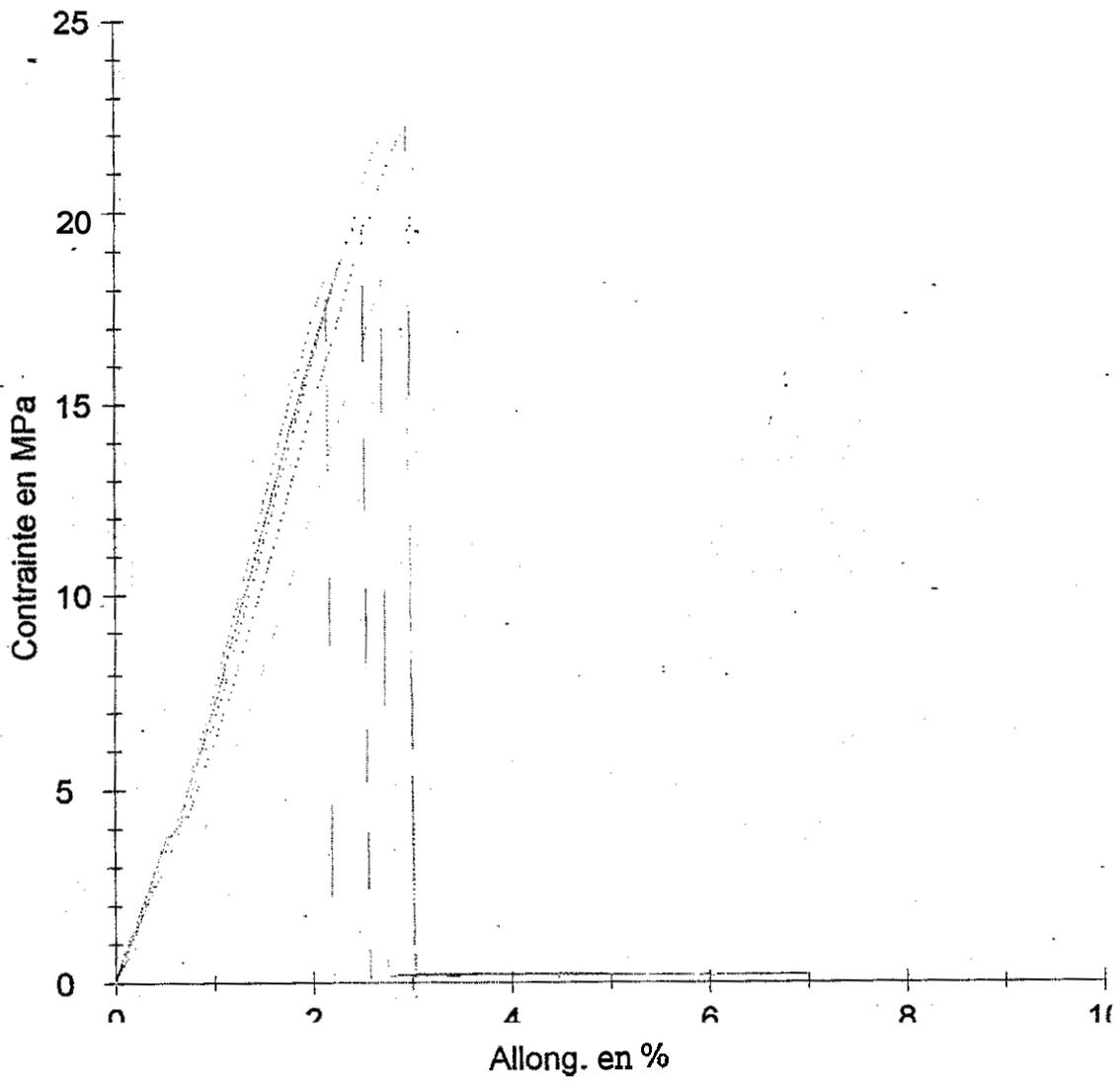
Graphique de series:

