

**PLASTIFICATION DE COMPOSITES À BASE DE  
POLYACRYLATES POUR LE DÉVELOPPEMENT D'UNE  
MATRICE POLYMÈRE ALTERNATIVE AU PVC**

Par

Mathieu Savard

Mémoire présenté au Département de chimie en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.) de l'Université de Sherbrooke

FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 31 août 2013



Library and Archives  
Canada

Published Heritage  
Branch

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*ISBN: 978-0-494-96233-6*

*Our file Notre référence*

*ISBN: 978-0-494-96233-6*

#### NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

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

#### AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

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

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

Le 13 septembre 2013

*le jury a accepté le mémoire de Monsieur Mathieu Savard  
dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Carmel Jolicoeur  
Directeur de recherche  
Département de chimie

Professeur Armand Soldera  
Codirecteur de recherche  
Département de chimie

Professeur Yue Zhao  
Évaluateur interne  
Département de chimie

Professeur Michel Huneault  
Président rapporteur  
Département de génie chimique et biotechnologique

## SOMMAIRE

Dans le cadre d'un projet de recherche visant le développement d'une matrice alternative au PVC dans la fabrication de couvre-planchers, cette étude traite de la plastification de différentes matrices polymères chargées par le  $\text{CaCO}_3$ . L'objectif global du projet, c'est-à-dire le remplacement du PVC dans la composition des couvre-planchers, est motivé par les effets néfastes de ce plastique sur la santé et l'environnement.

Dans l'introduction, le contexte social derrière l'utilisation du PVC, les travaux antérieurs du groupe de recherche, et la place qu'occupe cette étude dans l'objectif global du projet seront abordés. Ensuite, dans le CHAPITRE 1, un survol de la chimie des polymères et de la plastification sera fait.

La première partie des résultats (CHAPITRE 3) traite de la plastification de composites à base d'ionomères poly(éthylène-*co*-acide méthacrylique), i-E/MAA. Ce type de polymère possède une morphologie complexe lui procurant d'excellentes propriétés mécaniques, mais une mise en œuvre difficile. L'effet de différents plastifiants polymériques de la famille des polyglycols sur les propriétés rhéologiques et mécaniques des composites est discuté. Plus spécifiquement, le PEG, le PPG et les P(EG-*co*-PG) blocs/aléatoires ont été étudiés. L'effet de ces additifs sur le couple requis lors du mélange, sur l'adhésion, ainsi que sur le comportement mécanique du matériau lors d'une déformation dynamique et locale, ont été analysés. Les résultats sont traités en lien avec les propriétés physico-chimiques (polarité, cristallinité,  $T_g$ , viscosité, structure) des plastifiants. Cette étude a permis d'identifier les facteurs critiques derrière la performance de cette famille de plastifiant dans ce type de matrice et d'établir une ligne directrice quant à la sélection d'une structure optimale.

La seconde partie des résultats (CHAPITRE 4) porte sur le développement d'une nouvelle matrice à base d'un mélange binaire plastifié composé de PMMA et de i-E/MAA. Ce système alternatif est inspiré de la morphologie du PVC plastifié. En premier lieu, la plastification du PMMA par différents additifs commerciaux a été investiguée. Notamment, l'effet des plastifiants

sur la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du PMMA et sur les propriétés mécaniques du composite ont été analysés. Les résultats sont comparés avec la miscibilité prédite à partir de paramètres de solubilité ( $\delta$ ) calculés par modélisation atomistique et trouvés dans la littérature. En se basant sur ces résultats, un plastifiant vert issu de ressources renouvelables a été retenu. Dans un deuxième temps, le renforcement du PMMA plastifié par les i-E/MAA a été étudié. L'effet des i-E/MAA sur les propriétés mécaniques et sur le procédé de mélange du composite de PMMA plastifié ont été analysés. L'influence du plastifiant sur la cristallinité des i-E/MAA et la stabilité des agrégats ioniques, ainsi que la répartition de l'additif dans les différentes phases du mélange, ont été vérifiés afin d'expliquer les tendances obtenues. Cette étude a mené à la proposition de matrices alternatives pour la fabrication de couvre-planchers dont les résultats sont prometteurs, malgré certaines propriétés ne respectant pas les requis pour l'application visée.

**Mots clés :** Polymère, Plastification, PMMA, ionomère poly(éthylène-*co*-acrylate)

## REMERCIEMENTS

Je tiens premièrement à remercier mon directeur de recherche, le professeur Carmel Jolicoeur, ainsi que mes co-directeurs, le professeur Armand Soldera et Jean-Claude Mercier de American Biltrite. Leurs conseils, leur appui, leur support et la confiance qu'ils ont eue en moi ont été d'une aide indispensable. Le projet qu'ils m'ont attribué a été une grande source de motivation et d'accomplissement. De plus, je remercie le professeur Yue Zhao pour l'utilisation son équipement et le professeur Michel Huneault pour l'évaluation et la correction de ce mémoire.

Ensuite, j'aimerais remercier les membres du groupe de recherche, Jeff Sharman, Alexandre Beaudoin, Benjamin Duday, Jean-Sébastien Binette et François Porzio ainsi que les membres du laboratoire, Mathieu Rouleau, Nathalie Otis, Thi Cong To.

Finalement, je remercie le CRSNG et American Biltrite pour leur support financier. De plus, j'aimerais ajouter un remerciement particulier à American Biltrite pour l'utilisation de leurs équipements sur une base régulière et au Département de génie civil de l'Université de Sherbrooke pour l'utilisation de la DMA ainsi que Patrice Cousin pour son support quant à l'utilisation de cet appareil.

## TABLE DES MATIERES

CHAPITRE 1. THÉORIE.....	5
1.1. Structure et propriétés des polymères .....	5
1.1.1. Définitions et concepts de base .....	5
1.1.2. Domaines d'état .....	8
1.1.3. Origine de l'élasticité .....	11
1.1.4. Comportements mécaniques .....	12
1.1.4.1. Élasticité et viscosité.....	12
1.1.4.2. Essais en traction .....	15
1.1.4.3. Viscoélasticité .....	16
1.1.5. Les matériaux composites polymères .....	18
1.1.6. Effet de la copolymérisation .....	19
1.2. La plastification (externe) .....	20
1.2.1. Mode d'action d'un plastifiant .....	20
1.2.2. Thermodynamique des mélanges.....	22
1.2.2.1. Entropie combinatoire.....	22
1.2.2.2. Enthalpie de mélange.....	24
1.2.3. Performance d'un système de plastification .....	25
1.2.3.1. Plastifiants.....	25
1.2.3.2. Polymères.....	27
1.2.4. Morphologie du PVC plastifié .....	28
1.3. Les ionomères poly(éthylène- <i>co</i> -acide méthacrylique) .....	29
1.3.1. Structure et morphologie.....	29
1.3.2. Propriétés mécaniques.....	30
CHAPITRE 2. PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	32
2.1. Matériaux et produits utilisés .....	32
2.1.1. Polymères.....	32
2.1.2. Charges.....	32

2.1.3.	Plastifiants .....	33
2.1.3.1.	Plastifiants polymériques .....	34
2.1.3.2.	Plastifiants monomériques .....	35
2.2.	Préparation des échantillons et procédure générale .....	38
2.3.	Rhéologie .....	39
2.3.1.	Viscosité et mise en œuvre des mélanges .....	39
2.3.1.1.	Principe .....	39
2.3.1.2.	Mode opératoire .....	41
2.3.2.	Viscosité des plastifiants .....	41
2.3.2.1.	Principe .....	41
2.3.2.2.	Mode opératoire .....	42
2.4.	Dureté .....	43
2.4.1.	Principe .....	43
2.4.2.	Mode opératoire .....	44
2.5.	Indentation .....	44
2.5.1.	Principe .....	44
2.5.2.	Mode opératoire .....	45
2.6.	Analyse mécanique dynamique (DMA) .....	46
2.6.1.	Principe .....	46
2.6.2.	Mode opératoire .....	48
2.7.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	49
2.7.1.	Principe .....	49
2.7.2.	Mode opératoire .....	51
CHAPITRE 3. PLASTIFICATION DU COMPOSITE E/MAA (85/15-58ZN) PAR LE PEG,		
	PPG ET P (EG-(Y)-PG) .....	53
3.1.	Propriétés des composites i-E/MAA chargés par le CaCO <sub>3</sub> .....	54
3.1.1.	Procédé de mélange .....	54
3.1.2.	Cohésion avec les charges .....	55
3.1.3.	Propriétés mécaniques .....	58



3.2. Effet du PEG et du PPG .....	58
3.2.1. Procédé de mélange.....	59
3.2.2. Propriétés mécaniques.....	60
3.2.3. Cristallisation du PEG dans la matrice.....	61
3.2.4. Migration du plastifiant.....	64
3.3. Effet des P(EG-co-PG) aléatoires .....	64
3.3.1. Procédé de mélange.....	64
3.3.2. Migration des P(EG-co-PG) aléatoires .....	65
3.4. Effet des P(EG-co-PG) blocs .....	66
3.4.1. Procédé de mélange.....	67
3.4.2. Propriétés mécaniques.....	68
3.5. Aspect temporel des tendances obtenues .....	70
3.6. Applicabilité des systèmes .....	72
3.7. Conclusion.....	72
<b>CHAPITRE 4. PLASTIFICATION DU COMPOSITE PMMA ET RENFORCEMENT PAR</b>	
<b>LES I-E/MAA .....</b>	<b>74</b>
4.1. Design de la matrice polymère.....	74
4.1.1. Étape 1 : Plastification du PMMA .....	76
4.1.2. Étape 2 : Renforcement du PMMA plastifié.....	76
4.2. Évaluation de la performance des plastifiants .....	77
4.2.1. Effet des plastifiants sur la Tg du PMMA .....	77
4.2.2. Paramètres de solubilité et miscibilité des plastifiants.....	78
4.2.3. Effet des plastifiants sur les propriétés mécaniques du composite PMMA .....	80
4.3. Problèmes liés au composite PMMA/RicinAce (60 phr).....	81
4.3.1. Propriétés mécaniques.....	81
4.3.2. Procédé de mélange.....	82
4.4. Renforcement par les i-E/MAA .....	83
4.4.1. Effet des i-E/MAA sur le procédé de mélange .....	84
4.4.2. Effet des i-E/MAA sur l'indentation (60 phr).....	85

4.4.3.	Distribution du RicinAce dans les mélanges binaires.....	87
4.4.4.	Effet du RicinAce sur la morphologie des i-E/MAA.....	90
4.4.4.1.	Cristallinité.....	90
4.4.4.2.	Agrégats ioniques.....	93
4.4.5.	Effet des i-E/MAA sur l'indentation (60 phPMMA).....	94
4.5.	Essais en couvre-plancher.....	96
4.6.	Conclusion.....	97

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Énergie de cohésion de quelques polymères communs [22] .....	27
Tableau 2. Nom, structure et abréviation des polymères.....	33
Tableau 3. Masse molaire, taux de PG (mol. %) et DP des polyglycols testés .....	34
Tableau 4. Nom, structure et abréviations des plastifiants .....	36
Tableau 5. Propriétés des plastifiants monomériques testés.....	37
Tableau 6. Propriétés mécaniques des composites LDPE, E/MAA (88/12) et i-E/MAA (85/15-58Zn).....	58
Tableau 7. Analyse de la cristallisation du PEG à l'intérieur de différents polymères, sans charge .....	62
Tableau 8. Paramètres de solubilité des plastifiants .....	79
Tableau 9. Propriétés mécaniques du composite PMMA seul, et plastifié à 60 phr.....	80
Tableau 10. Propriétés mécaniques des composites PMMA/RicinAce (60 phr) et PVC/DOP (40 phr).....	82
Tableau 11. Analyse de la cristallisation du composite E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn).....	91
Tableau 12. Propriétés des revêtements alternatifs et de la tuile PVC .....	96

## LISTE DES FIGURES

Figure 1. a) Description des systèmes étudiés par le groupe de recherche, b) optimisation d'un mélange ternaire par rapport à une propriété spécifique, c) Fini de surface obtenu avec les matrices alternatives développées.....	2
Figure 2. Structure du polychlorure de vinyle (PVC).....	6
Figure 3. Distribution de masses molaires dans les polymères .....	6
Figure 4. Principales architectures des chaînes polymères.....	7
Figure 5. Différents types de copolymères a) aléatoire, b) alterné, c) bloc et d) greffé .....	8
Figure 6. a) Chaînes polymères amorphes, b) lamelles cristallines avec zone interlamellaire formée de boucles, c) lamelles cristallines avec zone interlamellaire amorphe formée de chaînes de liaison d) schématisation en trois dimensions d'un sphérolite [18] .....	9
Figure 7. Évolution du module de Young d'un polymère semi-cristallin avec la température ....	11
Figure 8.a) Élasticité d'origine enthalpique et b) élasticité d'origine entropique.....	12
Figure 9. a) Comportement mécanique d'un solide idéal en traction (loi de Hooke), b) définition de la contrainte de cisaillement, du taux de cisaillement et de la viscosité .....	13
Figure 10. a) Application d'une contrainte en tension avec le modèle des ressorts, b) courbe d'énergie potentielle obtenue avec le modèle des ressorts .....	14
Figure 11. a) Essais en traction d'un polymère rigide (A), ductile (B) et élastique (C).....	15
Figure 12. a) Test de fluage, b) comportement élastique idéale, c) comportement visqueux idéal, d) comportement viscoélastique idéal et d) comportement viscoplastique (i.e viscoélastique) .....	17
Figure 13. Mode d'action d'un plastifiant .....	21
Figure 14. Modèle de réseau pour l'entropie combinatoire de mélange avec a) solvant/solvant, b) polymère/solvant et c) polymère/polymère .....	23
Figure 15. Critères de performance d'un plastifiant .....	26
Figure 16. Mécanisme de plastification du PVC .....	28
Figure 17. Morphologie des ionomères poly(éthylène- <i>co</i> -acide méthacrylique) [44] .....	30

Figure 18. a) structure générale d'un triglycéride et b) structure majoritaire de l'huile de ricin (90%).....	38
Figure 19. a) Représentation schématique de la composition interne d'un rhéomètre-mélangeur HAAKE. b) Courbe couple/température typique obtenue lors du procédé de mélange .....	39
Figure 20. Différentes géométries d'analyse possibles avec un rhéomètre rotatif .....	41
Figure 21. Effet du taux de cisaillement sur a) la contrainte de cisaillement et b) la viscosité. du Bloc 36/64 à 30 °C .....	43
Figure 22. a) Duromètre Shore D utilisé pour déterminer la dureté des composites et b) géométries des modules de pénétration correspondant à différentes échelles de Shore .....	44
Figure 23. Appareil utilisé pour mesurer l'indentation des composites .....	45
Figure 24. Déphase ( $\delta$ ) contrainte-déformation lors d'une analyse mécanique dynamique avec a) une solide idéal. b) un liquide newtonien et c) un polymère .....	46
Figure 25. Courbe DMA ( $\tan \delta$ et $E'$ ) d'un composite PMMA en balayage de température .....	47
Figure 26. Géométrie "Dual cantilever bending" utilisée dans les expériences DMA .....	48
Figure 27. Courbe DMA typique d'un matériau composite polymère en balayage d'amplitude .....	49
Figure 28. Thermogramme DSC typique de a) un polymère semi-cristallin (PE) et b) un polymère amorphe (PMMA).....	50
Figure 29. Courbes couple/température obtenues lors du procédé de mélange des composites E/MAA (88/12) et E/MAA (85/15-58Zn).....	55
Figure 30. Images MEB de surfaces fracturées des composites a) E/O (70/30) en mode ES. b) E/O (70/30) en mode BSE. c) mélange binaire 85/15 des polymères E/O (55/45) et E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) en mode SE et d) mélange binaire 85/15 des polymères E/O (55/45) et E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) en mode BSE.....	56
Figure 31. Images MEB du composite E/O (70/30) avec 5 phr d'agent compatibilisant PE-g-MAH a) en mode ES et b) en mode BSE.....	57
Figure 32. Effet de l'agent compatibilisant PE-g-MAH sur l'indentation finale du composite E/O (70/30).....	57
Figure 33. Effet du PEG et du PPG sur le couple mesuré après 5 minutes de mélange du composite E/MAA (85/15-58Zn).....	59

Figure 34. Effet du PEG et du PPG sur a) l'indentation finale, b) la dureté, c) le module de conservation et d) le $\text{Tan } \delta$ du composite E/MAA (85/15-58Zn).....	61
Figure 35. Fusion du PEG, à un dosage de 5 phr, à l'intérieur de différents polymères (sans charges).....	62
Figure 36. Effet du PEG sur le module de conservation des composites E/MeA (65/35) et E/O (70/30-55/45) avec charges.....	63
Figure 37. Effet du taux de PG dans les P(EG-co-PG) aléatoires sur le couple mesuré après 5 minutes de mélange du composite E/MAA (85/15-58Zn).....	65
Figure 38. Viscosité des P(EG-co-PG) aléatoires et blocs à différents taux de PG.....	66
Figure 39. a) Effet du taux de PG dans les P(EG-co-PG) blocs sur le couple mesuré après 5 minutes de mélange du composite E/MAA (85/15-58Zn), b) Comparaison Ran 36/64 et Bloc 36/64.....	67
Figure 40. Adhésion du composite E/MAA (85/15-58Zn) après le procédé de mélange avec a) 60 phr de PEG, b) 20 phr de Bloc 84/16, c) 40 phr de Bloc 84/16 et d) 60 phr de Bloc 84/16.	68
Figure 41. Effet du Ran 36/64 et Bloc 36/64 sur a) l'indentation finale et b) la dureté .....	69
Figure 42. Effet du taux de PG dans les P(EG-co-PG) blocs sur a) l'indentation finale, b) la dureté, c) le module de conservation et d) le $\text{Tan } \delta$ .....	69
Figure 43. Indentation finale, 48 heures et 1 ans après la mise en forme, du composite E/MAA (85/15-58Zn) plastifié par a) le PEG, b) le PPG et c) comparaison PEG et PPG 1 ans après la préparation des échantillons.....	71
Figure 44. Composition générale de la matrice alternative proposée .....	75
Figure 45. Effet des plastifiants sur la $T_g$ du PMMA (sans charges) .....	77
Figure 46. Courbes couple/température obtenues lors du procédé de mélange des composites a) PMMA et PMMA/RicinAce et b) PMMA/RicinAce (60 phr) avec un taux de cisaillement plus élevé .....	83
Figure 47. a) Valeurs de couple mesurées lors du mélange des composites PMMA/RicinAce (60 phr) à différents taux de E/BMA/MAA (66/24/10-69Zn). b) photos des composites PMMA/RicinAce (60 phr) à différents taux de E/BMA/MAA (66/24/10-69Zn).....	84

Figure 48. Effet des i-E/MAA sur a) l'indentation initiale, b) l'indentation finale et c) la différence initiale-finale du composite PMMA/RicinAce (60 phr) .....	86
Figure 49. a) Effet des i-E/MAA sur la T <sub>g</sub> du PMMA (sans charges, 20 phr de i-E/MAA), b) DMA des composites PMMA/RicinAce (40, 60 phr) et des mélanges binaires plastifiés (60 phr RicinAce) PMMA + E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) .....	88
Figure 50. Effet du RicinAce sur l'indentation initiale des composites E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) et E/BMA/MAA (66/24 /10-37Zn) .....	90
Figure 51. Analyse DSC du composite E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) lors du premier et deuxième cycle de chauffage .....	91
Figure 52. Effet du RicinAce sur a) l'enthalpie de fusion et b) la température de fusion du composite E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) .....	92
Figure 53. Analyse DMA du composite a) E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) seul et b) plastifié avec 20 et 60 phr de RicinAce .....	93
Figure 54. Effet des i-E/MAA sur a) l'indentation initiale, b) l'indentation finale et c) la différence initiale-finale du composite PMMA/RicinAce (60 phPMMA) .....	95

## INTRODUCTION

Le PVC est un matériau que l'on peut retrouver dans plusieurs secteurs d'application tels que la construction, l'électricité, l'automobile, les équipements médicaux, les matériaux emballage, etc. En effet, ce polymère est l'un des plastiques les plus communs après le polyéthylène. Cela s'explique, en grande partie, par son rapport qualité prix très compétitif, sa grande versatilité (applications/procédé) et ses excellentes propriétés : Bonne durabilité, stabilité dimensionnelle, résistance chimique, résistance au fluage et à la traction, facilité à être coloré, etc.

Par contre, la principale limitation de ce polymère est liée à son impact sur la santé et l'environnement [1]. Dans la formulation du PVC, très souvent, des plastifiants à base de phtalates et des stabilisants thermiques à base de plomb sont utilisés. Les phtalates sont potentiellement cancérigènes et perturbateurs endocriniens, alors que le plomb est reprotoxique et néfaste pour l'environnement (accumulation, recyclage). Quant à l'incinération et la combustion du PVC, elles engendrent la production de dioxines et de HCl. De plus, la présence de métaux lourds et de phtalates complexifient la disposition des résidus. Malgré le fait que plusieurs efforts de recherche aient été faits pour le développement d'additifs alternatifs aux phtalates et stabilisants thermiques, l'utilisation du PVC est de plus en plus controversée, particulièrement dans les applications plus sensibles telles que les jouets, les appareils médicaux et les revêtements de sol.

Dans une perspective environnementale, l'objectif global du projet est le développement d'une matrice polymère alternative au PVC, plus spécifiquement, pour la fabrication de couvre-planchers flexibles. Celle-ci doit être sans phtalates ou autres additifs toxiques, recyclable, sans chlore, à faible émanation de composés organiques volatils (COV) et commercialisable (prix, facilité de mise en œuvre, etc.).

Le groupe de recherche, composé de chercheurs académiques (laboratoire Pr. Carmel Jolicoeur, laboratoire Pr. Armand Soldera) et industriels (American Biltrite Canada), a largement étudié les



propriétés et la compatibilité des composites de mélanges binaires/ternaires chargés par le  $\text{CaCO}_3$ . Le  $\text{CaCO}_3$  est l'une des charges minérales les plus abondantes, les moins dispendieuses, et facile à mélanger [2,20]. Ainsi, l'utilisation du calcaire comme agent de charge permet de réduire considérablement le coût du matériau, tout en augmentant la rigidité. Les matrices qui ont été investiguées sont composées de polyoléfines et de copolymères aléatoires à base d'éthylène et d'un second monomère. Selon la structure du second monomère, la polarité et la cristallinité sont modifiées par rapport au polyéthylène (Figure 1a).

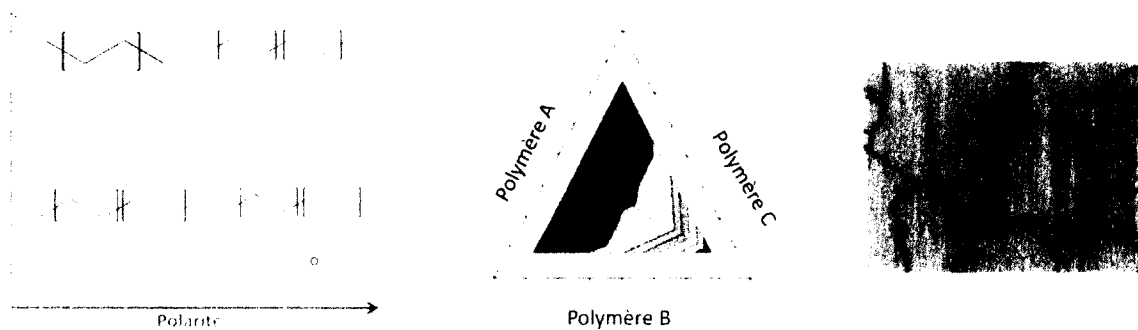


Figure 1. a) Description des systèmes étudiés par le groupe de recherche. b) optimisation d'un mélange ternaire par rapport à une propriété spécifique. c) Fini de surface obtenu avec les matrices alternatives développées

Une catégorie plus avancée de polymère a aussi été étudiée : les ionomères poly(éthylène-co-acide méthacrylique), i-E/MAA. Ce type de polymère possède une structure et une morphologie très complexes qui lui procurent d'excellentes propriétés (flexibilité, dureté, etc.). Depuis sa commercialisation en 1965 par Dupont sous le nom de Surlyn®, les i-E/MAA ont été largement étudiés et différentes applications ont été développées [3,30]. Notamment, leur utilisation à titre d'agent compatibilisant dans les mélanges binaires polyoléfines/polyamides [4] et d'agent de couplage dans les composites [5,6,7,8,9,10] ont été investiguées.

La rhéologie, la compatibilité et les propriétés mécaniques de ces mélanges ont été analysées par le groupe de recherche. L'optimisation des systèmes les plus prometteurs par rapport aux

propriétés critiques (Figure 1b) a permis le développement de matrices alternatives intéressantes d'un point de vue mécanique et mise en œuvre. Toutefois, le comportement en flexion du composite est différent de celui du PVC, et le fini de surface obtenu est inadéquat. En effet, la rétention des saletés est trop élevée, et il y a formation de traînées de noir de carbone en surface lors de l'étape de sablage dans la fabrication de couvre-planchers antistatiques (Figure 1c). Dans ce type de revêtement, du noir de carbone est ajouté aux interstices des grains afin d'augmenter la conductivité électrique.

Il existe différents traitements physiques/chimiques pour modifier les couches superficielles des composites polymères [11,12], et donc, le comportement de surface de ceux-ci. Toutefois, cela entraîne généralement plus d'étapes de transformation et/ou une modification des installations. Un changement dans la composition de la masse est une alternative beaucoup plus simple. La formulation des matériaux plastiques contient plusieurs types d'additifs, chacun d'eux ayant sa fonction spécifique : agent ignifuge, plastifiant, antioxydant, stabilisant thermique, etc. [13,20]. Dans le PVC, l'ajout de certains plastifiants, en plus d'augmenter la flexibilité de ce dernier, améliore ses propriétés de surface, par exemple, sa résistance aux saletés courantes [14].

Les matrices développées jusqu'à maintenant par le groupe de recherche ne contiennent pas, ou peu, de plastifiants. Malgré que cette affirmation soit hypothétique, il est possible que l'ajout de ce type additif dans la formulation du système alternatif améliore les propriétés de surface du composite obtenu. De plus, considérant le mode d'action d'un plastifiant, le comportement en flexion pourrait aussi être amélioré. Ainsi, les travaux décrits dans ce mémoire portent sur l'étude de la plastification de composites à base de différentes matrices chargées par le  $\text{CaCO}_3$ . Deux matrices différentes ont été le sujet de cette investigation : une à base de i-E/MAA seul (CHAPITRE 3), et une seconde à base de mélanges binaires PMMA et i-E/MAA (CHAPITRE 4). L'objectif de ce projet n'étant pas d'étudier l'effet des charges (nature, facteur de forme, granulométrie, dosage etc.), ce paramètre a été maintenu constant dans chaque matériau testé.

Avant d'entrer dans le vif du sujet, dans le CHAPITRE 1, les différents aspects théoriques en lien avec ce projet seront traités. Cette section sera suivie de la partie expérimentale (CHAPITRE 2), où les principes physiques à la base des techniques de caractérisation ainsi que les modes opératoires utilisés seront décrits. Les résultats seront présentés en deux chapitres distincts, pour chacune des matrices étudiées. Finalement, une conclusion générale fera un retour sur les principales tendances obtenues, les implications de celles-ci et les travaux futurs en lien avec ce projet.

## CHAPITRE 1. THÉORIE

Afin de bien comprendre l'interprétation des résultats ainsi que le raisonnement menant à la proposition d'une matrice alternative au CHAPITRE 4, il est important de maîtriser quelques concepts théoriques. Le projet dont il est question dans ce mémoire est large et relié à plusieurs domaines de la science des polymères : comportements mécaniques et rhéologiques, mélanges binaires, plastification/formulation et matériaux composites. Le but de ce chapitre est de faire un survol général de la théorie élémentaire en lien avec ces domaines nécessaires pour la compréhension des chapitres suivants. Les aspects plus spécifiques de la littérature seront mentionnés en parallèle avec l'interprétation des résultats.

### 1.1. Structure et propriétés des polymères

Dans cette section, la physique des polymères sera traitée, plus particulièrement sous un aspect mécanique. Après quelques définitions et concepts de base, les différents comportements mécaniques des polymères, et l'origine moléculaire de ces comportements, seront abordés. Les différents concepts présentés sont tirés de différents ouvrages généraux sur la science des matériaux et des polymères [15,16,17,18,19,20]. De plus, une classe de polymère étudiée dans le cadre de ce projet, les ionomères poly(éthylène-*co*-acide méthacrylique), seront brièvement exposés.

#### 1.1.1. Définitions et concepts de base

Un polymère est une macromolécule composée d'une unité répétitive appelée monomère. La polymérisation de cette unité peut se faire par des réactions en chaîne (radicalaire, ionique), ou par étape (condensation, addition). La Figure 2 montre la structure de base du polychlorure de vinyle où l'unité de répétition est le  $(\text{CH}_2\text{-CHCl})_x$ .

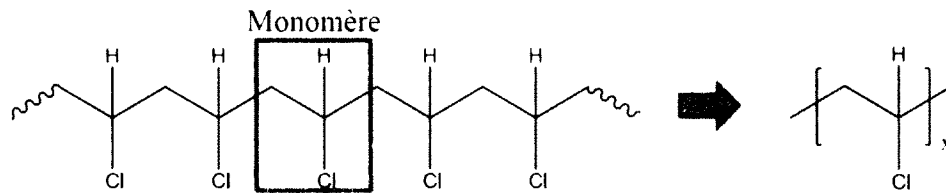


Figure 2. Structure du polychlorure de vinyle (PVC)

Lors de la polymérisation, le processus de terminaison est un phénomène statistique. La longueur des chaînes n'est donc pas homogène. Par conséquent, comme illustré à la Figure 3, il y a une distribution de masses molaires dans le matériau.

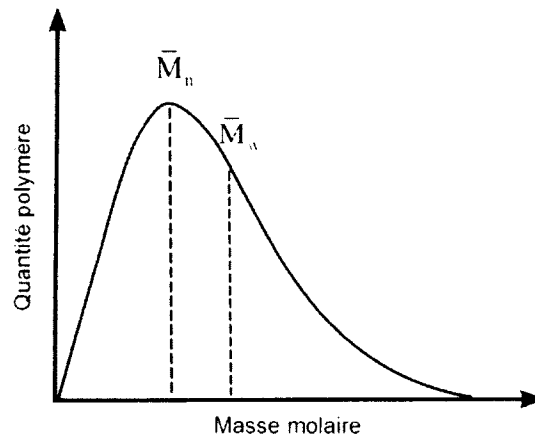


Figure 3. Distribution de masses molaires dans les polymères

Cette distribution est caractérisée par une masse molaire moyenne en nombre ( $\bar{M}_n$ ), en poids ( $\bar{M}_w$ ), un indice de polydispersité ( $\bar{I}_p$ ) et un degré de polymérisation (DP) :

$$\bar{M}_n = \sum_{i=1}^{\infty} x_i M_i \quad [1.1]$$

$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} f_i M_i \quad [1.2]$$

$$\bar{I}_p = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad [1.3]$$

$$DP = \frac{\bar{M}_n - m_f}{M_{\text{monomere}}} \quad [1.4]$$

Où  $x_i$  et  $f_i$  sont, respectivement, la fraction en nombre et en masse de l'espèce ayant la masse  $M_i$ ,  $m_f$  la masse molaire des bouts de chaîne et  $M_{\text{monomere}}$  la masse molaire de l'unité de répétition.  $\bar{M}_w$  est toujours supérieur à  $\bar{M}_n$ . Cette différence diminue lorsque la distribution est plus étroite. Ainsi, la valeur de l'indice de polydispersité ( $\bar{I}_p \geq 1$ ) nous informe sur l'homogénéité des longueurs de chaîne.

Selon la structure du monomère et les conditions expérimentales lors de la polymérisation, les chaînes peuvent croître avec différentes architectures. La Figure 4 montre les principales architectures que l'on retrouve dans les polymères commerciaux : linéaire, ramifié et réticulé.

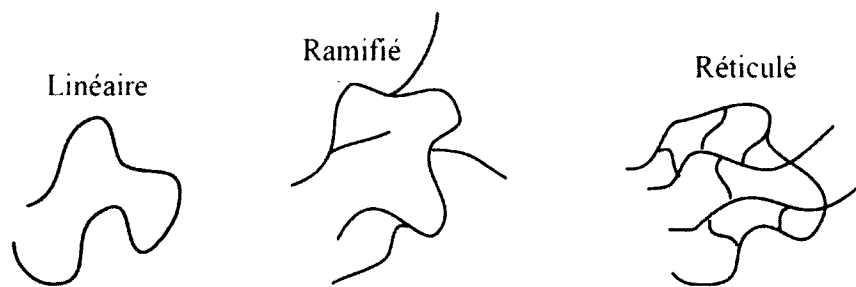


Figure 4. Principales architectures des chaînes polymères

Un polymère linéaire est composé seulement d'une chaîne principale, alors qu'un polymère ramifié contient des chaînes latérales attachées. Lorsque le monomère contient plus de deux sites de polymérisation, il y a formation d'un réseau tridimensionnel où des liaisons covalentes lient les différentes chaînes. Les polymères linéaires et ramifiés sont des thermoplastiques, alors que les polymères réticulés sont des élastomères ou des thermodurcissables. Malgré l'intérêt de la réticulation face à certaines propriétés, l'élasticité plus particulièrement, une fois mis en forme,

les élastomères et thermodurcissables ne sont pas recyclables. L'architecture des chaînes a un effet important sur la cristallinité, le type d'élasticité impliqué lors d'une déformation ainsi que sur les propriétés mécaniques qui en résultent.

Lorsqu'un polymère est composé d'un seul monomère, on parle d'homopolymère. Par contre, une macromolécule peut aussi être composée de plus d'un monomère, on parle alors de copolymère. Tel qu'illustré à la Figure 5, il existe différents types de copolymères selon la disposition des différentes unités répétitives dans la chaîne.

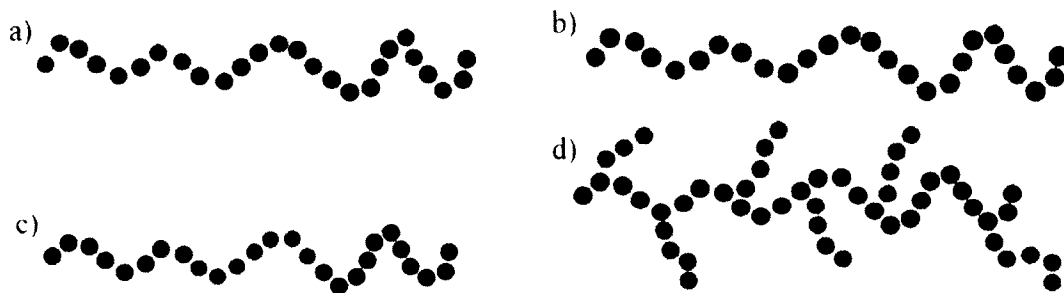


Figure 5. Différents types de copolymères a) aléatoire, b) alterné, c) bloc et d) greffé

Les monomères peuvent être distribués de manière aléatoire (Figure 5a), alternée (Figure 5b), en bloc (Figure 5c) ou encore greffée (Figure 5d). Les copolymérisations aléatoires et en blocs sont utilisées afin de produire des élastomères thermoplastiques, c'est-à-dire des polymères avec des points de réticulation physiques et réversibles, donc recyclables. Les ionomères poly(éthylène-*co*-acide méthacrylique), qui seront abordés à la section 1.3, en sont un exemple. Les agents comptabilisant et les agents de couplage, ajoutés afin d'améliorer la compatibilité des mélanges, sont généralement des copolymères blocs ou greffés.

### 1.1.2. Domaines d'état

Les différents domaines d'état des matériaux polymères, qui régissent en grande partie leur comportement mécanique, sont déterminés par trois principaux paramètres : la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de fusion ou de fluidification ( $T_f$ ) et le taux de cristallinité

( $\chi_c$ ). Dans la phase amorphe (Figure 6a), les chaînes ont une forme de pelote statistique où il n'y a aucun ordre à longue distance. Dans la phase cristalline, les chaînes sont repliées sur elles-mêmes pour former des lamelles (Figure 6b et c). Avec les conditions normales de mise en forme, les polymères ne peuvent cristalliser totalement. Ils sont donc amorphes ou semi-cristallins, avec un certain taux de cristallinité. Ce paramètre peut être présenté en fraction massique ( $\chi_c$ ) ou en volumique ( $v_c$ ) :

$$\chi_c = \frac{M_c}{M}, v_c = \frac{V_c}{V} \quad [1.5]$$

Où  $M$  et  $V$  sont la masse et le volume du polymère,  $M_c$  et  $V_c$  sont la masse et le volume des cristallites. Dans les polymères semi-cristallins, les régions amorphes se situent entre les lamelles cristallines. Ces zones interlamellaires sont constituées de boucles (Figure 6b) et de chaînes de liaison (Figure 6c). Les chaînes de liaison assurent une cohésion entre les différentes régions cristallines.

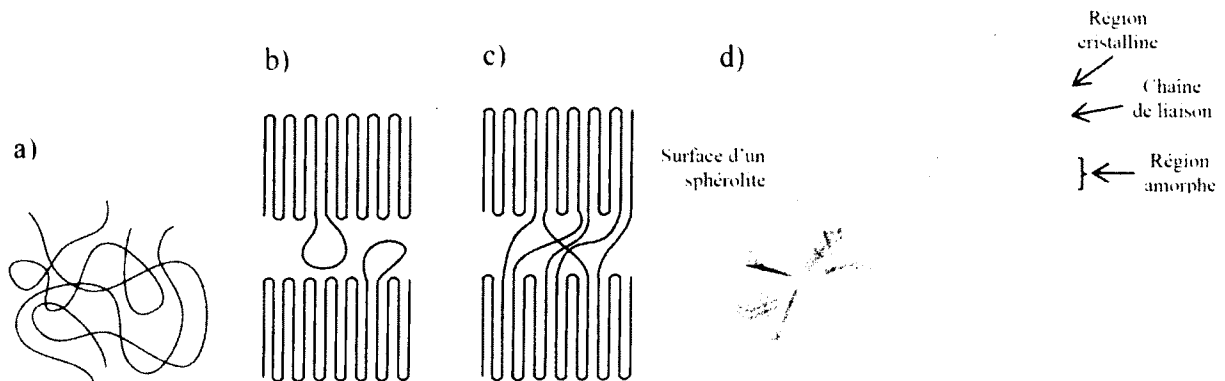


Figure 6. a) Chaînes polymères amorphes, b) lamelles cristallines avec zone interlamellaire formée de boucles, c) lamelles cristallines avec zone interlamellaire amorphe formée de chaînes de liaison d) schématisation en trois dimensions d'un sphérolite [18]

La mobilité des zones amorphes est déterminée par la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Afin de comprendre cette transition, il est important d'introduire le concept de volume libre. Ce



paramètre est le pourcentage d'espace libre entre les atomes par rapport au volume total (libre et occupé par les atomes). Lorsqu'il est inférieur à 2,5 %, la mobilité des chaînes est restreinte par encombrement stérique. Ce paramètre augmente suite à une élévation de la température. La  $T_g$  est la température à laquelle ce volume correspond à 2,5%, c'est-à-dire lorsque l'espace libre entre les atomes est suffisant pour permettre le mouvement individuel des chaînes. Ainsi, lorsque la température est inférieure à la  $T_g$ , les chaînes amorphes sont figées et peu mobiles, le polymère est alors à l'état vitreux. Dans la situation inverse, lorsque  $T > T_g$ , les chaînes qui constituent les zones amorphes peuvent se mouvoir les unes par rapport aux autres. S'il y a un réseau qui assure un maintien de la structure (réticulation physique ou chimique), le polymère est alors à l'état caoutchoutique.

Quant aux régions cristallines, les transitions caractéristiques sont la cristallisation ( $T_c$ ) et la fusion ( $T_f$ ). La cristallisation d'un polymère comprend deux étapes : la germination et la croissance. Avec l'agitation thermique, quelques segments de chaîne peuvent s'aligner pour former des germes. Malgré l'énergie libre de cristallisation favorable, la tension interfaciale engendrée ne l'est pas. Ainsi, des germes se forment et se déforment jusqu'à une certaine taille critique où l'énergie libre de cristallisation compense pour la tension interfaciale créée. Les germes stables ainsi formés favorisent l'alignement des chaînes adjacentes et il y a donc croissance des lamelles cristallines. Dans la majorité des procédés industriels de mise en œuvre, les lamelles cristallines croissent de manière radiale autour d'un germe pour former une superstructure sphérique appelée sphérolite. La Figure 6d montre une image schématisée d'un sphérolite en trois dimensions où l'on peut voir les régions cristallines et les zones interlamellaires amorphes distribuées de manière radiale.

Illustrée à la Figure 7, l'évolution du module de Young ( $E$ ) d'un polymère semi-cristallin avec la température démontre bien l'effet important de la  $T_g$  et de la  $T_f$  sur les propriétés mécaniques. Le module de Young sera défini dans la section 1.1.4.1. La figure ci-dessous nous révèle que cette grandeur physique est proportionnelle à la rigidité.

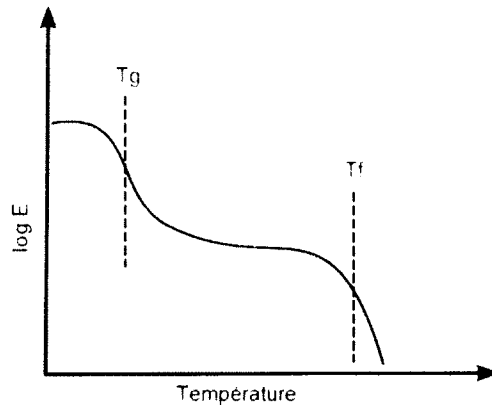


Figure 7. Évolution du module de Young d'un polymère semi-cristallin avec la température

Avant la  $T_g$ , la mobilité individuelle des chaînes qui constituent les zones amorphes est très faible. Le polymère a donc un module très élevé, il est dans l'état vitreux. Lorsque la  $T_g$  est atteinte, une diminution brusque du module est observée à cause de la dissipation de l'énergie par le mouvement des chaînes amorphes. À une température intermédiaire entre la  $T_g$  et la  $T_f$ , il y a un plateau où les cristallites assurent le maintien de l'élasticité et du module. À  $T > T_f$ , l'énergie thermique est suffisante afin de détruire le réseau cristallin. Il y a alors un écoulement visqueux car les chaînes glissent librement les unes par rapport aux autres, sans aucun réseau qui assure un maintien de la structure.

### 1.1.3. Origine de l'élasticité

Par rapport aux oligomères et aux molécules organiques de petites tailles, l'énergie de déformation supérieure des polymères est expliquée, en grande partie, par l'enchevêtrement des chaînes et la cohésion intermoléculaire très élevée. Par contre, l'origine de l'élasticité, c'est-à-dire la capacité d'un polymère à retrouver ses dimensions initiales suite à une déformation, est légèrement plus complexe. La force de rappel ( $F_r$ ) est expliquée par deux contributions différentes, une contribution enthalpique et une entropique.

$$F_r = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} + T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad [1.6]$$

Lorsqu'une tension est appliquée sur le polymère, il y a une augmentation des distances interatomiques et des angles de valence (Figure 8a). Cela engendre une élévation de l'énergie interne. Donc, lorsque la tension est supprimée, le polymère retrouve son état énergétique initial, plus stable, correspondant aux longueurs de liaison et aux angles de valence d'équilibre. Les polymères amorphes vitreux et les polymères semi-cristallins (aux faibles déformations) possèdent ce type d'élasticité.

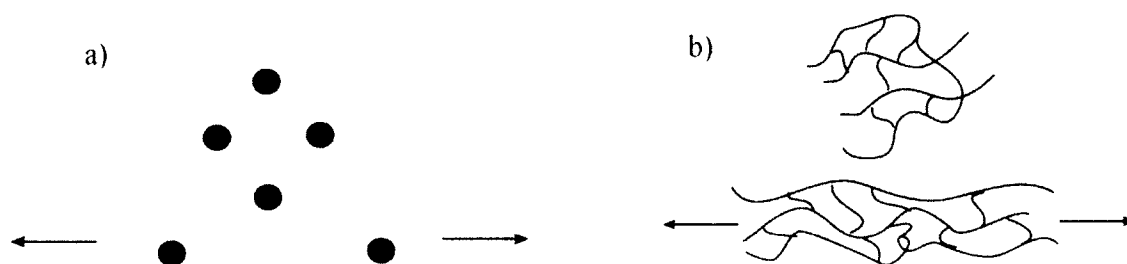


Figure 8.a) Élasticité d'origine enthalpique et b) élasticité d'origine entropique

Sous l'effet de la tension appliquée, il peut aussi y avoir un alignement des chaînes amorphes ( $T_g < T$ ), ce qui engendre une diminution de l'entropie par rapport à la conformation initiale sous forme de pelote statistique (Figure 8b). Ainsi, il y a une force entropique qui pousse les chaînes à retrouver leur conformation initiale plus favorable thermodynamiquement. La conservation de l'énergie est assurée par un réseau tridimensionnel qui empêche la relaxation des chaînes. Les élastomères (réticulation chimique) et élastomères thermoplastiques (réticulation physique réversible) ont ce type d'élasticité, en plus des polymères semi-cristallins ( $T_f > T > T_g$ ) où les zones cristallines peuvent être considérées comme des points de réticulation.

#### 1.1.4. Comportements mécaniques

##### 1.1.4.1. Élasticité et viscosité

Afin de bien comprendre le comportement mécanique des polymères, il est important d'aborder les concepts d'élasticité et de viscosité. Lorsqu'un solide idéal est soumis à une contrainte en

traction, il y a une relation linéaire entre la contrainte ( $\sigma$ ) et la déformation ( $\epsilon$ ). Le facteur de proportionnalité est le module de Young ( $E$ ). Illustrée à la Figure 9a, cette relation qui décrit le comportement mécanique d'un solide idéal est la loi de Hooke. Dans un second temps, illustré à la Figure 9b, lorsqu'un liquide est soumis à une contrainte en cisaillement, il y a un facteur de proportionnalité entre la contrainte ( $\tau$ ) et le taux de cisaillement résultant ( $\dot{\gamma}$ ). Ce facteur est la viscosité ( $\mu$ ). Un liquide est dit idéal, ou newtonien, si la relation est linéaire, c'est-à-dire si la viscosité demeure constante avec le taux de cisaillement. Par contre, les polymères sont généralement rhéofluidifiant. En effet, l'alignement des chaînes dans la direction du cisaillement est souvent à l'origine d'une diminution de la viscosité avec le taux de cisaillement.

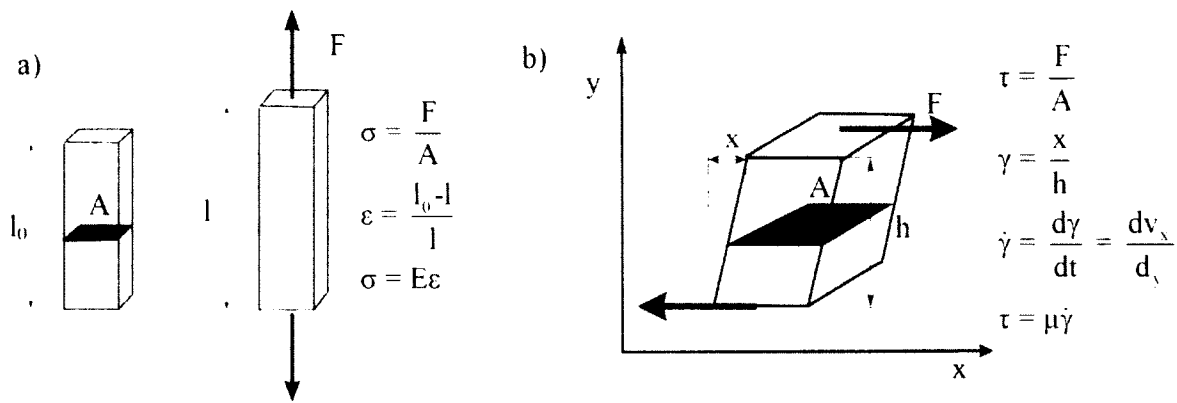


Figure 9. a) Comportement mécanique d'un solide idéal en traction (loi de Hooke), b) définition de la contrainte de cisaillement, du taux de cisaillement et de la viscosité

La loi de Hooke, qui concerne les faibles déplacements, peut être obtenue avec un modèle simple où les liaisons covalentes entre les atomes sont représentées par des ressorts. Afin de simplifier le développement, l'application d'une contrainte parallèle aux ressorts verticaux sera traitée, ce qui engendre une augmentation de la distance interatomique ( $\Delta a$ ) dans cette direction seulement (Figure 10a).

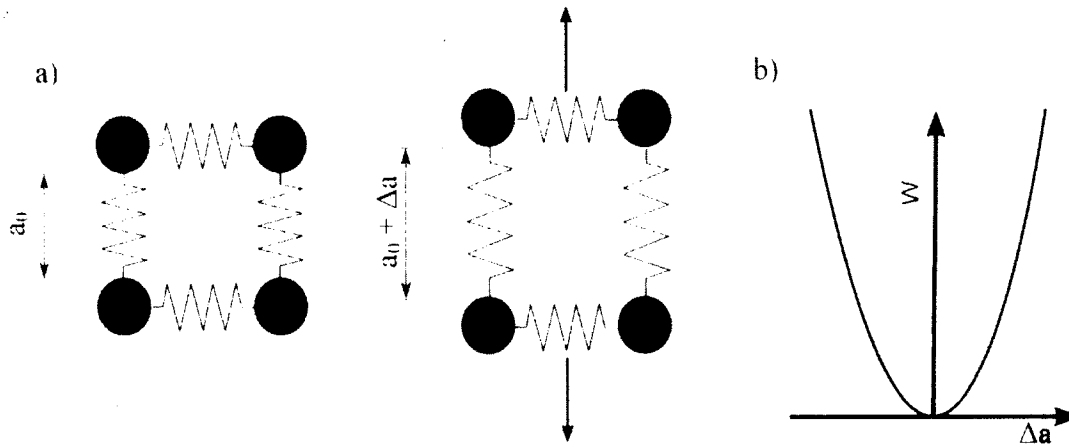


Figure 10. a) Application d'une contrainte en tension avec le modèle des ressorts. b) courbe d'énergie potentielle obtenue avec le modèle des ressorts

Avec ce modèle, la force de rappel ( $F_r$ ) est exprimée par la relation suivante :

$$F_r = \Delta a \sum_{i=1}^n k_i = \Delta a (n \times k_i) = \Delta a \times K \quad [1.7]$$

Où  $K$  est la constante de rappel des ressorts ayant chacun une constante de raideur  $k_i$ . La force est appliquée sur un volume  $V = Sa_0$  où  $S$  est la surface de la section transversale. Si l'on réduit la force appliquée par le volume, l'équation [1.7] devient :

$$\frac{F}{Sa_0} = K \times \frac{\Delta a}{Sa_0} \quad [1.8]$$

La contrainte  $\sigma = F/S$  est donc liée à la déformation  $\varepsilon = \Delta a/a_0$  par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{K}{Sa_0} \times \frac{\Delta a}{a_0} = E\varepsilon \quad [1.9]$$

Ainsi, aux faibles déformations, un modèle où l'étirement des liaisons est traité avec un système simple de ressort permet d'obtenir la loi de Hooke. Donc, le module de Young est causé par l'élasticité d'origine enthalpique, c'est-à-dire l'augmentation des distances interatomiques. Toutefois, à la Figure 10c où l'énergie de liaison ( $W$ ) est présentée en fonction de l'élongation/rétrécissement ( $\Delta a$ ), la symétrie de la courbe d'énergie potentielle obtenue avec le système des ressorts néglige le phénomène de dilatation thermique. Un modèle électrostatique, légèrement plus complexe, tient compte de cet effet thermique.

#### 1.1.4.2. Essais en traction

Un essai en traction consiste à appliquer différentes valeurs de contrainte en tension, et mesurer la déformation résultante. La Figure 11 montre trois essais en traction, caractéristiques de trois comportements mécaniques différents : fragile (A), ductile (B) et élastique (C).

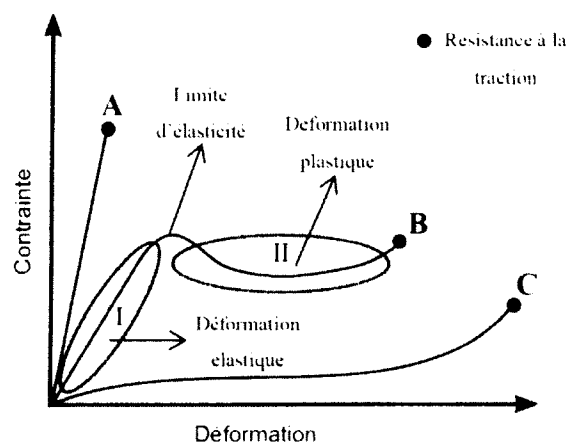


Figure 11. a) Essais en traction d'un polymère rigide (A), ductile (B) et élastique (C).

Dans le matériau A, le module de Young et la contrainte à la rupture (résistance à la traction) sont très élevés. Par contre, l'élongation à la rupture est faible. Ce type de courbe est caractéristique des polymères amorphes vitreux ( $T_g > T$ ). En effet, dans ce domaine d'état, la déformation est principalement causée par l'élongation des liaisons et l'augmentation des angles

de valence (élasticité enthalpique). Cela requiert beaucoup d'énergie, donc la contrainte est élevée. Cependant, l'élongation à rupture, associée au bris des liaisons, est faible.

La courbe obtenue avec le matériau B est légèrement plus complexe. On peut remarquer deux parties distinctes. Dans la partie I, il y a un comportement élastique respectant la loi de Hooke où la déformation est réversible. Après une certaine contrainte (limite d'élasticité), le comportement mécanique du polymère s'écarte de la loi de Hooke. Il entre alors dans une déformation plastique irréversible. Ce type de courbe est caractéristique des polymères semi-cristallins. Aux faibles déformations, l'élasticité est principalement enthalpique (étirement des liens), malgré une légère contribution entropique possible (chaînes de liaison entre les différentes régions cristallines). Lorsque la limite d'élasticité est atteinte, il y a un glissement des zones cristallines, ce qui engendre une déformation plastique (irréversible). Néanmoins, l'énergie est dissipée par le mouvement des chaînes et il n'y a pas rupture du polymère.

Les polymères amorphes ( $T_g < T$ ) avec un réseau de réticulation chimique (élastomère) ou physique (élastomère thermoplastique) ont un comportement mécanique caractéristique de la courbe C. Par élasticité entropique, la déformation est réversible sur une large gamme d'élongation. Comparativement aux polymères amorphes vitreux (A) et semi-cristallins (B), la contrainte associée à la déformation est plus faible car l'énergie requise pour l'étirement des chaînes (interactions non-covalentes) est beaucoup moins élevée que celle requise pour l'étirement des liens (interactions covalentes). Par conséquent, la présence de points de réticulation dans l'architecture des chaînes procure au matériau une excellente déformabilité réversible.