PP



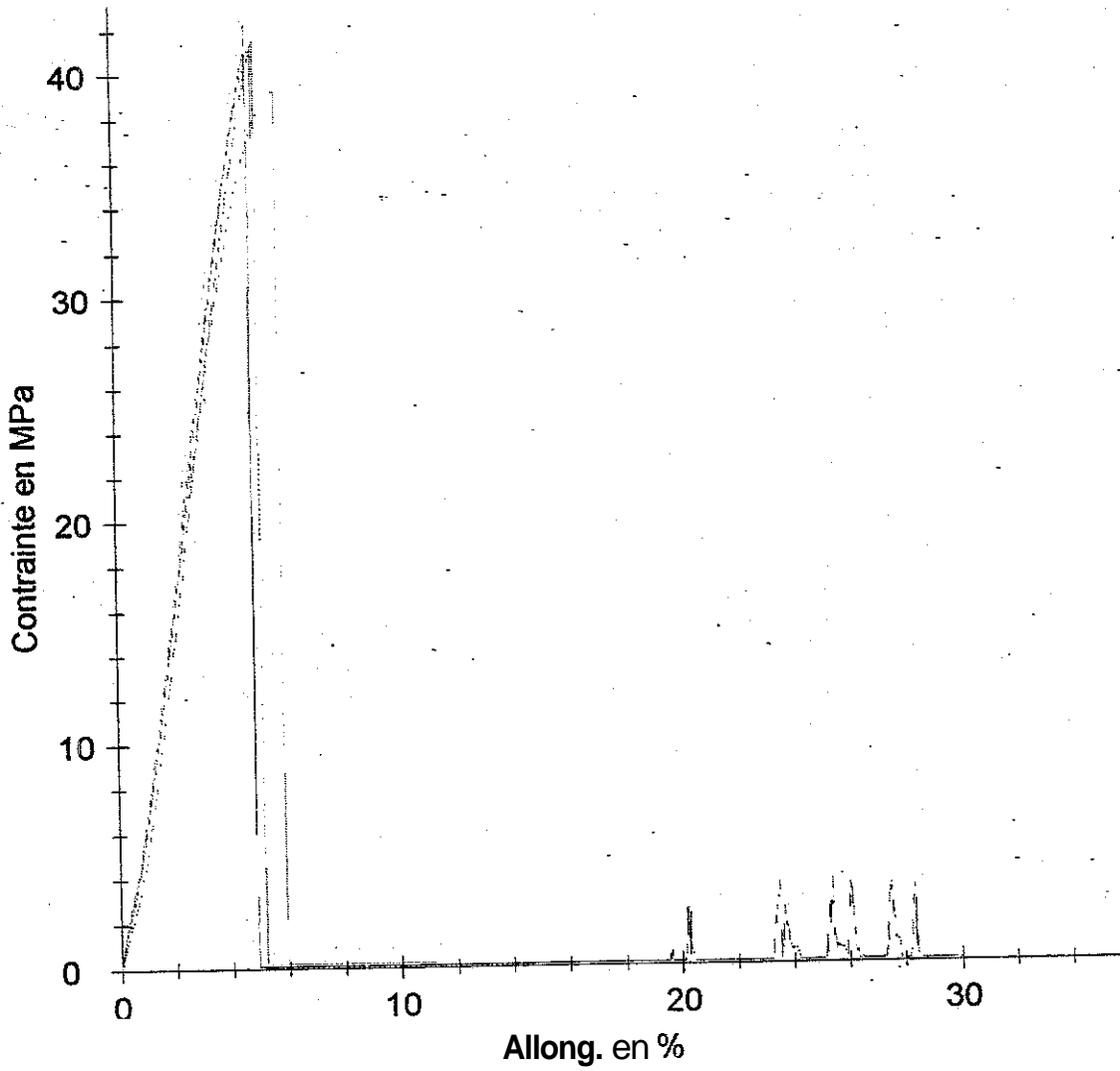
Graphique de series:

A0



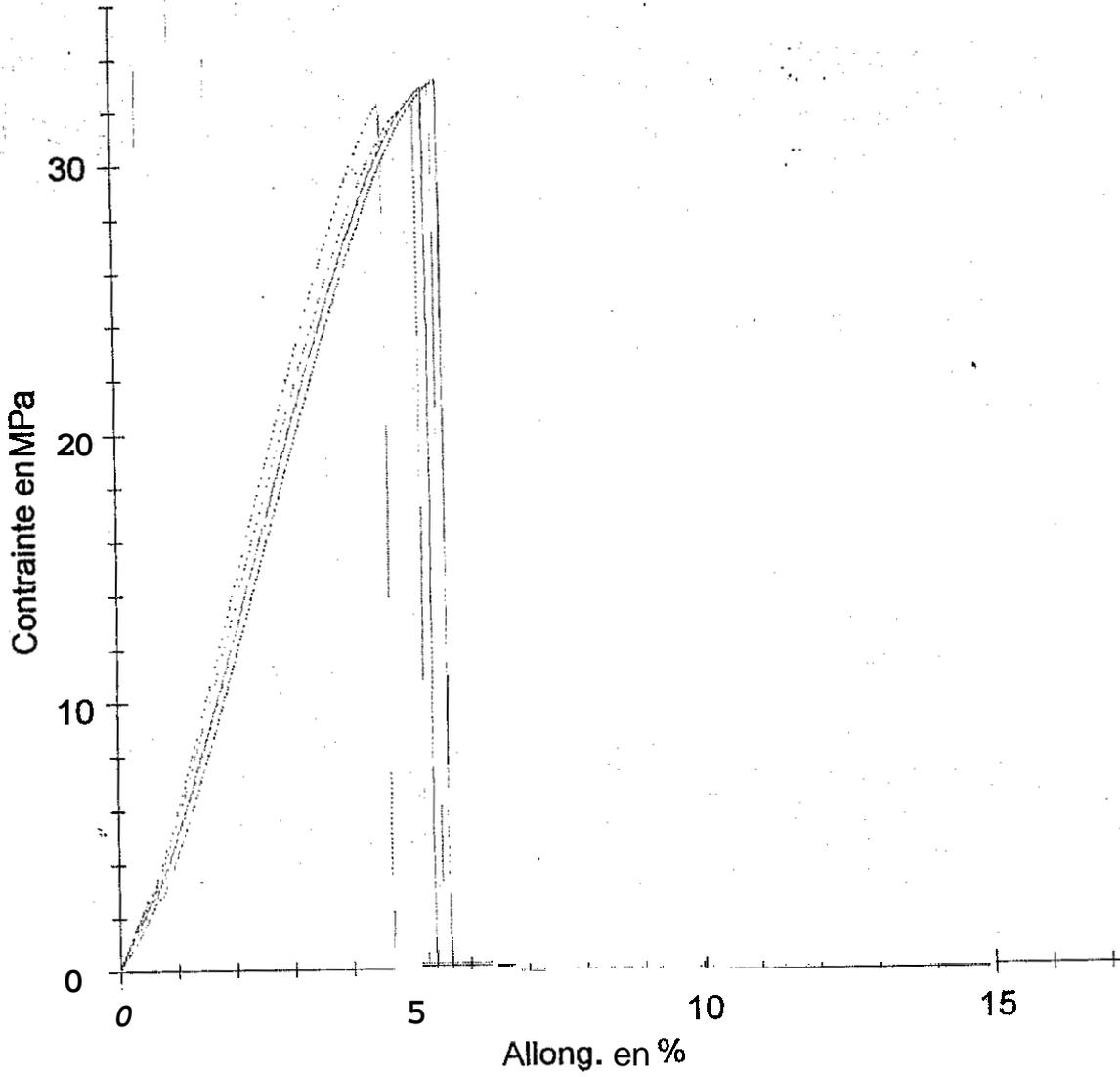
Graphique de series:

A1



Graphique de series:

A2



Graphique de series:

A3