#### *1.1.4.3. Viscoélasticité*

Dans la section précédente, des mesures d'élongation à différentes valeurs de contrainte ont été abordées en lien avec la cristallinité, l'architecture des chaînes et la  $T_g$ . Toutefois, ce type d'essai ne tient pas compte de l'effet temporel de l'élongation causé par la déformation visqueuse des

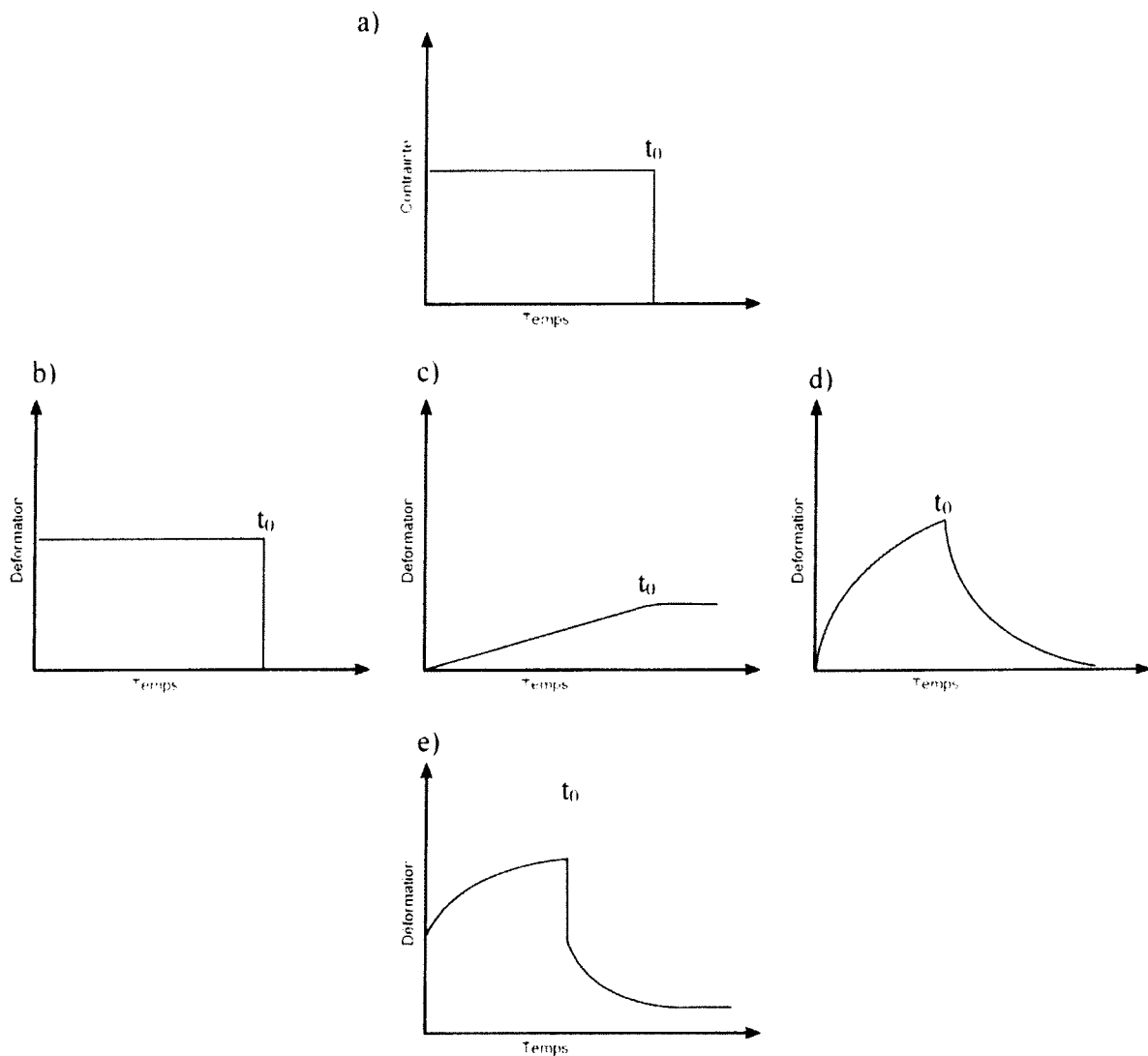


Figure 12. a) Test de fluage, b) comportement élastique idéale, c) comportement visqueux idéal, d) comportement viscoélastique idéal et d) comportement viscoplastique (i.e viscoélastique)

polymères. En effet, le glissement latéral des chaînes est à l'origine d'un comportement visqueux, ce qui procure aux polymères leurs propriétés viscoélastiques. Un test de fluage met en évidence la viscoélasticité des matériaux polymères. Dans ce type d'essai, illustrée à la Figure 12a, une contrainte constante est appliquée et l'élongation est mesurée en fonction du temps. Avec un matériau élastique idéal, il y a une déformation instantanée et réversible (Figure 12b). Avec un liquide visqueux idéal, il y a une variation linéaire et irréversible de la déformation



(Figure 12c). Ces deux modèles idéaux, en parallèle, donnent lieu à la viscoélasticité où il y a une variation de la déformation avec le temps, mais réversible (Figure 12d). D'un point de vue moléculaire, le comportement élastique est associé à l'étirement des liaisons, la viscoélasticité à l'étirement des chaînes, et la viscosité au glissement latéral des chaînes. Ainsi, la viscoplasticité des polymères est causée par une contribution de ces trois comportements idéaux (Figure 12e). Conventionnellement, la viscoélasticité est décrite par le comportement mécanique illustré à la Figure 12e. Ainsi, cet ouvrage suivra cette convention et utilisera le terme viscoélastique, non pas viscoplastique. Aux faibles déformations, avec une addition linéaire de ces trois comportements idéaux, un modèle analytique qui relie la contrainte, la déformation et le temps peut être obtenu. Dans cette plage de déformation, le polymère est dans le régime viscoélastique linéaire. Par contre, après une certaine valeur de déformation, la relation n'est plus linéaire et elle est beaucoup plus complexe. Le matériau est alors dans le régime non-linéaire. Malheureusement, avec l'ampleur des charges auxquelles sont soumis les polymères lors de leur vie d'utilisation, la déformation est très souvent non linéaire. Par conséquent, la prédiction de la réponse viscoélastique à partir de ces modèles idéaux est difficile.

Une analyse mécanique dynamique (DMA) permet une étude approfondie de la viscoélasticité des polymères. Le principe de cette méthode sera abordé dans la section 2.6.1.

#### 1.1.5. Les matériaux composites polymères

Les matériaux composites polymères sont constitués d'une matrice continue et de charges minérales et/ou organiques. Les charges peuvent modifier plusieurs caractéristiques : résistance à la traction, à l'impact, propriétés thermiques, électriques, acoustiques ainsi que la stabilité, la viscosité, la perméabilité, l'inflammabilité etc. Généralement, elles permettent d'obtenir un matériau avec les propriétés requises à moindre coût. Toutefois, certains types de charges plus spécialisées procurent une valeur ajoutée aux polymères pour des applications à haute performance.

La matrice, composée d'un ou plusieurs polymères, assure le transfert de contrainte vers les charges plus rigides. Il en résulte, généralement, une augmentation du module et une diminution de l'élongation à la rupture. Toutefois, l'efficacité de ce transfert dépend fortement de la qualité de l'interface charges/polymère dans le composite. Avec une mauvaise cohésion, l'effet de renforcement est beaucoup moins accentué, voire absent. Jusqu'à une certaine limite, le composite peut être vu comme une matrice polymère avec la présence de bulles d'air. Une mauvaise interface peut être améliorée par un traitement de surface des charges ou par l'utilisation d'agents de couplage. La géométrie, la taille et l'alignement des charges sont aussi des facteurs qui influencent beaucoup l'effet de renforcement. Généralement, l'augmentation du facteur de forme (longueur/diamètre) et la diminution de la taille des particules sont bénéfiques.

#### 1.1.6. Effet de la copolymérisation

La cristallisation des polymères requiert un alignement des chaînes. Ainsi, tout aspect structural défavorable à ce processus diminue la cristallinité. Par exemple, la copolymérisation d'un monomère non cristallisable avec un monomère cristallisable perturbe la cristallinité de ce dernier. Par contre, l'effet est différent selon le type de copolymère. La copolymérisation bloc provoque un élargissement de la fusion, sans avoir d'effets significatifs sur la température de transition. Cela contraste avec la copolymérisation aléatoire qui diminue substantiellement la  $T_f$  et a un effet beaucoup plus marqué sur le taux de cristallinité. Un copolymère aléatoire peut être considéré comme un mélange de deux homopolymères parfaitement miscibles. Ainsi, une  $T_g$  moyenne, régie par l'équation de Fox, est obtenue (voir 1.2.1). Cet effet de la copolymérisation aléatoire est appelée plastification interne. Cela contraste avec la plastification externe, qui sera le sujet de la section 1.2.

Dans les matériaux composites, lorsque le second monomère a une plus grande affinité avec les charges, l'interface est améliorée. Il en résulte de meilleures propriétés mécaniques. Dans la section 3.1, la rhéologie, la qualité de l'interface charges/matrice et les propriétés mécaniques de quelques copolymères à base de poly(éthylène) seront décrits.

## 1.2. La plastification (externe)

La section 1.1 a traité de la structure et des propriétés des polymères. Une attention plus particulière a été portée au comportement mécanique de ceux-ci, en lien avec la cristallinité, la  $T_g$  et la  $T_f$ . Un plastifiant est un additif ajouté dans la formulation du matériau afin d'augmenter sa déformabilité et de faciliter sa mise en œuvre. Dans certain cas, l'effet désiré est seulement à la température de travail, sans affecter les propriétés mécaniques à la température d'utilisation. On parle alors d'agent d'aide au procédé. Ce type de plastification sera le sujet du CHAPITRE 3. Cette section traitera du mode d'action d'un plastifiant, de la thermodynamique derrière le phénomène ainsi que des facteurs reliés à la performance d'un système polymère/plastifiant. Les différents concepts abordés sont relatés dans différents ouvrages généraux sur la plastification [21,22]. De plus, considérant l'objectif global du projet, la morphologie du PVC plastifié sera décrite. Cela n'est pas sans intérêt car la matrice alternative étudiée au CHAPITRE 4 est inspirée de ce système.

### 1.2.1. Mode d'action d'un plastifiant

Lorsque le procédé de mélange se produit à l'état fondu, le plastifiant ajouté diminue l'enchevêtrement, la friction entre les chaînes et les interactions intermoléculaires. Il en résulte une diminution de la viscosité par lubrification interne. De plus, lors de la mise en œuvre, la formation d'un film liquide à la surface du mélange peut aussi être bénéfique en diminuant la friction et l'adhésion avec les parois du mélangeur. Cet effet est appelé lubrification externe. Il est à noter que l'incorporation du plastifiant dans la matrice peut aussi se faire à basse température par diffusion et absorption de l'additif à travers les pores des grains de polymère. Un exemple de cela est la plastification du PVC qui sera abordée dans la section 1.2.4. Une fois le plastifiant distribué au niveau moléculaire dans la matrice, à l'état solide, il en résulte une intercalation entre les différentes chaînes des zones amorphes, comme le montre la Figure 13.

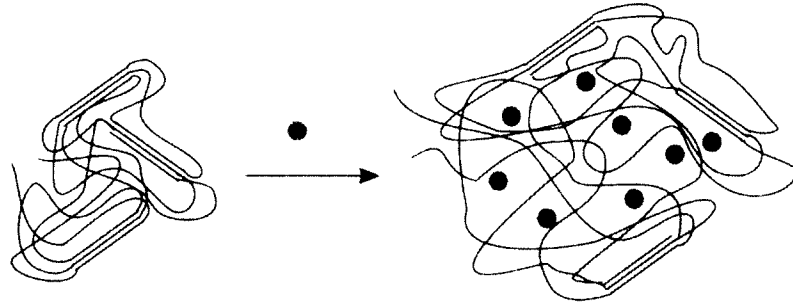


Figure 13. Mode d'action d'un plastifiant

Cela se traduit par une augmentation du volume libre et donc, une diminution de la température de transition vitreuse. Ainsi, les zones amorphes ont une plus grande mobilité et le caractère visqueux du polymère augmente par rapport au comportement élastique. Lorsque le mélange polymère/plastifiant est totalement miscible, la  $T_g$  du mélange est régie par l'équation de Fox :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

Où  $w_i$  et  $T_{gi}$  sont, respectivement, la fraction massique et la température de transition vitreuse du polymère et du plastifiant. Une distinction peut être faite entre un plastifiant primaire (solvant) et un plastifiant secondaire (non-solvant). Un plastifiant primaire attaque les zones cristallines et amorphes alors qu'un plastifiant secondaire a un effet sur les régions amorphes seulement. Par contre, comme il sera mentionné dans la section 1.2.3.2, les régions cristallines sont très difficiles à perturber.

Paradoxalement, en fonction du dosage et du système polymère/plastifiant, il peut y avoir un phénomène d'antiplastification, c'est-à-dire une augmentation de la rigidité. Dans les polymères amorphes, la formation d'un réseau suite à l'ajout de petites molécules rigides ayant de fortes interactions avec le polymère peut être à l'origine de cela [23,24,25]. Avec les polymères cristallisables, l'ajout de plastifiant peut augmenter la cristallinité en diminuant la barrière d'activation associée à la cristallisation. Généralement, le phénomène d'antiplastification se

produit aux faibles dosages. Un exemple très commun est la plastification du PVC où il y a un phénomène d'antiplastification jusqu'à 5 phr environs, suivi d'un effet de plastification.

### 1.2.2. Thermodynamique des mélanges

Pour augmenter le volume libre du polymère, le plastifiant doit former un mélange homogène au niveau moléculaire. En effet, s'il y a séparation de phases, la partie ségréguée influe très peu sur ce paramètre.

La miscibilité d'un système polymère/plastifiant est dictée par l'énergie libre de mélange ( $\Delta G_m$ ) :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad [1.10]$$

Où  $\Delta H_m$ ,  $\Delta S_m$  et  $T$  sont, respectivement, l'enthalpie, l'entropie et la température de mélange. Pour avoir la formation d'un mélange miscible,  $\Delta G_m$  doit être inférieur à zéro. Comme le montre l'équation ci-dessus,  $\Delta G_m$  dépend d'un facteur enthalpique ( $\Delta H_m$ ), d'un facteur entropique ( $\Delta S_m$ ) et de la température. Afin d'étudier la thermodynamique des mélanges, la contribution entropique et enthalpique seront traitées individuellement.

#### 1.2.2.1. Entropie combinatoire

L'entropie combinatoire représente le mélange de deux composantes dans un réseau, tel qu'illustré à la Figure 14, et  $\Delta S_m$  correspond alors au nombre de configurations possibles. Avec la définition statistique de l'entropie, en assumant que l'entropie des composantes pures ( $S_1$ ,  $S_2$ ) est négligeable par rapport à l'entropie du mélange ( $S_{1-2}$ ), le  $\Delta S_m$  est :

$$\Delta S_m = S_{1-2} - S_2 - S_1 = \Delta S_{1-2} = k \ln \Omega_{1-2} \quad [1.11]$$

Où  $k$  est la constante de Boltzmann et  $\Omega_{1,2}$  est le nombre de configurations possibles dans le mélange. Dans un réseau à  $N$  cellules avec  $N_1$  et  $N_2$  molécules ( $N = N_1 + N_2$ ), le nombre de configurations possibles peut être calculé.

$$\Omega_{1,2} = \frac{N!}{N_1!N_2!} \quad [1.12]$$

Avec cette valeur de  $\Omega_{1,2}$ , le développement du  $\Delta S_m$  donne l'entropie combinatoire :

$$\Delta S_m = -k(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2) \quad [1.13]$$

Où  $x_i$  est la fraction molaire des deux composantes du mélange. Toutefois, dans les systèmes polymère/solvant et polymère/polymère, à cause de la masse molaire élevée des composés, Flory et Huggins ont pu montrer, séparément, que  $x_i$  peut être remplacé par des fractions volumiques ( $v_i$ ) :

$$\Delta S_m = -k(N_1 \ln v_1 + N_2 \ln v_2) \quad [1.14]$$

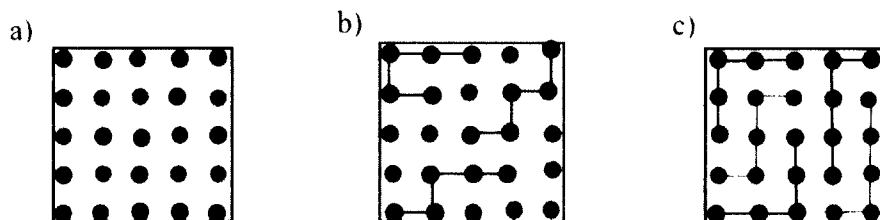


Figure 14. Modèle de réseau pour l'entropie combinatoire de mélange avec a) solvant/solvant, b) polymère/solvant et c) polymère/polymère

Selon l'équation [1.14], l'entropie de mélange est toujours supérieure à zéro car  $v_1$  et  $v_2$  sont des fractions volumiques. Conceptuellement, cela est compréhensible car, généralement, le degré de désordre et le nombre d'états disponibles au système sont plus élevés dans les mélanges, par rapport aux composantes pures. Donc,  $-T\Delta S_m$ , qui est inférieur à zéro, contribue à diminuer

l'énergie libre, ce qui est favorable thermodynamiquement. Toutefois, lorsque la masse molaire des composés augmente, le nombre de configurations possibles est restreint par des liaisons covalentes (Figure 14b et c). Ainsi, dans les mélanges polymère/solvant,  $\Delta S_m$  est très faible et a peu d'influence sur le  $\Delta G_m$ .

#### 1.2.2.2. Enthalpie de mélange

Le développement de l'entropie combinatoire présenté à la section précédente illustre bien que ce facteur est favorable à la miscibilité, mais sa contribution est très faible dans les mélanges de polymère/solvant. Par conséquent, l'enthalpie de mélange est généralement le facteur déterminant. D'un point de vue énergétique, le processus de plastification est un phénomène compétitif entre les interactions polymère-polymère et plastifiant-plastifiant par rapport aux interactions polymère-plastifiant. Suivant cette logique, une énergie de cohésion trop élevée, du plastifiant par rapport au polymère, ou vice-versa, n'est pas favorable. Par énergie de cohésion, nous faisons référence à la force attractive d'une chaîne polymérique à une autre, ou encore d'une molécule de solvant à une autre. Autrement dit, des interactions intermoléculaires équivalentes sont recherchées. Une grandeur intrinsèque à chaque composé, appelé paramètre de solubilité ( $\delta$ ), est directement relié à la densité d'énergie cohésive (CED) :

$$\delta = \sqrt{CED} = \sqrt{\frac{\Delta E_v}{V}} \quad [1.15]$$

Où  $\Delta E_v$  est l'énergie de vaporisation et  $V$  le volume. L'énergie de vaporisation, pouvant être interprétée comme l'énergie requise pour vaincre les interactions intermoléculaires dans le liquide, dépend directement de l'énergie de cohésion. Ainsi, l'enthalpie de mélange est reliée à la différence de paramètre de solubilité des deux composés ( $\delta_1, \delta_2$ ) par l'équation suivante :

$$\frac{\Delta H_m}{V} = v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad [1.16]$$

Généralement, l'enthalpie de mélange est supérieure à zéro, donc défavorable à la formation d'un mélange miscible. Globalement, il y a un  $\Delta G_m$  négatif si le facteur entropique ( $-T\Delta S$ ) est plus élevé que le facteur enthalpique ( $\Delta H_m$ ). Par conséquent, une faible valeur de  $\Delta H_m$  est recherchée. Selon l'équation [1.16], ce résultat est obtenu avec des paramètres de solubilité similaires. Les valeurs de  $\delta$ , pour plusieurs solvants et polymères, peuvent être trouvées dans des tables, déterminées expérimentalement (enthalpie de vaporisation, tension de surface, indice de réfraction etc.) ou encore calculées (contribution de groupe, modélisation atomistique) [26].

Par contre, l'équation [1.16] est valide selon certaines conditions, soit aucun changement de volume et aucune réaction et/ou association spécifique entre les composantes. De plus, cette équation néglige des termes associés à la présence de chaînes orientées et à la perte de surfaces cristallines. Ainsi, ce développement est plus ou moins valable lorsque des polymères partiellement cristallins ( $T < T_f$ ) sont impliqués.

### 1.2.3. Performance d'un système de plastification

La performance d'un plastifiant dépend à la fois des propriétés intrinsèques de l'additif et de celles de la matrice à plastifier. Cette section traitera des différents aspects structuraux et morphologiques, des plastifiants et des polymères, favorables à la plastification.

#### 1.2.3.1. Plastifiants

La performance d'un plastifiant est évaluée selon trois principaux facteurs : la compatibilité, l'efficacité et la permanence (Figure 15). La compatibilité est régie par la thermodynamique du mélange, soit la valeur de  $\Delta G_m$ . Quant à l'efficacité, c'est la quantité d'additif nécessaire afin d'avoir les propriétés désirées. Finalement, la permanence est la stabilité temporelle de l'additif dans la matrice, c'est-à-dire la capacité du plastifiant à rester dans le polymère pendant la vie utile du matériau.



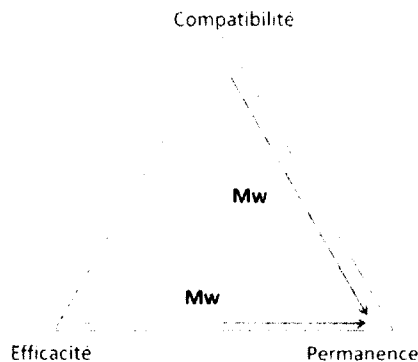


Figure 15. Critères de performance d'un plastifiant

Basé sur le développement thermodynamique de la section 1.2.2, les paramètres de solubilité peuvent être utilisés afin de prédire la compatibilité d'un plastifiant. Néanmoins, cette méthode est défailante avec les polymères semi-cristallins ainsi qu'avec les systèmes ayant des associations spécifiques. La miscibilité d'un mélange polymère/plastifiant peut aussi être évaluée expérimentalement : pression osmotique, gonflement, viscosité etc. Toutefois, ces méthodes ne permettent pas de prédire la compatibilité, mais seulement de la constater. L'avantage de la méthode des paramètres de solubilité, lorsque le système le permet, est une évaluation rapide des mélanges les plus miscibles. De plus, avec  $\Delta\delta$ , d'autres paramètres thermodynamiques d'intérêt peuvent être calculés :  $\Delta H_m$ ,  $\Delta G_m$ ,  $\chi$

Évidemment, l'efficacité d'un plastifiant est liée à sa compatibilité. Toutefois, pour un même niveau de miscibilité, deux plastifiants peuvent avoir un effet différent sur les propriétés. Selon l'équation de Fox, un plastifiant avec une  $T_g$  plus faible provoque une diminution plus importante de la  $T_g$  dans le mélange. Donc, une bonne mobilité interne est recherchée. Ainsi, des molécules avec une structure étendue possédant des chaînes aliphatiques flexibles, et linéaire, sont généralement bénéfiques à l'efficacité. De plus, la présence de fonctionnalités polaires peut promouvoir «l'attache» du plastifiant aux chaînes polymériques par interaction dipôle-dipôle.

Pour une compatibilité similaire, une masse molaire élevée diminue la tension de vapeur et la vitesse de diffusion du plastifiant dans la matrice, ce qui participe à une meilleure rétention de

l'additif. Toutefois, par effet entropique, l'augmentation de la masse molaire diminue la compatibilité. De plus, avec une vitesse de diffusion plus faible dans la matrice, l'efficacité peut aussi être diminuée. Cette dualité entre permanence et efficacité/compatibilité est schématisée à la Figure 15.

### 1.2.3.2. Polymères

Le phénomène de plastification est un processus compétitif entre les interactions polymère-polymère et polymère-solvant. Donc, le plastifiant doit contrer les interactions intermoléculaires du polymère à plastifier. En ce sens, tout aspect morphologique et structurel à l'origine d'une interaction forte entre les chaînes est défavorable à la plastification. Ainsi, la cristallisation et l'énergie de cohésion des polymères sont deux facteurs néfastes. Selon la structure du polymère, des forces de dispersion et d'induction ainsi que des interactions dipôle-dipôle et spécifiques par pont hydrogène sont à l'origine de cette énergie de cohésion. Au Tableau 1, ce paramètre interactionnel est présenté pour le PE, le PVC, le PS et les polyamides.

Tableau 1. Énergie de cohésion de quelques polymères communs [22]

Polymère	Énergie de cohésion (KJ/mol)
PE	1,0
PVC	2,6
PS	4,0
Polyamides	5,8

Le PE, étant peu polaire et peu polarisable, seulement les forces dispersives sont impliquées. L'interaction dipôle-dipôle entre les liaisons C-Cl du PVC explique une cohésion plus élevée, comparativement au PE. Pour le PS, malgré sa faible polarité, avec la polarisabilité élevée du noyau aromatique, les forces d'induction sont importantes. Finalement, les interactions spécifiques par pont hydrogène des polyamides leur procure une énergie de cohésion très élevée. Toutefois, ce paramètre doit être considéré en parallèle avec la cristallinité. Par exemple, dans le

cas du PE, malgré une faible énergie de cohésion, sa cristallinité élevée explique sa difficulté à être plastifié.

#### 1.2.4. Morphologie du PVC plastifié

Considérant l'intérêt technologique du PVC, la morphologie du PVC plastifié et le mécanisme de plastification à l'origine de cette morphologie a beaucoup été étudiée [27,28]. Les différentes étapes de la plastification, lors du mélange à l'état fondu, sont schématisées à la Figure 16.

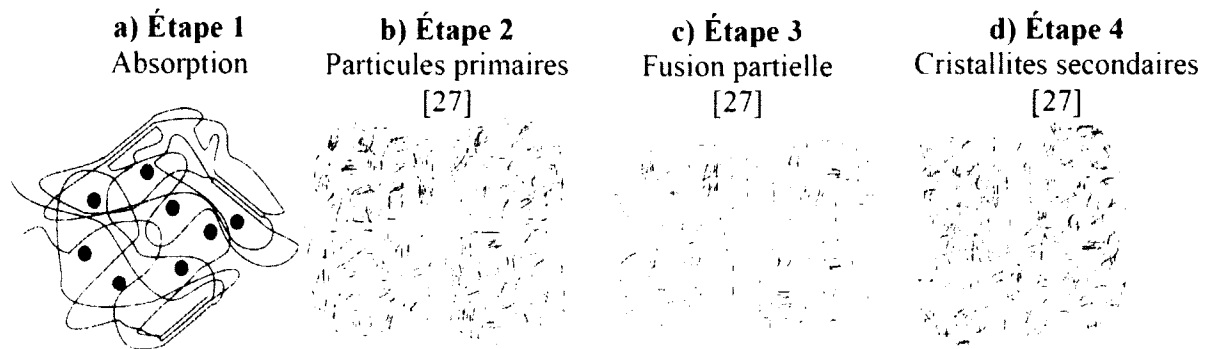


Figure 16. Mécanisme de plastification du PVC

En premier lieu, il y a absorption du plastifiant à travers les pores des grains de PVC et diffusion de l'additif entre les chaînes polymères amorphes (Figure 16a). En second lieu, la température et l'agitation détruisent la «peau» des grains et exposent ainsi la structure interne composée de plusieurs particules primaires (Figure 16b). Aux températures standards de travail, il y a une fusion partielle des particules primaires, c'est-à-dire une fusion des cristallites moins stables situées en surface (Figure 16c). Lors du refroidissement, les chaînes libérées aux interfaces pendant l'étape 3 cristallisent ensemble pour former des cristallites secondaires assurant une cohésion entre les particules primaires (Figure 16d).

En 1956, Leuchs a proposé un modèle basé sur l'alignement des dipôles entre les phtatales et le PVC [29]. Même si cela contribue probablement à la bonne comptabilité de ces systèmes, avec la modélisation et la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire, il est reconnu aujourd'hui que l'interaction est beaucoup plus complexe.

### 1.3. Les ionomères poly(éthylène-*co*-acide méthacrylique)

La formation d'un réseau tridimensionnel (réticulation) procure aux élastomères une élasticité d'origine entropique (section 1.1.3). Avec ce type d'élasticité, un matériau facilement déformable, et élastique dans une large gamme de déformation, est obtenu (section 1.1.4.2). Par contre, lorsque le réseau est fabriqué à partir de liaisons covalentes irréversibles, le polymère n'est pas recyclable. Dans la section 1.1.1, il a été mentionné que des points de réticulation physiques réversibles peuvent être formés avec la copolymérisation. Les ionomères poly(éthylène-*co*-acide méthacrylique), i-E/MAA, en sont un exemple. Dans cette section, la structure et la morphologie des i-E/MAA ainsi que les propriétés mécaniques qui en résultent seront brièvement décrits.

#### 1.3.1. Structure et morphologie

Les i-E/MAA sont des copolymères aléatoires composés d'éthylène et d'acide méthacrylique, dont une certaine partie de l'acide est neutralisée (voir Tableau 2). Le BMA agit à titre de plastifiant interne en perturbant la cristallinité de l'ionomère. Par interaction ionique avec les contre-ions, il y a une micro séparation de phases et formation de clusters ioniques [30,31,32]. L'environnement local des agrégats ioniques ainsi que leur morphologie (forme, taille, distribution) ont été étudiés par spectroscopie infra-rouge [33,34], EXAFS [35,36], SAXS [37,38,39], ESR [37], AFM [38], STEM [40]. L'environnement chimique, la taille des agrégats ioniques ainsi que l'effet du taux de neutralisation sur ces deux paramètres dépendent fortement de la nature du contre-ion. Lorsque le contre-ion est le zinc, le taux de neutralisation augmente la grosseur des agrégats mais l'environnement chimique n'est pas modifié, en contraste avec le sodium où il y a une modification de l'environnement local [35]. Avec les ionomères neutralisés par le zinc, la dimension des clusters est d'environ 2 nm [38,40]. En absence d'humidité, la structure de coordination proposée à l'intérieur des régions ioniques est un atome de zinc complexé par quatre oxygènes provenant de deux anions carboxylates bidentates, un chélaté et un autre non-chélaté [36].

Les i-E/MAA montrent un effet de vieillissement qui se traduit par l'apparition d'une transition endothermique à une température légèrement inférieure à la fusion des cristallites de polyéthylène [41,42,43]. Une transition ordre-désordre, se développant à l'intérieur des agrégats ioniques pendant le vieillissement, a été initialement proposée pour expliquer ce phénomène [41,42]. Toutefois, une étude SAXS/WAXS a démontré que l'effet de vieillissement est causé par le développement de cristallites secondaires, de plus petites tailles, entre les lamelles cristallines primaires [43]. Donc, illustrée à la Figure 17, les i-E/MAA ont une morphologie complexe constituée de cristallites primaires, secondaires et d'agrégats ioniques.

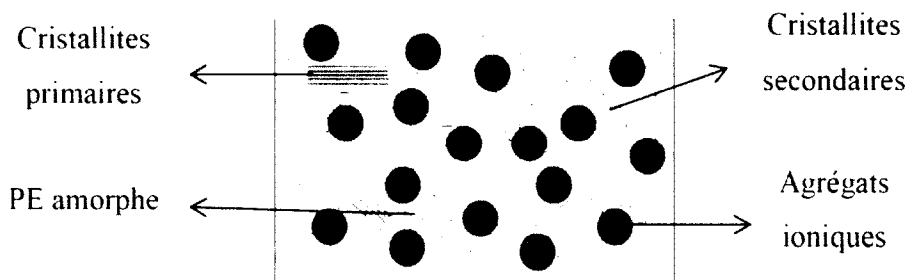


Figure 17. Morphologie des ionomères poly(éthylène-co-acide méthacrylique) [44]

### 1.3.2. Propriétés mécaniques

Les chaînes à proximité des clusters ioniques ont une mobilité réduite [37], ce qui diminue la relaxation des chaînes lors de l'application d'une contrainte. Ainsi, les agrégats ioniques peuvent être considérés comme des points de réticulation physiques [30,31]. En effet, si l'on compare l'effet du taux de neutralisation sur le module de la région amorphe avec le module prédit selon la théorie de l'élasticité, il y a une bonne superposition [45]. Par rapport aux copolymères acides, les cristallites primaires et les agrégats ioniques sont à l'origine d'une limite d'élasticité supérieure [46]. La formation des cristallites secondaires engendre une augmentation de la rigidité [41,42] et de la limite d'élasticité [46]. Plus encore, il semble y avoir un effet synergique entre les agrégats ioniques et les cristallites secondaires qui forment un réseau dans la région amorphe inter lamellaire des cristallites primaires [45]. Les propriétés mécaniques et la rhéologie

des composites i-E/MAA chargés par le  $\text{CaCO}_3$ , comparativement à d'autres matrices plus conventionnelles, seront abordées dans la section 3.1.

## CHAPITRE 2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans ce chapitre, les matériaux/produits utilisés, ainsi que la procédure expérimentale quant à la préparation et la caractérisation des échantillons seront décrits. Notamment, les différentes techniques utilisées afin d'étudier la morphologie, la rhéologie et les propriétés viscoélastiques des composites seront abordées. Plus spécifiquement, les principes physiques derrière les différentes techniques de caractérisation ainsi que les modes opératoires (géométrie d'analyse, protocole, paramètres etc.) seront traités.

### 2.1. Matériaux et produits utilisés

Les composites ont été fabriqués à partir de produits commerciaux disponibles chez différents fournisseurs spécialisés dans la fabrication de polymères, d'additifs et de calcaires. La concentration de chaque composante est quantifiée en phr ("per hundred resin"), c'est-à-dire la masse de produit par 100g de polymère dans le mélange.

#### 2.1.1. Polymères

Le Tableau 2 montre la structure des principaux polymères étudiés dans le cadre de ce projet, ainsi que les abréviations utilisées. Les lettres x, y et z représentent le pourcentage massique de chacun des monomères, alors que XX représente le taux de neutralisation des groupements acides (mol. %). Les informations quant à la structure et la composition des polymères LDPE (ExxonMobil), E/O (Engage®, Dow Chemical), E/MeA (Elvaloy®, Dupont), E/MAA (Nucrel®, Dupont), i-E/MAA (Surlyn®, Dupont) et PMMA (Plexiglass®, Arkema) proviennent des fournisseurs.

#### 2.1.2. Charges

Les matrices polymères ont été chargées par du carbonate de calcium (Pulprowithe, Omya). L'ajout de calcaire améliore certaines propriétés mécaniques (module, indentation, rigidité etc.), tout en diminuant le coût du produit. Deux granulométries différentes ont été utilisées, soit 3 µm (Pulprowithe 3) et 8 µm (Pulprowithe 8) de diamètre.

Tableau 2. Nom, structure et abréviation des polymères

Nom complet	Structure	Abréviation
Polyéthylène		PE
Poly(éthylène-co-octène)		E/O (x/y)
Poly(éthylène-co-acrylate de méthyle)		E/MeA (x/y)
Poly(éthylène-co-acide méthacrylique)		E/MAA (x/y)
Ionomères poly(ethylene-co-acide méthacrylique)		i-E/MAA E/BMA/MAA (x/y/z-xxZn)
Poly(méthacrylate de méthyle)		PMMA

Dans cette étude, chaque composite contient 180 phr de Pluprowwhite 3 et 80 phr de pulprowwhite 8. Il y a donc 2,6 fois plus de charges que de polymères.

### 2.1.3. Plastifiants

Dans ce projet, l'ajout de différents plastifiants, à l'intérieur de différentes matrices polymères, a été expérimenté. Les plastifiants testés ont été classés en deux grandes catégories, selon leur masse molaire : polymériques et monomériques.



### 2.1.3.1. Plastifiants polymériques

Des plastifiants polymériques de la famille des polyglycols, soit le PEG, le PPG, et des P(EG-co-PG) blocs/aléatoires avec différents taux de PG (mol. %), ont été testés. Afin d'étudier l'effet de la composition sur le comportement des plastifiants, avec une même longueur de chaîne, un degré de polymérisation (DP) similaire a été recherché, autant que possible. La masse molaire ( $\bar{M}_w$ ), le taux de PG (mol. %) et le DP des polyglycols utilisés sont présentés au Tableau 3.

Tableau 3. Masse molaire, taux de PG (mol. %) et DP des polyglycols testés

		$\bar{M}_w$ (g/mol)	% PG (mol. %)	DP (mol)
Homopolymère	PEG	4600	0	104
	PPG	4000	100	69
Copolymères aléatoires	Ran 36/64	7000	64	131
	Ran 75/25	6820	25	142
Copolymères blocs	Bloc 36/64	5750	64	108
	Bloc 57/43	4600	43	92
	Bloc 84/16	4700	16	101

Pour le PEG (Sigma-Aldrich) et les P(EG-co-PG) aléatoires (ARCO), les informations proviennent des fournisseurs. Quant aux P(EG-co-PG) blocs (Pluronic® Z-XY, BASF), les données structurales des additifs ont été calculées à partir du numéro de produit. Z est relié à l'apparence, alors que X et Y sont reliés à la composition du copolymère :

$$\bar{M}_{w, PPG} = 300 \times X \quad [2.1]$$

$$\%EG \text{ (wt. \%)} = 10 \times Y \quad [2.2]$$

Où  $\bar{M}_{w, PPG}$  est la masse molaire de PPG et %EG (wt. %) est le taux de EG en pourcentage massique. Avec ces informations, la masse molaire totale ( $\bar{M}_w$ ), la quantité de PG (mol. %) et le DP peuvent être calculés.

$$\%PG \text{ (wt. \%)} = 100 - \%EG \text{ (wt. \%)} \quad [2.3]$$

$$\bar{M}_{w,PLG} = \frac{\%EG \text{ (wt. \%)}}{\%PG \text{ (wt. \%)}} \times \bar{M}_{w,PPG} \quad [2.4]$$

$$\bar{M}_w = \bar{M}_{w,PLG} + \bar{M}_{w,PPG} + 18 \text{ g/mol} \quad [2.5]$$

$$DP = n_{EG} + n_{PG} = \frac{\bar{M}_{w,PLG}}{44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} + \frac{\bar{M}_{w,PPG}}{58 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \quad [2.6]$$

$$\%EG \text{ (mol. \%)} = \frac{n_{EG}}{DP} \quad [2.7]$$

Où  $n_{EG}$  et  $n_{PG}$  sont le nombre de mole des monomères EG et PG respectivement. Les constantes 18 g/mol, 44 g/mol et 58 g/mol sont les masses molaires des bouts de chaîne, du monomère EG et du monomère PG respectivement.

### 2.1.3.2. Plastifiants monomériques

Le Tableau 4 montre la structure des plastifiants monomériques testés ainsi que les abréviations utilisées. Quelques propriétés (densité,  $M_w$ ,  $T_{FB}$ ) de ces derniers sont présentées au Tableau 5. Le DBS (Vertellus) est un additif conventionnel utilisé dans la plastification de plusieurs polymères naturels et synthétiques. Il est produit à partir de l'acide sébacique, obtenu par décomposition de l'acide ricinoléique. Le TTM (Morflex 530, Vertellus) est aussi un solvant très courant, particulièrement dans les applications où une bonne résistance thermique est requise (ex : secteur automobile).

Tableau 4. Nom, structure et abréviations des plastifiants

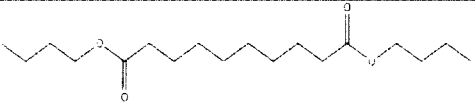

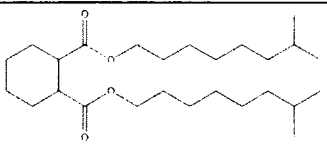
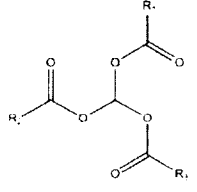
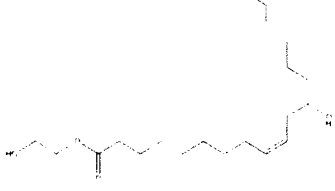
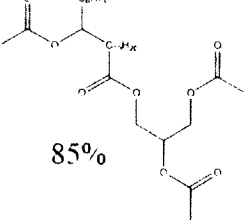
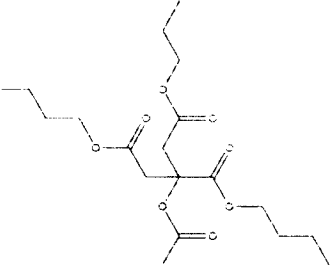
Nom	Structure	Abréviation
Sebacate de dibutyle		DBS
Trimellitate de triisodécyle		TTM
Acide 1,2-cyclohexydicarboxylique, ester diisononyl		CDA
Huile de lin Epoxydé		LinEpoxy
Monoricinoléate d'éthylène glycol		EGMR
Monoglycérade d'huile de ricin acétylé		RicinAce
Acétylcitrate de tributyle		AceTBC

Tableau 5. Propriétés des plastifiants monomériques testés<sup>1</sup>

	Densité (g/ml)	M <sub>w</sub> (g/mol)	T <sub>EB</sub> (°C)
DBS	0,935 – 0,939	314	180
TTM	0,967 – 0,971	630	
CDA	0,942 – 0,952	424,7	240 - 250
LinEpoxy	1,03	873,4 <sup>2</sup>	
EGMR	0,965	354	
RicinAce	1,014	500,5	> 300
AceTBC	1,045 – 1,055	402,5	327

Si l'on compare la structure chimique du CDA (Hexamoll® DINCH, BASF) à celle des phtalates, la composition générale est très similaire, sauf qu'il n'a pas de cycle aromatique. Cette différence de structure semble diminuer les effets nocifs sur la santé. Ainsi, dans les secteurs d'application plus sensibles telles que les jouets, les appareils médicaux et l'emballage de produits alimentaires, le CDA un candidat d'intérêt pour la substitution des phtalates.

Le LinEpoxy (Vikoflex® 7190, Arkema), EGMR (Flexricin® 15, Vertellus) et RicinAce (GRINDSTED® SOFT-N-SAFE, DANISCO) sont des additifs naturels issus d'huiles végétales. Les huiles végétales sont composées de triglycérides, dont les groupements R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> dépendent du type d'acide gras que l'on retrouve dans l'huile (Figure 18a). Le LinEpoxy est de l'huile de lin époxydé. Elle contient de l'acide α-linoléique (45-70 %), de l'acide linoléique (12-24 %), de l'acide oléique (10-21 %) et d'autres acides gras saturés (6-18 %). Le rôle des groupements époxydes est d'augmenter de la stabilité thermique de la matrice plastifiée, particulièrement dans le PVC [47]. Quant aux EGMR et RicinAce, ils sont produits à partir de l'huile de ricin. Cette huile végétale est composée essentiellement (90%) de triglycérides à base d'acide ricinoléique (Figure 18b).

<sup>1</sup> Les données proviennent des fiches techniques

<sup>2</sup> La masse molaire a été estimée à partir de la concentration des différents acides gras

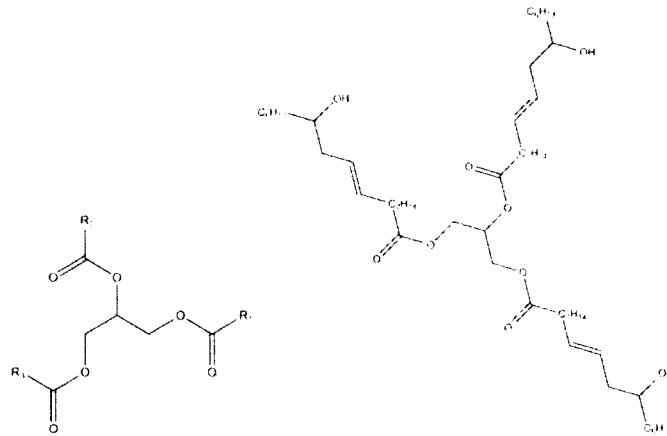


Figure 18. a) structure générale d'un triglycéride et b) structure majoritaire de l'huile de ricin (90%)

Ces deux plastifiants sont synthétisés avec quelques modifications simples aux liaisons doubles (hydrogénation), ainsi qu'aux groupements ester et alcool (trans-estérification), de l'huile de ricin.

Finalement, le AceTBC (CITROFLEX® A-4, Vertellus) est fabriqué à partir de l'acide citrique, qui est produit par voie biologique (fermentation).

## 2.2. Préparation des échantillons et procédure générale

Les composites ont été préparés en trois étapes : Le procédé de mélange, la granulation, et la mise en forme par pressage. L'ANNEXE 1 montre un schéma de la procédure générale et des différents équipements utilisés.

Avec un rhéomètre-mélangeur interne (HAAKE PolyLab, modèle 300P), les différents produits (polymères, charges et plastifiants) ont été mélangés à l'état fondu. Les mélanges obtenus ont été refroidis à la température ambiante. Les "morceaux" de composite ont ensuite été granulés (Brook Crompton). Finalement, les granules ont été pressées à une température de 170 °C – 180 °C et une pression de 2000 Psi. La caractérisation mécanique et morphologique des matériaux a été exécutée sur les plaquettes (102 mm x 102 mm x 3 mm) ainsi obtenues. Quant à la rhéologie des composites à haute température, elle a été étudiée lors de la fabrication des mélanges.

## 2.3. Rhéologie

### 2.3.1. Viscosité et mise en œuvre des mélanges

#### 2.3.1.1. Principe

La composition interne d'un rhéomètre-mélangeur HAAKE est présentée dans la Figure 19a. La chambre de mélange est constituée d'un espace libre (capacité maximum de 71 ml) et de deux rotors. Ces rotors tournent à contre-sens. Avec la température et le cisaillement, les polymères fondent et forment un mélange homogène avec les charges et les additifs. Lors du procédé, la température et le couple sont mesurés en continu. La Figure 19b montre un exemple typique de courbe couple/température obtenue lors de la fabrication des mélanges.

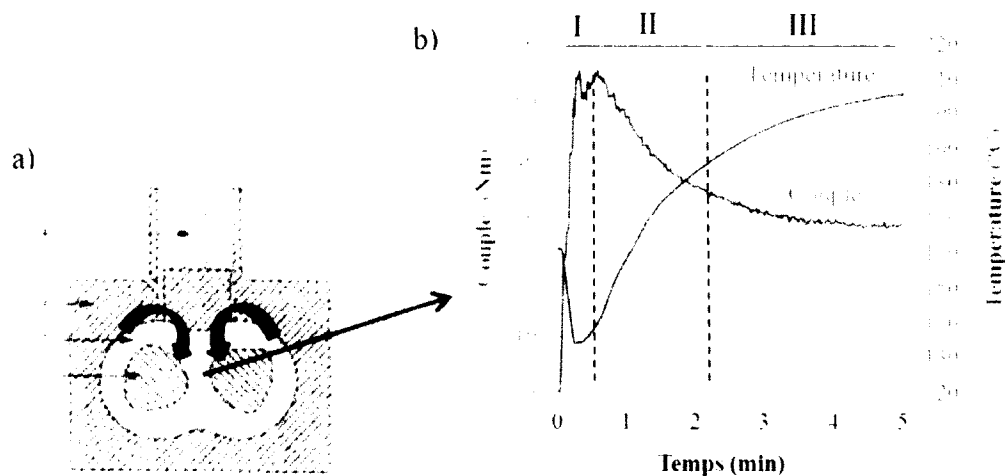


Figure 19. a) Représentation schématique de la composition interne d'un rhéomètre-mélangeur HAAKE. b) Courbe couple/température typique obtenue lors du procédé de mélange

Trois régions distinctes peuvent être observées. Dans la partie I, il y a une élévation brusque du couple et une diminution de la température. Cela est expliqué par l'ajout des constituants, non fondus et tempérés aux conditions ambiantes. Dans la partie II, les polymères commencent à fondre, et forment un mélange de plus en plus homogène, ce qui se traduit par un abaissement graduel du couple et une élévation de la température. Après un certain temps, le couple se stabilise, ce qui indique l'homogénéité du mélange (partie III). Les valeurs de couple mesurées

lors du procédé sont proportionnelles à la viscosité du mélange. La chaleur dégagée par friction est généralement à l'origine d'une température de fin de procédé supérieure à la température de programmation initiale.

Outre la viscosité, le volume a aussi un effet sur les valeurs de couple mesurées. Un plus grand volume se traduit par une contrainte supérieure, pour un même taux de cisaillement. Donc, le volume doit demeurer constant d'un mélange à l'autre. Avec la concentration désirée de chaque constituant et la densité de ces derniers, pour un volume total donné, la masse requise des différents produits peut être calculée. La sommation des rapports de densité sur la masse de chacun des composés donne le volume total (V) de la formulation.

$$V = \sum \frac{m_i}{\rho_i} \quad [2.8]$$

Où  $\rho_i$  et  $m_i$  sont la densité et la masse du composé  $i$ . Avec la concentration de chaque produit en phr ( $[P_i]$ ), la masse du composé  $i$  ( $m_i$ ) par rapport à la masse de polymère ( $m_{poly}$ ) est connue.

$$[P_i] = \frac{m_i}{m_{poly}} \times 100 \quad [2.9]$$

En substituant  $m_i$  par  $\frac{[P_i] \times m_{poly}}{100}$  dans l'équation [2.8], le volume total donne :

$$V = \sum \frac{[P_i] \times m_{poly}}{100 \times \rho_i} \quad [2.10]$$

Donc, avec le volume désiré, la concentration de chacun des produits et la densité de ces derniers, la masse de polymère requise peut être calculée. Ensuite, avec l'équation [2.9], la masse des autres composés de la formulation est déterminée.

Les courbes de couple/température ainsi que les valeurs de couple stabilisées ont été utilisées afin d'étudier la mise en œuvre et la viscosité des mélanges.

### 2.3.1.2. Mode opératoire

Le mélangeur a été programmé à une température de 180 °C et à un taux de cisaillement de 60 rpm. Les charges, les polymères et les additifs ont d'abord été pesés pour un volume total de 58 ml. Les différents composés ont été mélangés à sec, manuellement, dans un contenant en plastique. Ensuite, ils ont été introduits dans le mélangeur interne à l'aide d'un entonnoir. Excluant les mélanges problématiques, le temps de procédé a été de 5 minutes pour la majorité des composites. Le couple, après 5 minutes de mélange, a été noté et la courbe couple/température enregistrée.

### 2.3.2. Viscosité des plastifiants

#### 2.3.2.1. Principe

Les rhéomètres rotatifs sont constitués d'un stator, immobile, et d'un rotor mobile. Le fluide remplit l'espace libre entre ces deux pièces coaxiales. Les analyses peuvent être exécutées en rotation, caractérisées par un taux de cisaillement, ou en oscillation, caractérisées par une fréquence de cisaillement. Il existe plusieurs types de géométrie, illustrées à la Figure 20, selon la nature de l'échantillon et les paramètres d'analyse recherchés (sensibilité, gamme de fréquence ou taux de cisaillement etc.).

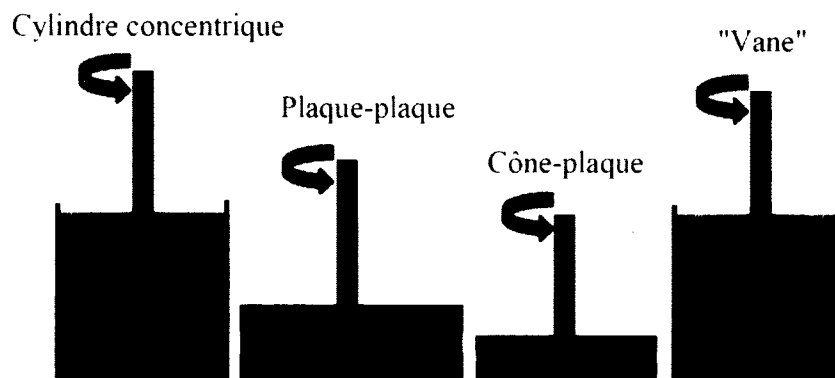


Figure 20. Différentes géométries d'analyse possibles avec un rhéomètre rotatif



Des valeurs de couple sont appliquées sur le rotor et les vitesses de rotation résultantes sont mesurées, ou inversement. Avec la géométrie d'analyse, l'appareil détermine les contraintes de cisaillement reliées aux couples appliqués, et calcul ainsi la viscosité pour chaque ensemble couple/rotation. Des analyses de viscosimétrie ont été exécutées sur les polyglycols afin de mesurer leur viscosité à la température d'utilisation (30 °C) et à la température de mise en œuvre (180 °C). Un test en oscillation permet une étude rhéologique plus approfondie et l'obtention de paramètres autres que la viscosité. Ce type de test dynamique sera abordé à la section 2.6.

#### *2.3.2.2. Mode opératoire*

Avec un rhéomètre rotatif (ViscoAnalyser, Rheologica), un cylindre concentrique a été utilisé. Cette géométrie a été choisie car la surface de contact est élevée, ce qui augmente la sensibilité, aspect particulièrement important à 180 °C où les viscosités sont très faibles. Un balayage en contrainte a été exécuté afin de mesurer la viscosité à différents taux de cisaillement. Pour chaque valeur de couple, l'obtention d'une viscosité stable avec le temps a été assurée par un délai de 10-20 secondes et un temps d'intégration de cinq secondes. Les mesures ont été prises à 30 °C et 180 °C. Une stabilisation thermique de 20 minutes a été effectuée avant chaque analyse exécutée à 180 °C. Les plastifiants solides ou très visqueux (PEG, Bloc 84/16, Bloc 57/43, Bloc 36/64) ont d'abord été fondus à 50 °C, puis refroidis à la température ambiante dans le porte échantillon. À 30 °C, avec les pâtes visqueuses (Bloc 57/43, Bloc 36/64), le cylindre concentrique n'a pu être utilisé à cause de la surface de contact trop élevée pour la viscosité de ces produits. La géométrie "Vane" a donc été utilisée dans ces deux cas. La majorité des polyglycols ont montré un comportement newtonien aux deux températures, c'est-à-dire une très faible variation de la viscosité avec le taux de cisaillement. Par contre, à 30 °C, avec les Bloc 57/43 et Bloc 36/64, un caractère rhéofluidifiant a été observé, c'est-à-dire une diminution de la viscosité avec le taux de cisaillement (Figure 21). Les P(EG-co-PG) blocs ont une cohésion très élevée à température ambiante. La diminution de cette cohésion sous un taux de cisaillement croissant produit un effet rhéofluidifiant.

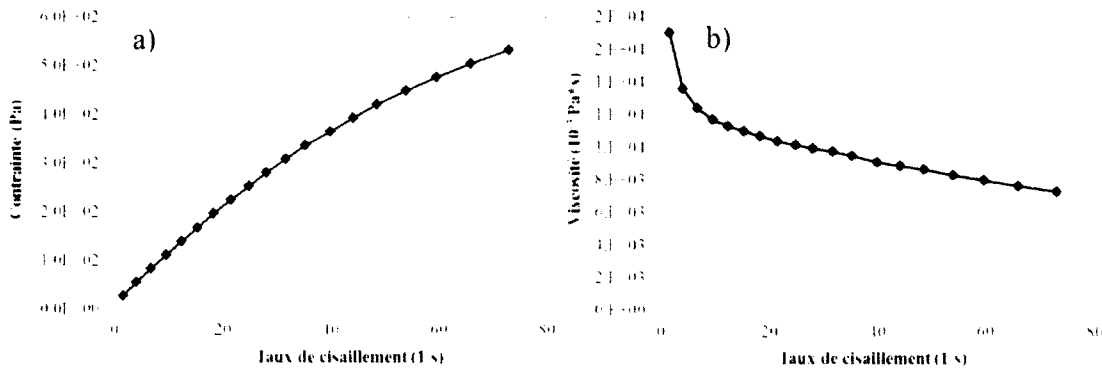


Figure 21. Effet du taux de cisaillement sur a) la contrainte de cisaillement et b) la viscosité, du Bloc 36/64 à 30 °C

## 2.4. Dureté

### 2.4.1. Principe

La dureté mesure la résistance d'un matériau à la pénétration d'un corps dur. Il existe plusieurs types de dureté. Chaque méthode a une échelle qui lui est propre : Brinell (HB), Vickers (HV), Rockwell C (HRC), Rockwell B (HRB). Une technique très simple et efficace, couramment utilisée avec les élastomères et les thermoplastiques, est la dureté Shore. Un duromètre Shore est composé, essentiellement, d'un module de pénétration sur un ressort, d'un levier afin d'appliquer la pression manuellement sur le matériau, et d'un cadran où la mesure de dureté est indiquée (Figure 22a).

La dureté Shore est déterminée à partir de la déformation du ressort, allant de 0 (mou) à 100 (dur). Dans ce type d'essai, il existe plusieurs échelles, qui varient selon la géométrie du module de pénétration (Figure 22b). Celle-ci doit être choisie en fonction de la plage de dureté des matériaux à analyser.

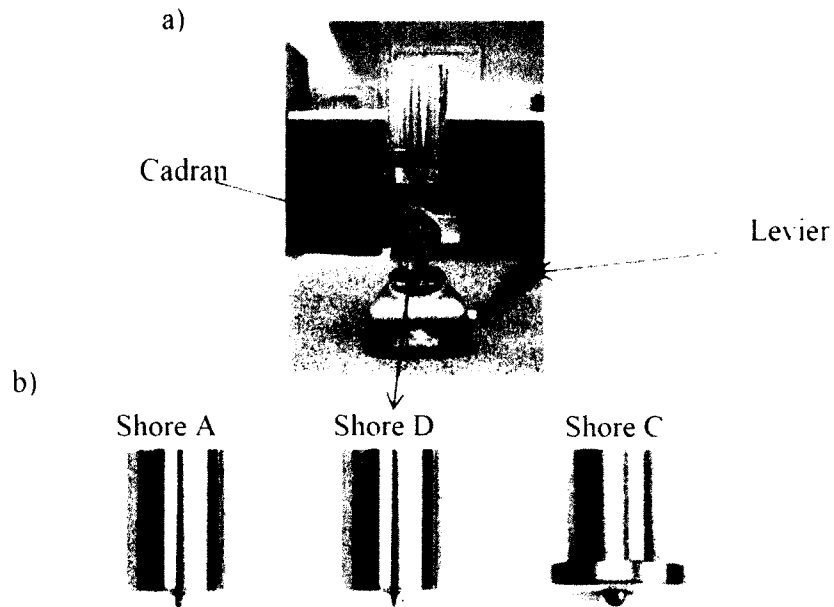


Figure 22. a) Duromètre Shore D utilisé pour déterminer la dureté des composites et b) géométries des modules de pénétration correspondant à différentes échelles de Shore

#### 2.4.2. Mode opératoire

Pour les composites étudiés dans le cadre de ce projet, l'échelle Shore D a été utilisée. La Figure 22b montre la géométrie du module de pénétration avec cette échelle. Lors des analyses, à l'aide du levier, la pression a été appliquée pendant 15s. La valeur de dureté, stabilisée après 15s de charge, a été prise. Cette procédure a été répétée trois fois sur chaque matériau, à trois endroits différents. La moyenne et la déviation standard ont ensuite été calculées.

### 2.5. Indentation

#### 2.5.1. Principe

L'indentation mesure les propriétés viscoélastiques d'un matériau lors d'une déformation locale en compression. Cette méthode consiste à appliquer une certaine charge avec un module de géométrie variable, pendant un certain temps. Le pourcentage de pénétration est mesuré immédiatement après l'application de la charge (indentation initiale), et la déformation résiduelle

est mesurée après à un certain temps de repos (indentation finale). La Figure 23 montre une image de l'appareil d'indentation utilisé.

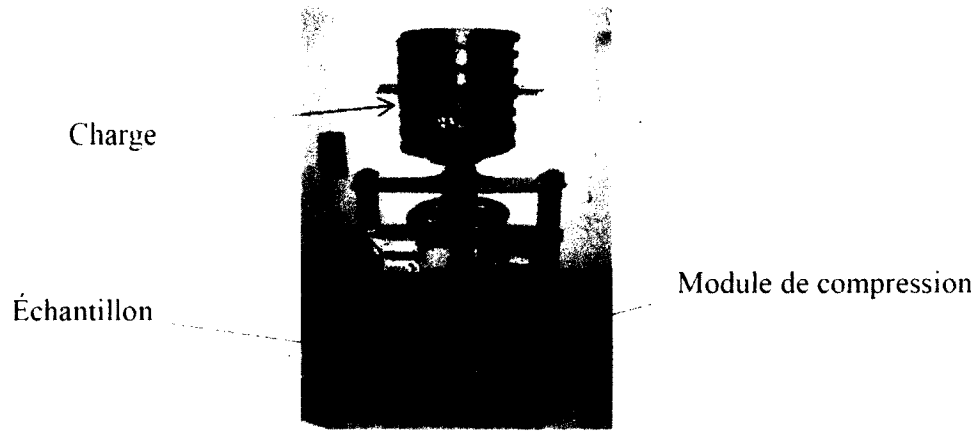


Figure 23. Appareil utilisé pour mesurer l'indentation des composites

L'indentation initiale est reliée à la rigidité du matériau, alors que l'indentation finale dépend à la fois de la rigidité et de l'élasticité. La différence initiale-finale, quant à elle, nous informe sur la capacité de retour. Avec l'ampleur de la charge appliquée lors des mesures d'indentation, la déformation du matériau n'est pas dans le régime linéaire. Ainsi, la viscoélasticité est très complexe car elle n'est pas une simple combinaison linéaire de la viscosité et de l'élasticité. De plus, l'indentation initiale et finale dépend simultanément de ces deux paramètres. Par conséquent, une étude fondamentale des propriétés visqueuses et élastiques est difficile avec cette méthode. Néanmoins, elle permet de simuler la réponse viscoélastique, dans un contexte d'application, lorsque le composite est soumis à des charges statiques locales importantes.

### 2.5.2. Mode opératoire

Une charge de 140 livres a été appliquée sur les échantillons avec un module cylindrique de 4,5 mm de diamètre. En négligeant les pertes par friction, cela donne une pression de 39 MPa. Le point d'application a été identifié avec un marqueur, et l'épaisseur à cet endroit mesurée. La pression a été maintenue pendant 10 minutes. L'épaisseur a été mesurée immédiatement après l'application de la charge. Après une heure de repos, l'épaisseur au point d'application a été mesurée encore une fois. Avec ces données, les indentations initiale et finale ont été calculées.

$$\text{Indentation initiale} = \frac{l_0 - l_{10\text{min. charge}}}{l_0} \times 100 \quad [2.11]$$

$$\text{Indentation finale} = \frac{l_0 - l_{1\text{h. repos}}}{l_0} \times 100 \quad [2.12]$$

Où  $l_0$ ,  $l_{10\text{min. charge}}$  et  $l_{1\text{h. repos}}$  sont, respectivement, l'épaisseur initiale, après 10 minutes de charge et après 1 heure de repos.

## 2.6. Analyse mécanique dynamique (DMA)

### 2.6.1. Principe

En contraste avec l'indentation, l'analyse mécanique dynamique (DMA) permet une étude approfondie des propriétés viscoélastiques des matériaux dans le régime linéaire, c'est-à-dire à de très faibles déformations. La DMA consiste à appliquer une déformation cyclique, et analyser le déphasage entre la contrainte et la déformation. Avec un solide idéal, le déphasage est exactement de  $0^\circ$  (Figure 24a). Pour un liquide newtonien, le déphasage est de  $90^\circ$  (Figure 24b). Cela peut facilement être démontré avec la loi de Hooke et avec la définition d'un liquide newtonien. Ainsi, considérant la viscoélasticité des polymères, l'angle de déphasage avec ces matériaux se situe entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$  (Figure 24c).

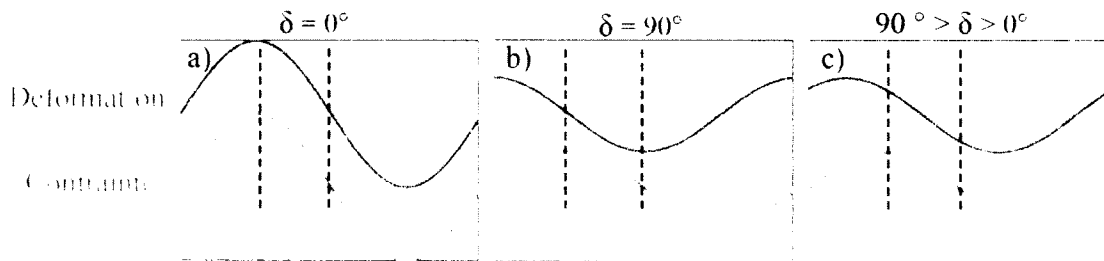


Figure 24. Déphasage ( $\delta$ ) contrainte-déformation lors d'une analyse mécanique dynamique avec a) une solide idéal, b) un liquide newtonien et c) un polymère

À partir de cet angle de déphasage et d'une représentation complexe de la relation contrainte-déformation, le comportement élastique peut être isolé du comportement visqueux et trois valeurs peuvent être obtenues :

1. Un module de conservation ( $E'$ ), proportionnel à l'énergie restituée de manière élastique après la déformation
2. Un module de perte ( $E''$ ), proportionnel à l'énergie dissipée lors de la déformation
3. Un  $\tan \delta$ , qui est le ratio  $E''/E'$ , donc la quantité d'énergie dissipée par rapport à la quantité d'énergie élastique conservée

Avec un balayage en température, la DMA permet de sonder certaines transitions associées à un changement de propriétés viscoélastiques. La Figure 25 montre l'évolution du  $\tan \delta$  et du  $E'$  en fonction de la température avec un composite PMMA. À la température de transition vitreuse, il y a une quantité importante d'énergie dissipée par la relaxation des chaînes amorphes. Cela se traduit par une diminution du module élastique ( $E'$ ) et l'obtention d'un pic au  $\tan \delta$ .

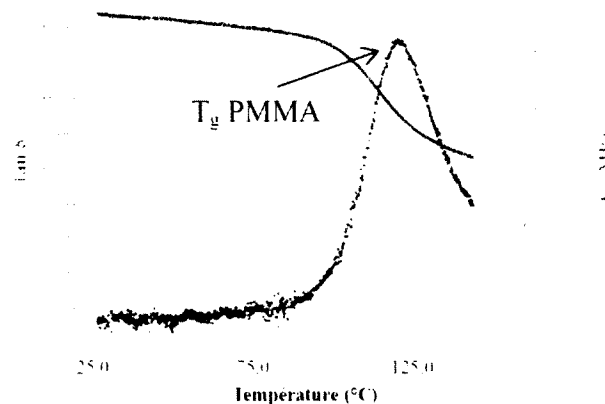


Figure 25. Courbe DMA ( $\tan \delta$  et  $E'$ ) d'un composite PMMA en balayage de température

La DMA a été utilisée afin d'étudier les propriétés viscoélastiques des composites ainsi que certaines transitions associées à la relaxation des chaînes. Avec un balayage en température, des informations morphologiques sur les mélanges peuvent aussi être obtenues.

### 2.6.2. Mode opératoire

Les mesures ont été exécutées avec une géométrie de porte échantillon "Dual cantilever bending" illustrée à la Figure 26.

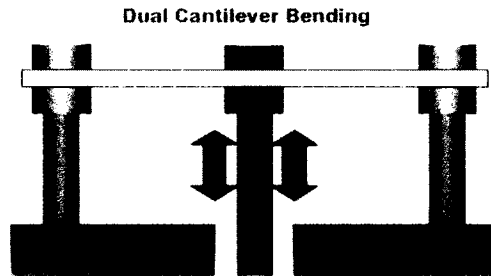


Figure 26. Géométrie "Dual cantilever bending" utilisée dans les expériences DMA

Avec cette géométrie, l'échantillon est fixé aux deux extrémités et au milieu. La fixation au centre est mobile et la déformation cyclique se produit à cet endroit. Avec une scie à ruban, des languettes de  $(6.1 \pm 0.2)$  mm de largeur ont été découpées. Dans une analyse DMA, il est important de maintenir des dimensions (largeur, épaisseur) constantes dans la longueur de l'échantillon, ainsi que d'un échantillon à l'autre. C'est pour cette raison qu'une scie à ruban a été utilisée. La longueur effective, quant à elle, est régie par la distance entre les deux fixations immobiles. La dimension des échantillons (largeur et épaisseur) a été mesurée à plusieurs endroits dans la longueur (3 à 5 fois), et la moyenne a été utilisée.

Afin d'investiguer les propriétés viscoélastiques des composites polymères, un balayage en amplitude a été exécuté, avec une fréquence de 1 Hz et une température de 30 °C (DMA Q800, TA-instruments). Les échantillons ont été maintenus à 30 °C, pendant cinq minutes, avant chaque analyse. Avec un délai de 4 secondes par point et une fréquence de 1Hz, quatre cycles par mesure ont été exécutés. Illustrée à la Figure 27, la courbe DMA typique en balayage d'amplitude montre un plateau aux faibles déformations, suivi d'un abaissement du module. Le régime viscoélastique linéaire se situe dans ce plateau. Aux déformations supérieures, il y a des dommages irréversibles dans le matériau, ce qui se traduit par une diminution du module de conservation. Les modules ( $E'$ ,  $E''$ ) et le  $\tan \delta$  ont été pris dans le régime linéaire. Trois réplicas par mélange ont été exécutés. La moyenne ainsi que la déviation standard ont été calculées.

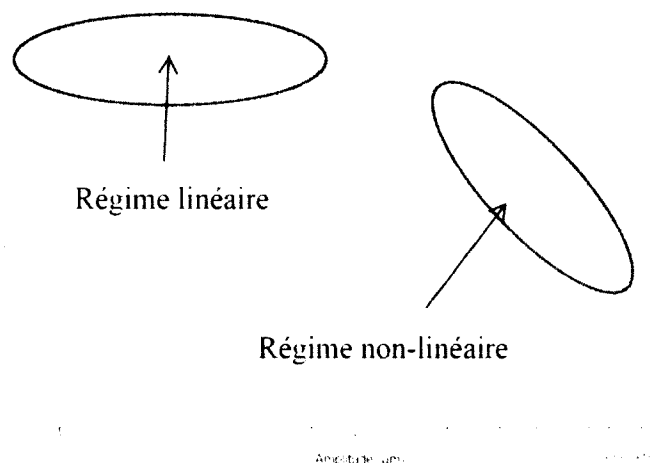


Figure 27. Courbe DMA typique d'un matériau composite polymère en balayage d'amplitude. Les analyses en balayage de température ont été exécutées à une fréquence de 1 Hz et une amplitude dans le régime linéaire (DMA 8000, PerkinElmer). À un taux de 2 °/min, les échantillons ont d'abord été amenés à la température initiale d'analyse. Ils ont été maintenus à cette température pendant 10 minutes. Après ce temps de stabilisation, un balayage de 2 °C/min a été effectué.

## 2.7. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

### 2.7.1. Principe

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet d'analyser certaines transitions associées à des changements thermiques dans le matériau. Cette méthode consiste à soumettre une référence (contenant vide) et un échantillon à une variation graduelle de température. Sous une atmosphère inerte (azote), des thermocouples mesurent la température de la référence et celle de l'échantillon. La différence de flux thermique, afin de maintenir un même gradient de température, est mesurée en fonction de la température (Figure 28).



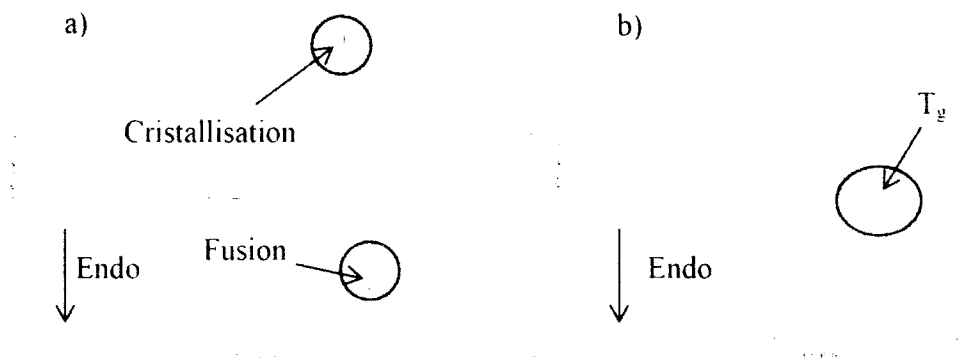


Figure 28. Thermogramme DSC typique de a) un polymère semi-cristallin (PE) et b) un polymère amorphe (PMMA)

Dans la Figure 28a, le thermogramme DSC d'un polymère semi-cristallin (PE) montre un pic endothermique lors du chauffage, et exothermique lors du refroidissement. Ces pics correspondent, respectivement, à la fusion et cristallisation du polymère. En effet, lors de ces transitions de premier ordre, il y a un changement important de flux thermique entre l'échantillon et la référence. Avec l'air sous la courbe et le taux de variation de la température, l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ) est directement obtenue.

$$\left[ \frac{\text{Air}}{dT/dt} \right] = \frac{\text{W} \times \text{°C}}{\text{g} \times \text{°C} / \text{s}} = \frac{\text{J} \times \text{°C}}{\text{s} \times \text{g} \times \text{°C} / \text{s}} = \frac{\text{J}}{\text{g}} = [\Delta H_f] \quad [2.13]$$

Avec l'enthalpie de fusion, le pourcentage de cristallinité ( $\chi_c$ ) peut être calculé :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{f, \text{exp}}}{\Delta H_{f, 100\% \text{ crist}}} \quad [2.14]$$

Où  $\Delta H_{f, \text{exp}}$  et  $\Delta H_{f, 100\% \text{ crist}}$  sont, respectivement, l'enthalpie de fusion mesurée et celle du même polymère 100 % cristallin. De plus, la ligne de base est reliée à la capacité calorifique ( $C_p$ ) du polymère analysé.

$$\left[ \frac{\text{Flux thermique}}{\frac{dT}{dt}} \right] = \frac{\frac{\text{W}}{\text{g}}}{\frac{\text{°C}}{\text{s}}} = \frac{\frac{\text{J}}{\text{s}} \times \frac{\text{g}}{\text{s}}}{\frac{\text{°C}}{\text{s}}} = \frac{\text{J}}{\text{g} \times \text{°C}} = [C_p] \quad [2.15]$$

À la température de transition vitreuse, il y a une élévation du  $C_p$  causée par l'augmentation des degrés de liberté accessibles, ce qui se traduit par un changement de la ligne de base dans la direction endothermique. Cela est montré à la Figure 28b où le thermogramme DSC d'un polymère amorphe (PMMA) est présenté.

La DSC a été utilisée afin d'étudier la cristallinité des mélanges ( $T_f$ ,  $\Delta H_f$ ,  $\chi_c$ ) et l'effet des additifs sur la température de transition vitreuse ( $T_g$ ).

### 2.7.2. Mode opératoire

Selon la nature de l'échantillon (un ou mélange de polymères, avec ou sans charges) et la transition recherchée ( $T_g$ , fusion/cristallisation), entre 5 et 15 mg de matériau ont été pesés dans les contenants d'analyse standards en aluminium. Ils ont ensuite suivi un chemin thermique préalablement programmé :

1. Saut à  $T_1$
2. Équilibre à  $T_1$
3. Isotherme à  $T_1$  pendant 2 min
4. Aller à  $T_2$  avec une variation de 10 °C/min
5. Équilibre à  $T_2$
6. Isotherme à  $T_2$  pendant 2 min
7. Aller à  $T_1$  avec une variation de -2 °C/min
8. Équilibre à  $T_1$
9. Isotherme à  $T_1$  pendant 2 min
10. Aller à  $T_2$  avec une variation de 2 °/min

Les températures  $T_1$  et  $T_2$  ont été choisies en fonction du polymère/composite analysé et de la transition investiguée. Deux cycles de chauffage ont été exécutés afin d'annuler l'histoire thermique du matériau. Selon l'information recherchée, les données ont été prises dans le premier ou le deuxième cycle.

### **CHAPITRE 3. PLASTIFICATION DU COMPOSITE E/MAA (85/15-58ZN) PAR LE PEG, PPG ET P (EG-CO-PG)**

Le renforcement des i-E/MAA par des charges plus spécialisées telles que l'argile [48] et les fibres d'aramide [49,50] a été étudié dans la littérature. L'ajout d'une grande quantité de CaCO<sub>3</sub> dans les i-E/MAA (260 phr) permet de réduire considérablement le coût de ces derniers avec l'obtention de composites aux propriétés intéressantes : module et dureté élevés, résistance aux charges statiques et dynamiques, etc. Toutefois, comme il sera démontré dans la section 3.1 de ce chapitre, la mise en œuvre est difficile, particulièrement lors du procédé de mélange.

Une solution potentielle à cette problématique est l'ajout de plastifiants. La plastification des ionomères à base d'EPDM [51,52,53,54] et de polystyrène [55,56,57,58,59] a été largement étudiée dans la littérature, mais celle des i-E/MAA beaucoup moins [60]. L'avantage des plastifiants polymériques est leur masse moléculaire élevée, généralement entre 100 et 800 g/mol, ce qui leur procure une viscosité élevée et une faible tension de vapeur, favorable à une bonne permanence de l'additif dans la matrice [22]. Parmi ceux-ci, les polyglycols sont d'intérêt car ils sont peu toxiques pour l'humain, facilement biodégradable et ont une structure susceptible d'être compatible avec les i-E/MAA. En effet, une interaction favorable entre les groupements fonctionnels de cette famille de plastifiant (éther, alcool) et les régions ioniques/polaires des i-E/MAA pourrait promouvoir une bonne compatibilité du mélange.

Ainsi, dans ce chapitre, l'effet du PEG, du PPG et des P(EG-co-PG) blocs/aléatoires sur la rhéologie du mélange et les propriétés du composite i-E/MAA (85/15-58Zn) sera étudié. Cela permettra notamment de vérifier l'effet de la polarité, de la cristallinité et de la structure de l'additif polymérique sur le comportement de plastification obtenu. L'objectif de cette investigation est de faciliter le procédé de mélange par une plastification à la température de travail (~180 °C) tout en assurant un maintien des propriétés à la température d'utilisation (~20-30 °C). Une étude similaire a déjà été faite dans la littérature avec la plastification du PLA par le PEG, PPG et P(EG-co-PG) où l'objectif était de réduire l'effet de vieillissement provenant de la cristallisation du PEG, tout en assurant une bonne miscibilité du système [61].

Ce chapitre a un intérêt beaucoup plus général, car même si l'ajout de  $\text{CaCO}_3$  réduit le coût des i-E/MAA, une matrice à base de i-E/MAA seulement est trop dispendieuse et trop rigide pour le développement d'un matériau alternatif au PVC dans la fabrication de couvre-planchers. Le CHAPITRE 4 portera plus spécifiquement sur l'objectif du projet, soit le développement d'une matrice alternative au PVC dans la fabrication de couvre-plancher.

### **3.1. Propriétés des composites i-E/MAA chargés par le $\text{CaCO}_3$**

La morphologie et les propriétés générales des i-E/MAA ont été abordées dans la section 1.3 du CHAPITRE 1. Ici, quelques propriétés spécifiques, soit la mise en œuvre, la cohésion et le comportement mécanique des composites i-E/MAA chargés par le  $\text{CaCO}_3$  seront montrées. Plus précisément, les avantages et les désavantages reliés à ces composites, relativement à d'autres matrices conventionnelles, seront mis en évidence.

#### **3.1.1. Procédé de mélange**

Une étape importante de la mise en œuvre des composites est le procédé de mélange dans laquelle la majorité des constituants de la formulation sont mélangés à l'état fondu. La Figure 29 montre les courbes de couple/température obtenues lors du mélange de deux composites avec deux matrices différentes : le copolymère acide E/MAA (88/12) et l'ionomère E/MAA (85/15-58Zn).

Le couple mesuré après cinq minutes, ainsi que la température, sont beaucoup plus élevés avec l'ionomère, relativement au copolymère acide. Cela indique une viscosité supérieure à l'état fondu. Ce phénomène s'explique par deux raisons :

- Les agrégats ioniques, persistant jusqu'à une température de 300 °C, procurent aux ionomères une viscosité très élevée à l'état fondu [31].
- La forte adhésion du polymère acide avec le métal augmente la friction aux parois du mélangeur.

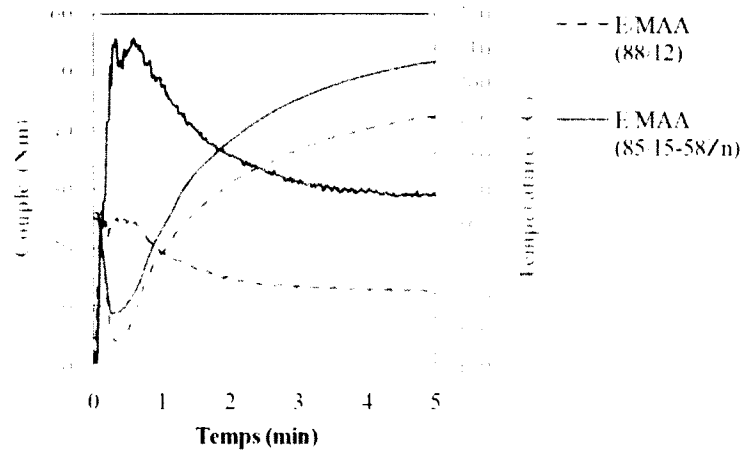


Figure 29. Courbes couple/température obtenues lors du procédé de mélange des composites E/MAA (88/12) et E/MAA (85/15-58Zn)

Cette friction interne (viscosité du mélange) et externe (adhésion aux parois) engendrent une augmentation de la température dans la chambre de mélange. La rhéologie de ces composites et leur adhésion aux parois présentent deux problématiques majeures liées à leur mise en œuvre :

- Une contrainte de cisaillement élevée lors du procédé de mélange entraîne une dépense énergétique importante et, les équipements étant soumis à des conditions plus extrêmes, le coût d'entretien sera augmenté.
- La forte adhésion aux parois métalliques peut nécessiter des modifications aux équipements standards, comme un recouvrement en Téflon, par exemple

### 3.1.2. Cohésion avec les charges

Le carbonate de calcium, outre son rôle de remplissage afin de réduire le coût du matériau, est aussi utilisé afin d'améliorer quelques propriétés mécaniques telles que la rigidité, la dureté et le module de Young. Toutefois, à cette fin, une bonne cohésion avec la matrice est essentielle. La Figure 30 montre des images MEB de surfaces fracturées avec des composites à base de poly(éthylène-co-octène) seul, et en mélange binaire avec un i-E/MAA.

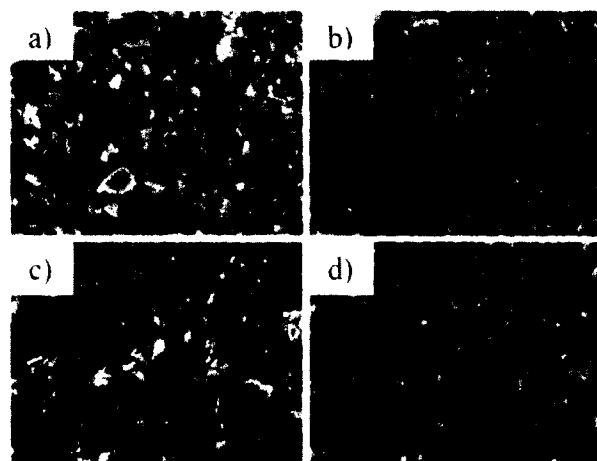


Figure 30. Images MEB de surfaces fracturées des composites a) E/O (70/30) en mode ES. b) E/O (70/30) en mode BSE. c) mélange binaire 85/15 des polymères E/O (55/45) et E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) en mode SE et d) mélange binaire 85/15 des polymères E/O (55/45) et E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) en mode BSE

En mode SE (Secondary Electrons), la topographie de surface est mise en évidence. La polyoléfine E/O (70/30) conduit à un mauvais recouvrement des charges par la matrice, où l'on peut facilement observer des morceaux de carbonate de calcium isolés de celle-ci (Figure 30a) Effectivement, avec une faible polarité, cette classe de polymère a peu d'affinité avec les charges polaires telles que le carbonate de calcium. Dans la Figure 30c, suite à l'ajout de 15 phr de E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn), la cohésion matrice/charges est grandement améliorée, comparé au poly (éthylène-*co*-octène) seul.

En mode BSE (BackScattered Electrons), le contraste de phase est mis en évidence. Dans la figure ci-dessus, les échantillons sont des surfaces fracturées et par conséquent, en plus de la différence de phase, la rugosité de surface influence le changement de luminosité. Néanmoins, comme le montrent la Figure 30b et 30d, une meilleure cohésion des charges avec le E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) se traduit par une meilleure dispersion de celles-ci. La Figure 31 et la Figure 32 illustrent bien l'importance de ce paramètre sur les propriétés mécaniques, notamment l'indentation.

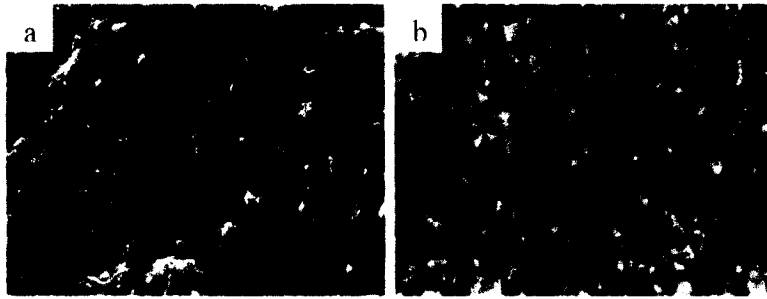


Figure 31. Images MEB du composite E/O (70/30) avec 5 phr d'agent compatibilisant PE-g-MAH a) en mode ES et b) en mode BSE

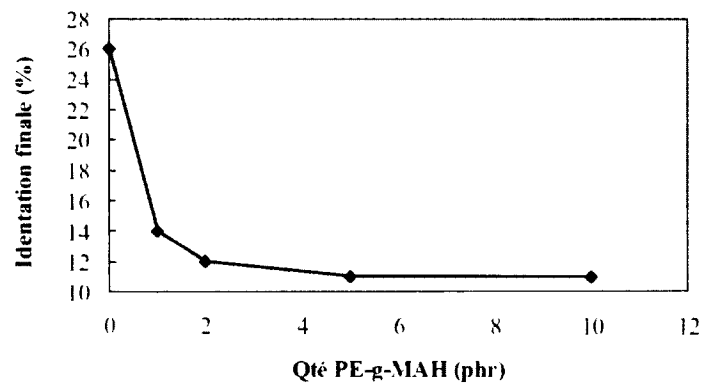


Figure 32. Effet de l'agent compatibilisant PE-g-MAH sur l'indentation finale du composite E/O (70/30)

En comparant avec les images MEB du composite E/O (70/30) seul (Figure 30a et b), la Figure 31 montre une amélioration de la cohésion et de la dispersion du carbonate de calcium suite à l'ajout de 5 phr d'agent compatibilisant. À la Figure 32, cela se traduit par une diminution importante de l'indentation, tendance qui plafonne à 5 phr d'additif. Effectivement, la contrainte locale exercée sur la matrice lors de ce test mécanique est transférée vers les charges plus rigides lorsqu'il y a une bonne interface. De plus, une mauvaise affinité entraîne des points de faiblesse. Évidemment, cela se traduit par une détérioration de la résistance à l'indentation.



### 3.1.3. Propriétés mécaniques

L'intérêt principal des i-E/MAA est relié, en grande partie, à leurs excellentes propriétés mécaniques. Le module de conservation, l'indentation et la dureté des composites LDPE, E/MAA (88/12) et E/MAA (85/15-58Zn) sont présentés au Tableau 6.

Tableau 6. Propriétés mécaniques des composites LDPE, E/MAA (88/12) et i-E/MAA (85/15-58Zn)

	E' (MPa)	Indentation finale (%)	Dureté (Shore D)
LDPE	2047 ± 37	3	52
E/MAA (88/12)	1467 ± 63	1	61
E/MAA (85/15-58Zn)	1947 ± 72	0	71

Comparativement au copolymère acide, l'obtention d'un module de conservation et d'une dureté plus élevés avec l'ionomère, ainsi qu'une indentation finale inférieure, est un effet connu de la neutralisation des groupements acide (-COOH) par des oxydes métalliques et la formation d'agrégats ioniques. Le LDPE possède un module de conservation supérieur au E/MAA (88/12), possiblement due à une diminution de la cristallinité provenant des groupements acrylates [62]. L'indentation plus élevée et la dureté moins grande du composite LDPE, malgré une cristallinité supérieure au E/MAA (88/12), sont probablement le résultat d'une faible affinité avec le carbonate de calcium. Donc, par rapport aux composites LDPE et E/MAA (88/12), le i-E/MAA (85/15-58Zn) possède une dureté et un module de conservation supérieurs, en plus d'une indentation finale nulle.

### 3.2. Effet du PEG et du PPG

Malgré la mise en œuvre difficile des composites i-E/MAA chargés par le CaCO<sub>3</sub>, ces derniers possèdent des propriétés mécaniques intéressantes par rapport à d'autres matrices conventionnelles comme le LDPE, ainsi que les copolymères oléfiniques et acides. Leur viscosité élevée et leur forte adhésion au métal lors du procédé de mélange expliquent la mauvaise processabilité des i-E/MAA. Dans cette section, l'effet du PEG et du PPG sur la

rhéologie du mélange et sur le comportement mécanique du composite E/MAA (85/15-58Zn) sera étudié.

### 3.2.1. Procédé de mélange

L'effet du PEG et du PPG sur la rhéologie du composite E/MAA (85/15-58Zn) est présenté à la Figure 33. Le but premier de ces additifs est de réduire la contrainte requise pour la fabrication du mélange. Dans ce graphique, le PPG est plus efficace à l'abaissement du couple et ce, plus particulièrement à 40 et 60 phr d'additif.

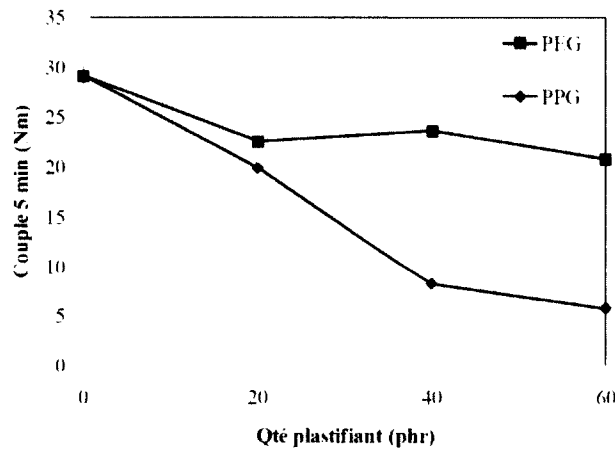


Figure 33. Effet du PEG et du PPG sur le couple mesuré après 5 minutes de mélange du composite E/MAA (85/15-58Zn)

La diminution de la contrainte requise lors du mélange relève de deux phénomènes :

- Lubrification interne : Diminution de la viscosité du polymère due à une dilution des interactions intermoléculaires
- Lubrification externe : Diminution de la friction du polymère aux parois du mélangeur et aux interfaces polymère/charges causée par la formation d'un film liquide

Des études sur la plastification des ionomères ont démontré que les solvants plus polaires, étant distribués dans les agrégats ioniques, provoquent une diminution plus importante de la viscosité

[31]. Avec des paramètres de solubilité de  $19.4 \text{ MPa}^{1/2}$  et  $16.6 \text{ MPa}^{1/2}$  respectivement [26]<sup>3</sup>, le PEG a une polarité plus élevée que le PPG. Par conséquent, sur la base de ce paramètre, une diminution plus importante du couple devrait être obtenue avec le PEG. Toutefois, cela ne concorde pas avec les tendances observées à la Figure 33.

En plus d'une viscosité élevée, la forte adhésion des i-E/MAA est une contribution importante à la contrainte élevée requise lors du mélange de ces composites. Avec la formation d'un film liquide aux parois, cette adhésion est diminuée considérablement. De plus, le film liquide réduit la friction charges/polymère lors du procédé.

Le paramètre de solubilité du polyéthylène est  $16.7 \text{ MPa}^{1/2}$  et celui du poly(acide méthacrylique) est  $20.7 \text{ MPa}^{1/2}$  [26]<sup>3</sup>. Le i-E/MAA (85/15-58Zn), avec 15% (wt. %) d'acide méthacrylique et 58% de neutralisation, possède donc un paramètre de solubilité beaucoup plus élevé que le PPG. Ainsi, une lubrification externe plus importante du PPG, causée par une moins bonne miscibilité du plastifiant avec la matrice à la température de travail, pourrait être à l'origine de son effet bénéfique sur le procédé de mélange.

### 3.2.2. Propriétés mécaniques

Malgré l'avantage du PPG sur la mise en œuvre du composite E/MAA (85/15-58Zn), notamment le procédé de mélange, ce dernier provoque une détérioration plus importante des propriétés mécaniques. Cela est illustré à la Figure 34, où l'on observe une augmentation de l'indentation finale et du  $\text{Tan } \delta$ , ainsi qu'une diminution de la dureté et du module de conservation avec la quantité d'additif dans le mélange. Cette variation est plus importante avec le PPG, particulièrement à 40 et 60 phr de plastifiant. L'effet des plastifiants sur le  $\text{Tan } \delta$  montre une augmentation du caractère visqueux par rapport au comportement élastique. Évidemment, cela peut se traduire par une détérioration de la dureté et de l'indentation finale. L'abaissement initial du  $\text{Tan } \delta$  (20 phr) avec le PEG est difficile à expliquer. Néanmoins, il varie très peu relativement aux composites plastifiés par le PPG. Donc, globalement, une perte plus importante de l'élasticité et de la rigidité du matériau est mesurée suite à l'ajout de PPG.

---

<sup>3</sup> Moyenne des valeurs du Polymer Handbook

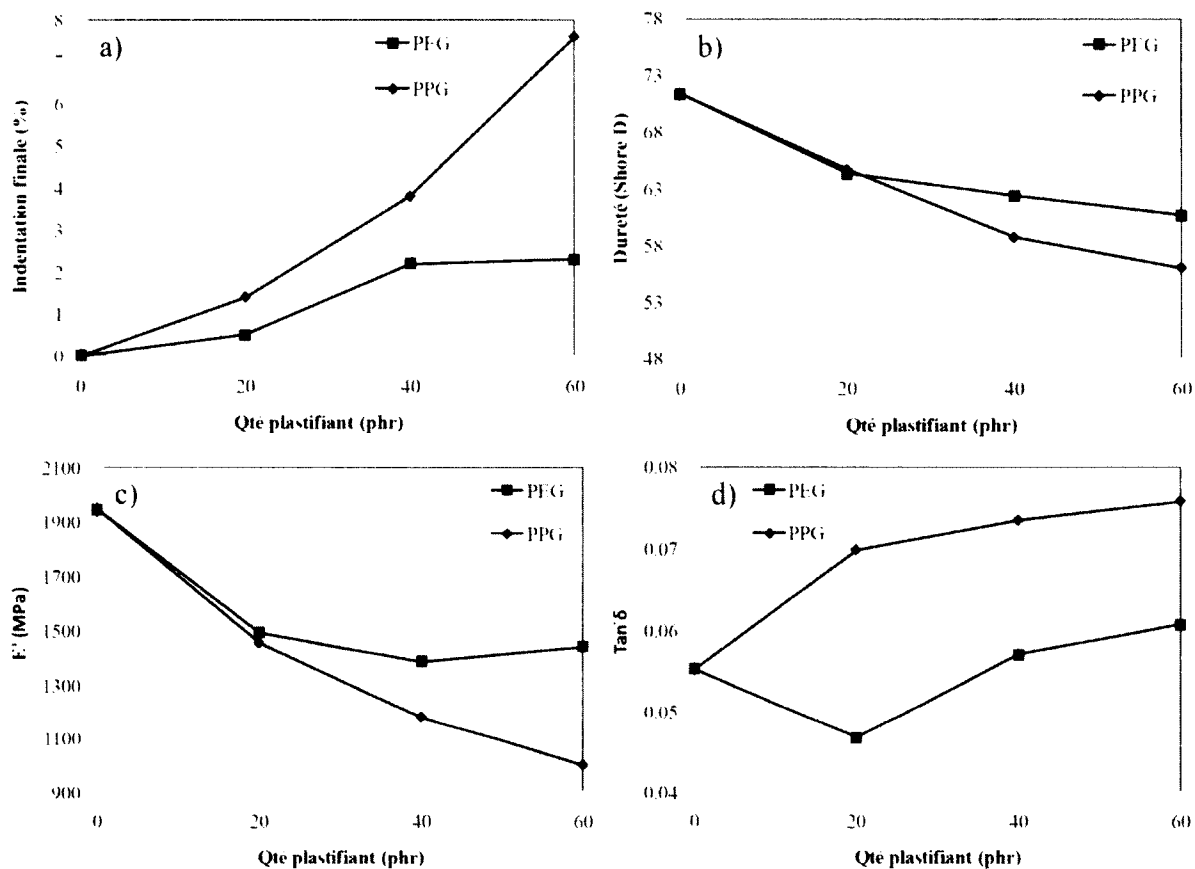


Figure 34. Effet du PEG et du PPG sur a) l'indentation finale, b) la dureté, c) le module de conservation et d) le Tan  $\delta$  du composite E/MAA (85/15-58Zn)

### 3.2.3. Cristallisation du PEG dans la matrice

Le PEG ( $M_n = 4000$  g/mol) est un polymère très cristallin (95%), alors que le PPG est liquide à la température ambiante. Ainsi, sa cristallisation dans la matrice pourrait, en partie, expliquer les résultats obtenus à la Figure 34. Avec les ionomères EPDM plastifiés par le stéarate de zinc, ce phénomène est à l'origine d'une augmentation de la rigidité à 25 °C, malgré une diminution de la viscosité à l'état fondu [53]. À l'inverse d'un polymère amorphe et caoutchouteux tel que l'EPDM, la cristallisation du PEG à l'intérieur du composite E/MAA (85/15-58Zn), qui possède déjà une rigidité très élevée, ne devrait pas se traduire par une augmentation de la dureté et du module. Néanmoins, par rapport au PPG, cela pourrait contribuer à une détérioration moins importante des propriétés mécaniques.

Dans un système binaire, le mélange se produit généralement dans la région amorphe [63]. Ainsi, avec des additifs cristallins, la diminution du pourcentage de cristallinité et de la température de fusion de l'additif est reliée à sa miscibilité avec la matrice. La Figure 35 montre la fusion du PEG à l'intérieur de différents polymères, sans charges, à un dosage de 5 phr. L'analyse de sa cristallisation se trouve au Tableau 7.

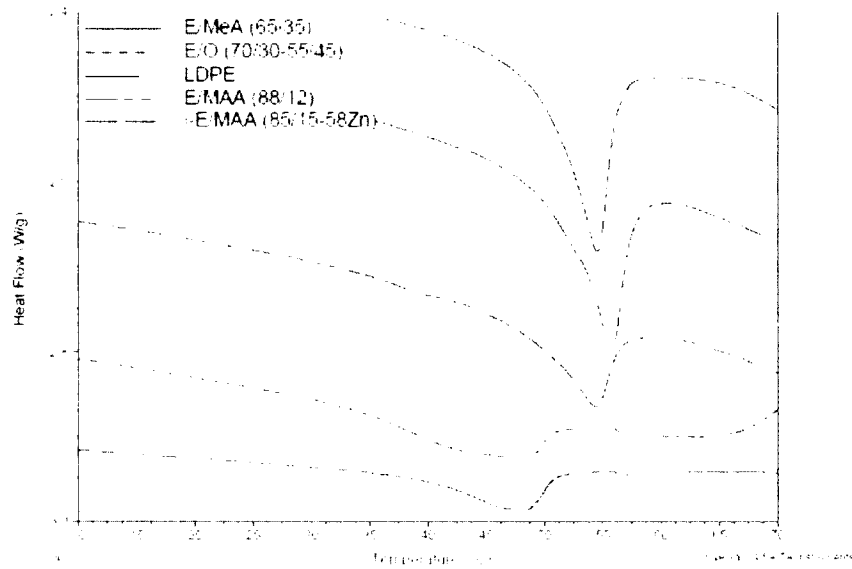


Figure 35. Fusion du PEG, à un dosage de 5 phr, à l'intérieur de différents polymères (sans charges)

Tableau 7. Analyse de la cristallisation du PEG à l'intérieur de différents polymères, sans charge

Polymère	$\Delta H_f$ (J/g)	$T_f$ (°C)	$\chi_c$ (%) <sup>†</sup>
E/MeA (65/35)	2.2	48.2	23
E/O (70/30-55/45)	3.5	45.3	37
LDPE	4.4	54.3	47
E/MAA (88/12)	6.0	55.8	64
E/MAA (85/15-58Zn)	6.4	54.5	68

<sup>†</sup> Le  $\chi_c$  a été calculé à partir du  $\Delta H_f$  du PEG 100% cristallin (197 J/g) et de la quantité de PEG dans le mélange

Dans le Tableau 7, les enthalpies et les températures de fusion sont plus faibles avec les polymères plus amorphes tels que le E/MeA (65/35) et l'E/O (70/30-55/45). À cela s'ajoute une courbe de fusion plus large et évasive des cristallites de PEG (Figure 35). Cela indique donc une meilleure miscibilité du PEG avec ce type de polymère. Quant aux matrices cristallines, l'enthalpie de fusion est mesurée dans cet ordre : LDPE < E/MAA(88/12) ~ E/MAA(85/15-58Zn).

Pour être miscible avec la matrice, thermodynamiquement, les interactions polymère-PEG doivent être favorables par rapport aux interactions polymère-polymère. L'augmentation des interactions intermoléculaires dues aux groupements acrylates pourrait être à l'origine d'une cristallisation plus importante du PEG dans les copolymères E/MAA. Toutefois, ces tendances seraient à confirmer par un test de reproductibilité avec plusieurs répliques. Néanmoins, avec une enthalpie de fusion de 6,4 J/g, ce qui donne un  $\chi_c$  de 68%, la cristallisation du PEG dans la matrice E/MAA (85/15-58Zn) est très élevée. Afin de démontrer l'impact de ce phénomène sur les propriétés mécaniques, la Figure 36 montre l'effet du PEG sur le module de conservation des composites E/MeA et E/O.

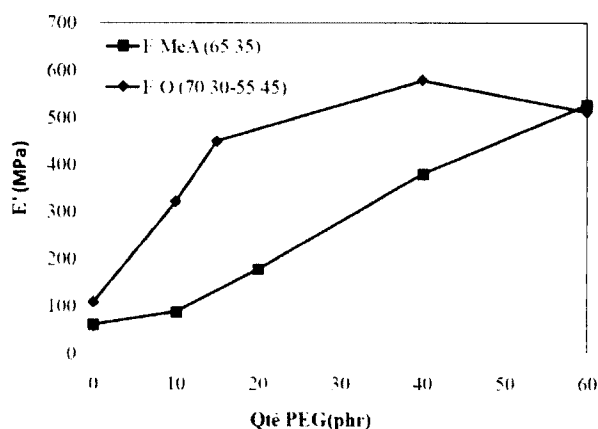


Figure 36. Effet du PEG sur le module de conservation des composites E/MeA (65/35) et E/O (70/30-55/45) avec charges

Avec ces matrices moins fortes mécaniquement, une élévation du module de conservation est observée. Cela démontre l'effet considérable des cristallites PEG sur le comportement mécanique des composites. Malgré un abaissement du module à la Figure 34c, ce phénomène

pourrait contribuer à une diminution plus importante du module et de la dureté ainsi qu'une élévation plus marquée de l'indentation finale et du  $\tan \delta$  suite à l'ajout de PPG, qui ne peut cristalliser.

#### 3.2.4. Migration du plastifiant

Suite à la mise en forme des composites, une migration importante du PPG en surface a été observée, plus particulièrement à 40 et 60 phr de plastifiant. Évidemment, ce phénomène, causé par un manque de miscibilité, est inacceptable pour le fini de surface du matériau. De plus, d'autres conséquences indirectes peuvent être reliées à cette migration, soit une variation des propriétés avec le temps (voir section 3.5) et une perte de résistance mécanique. En effet, si le plastifiant migre en surface, il y a nécessairement une migration aux interfaces charges/polymères. La présence de plastifiant dans ces interfaces diminue la cohésion, le transfert de contrainte matrice → charges et engendre des points de glissement dans le composite.

### 3.3. Effet des P(EG-co-PG) aléatoires

Le PEG, malgré un meilleur maintien des propriétés mécaniques, possède une miscibilité trop élevée avec la matrice. Ainsi, la lubrification externe, avantageuse sur la mise en œuvre du composite, ne se produit pas. Pour ce qui est du PPG, malgré son avantage sur le procédé de mélange, une migration trop importante de l'additif se produit. Dans cette optique, l'intérêt des P(EG-co-PG) aléatoires est d'obtenir une miscibilité intermédiaire afin de bénéficier d'une lubrification externe à la température de travail, tout en améliorant la rétention de l'additif à la température d'utilisation.

#### 3.3.1. Procédé de mélange

À la Figure 37, l'influence du taux de PG sur le couple mesuré après 5 minutes de mélange est présentée. La quantité de PG dans les plastifiants P(EG-co-PG) se trouve en abscisse. Ainsi, à 0% de PG se trouve le PEG, alors qu'à 100% se trouve le PPG. Entre les deux extrêmes, il y a les P(EG-co-PG) aléatoires avec leur dosages respectifs en PG. Donc, une lecture verticale du

graphique montre l'effet d'un plastifiant en particulier à différentes concentrations alors qu'une lecture horizontale met en évidence l'influence du taux de PG à une concentration spécifique.

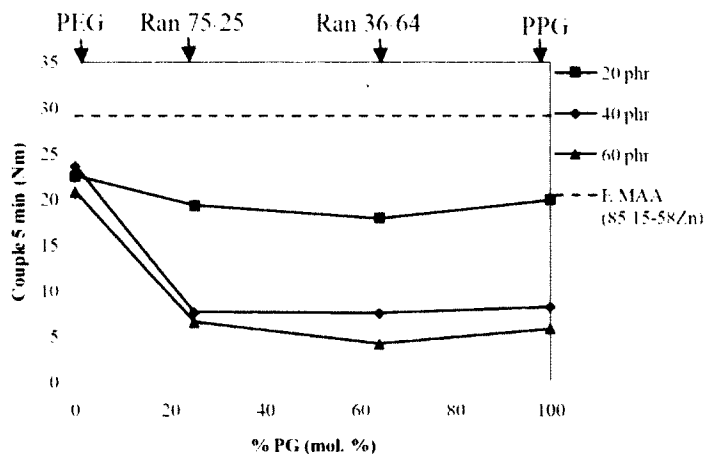


Figure 37. Effet du taux de PG dans les P(EG-co-PG) aléatoires sur le couple mesuré après 5 minutes de mélange du composite E/MAA (85/15-58Zn)

Un abaissement du couple est obtenu suite à l'ajout des différents plastifiants. Une très faible diminution est observée entre 40 et 60 phr d'additif. À une concentration de 20 phr, il n'y a aucune tendance significative entre le taux de PG et les mesures de couple. Toutefois, aux dosages plus élevés, soit 40 et 60 phr, une diminution brusque est mesurée entre le PEG et le Ran 75/25, suivi d'un plateau.

Ainsi, avec 25% (mol. %) de PG, une lubrification externe, qui explique probablement l'abaissement important du couple par rapport au PEG, est obtenue. Comme le montre le plateau dans la Figure 37, une quantité supérieure de PG dans le copolymère n'est pas utile au procédé de mélange.

### 3.3.2. Migration des P(EG-co-PG) aléatoires

Malgré un taux élevé de EG dans le Ran 75/25, aux dosages requis pour une lubrification externe, soit 40 et 60 phr, la rétention du plastifiant n'est pas suffisante. Effectivement, à une concentration de 60 phr, une migration très importante a été observée à la surface des échantillons. Ce phénomène diminuait avec le taux de EG, appuyant ainsi une amélioration de la



miscibilité avec la quantité de EG dans le copolymère. Néanmoins, cette amélioration n'est pas suffisante. Afin d'éviter ce problème de migration, la prochaine section de ce chapitre portera sur l'investigation des P(EG-co-PG) blocs.

### 3.4. Effet des P(EG-co-PG) blocs

La copolymérisation bloc entraîne une irrégularité structurale moins importante que la copolymérisation aléatoire. Conséquemment, la cohésion intermoléculaire et la cristallinité s'en trouvent moins perturbées. Ainsi, à température ambiante, les P(EG-co-PG) blocs ont une viscosité largement supérieure à leurs homologues aléatoires. En effet, ces derniers sont des pâtes visqueuses, ou encore des solides, selon la quantité de EG dans la chaîne. Toutefois, à la température de travail (~ 180 °C), ils ont une viscosité très faible, comparable aux P(EG-co-PG) aléatoires. Cela est montré à la Figure 38, où la viscosité à 30 °C et 180 °C des P(EG-co-PG) blocs et aléatoires, est présentée.

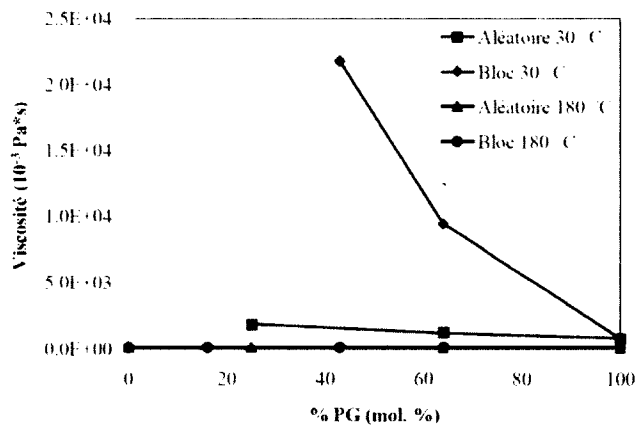


Figure 38. Viscosité des P(EG-co-PG) aléatoires et blocs à différents taux de PG

À température ambiante, avec une viscosité très élevée, la problématique reliée à la migration de l'additif pourrait être réduite. Par contre, la miscibilité à la température de travail devrait être comparable à celle des P(EG-co-PG) aléatoires car la composition chimique reste la même.

### 3.4.1. Procédé de mélange

À la Figure 39a, avec les copolymères blocs, la même tendance est obtenue entre le taux de PG et les valeurs de couple. Une quantité de 40 phr est nécessaire afin de bénéficier de la lubrification externe, avec le taux minimum de PG testé, soit 16 %. Malgré une viscosité beaucoup plus élevée des P(EG-co-PG) blocs à la température ambiante, ces derniers ont un effet similaire sur le procédé de mélange. Cela est démontré à la Figure 39b où deux copolymères, blocs et aléatoires avec la même composition, provoquent un abaissement comparable du couple mesuré.

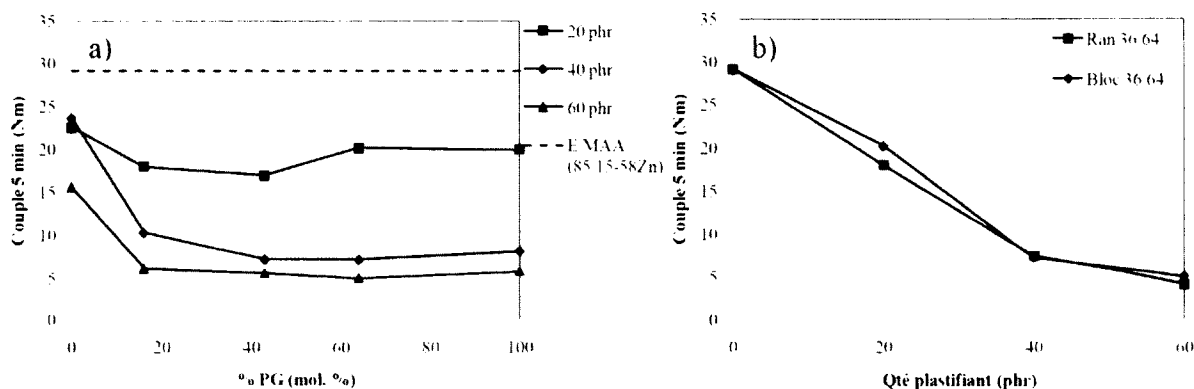


Figure 39. a) Effet du taux de PG dans les P(EG-co-PG) blocs sur le couple mesuré après 5 minutes de mélange du composite E/MAA (85/15-58Zn), b) Comparaison Ran 36/64 et Bloc 36/64

Le film liquide formé lors du procédé de mélange, responsable d'une diminution importante du couple requis, a aussi un effet bénéfique sur l'adhésion du mélange. Cela est illustré dans la Figure 40. Avec 60 phr de PEG, il y a une forte adhésion du mélange (Figure 40a) aux parois. Toutefois, l'adhésion du composite E/MAA (85/15-58Zn) plastifié par le Bloc 84/16 est diminuée considérablement. À la Figure 40d, avec 60 phr de Bloc 84/16, ce phénomène, néfaste pour la mise en œuvre, n'est plus observé. Les mêmes résultats ont été obtenus avec tous les P(EG-co-PG), blocs et aléatoires, ainsi que le PPG. Ces observations confirment l'hypothèse émise quant à une lubrification externe du PPG et des P(EG-co-PG), relativement au PEG, qui possède une miscibilité trop élevée avec la matrice E/MAA (85/15-58Zn). Ce film liquide, à l'origine de la diminution du couple, empêche l'adhésion du mélange aux parois du mélangeur.



Figure 40. Adhésion du composite E/MAA (85/15-58Zn) après le procédé de mélange avec a) 60 phr de PEG, b) 20 phr de Bloc 84/16, c) 40 phr de Bloc 84/16 et d) 60 phr de Bloc 84/16

### 3.4.2. Propriétés mécaniques

L'intérêt des copolymères blocs est de diminuer la migration du plastifiant à la température d'utilisation. Cette migration, problématique pour le fini de surface, peut aussi influencer les propriétés mécaniques. Effectivement, avec une plastification moins importante de l'interface charges/polymère et la présence de phases plus fortes mécaniquement, une détérioration moins importante des propriétés mécaniques peut être espérée. À la Figure 41, l'indentation finale et la dureté du composite E/MAA (85/15-58Zn) à différentes concentration de Ran 36/64 et Bloc 36/64 sont présentées.

Le composite E/MAA (85/15-58Zn) plastifié par un P(EG-co-PG) bloc, comparativement à un P(EG-co-PG) aléatoire avec un taux équivalent de PG, possède une indentation finale inférieure et une dureté plus élevée. Malgré la faible différence, elle se maintient à chaque concentration

testée. Ainsi, un meilleur maintien de la dureté et de l'indentation finale semble être obtenu avec les composites plastifiés par les copolymères blocs.

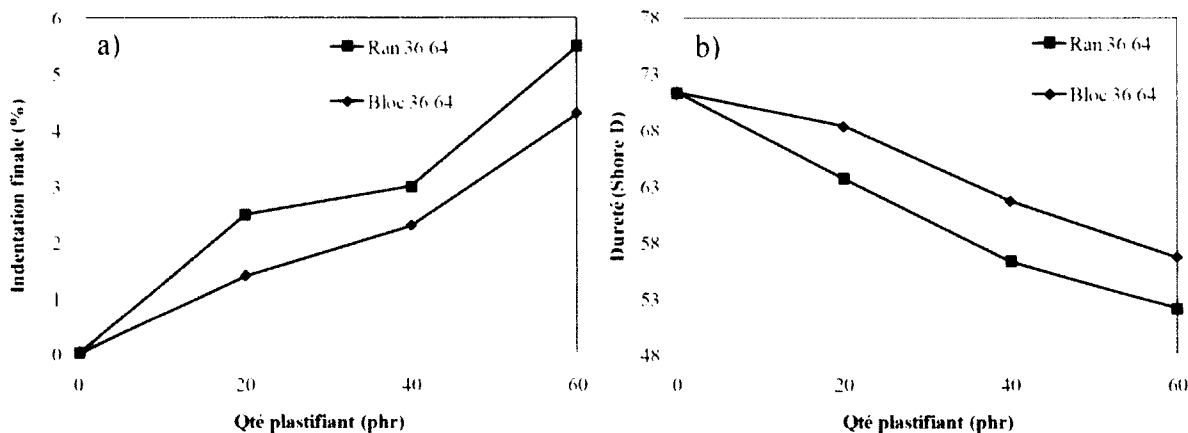


Figure 41. Effet du Ran 36/64 et Bloc 36/64 sur a) l'indentation finale et b) la dureté

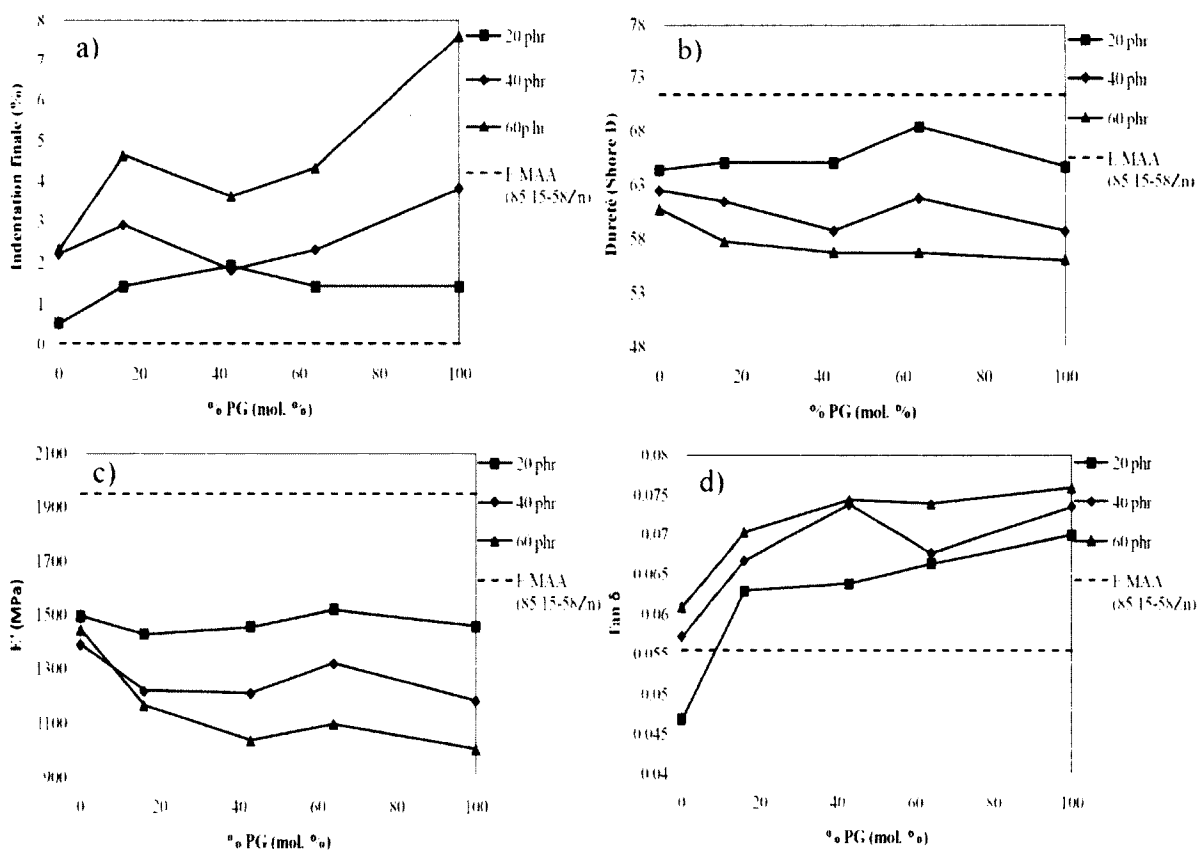


Figure 42. Effet du taux de PG dans les P(EG-co-PG) blocs sur a) l'indentation finale, b) la dureté, c) le module de conservation et d) le Tan  $\delta$

La Figure 42 montre l'influence de la composition de ces copolymères, soit la quantité de PG, sur le comportement mécanique du matériau. À 20 et 40 phr, les différents P(EG-co-PG) blocs ont sensiblement le même effet sur l'indentation finale, la dureté et le module. Ainsi, à ces dosages, le taux de PG semble avoir peu d'influence sur ces paramètres. Une quantité de 60 phr est nécessaire afin d'observer une différence considérable entre le PEG et les copolymères sur le module et l'indentation finale. Toutefois, une forte augmentation du  $\tan \delta$  avec les copolymères, relativement au PEG, est mesurée suite à l'ajout de 20, 40, et 60 phr. Donc, excluant le  $\tan \delta$ , à 40 phr, les P(EG-co-PG) blocs ont un effet comparable au PEG sur les propriétés mécaniques, malgré une amélioration considérable de mise en œuvre du composite.

### 3.5. Aspect temporel des tendances obtenues

Après la mise en forme du matériau, un certain délai est requis pour la cristallisation de la matrice. Un temps d'attente de 48 heures, basé sur les travaux antérieurs du groupe de recherche, a été estimé suffisant pour la mesure des propriétés mécaniques. Ainsi, l'indentation et la dureté ont été mesurées 48 heures après la mise en forme. Pour le module et le  $\tan \delta$ , les analyses ont été exécutées après un délai de 18 jours. Toutefois, la présence de plastifiant peut engendrer un effet temporel à plus long terme. En effet, la migration de l'additif diminue avec le temps, jusqu'à un certain moment où il n'y a plus aucune migration. Trois conséquences potentielles peuvent résulter à ce phénomène :

- Une plastification plus importante de l'interface charges/polymère lorsque la migration du plastifiant est élevée
- Une réduction de la concentration de plastifiant dans la matrice
- Une modification graduelle de la morphologie du polymère (cristallinité, agrégats ioniques)

Afin de vérifier cet aspect, l'indentation finale des composites plastifiés par le PEG et le PPG, un an après leur mise en forme, a été comparée avec les valeurs obtenues dans un délai de 48 heures. Les résultats sont présentés à la Figure 43.

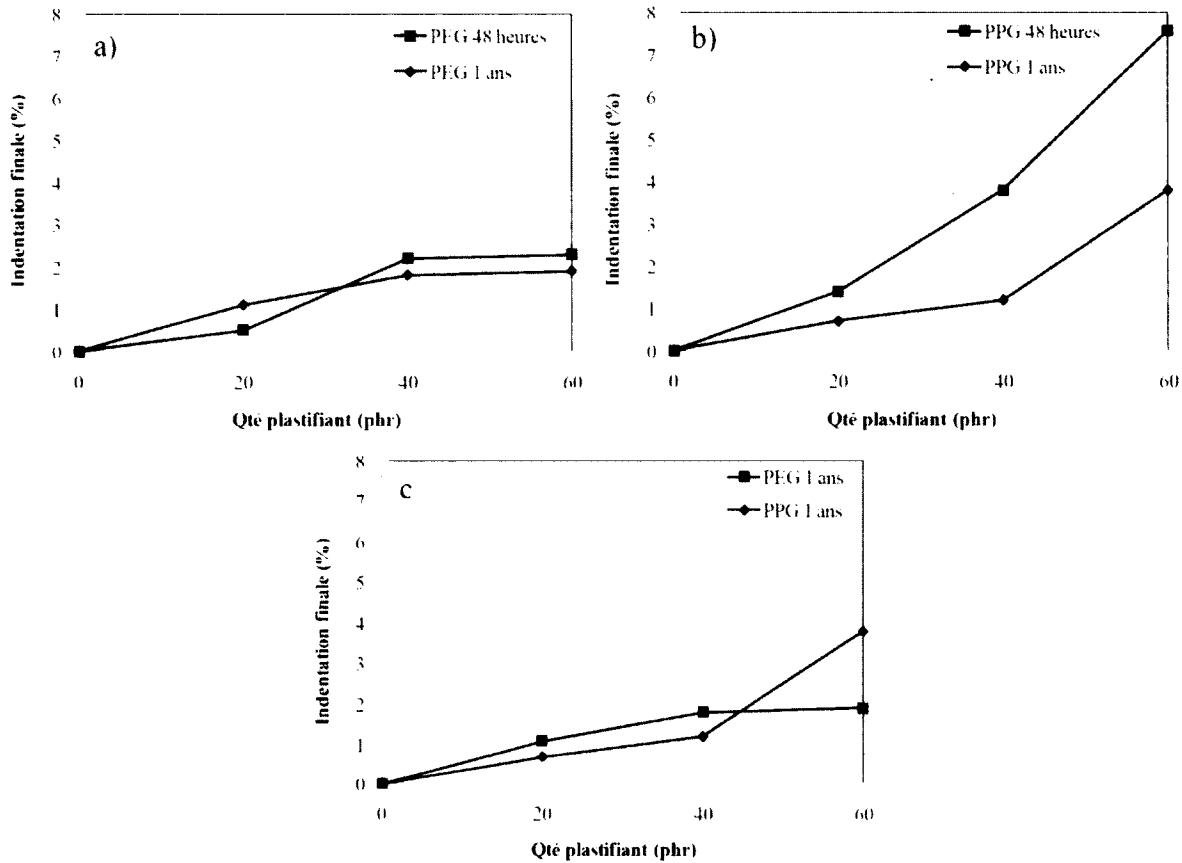


Figure 43. Indentation finale, 48 heures et 1 ans après la mise en forme, du composite E/MAA (85/15-58Zn) plastifié par a) le PEG, b) le PPG et c) comparaison PEG et PPG 1 ans après la préparation des échantillons

Les mesures d'indentation des composites modifiés par le PEG n'ont pratiquement pas variées. Cependant, une diminution importante de l'indentation finale avec ceux plastifiés par le PPG a été observée (Figure 43b). Dans le PLA, une cristallisation lente du PEG est à l'origine d'un effet de vieillissement [61]. Néanmoins, dans le E/MAA (85/15-58Zn), le PEG est moins miscible et il cristallise en même temps que la matrice. Une fois cristallisé, la migration est évidemment très faible. Donc, la migration du PPG avec le temps est probablement à l'origine de cette diminution de l'indentation. Conséquemment, un an après la mise en forme, il n'y a plus de différence claire entre l'indentation finale des composites plastifiés par chacun additifs (Figure 43c). Une étude sur la cristallinité et la stabilité des agrégats ioniques après différents temps de mise œuvre, en parallèle avec des mesures de propriétés mécaniques, permettrait de mieux comprendre l'origine de l'effet temporel des propriétés mécaniques.

### 3.6. Applicabilité des systèmes

Dans une perspective d'application, la variation temporelle des propriétés mécaniques démontrée dans la section précédente doit être considérée. De plus, la diffusion du plastifiant à la surface du matériau est inacceptable. Au dosage requis pour avoir une lubrification externe, soit 40 phr, la rétention des P(EG-co-PG) aléatoires dans la matrice n'est pas suffisante. En ce sens, les copolymères blocs ont une meilleure applicabilité.

Effectivement, à un tel dosage, la migration des copolymères blocs n'a pas été observée. Le Bloc 84/16, le copolymère bloc testé avec la plus grande quantité de EG, malgré un taux de PG suffisant pour bénéficier d'une lubrification externe, cristallise à température ambiante. Cette cristallisation diminue grandement le problème de migration de l'additif. Les autres copolymères blocs testés, avec un taux de EG inférieur, sont des pâtes visqueuses et collantes dont la manipulation est très difficile, ce qui pourrait s'avérer problématique lors d'une formulation à grande échelle.

### 3.7. Conclusion

Les composites i-E/MAA chargés par le carbonate de calcium, malgré l'excellente cohésion avec le  $\text{CaCO}_3$  et l'obtention de propriétés mécaniques supérieures à d'autres matrices thermoplastiques, ont une mise en œuvre difficile. Leur viscosité élevée ainsi que leur forte adhésion aux parois du mélangeur est à l'origine de ces comportements.

Relativement au PEG, le PPG provoque une diminution plus importante des valeurs de couple. Une lubrification externe, causée par une moins bonne miscibilité du PPG à la température de travail ( $\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ ), est à l'origine de cette tendance. Ce film liquide bénéfique sur la contrainte requise lors de la fabrication du mélange, empêche aussi l'adhésion du composite aux parois. Toutefois, le PPG provoque une détérioration plus importante des propriétés mécaniques (48 heures et 18 jours après la mise en forme). La cristallisation du PEG dans la matrice et la migration du PPG aux interfaces contribuent, en partie, à cela. Cette migration du plastifiant est

aussi à l'origine d'un effet temporel des tendances obtenues. En effet, un an après la mise en forme, les propriétés mécaniques du composite E/MAA (85/15-58Zn) plastifié par le PEG et le PPG sont similaires.

Afin d'avoir une miscibilité intermédiaire, les P(EG-co-PG) ont été investigués. Malgré une lubrification externe importante avec les copolymères aléatoires, l'amélioration de la miscibilité avec le taux de EG est insuffisant et une migration importante des plastifiants a été observée à 40 et 60 phr. Les P(EG-co-PG) blocs ont un effet similaire à leur homologues aléatoires sur le procédé de mélange, mais avec une viscosité largement supérieure à température ambiante, ils diminuent grandement le problème de migration. À 40 phr de P(EG-co-PG) blocs, les valeurs de couple démontrent un effet bénéfique sur le procédé de mélange par rapport au PEG. À ce même dosage, aucune migration n'a été observée et la diminution des propriétés mécaniques, soit l'indentation finale, la dureté et le module de conservation, est comparable au PEG. Le copolymère bloc testé avec le plus haut taux de EG (84%) cristallise à la température ambiante, relativement aux autres P(EG-co-PG) blocs qui sont des pâtes visqueuses très difficiles à manipuler. Donc, parmi les polyglycols testés dans cette étude, le Bloc 84/16 est celui possédant la meilleure structure afin d'améliorer la mise en œuvre du composite E/MAA (85/15-58Zn), en affectant au minimum les propriétés à température ambiante.

De façon plus générale, la structure optimale des P(EG-co-PG) pour l'amélioration de la processabilité des composites i-E/MAA sont des copolymères blocs dont le rapport EG/PG doit être optimisé selon les critères suivants :

- Une quantité de PG minimale afin de bénéficier d'une lubrification externe (diminution du couple et de l'adhésion)
- Une quantité maximale de EG afin de permettre la cristallisation de l'additif dans la matrice (migration, meilleure rétention des propriétés mécaniques, fini de surface)
- Une quantité minimale de plastifiant afin de bénéficier d'une lubrification externe suffisante (le problème de migration croît avec la quantité d'additif)



## CHAPITRE 4. PLASTIFICATION DU COMPOSITE PMMA ET RENFORCEMENT PAR LES I-E/MAA

Les matrices à base de polyoléfine et de poly(éthylène-*co*-acrylate) en mélange binaire et ternaire ont permis l'obtention de propriétés mécaniques intéressantes et applicables. Néanmoins, quelques propriétés inhérentes au PVC en lien avec sa flexibilité et son fini de surface n'ont pas été obtenues. Un étendage du noir de carbone aux interstices des grains lors du sablage des tuiles et une rétention trop élevée des saletés, comparativement au PVC, sont des aspects majeurs à résoudre pour le développement d'un produit compétitif. Le comportement du matériau en flexion doit également être amélioré.

Le comportement de surface d'un matériau composite dépend de la morphologie/structure de la matrice polymère et des charges; les additifs intégrés à la formulation finale influencent aussi ce paramètre. Tel que mentionné précédemment, la résistance aux saletés est améliorée par l'ajout de certains plastifiants [14]. Les matrices alternatives actuelles à base de copolymère éthylène-acrylate possèdent, dans leur composition, deux différences majeures par rapport au PVC plastifié. Premièrement, la morphologie des polymères utilisés est très différente et deuxièmement, cette matrice ne contient pas de plastifiant. Ainsi, ce chapitre portera sur le design et le développement d'une nouvelle matrice, par analogie morphologique au PVC plastifié, selon les critères suivants :

- Incorporation significative de plastifiants verts
- Morphologie différente de celle des matrices alternatives actuelles
- Propriétés mécaniques comparables au PVC plastifié
- Facilité de mise en œuvre à la température de travail (170-180 °C)

### 4.1. Design de la matrice polymère

Considérant la complexité du problème, il est difficile d'identifier les raisons morphologiques ou moléculaires à l'origine des propriétés inhérentes aux composites de PVC plastifié. Néanmoins, cette matrice possède les caractéristiques élémentaires suivantes :

- Densité de dipôle élevée
- Température de transition vitreuse supérieure à la température pièce (non plastifié)
- En grande partie amorphe (92-95%)
- Peut retenir une grande quantité de plastifiant
- Un réseau tridimensionnel de cristallites primaires et secondaires

Les polymères oléfiniques et les copolymères éthylène-acrylate testés jusqu'à maintenant ont montré une mauvaise rétention de plastifiant. La faible polarité et la cristallinité élevée du PE sont possiblement à l'origine de ces observations. En effet, avec une faible densité de dipôle, l'interaction polymère-plastifiant est moins favorisée et thermodynamiquement, les cristallites sont très difficiles à plastifier [22]. De plus, une corrélation générale a été établie, par le groupe de recherche, entre la quantité de PE dans la matrice et la qualité du fini de surface du composite obtenu; elle se détériore lorsque la quantité de PE augmente. En grande majorité, les polymères testés jusqu'à maintenant ont une fraction relativement élevée de polyéthylène (50-100 %). Donc, une première modification est de réduire la quantité de PE qui compose le matériau. Afin d'avoir une structure propice à la plastification, la densité de dipôle doit être élevée et la matrice amorphe, en grande partie, avec une Tg supérieure à la température pièce. De plus, celle-ci doit contenir un certain réseau afin d'assurer un maintien de l'élasticité, une fois la région amorphe plastifiée (points de réticulation physiques, cristallites). La matrice proposée suite à ces considérations est illustrée (de façon générique) à la Figure 44.

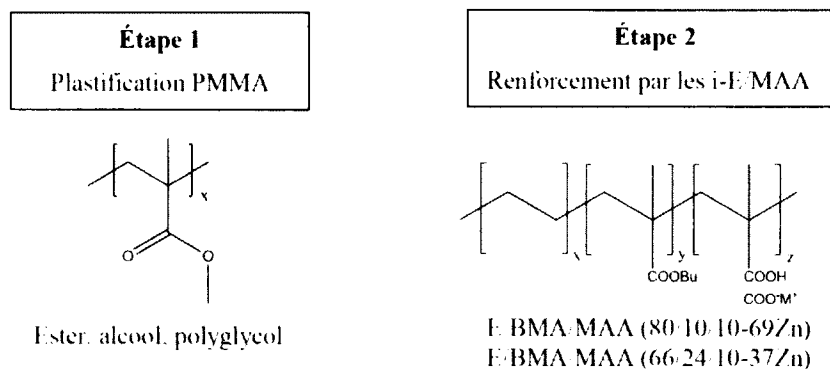


Figure 44. Composition générale de la matrice alternative proposée

#### 4.1.1. Étape 1 : Plastification du PMMA

Avec une chaîne pendante relativement polaire, une morphologie essentiellement amorphe et une  $T_g$  élevée ( $\sim 112$  °C), le PMMA possède les caractéristiques propices à une bonne rétention de plastifiant. De plus, les groupements acrylates possèdent une bonne affinité avec les charges utilisées, soit le carbonate de calcium. Quant aux plastifiants, des additifs monomériques et polymériques ont été investigués. Une faible tension de vapeur (température d'ébullition élevée) et une bonne stabilité thermique sont désirées afin de minimiser l'émanation de produits organiques volatils. La structure générale recherchée est la présence de fonctionnalités polaires (ester, alcool) avec de longues chaînes alkyles. Les groupements polaires favorisent la miscibilité et assurent un point d'ancrage avec le PMMA, alors que les chaînes alkyles augmentent le volume libre et la flexibilité du plastifiant. Selon ces critères de sélection et cette structure générale, une recherche sur le marché commercial a été exécutée afin d'identifier des candidats potentiels. Le Tableau 4 montre la structure des différents plastifiants commerciaux testés :

- Des solvants conventionnels de la famille des sebacates (DBS) et trimellitates (TTM)
- Un plastifiant alternatif aux phtalates avec une structure très similaire (CDA)
- Des bio-plastifiants issus d'huile végétale (EGMR, RicinAce, LinEpoxy)
- Un plastifiant à base d'acide citrique produit par fermentation (AceTBC)
- Des plastifiants polymériques de la famille des polyglycols (PEG, PPG)

Leurs propriétés (densité,  $M_w$ ,  $T_{FB}$ ) sont présentées au Tableau 5 de la section 2.1.3.2.

#### 4.1.2. Étape 2 : Renforcement du PMMA plastifié

Une fois la plastification du PMMA investiguée et optimisée, un manque d'élasticité est prévisible due à l'absence de réseau dans le PMMA. Ainsi, la seconde étape dans la conception de cette matrice portera sur le renforcement du PMMA plastifié par les i-E/MAA. Par analogie au réseau tridimensionnel dans le PVC, les agrégats ioniques ainsi que les cristallites primaires/secondaires des i-E/MAA vont assurer le maintien de l'élasticité du composite. De plus, les monomères acrylates des i-E/MAA devraient assurer une bonne compatibilité avec le PMMA. Deux ionomères, de compositions différentes, ont été testés : Le E/BMA/MAA

(80/10/10-69Zn), avec un taux de neutralisation plus élevé et une quantité de BMA plus faible, et le E/BMA/MAA (66/24/10-37Zn), avec un taux de neutralisation plus faible et une quantité de BMA plus élevée.

#### 4.2. Évaluation de la performance des plastifiants

En premier lieu, afin d'identifier l'additif plus performant pour la plastification du PMMA parmi ceux sélectionnés, leur efficacité quant à la modification de certaines propriétés a été étudiée. De plus, cette étude a été exécutée en parallèle avec des calculs atomistiques pour tenter de comprendre les tendances obtenues.

##### 4.2.1. Effet des plastifiants sur la Tg du PMMA

Considérant la faible cristallinité du PMMA, les propriétés mécaniques de ce polymère sont essentiellement régies par la région amorphe vitreuse. Ainsi, dans l'optique d'augmenter la mobilité des chaînes, la Tg doit être diminuée. Alors, en premier lieu, la performance des plastifiants a été évaluée par rapport à leur efficacité quant à l'abaissement de la Tg. De plus, les courbes obtenues nous informent sur la miscibilité des différents mélanges. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 45.

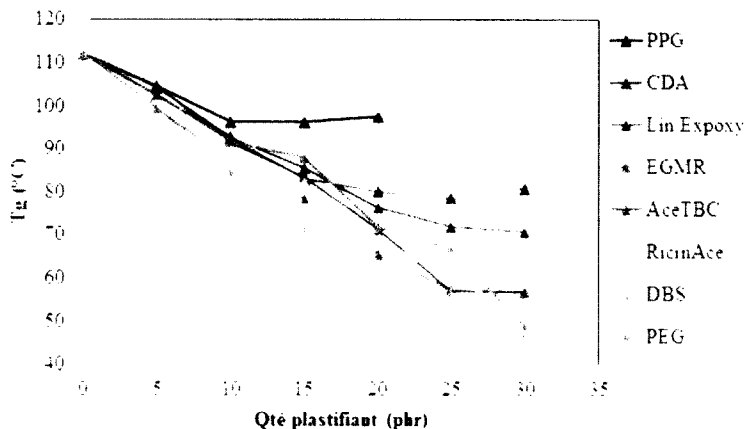


Figure 45. Effet des plastifiants sur la Tg du PMMA (sans charges)

À la Figure 45, le PPG, le CDA et l'huile de lin époxydé atteignent un plateau, après un certain dosage, où ces derniers n'ont plus d'effet significatif. Ce phénomène est une conséquence directe d'un manque de miscibilité du plastifiant. Lorsqu'il y a une séparation de phase, la quantité ségréguée n'influe pas sur le volume libre car elle n'est pas distribuée au niveau moléculaire dans la matrice. Ainsi, aux dosages auxquels le solvant commence à ségréger, la quantité ajoutée n'influe pas en totalité sur le volume libre et il y a donc une perte graduelle d'efficacité, jusqu'à une certaine limite où la totalité de l'ajout n'est pas miscible (plateau). Évidemment, cette tendance est obtenue naturellement selon l'équation de Fox lorsque la  $T_g$  du mélange approche celle du plastifiant. Cela n'est pas le cas à la Figure 45 où les plateaux sont atteints entre 100 et 70 °C. Aux dosages de 30 phr, il n'y pas de différence significative entre les plastifiants AceTBC, EGMR, DBS, RicinAce et PEG. Donc, selon les résultats de la Figure 45, l'ordre d'efficacité des différents plastifiants est :

$$\text{PPG} < \text{CDA} < \text{LinEpoxy} < \text{EGMR, AceTBC, RicinAce, DBS, PEG}$$

#### 4.2.2. Paramètres de solubilité et miscibilité des plastifiants

La miscibilité d'un mélange, et donc son efficacité, est reliée à la différence de paramètre de solubilité entre les deux constituants. Une plus petite différence correspond à une enthalpie de mélange inférieure, ce qui est favorable à la miscibilité des systèmes. Ainsi, les paramètres de solubilité de quelques plastifiants ont été déterminés. Les valeurs pour les plastifiants de petite masse molaire (monomérique) ont été déterminées par calcul atomistique, alors que pour les polymères, les valeurs ont été extraites de la littérature. La raison de cela est la difficulté de modéliser des polymères pour ce type d'expérience dû à la masse molaire élevée et aux chaînes pendantes. Nos collaborateurs académiques (laboratoire Pr. Soldera, Université de Sherbrooke) travaillent actuellement sur ce problème. Les différences de paramètre de solubilité des différents plastifiants avec le PMMA ont été calculées. L'efficacité prédite à partir de ces paramètres thermodynamiques a été comparée avec l'efficacité expérimentale (section 4.2.1). Les résultats sont présentés au Tableau 8.

Tableau 8. Paramètres de solubilité des plastifiants

Plastifiant	$\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_{\text{plastifiant}} - \delta_{\text{PMMA}}^5$ (MPa <sup>1/2</sup> )
PPG <sup>6</sup>	16,6	-3,2
EGMR <sup>7</sup>	22,37 ± 0,13	2,57
CDA <sup>7</sup>	18,18 ± 0,16	-1,62
DBS <sup>7</sup>	20,53 ± 0,34	0,73
RicinAce <sup>7</sup>	20,43 ± 0,33	-0,63
PEG <sup>6</sup>	19,4	-0,4

Selon la différence de paramètre de solubilité des différents systèmes, l'ordre d'efficacité des plastifiants est :

$$\text{PPG} < \text{EGMR} < \text{CDA} < \text{DBS, RicinAce, PEG}$$

Ces paramètres thermodynamiques, calculés et ceux retrouvés dans la littérature, sont en accord avec les résultats expérimentaux sur certains points :

1. Bonne efficacité du DBS, RicinAce et PEG ( $\Delta\delta < 1$ )
2. Meilleure efficacité du PEG, relativement au PPG
3. Efficacité intermédiaire du CDA, entre le PPG et le DBS, RicinAce, PEG

Par contre, il y a une divergence entre l'efficacité expérimentale et celle prédite avec le EGMR. Ce plastifiant contient 2 fonctionnalités alcool avec une très courte chaîne alkyle (Tableau 4). Avec cette structure, des interactions spécifiques par pont hydrogène sont possibles avec le PMMA. En présence d'interactions spécifiques, un plus grand  $\Delta\delta$  est permis afin d'avoir une bonne miscibilité. Excluant les erreurs provenant du modèle utilisé, cet aspect pourrait expliquer, en partie, cette divergence entre les résultats calculés et l'expérimentation.

<sup>5</sup>  $\delta_{\text{PMMA}} = 19,8 \text{ MPa}^{1/2}$  (E. A. Grukle, Solubility Parameters Values, *Polymer Handbook*)

<sup>6</sup> I. M. Robeson, *Polymer Blend : A comprehensive Review*

<sup>7</sup> Calculs atomistiques (François Porzio, Laboratoire Pr. Soldera, Université de Sherbrooke)

#### 4.2.3. Effet des plastifiants sur les propriétés mécaniques du composite PMMA

Pour des raisons mécaniques, sans charges, il est difficile de mélanger une quantité supérieure à 30 phr de plastifiant. Ainsi, basé sur les résultats obtenus dans les sections 4.2.1 et 4.2.2, l'effet des plastifiants les plus efficaces sur les propriétés mécaniques du composite PMMA a été étudié afin de discriminer ces derniers. La dureté et le module de conservation du composite PMMA seul, et plastifié à 60 phr, sont présentés au le Tableau 9.

Tableau 9. Propriétés mécaniques du composite PMMA seul, et plastifié à 60 phr

		Dureté (Shore D)	E' (MPa)
<b>Référence</b>	<b>PMMA</b>	<b>84,7 ± 0,6</b>	<b>8500 ± 600</b>
Qté plastifiant : 60 phr	RicinAce	59,0 ± 0,1	350 ± 10
	AceTBC	56 ± 1	620 ± 10
	EGMR	61 ± 2	650 ± 10
	DBS	71 ± 4	1450 ± 40

Avec un module de (8500 ± 600) MPa et une dureté de (84.7 ± 0.6) Shore D, la rigidité très élevée du composite PMMA est bien démontrée. Les différents plastifiants ont une influence très marquée sur les propriétés mécaniques, en particulier sur le module. Effectivement, suite à l'ajout de 60 phr d'additif, une diminution du module de l'ordre de 8000 MPa est observée (excluant le DBS). Le composite le plus déformable, c'est-à-dire celui avec un module inférieur, est le PMMA/RicinAce (60 phr). Toutefois, l'effet de ce plastifiant sur la dureté est équivalent au AceTBC. Considérant la géométrie utilisée lors du test, l'analyse mécanique dynamique nous informe sur le comportement viscoélastique des composites en flexion. Le but premier de la plastification du PMMA est d'en diminuer la rigidité, en flexion particulièrement, afin d'avoir une région amorphe flexible dans la matrice. Ainsi, à la lumière de ces résultats, le RicinAce a été choisi à titre de plastifiant dans la matrice polymère, et le dosage requis afin d'avoir une flexibilité suffisante est 60 phr. Toutefois, à ce dosage, 2 jours après la préparation du composite, une migration en surface a été observée.

Le RicinAce est un bio-plastifiant de nouvelle génération fabriqué à partir de l'huile de ricin naturel dont une première estérification avec un excès de glycérine, suivit d'une seconde estérification avec de l'acide acétique, permet l'obtention de la molécule majoritaire (85-90 %) illustrée dans le Tableau 4. Ce plastifiant, issu de ressources renouvelables en grande partie, est biodégradable, digestible et aucun effet négatif sur l'environnement ne lui est connu. Ainsi, il représente une alternative aux solvants traditionnels, notamment les phtalates, réputés pour leurs effets nocifs sur la santé et l'environnement.

### **4.3. Problèmes reliés au composite PMMA/RicinAce (60 phr)**

Le RicinAce diminue suffisamment la rigidité du composite PMMA ( $E' = 350 \pm 10$  MPa, Dureté =  $59.0 \pm 0.1$ ). Toutefois, ce matériau possède deux défaillances majeures. Une première est en lien avec les propriétés mécaniques, et une seconde, moins prévisible, est reliée au procédé de mélange.

#### **4.3.1. Propriétés mécaniques**

Le composite PMMA/RicinAce (60 phr) a un comportement en flexion similaire au PVC et a une rigidité acceptable. La mobilité des chaînes plastifiées est probablement à l'origine de cela. La  $T_g$  de cette matrice, analysée par DMA, est d'environ  $59$  °C. Selon les analyses DMA du PVC/DOP chargé, une quantité de 40 phr est nécessaire afin d'avoir une  $T_g$  aux environs de la température ambiante. Le Tableau 10 compare les propriétés mécaniques des composites PMMA/RicinAce (60 phr) et PVC/DOP (40 phr). Malgré une indentation initiale comparable, le PMMA plastifié possède une indentation finale supérieure au PVC plastifié. Cela met en évidence le manque d'élasticité et de capacité de retour du composite PMMA/RicinAce (60 phr). Comparé au PVC, la différence entre l'indentation finale et initiale est largement inférieure, soit la moitié. Dans le composite PVC/DOP (40 phr), la mobilité des chaînes est grande puisque la  $T_g$  est près de la température de la pièce, mais un réseau de cristallites primaires et secondaires, absent dans le PMMA, assure le maintien de l'élasticité. Ces caractéristiques sont probablement responsables d'une dureté moins élevée, malgré un module d'élasticité supérieur.



Tableau 10. Propriétés mécaniques des composites PMMA/RicinAce (60 phr) et PVC/DOP (40 phr)

	PMMA/Ricin Ace (60 phr)	PVC/DOP (40 phr)
Indentation initiale (%)	35	30
Indentation finale (%)	24	8
Finale – initiale (%)	11	22
Dureté (Shore D)	59 ± 1	52 ± 2
E' (MPa)	350 ± 10	500 ± 20

#### 4.3.2. Procédé de mélange

Une seconde problématique en lien avec le PMMA plastifié est l'effet du RicinAce sur la mise en œuvre. Les courbes couple vs température obtenues lors du procédé de mélange des composites PMMA et PMMA/RicinAce sont présentées à la Figure 46. Des valeurs de couple et de température très élevées sont mesurées avec le composite PMMA seul. Néanmoins, ces deux paramètres diminuent substantiellement suite à l'ajout de RicinAce. Toutefois, à 60 phr d'additif, une valeur de couple nulle est mesurée. Cela indique que la fusion du PMMA dans le mélangeur ne se produit pas.

Lors du mélange, le PMMA non plastifié fond difficilement et ainsi, la friction entre les composantes de la formulation, soit les polymères et les charges, engendre un dégagement de chaleur qui favorise le procédé. Cela contribue à l'augmentation très importante de la température entre 2 et 5 minutes ainsi qu'à la contrainte de cisaillement très élevée lors du procédé de mélange du composite PMMA non plastifié. La présence de plastifiant réduit cette friction, jusqu'à un certain point où le PMMA ne fond plus (60 phr). La diminution des valeurs de couple et de la température suite à l'ajout de RicinAce est probablement expliquée par ce phénomène, en plus d'un effet de dilution. Dans le mélangeur expérimental, sur un volume de 58 ml, avec une augmentation du temps de procédé et du taux de cisaillement, il est possible de palier à ce problème. L'approche est illustrée à la Figure 46b où, après 8 minutes de mélange avec un taux de cisaillement supérieur, une élévation brusque du couple et de la température

indiquent la fusion du PMMA. Néanmoins, un test à plus grande échelle a démontré l'échec de cette approche.

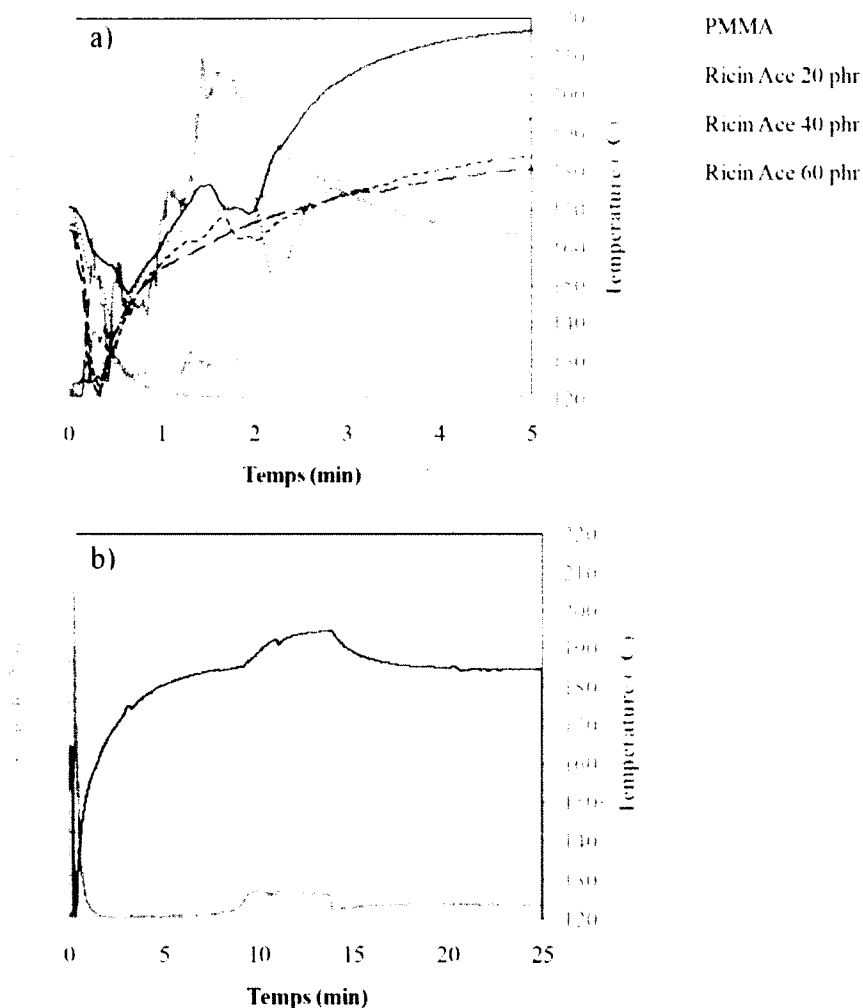


Figure 46. Courbes couple/température obtenues lors du procédé de mélange des composites a) PMMA et PMMA/RicinAce et b) PMMA/RicinAce (60 phr) avec un taux de cisaillement plus élevé

#### 4.4. Renforcement par les i-E/MAA

Le composite PMMA/RicinAce (60 phr) présente donc deux problèmes majeurs, soit un manque d'élasticité et une mise en œuvre difficile. L'intérêt des i-E/MAA est de diminuer l'indentation finale par une amélioration de la capacité de retour (initiale-finale), en plus de faciliter le procédé

de mélange. À la température de travail (~ 180), la fusion des i-E/MAA n'est pas difficile et la contrainte de cisaillement est élevée. Cet aspect est démontré dans le chapitre précédent où, malgré une lubrification externe importante, le mélange du composite E/MAA (85/15-58Zn) se fait bien. Donc, la contrainte de cisaillement apportée par la fusion de l'ionomère devrait favoriser le mélange du PMMA et par ainsi, l'obtention d'un matériau plus homogène.

#### 4.4.1. Effet des i-E/MAA sur le procédé de mélange

L'ajout de i-E/MAA augmente effectivement la contrainte de cisaillement dans le mélangeur. La Figure 47a montre une élévation des valeurs de couple avec la quantité de E/BMA/MAA (66/24/10-69Zn), plus particulièrement entre deux et trois minutes.

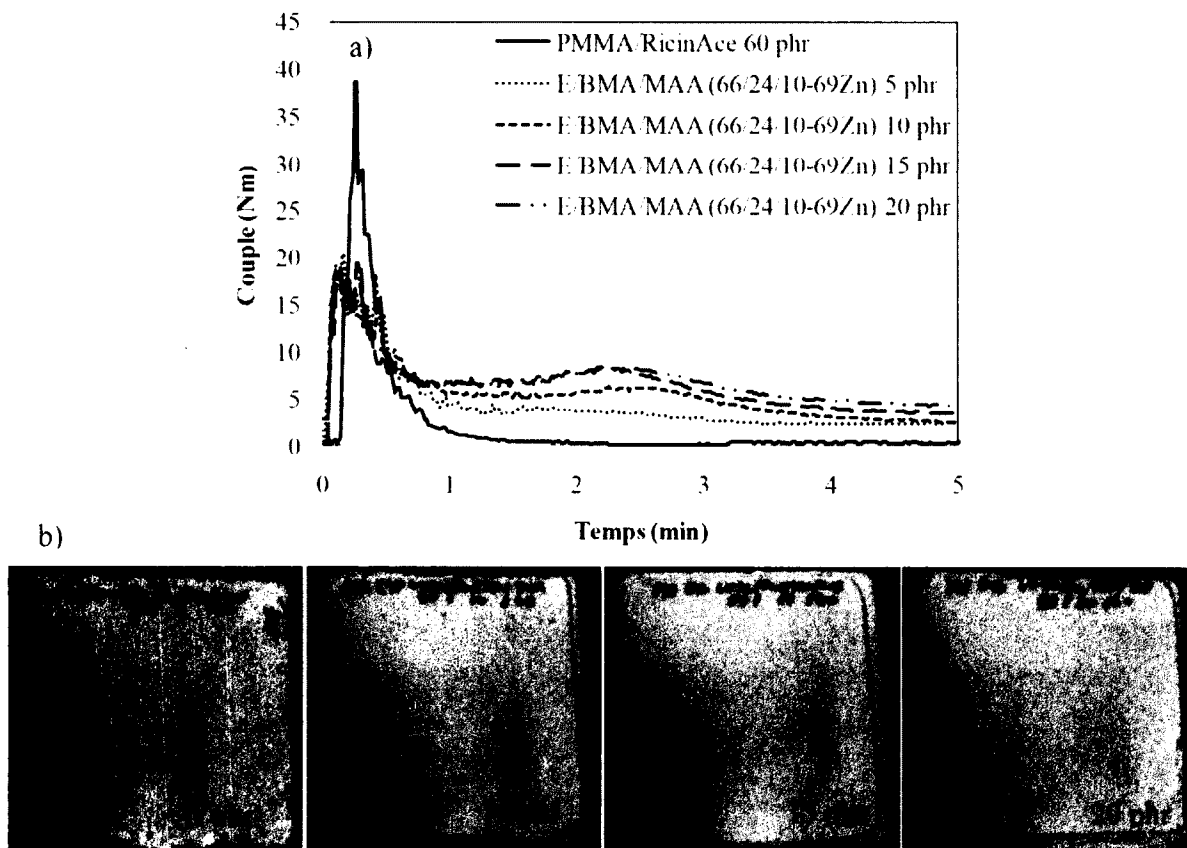


Figure 47. a) Valeurs de couple mesurées lors du mélange des composites PMMA/RicinAce (60 phr) à différents taux de E/BMA/MAA (66/24/10-69Zn), b) photos des composites PMMA/RicinAce (60 phr) à différents taux de E/BMA/MAA (66/24/10-69Zn)

L'apparence de la surface des échantillons peut parfois permettre d'apprécier l'homogénéité des matériaux. La Figure 47b montre la surface des composites de systèmes binaires plastifiés, à différents taux d'ionomère, aux conditions normales de procédé (5 minutes, 60 rpm). Les points gris représentent des billes de PMMA non fondues. Leur quantité diminue fortement avec le dosage en E/BMA/MAA (66/24/10-37Zn). Évidemment, considérant qu'il y a moins de PMMA dans le composite, cela devrait se produire sans nécessairement impliquer un effet provenant de l'ionomère. Toutefois, avec 20 phr de E/BMA/MAA (66/24/10-37Zn), malgré que le PMMA demeure majoritaire dans le mélange, ce phénomène a pratiquement disparu.

Donc, l'augmentation de la contrainte de cisaillement suite à la fusion des i-E/MAA dans le mélangeur semble être bénéfique sur le procédé puisqu'elle favorise la fusion du PMMA et l'obtention d'un composite homogène.

#### 4.4.2. Effet des i-E/MAA sur l'indentation (60 phr)

Le composite PMMA/RicinAce (60 phr), malgré une indentation initiale comparable au PVC/DOP (40 phr), possède une indentation finale très élevée. Ainsi, idéalement, le polymère de renforcement ajouté devrait augmenter la capacité de retour du matériau, en affectant au minimum la rigidité de ce dernier. En termes pratiques, cela signifie une faible variation de l'indentation initiale avec une diminution importante de l'indentation finale. La Figure 48 montre l'effet des i-E/MAA sur les mesures d'indentation du composite PMMA/RicinAce (60 phr). Étonnamment, les ionomères provoquent une élévation de l'indentation initiale et finale. Néanmoins, la différence initiale-finale varie dans le même sens. Ainsi, malgré une augmentation de la capacité de retour du composite, la rigidité diminue considérablement. Cette capacité de retour plus élevée, par rapport au composite PMMA/RicinAce (60 phr), n'est pas suffisante pour récupérer la perte de rigidité, donc l'indentation finale augmente. Par conséquent, l'ajout de i-E/MAA dans le composite PMMA/RicinAce (60 phr) affaiblit le matériau, ce qui n'est évidemment pas l'effet recherché.

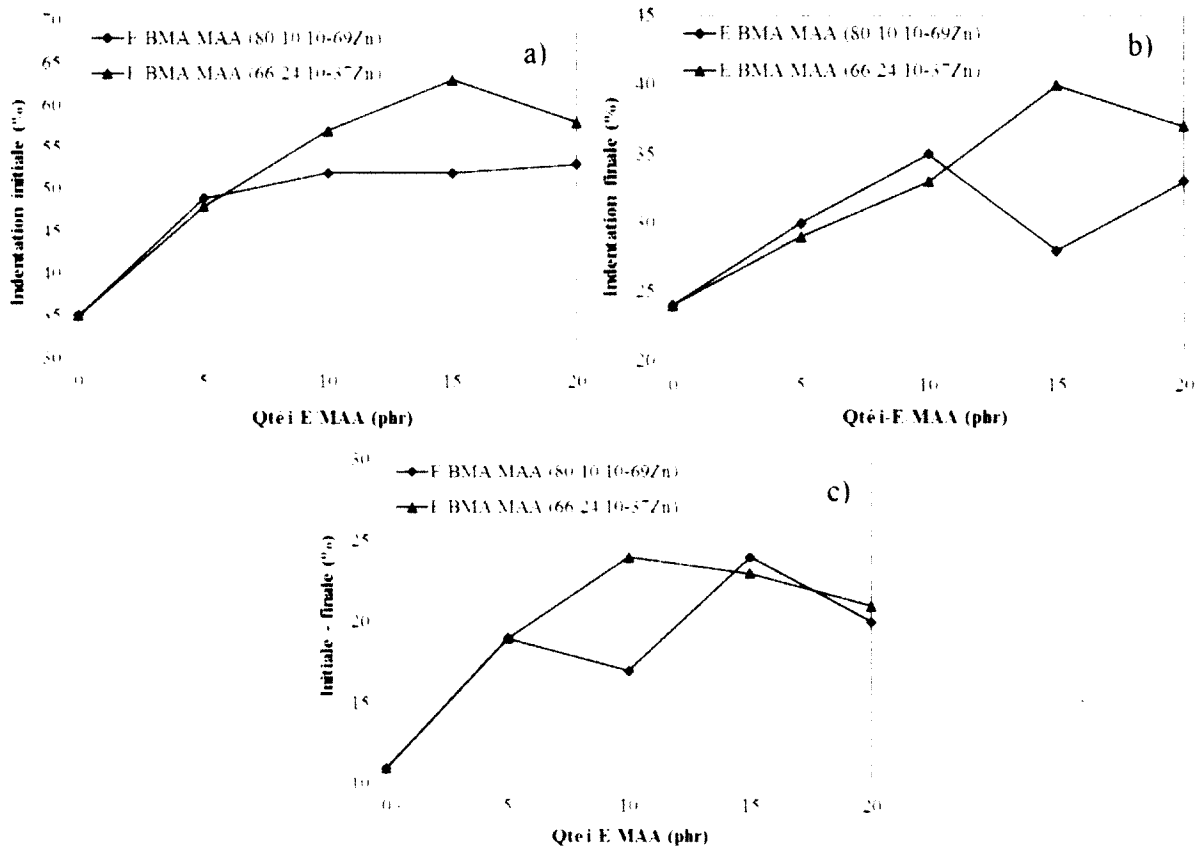


Figure 48. Effet des i-E/MAA sur a) l'indentation initiale, b) l'indentation finale et c) la différence initiale-finale du composite PMMA/RicinAce (60 phr)

Une étude sur la morphologie des systèmes binaires PMMA/i-PMMA a démontré une ségrégation de phases, malgré un enchevêtrement des chaînes acrylates aux interfaces [64]. Les mélanges binaires étudiés dans ce chapitre ont une différence de polarité et de structure plus élevée que le système PMMA/i-PMMA. Ainsi, une séparation de phases est très probable. Lors de la plastification des mélanges non miscibles, la concentration de plastifiant dans chacune des phases est répartie selon son affinité respective avec celles-ci. À la Figure 48, la quantité de RicinAce est maintenue à 60 phr, c'est-à-dire 60g par 100g de résine totale (PMMA + i-E/MAA). Conséquemment, la concentration de plastifiant relative à la masse de PMMA augmente avec la quantité de i-E/MAA dans le mélange.

En assumant que l'affinité du RicinAce pour la phase PMMA est plus grande, en se basant sur le fait que ce polymère a une morphologie plus propice à la plastification, il est possible que la

quasi-totalité de l'additif soit contenue dans le PMMA. Ainsi, suite à l'ajout de i-E/MAA, la plastification du PMMA augmente et conséquemment, l'indentation du composite suit cette tendance. D'un autre côté, il peut y avoir un partage de RicinAce dans chacune des phases, où la quantité de plastifiant non contenue dans le PMMA est suffisante pour affaiblir les i-E/MAA ajoutés. En résumé, la distribution du RicinAce dans chacune des phases du mélange binaire est probablement à l'origine de l'affaiblissement du composite suite à l'ajout des i-E/MAA. Afin d'éclaircir ce point, la prochaine section portera sur l'analyse de la distribution du RicinAce dans le mélange binaire PMMA + E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn).

#### 4.4.3. Distribution du RicinAce dans les mélanges binaires

L'analyse de la température de transition vitreuse du PMMA dans les mélanges binaires plastifiés a été effectuée afin de vérifier la distribution du RicinAce à l'intérieur des différentes phases. Le mélange binaire PMMA + E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) a été étudié. Si la totalité du plastifiant dans le mélange est contenue dans la phase PMMA, en maintenant 60 phr par rapport à la matrice, la Tg devrait diminuer avec la quantité de E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) et être inférieure à celle du composite PMMA/RicinAce (60 phr). Cependant, s'il y a un certain partage de RicinAce dans chacune des phases, la Tg du PMMA dans le système binaire devrait demeurer constante, peu importe la quantité de E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn). Ce raisonnement est valable seulement si les ionomères utilisés n'ont pas d'influence sur la Tg du PMMA.

À la Figure 49a, l'analyse DSC des mélanges binaires PMMA + i-E/MAA (80/20), non plastifiés et sans charges, ne montre aucune variation de la Tg comparativement au PMMA seul. Considérant la ségrégation de phases proposée dans ces systèmes binaires, ce résultat est cohérent. À la Figure 49b, la température de transition vitreuse du PMMA dans les composites de mélange binaire est la même suite à l'ajout de 10 et 20 phr de E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn). Celle-ci correspond assez bien à la Tg du composite PMMA/RicinAce (60 phr). Ainsi, le plastifiant n'est pas contenu en totalité dans le PMMA. Basé sur ces résultats, l'affirmation que le polymère contient 60 phr de RicinAce n'est pas exacte. Effectivement, la totalité du plastifiant n'est pas nécessairement contenue dans le PMMA et une certaine quantité peut ségréger dans la matrice ou encore migrer aux interfaces charges/polymère et à la surface. De plus, lors de la mise en forme par pressage, les conditions extrêmes de ce procédé peuvent mener à l'expulsion d'une

certainne quantité de plastifiant. En négligeant ces pertes et donc, en assumant que le PMMA contient 60 phr de RicinAce par rapport à sa masse, la concentration excédentaire de plastifiant est de 60 g par 100g de i-E/MAA. Le raisonnement qui suit démontrera ce point.

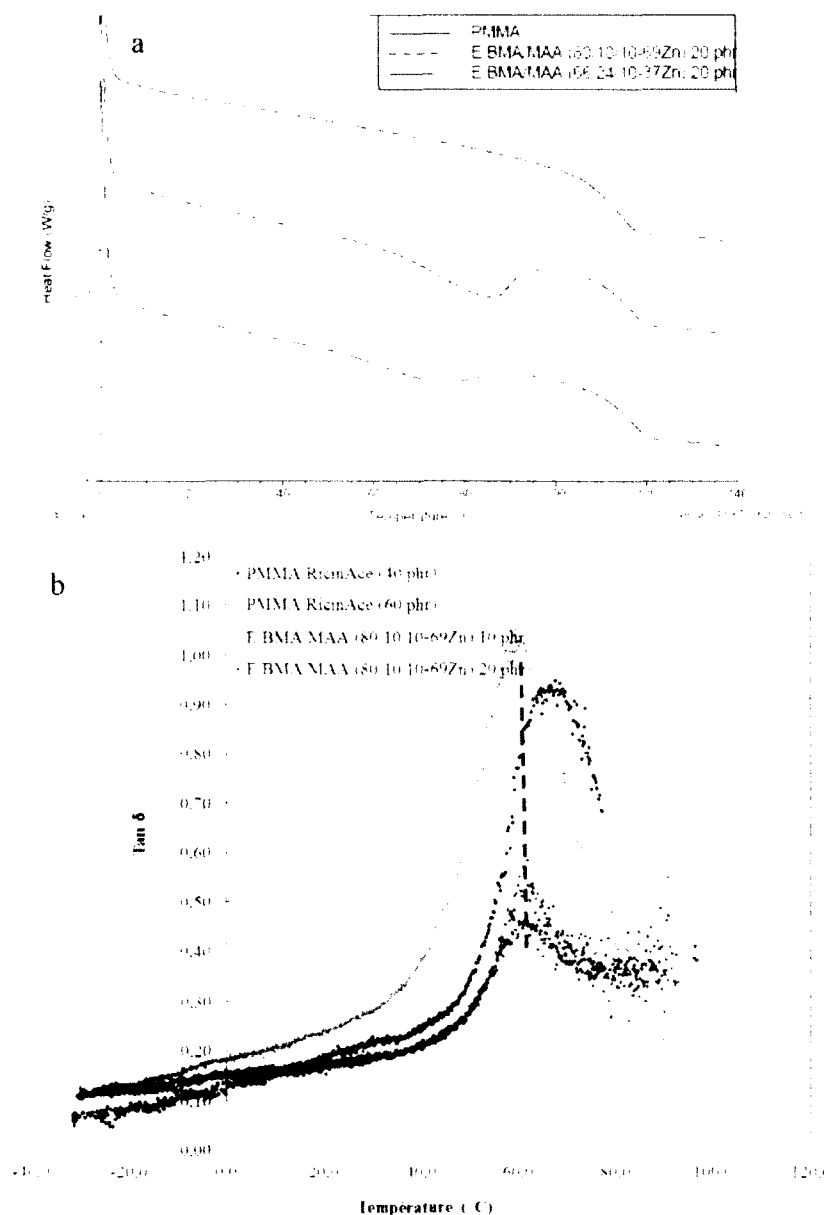


Figure 49. a) Effet des i-E/MAA sur la Tg du PMMA (sans charges, 20 phr de i-E/MAA), b) DMA des composites PMMA/RicinAce (40, 60 phr) et des mélanges binaires plastifiés (60 phr RicinAce) PMMA + E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn)

Rappelons que les phr sont des unités de masse par 100 grammes de résine. Si le mélange contient 60 phr de RicinAce sur la matrice totale, nous avons :

$$m_{i-E/MAA} + m_{PMMA} = 100 \quad [4.1]$$

$$\frac{m_{RicinAce,I}}{m_{i-E/MAA} + m_{PMMA}} = 60 \quad [4.2]$$

Où  $m_{i-E/MAA}$ ,  $m_{PMMA}$ ,  $m_{RicinAce,I}$  sont les masses de i-E/MAA, PMMA et de RicinAce par 100g de résine. En supposant que le PMMA contient 60 phr de RicinAce par rapport à sa masse :

$$\frac{m_{RicinAce,PMMA}}{m_{PMMA}} = 60 \quad [4.3]$$

Où  $m_{RicinAce,PMMA}$  est la masse de RicinAce contenue dans la phase PMMA. Ainsi, avec la résolution de ce système d'équation, la concentration excédentaire de RicinAce par rapport à la masse de i-E/MAA est :

$$\frac{m_{exceed}}{m_{i-E/MAA}} = \frac{m_{RicinAce,I} - m_{RicinAce,PMMA}}{100 - m_{PMMA}} = \frac{60(100 - m_{PMMA})}{100 - m_{PMMA}} = 60 \quad [4.4]$$

Maintenant, en tenant compte de la ségrégation et migration possible du RicinAce, le plastifiant ségrégué s'additionne à la quantité excédentaire calculée précédemment. Le raisonnement ci-dessus est très approximatif et beaucoup plus qualitatif que quantitatif considérant la complexité du système. Néanmoins, il démontre que dans les mélanges binaires PMMA + i-E/MAA, avec 60 phr de RicinAce, l'additif n'est pas contenu en totalité dans le PMMA et une quantité excédentaire très importante par rapport à la masse de i-E/MAA se retrouve dans le composite. La Figure 50 montre l'effet du RicinAce sur l'indentation initiale des composites E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) et E/BMA/MAA (66/24/10-37Zn).



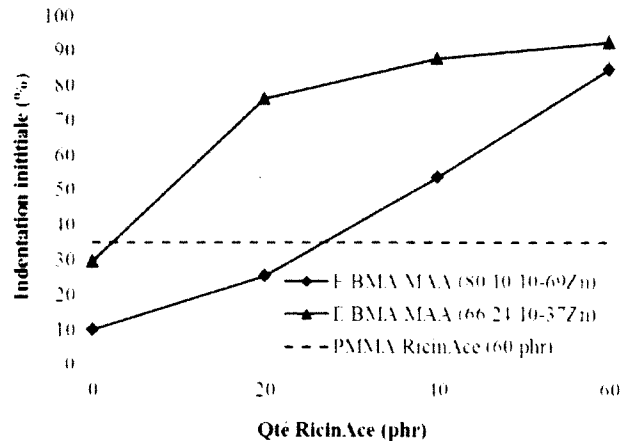


Figure 50. Effet du RicinAce sur l'indentation initiale des composites E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) et E/BMA/MAA (66/24/10-37Zn)

Avec moins de 40 phr de RicinAce, les composites de i-E/MAA ont une résistance mécanique inférieure au composite PMMA/RicinAce (60 phr). Cela explique donc l'augmentation graduelle de l'indentation suite à l'ajout des i-E/MAA dans les mélanges binaires plastifiés avec 60 phr de RicinAce.

#### 4.4.4. Effet du RicinAce sur la morphologie des i-E/MAA

La quantité excédentaire de RicinAce non contenue dans la phase PMMA peut diminuer les propriétés mécaniques du composite de différentes manières. En premier lieu, il peut affaiblir les i-E/MAA ajoutés par une réduction de la cristallinité ou encore par une perturbation des agrégats ioniques. De plus, sans nécessairement avoir d'effets morphologiques sur les i-E/MAA, la ségrégation de phase et la migration du RicinAce aux interfaces charges/polymère peut engendrer des points de faiblesse. Ainsi, la suite de cette section portera sur l'effet du RicinAce sur la cristallinité et la stabilité des agrégats ioniques du composite E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn).

##### 4.4.4.1. Cristallinité

Dans les i-E/MAA, les agrégats ioniques sont reliés ensemble par un réseau de cristallites primaires et secondaires. Ainsi, la cristallinité de la matrice influence beaucoup les propriétés mécaniques du matériau. Le RicinAce, en agissant à titre de plastifiant-solvant, peut réduire le

taux de cristallinité. Ce paramètre morphologique a donc été investigué par DSC. La Figure 51 montre l'analyse DSC du composite E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) et le Tableau 11, l'analyse de la cristallisation.

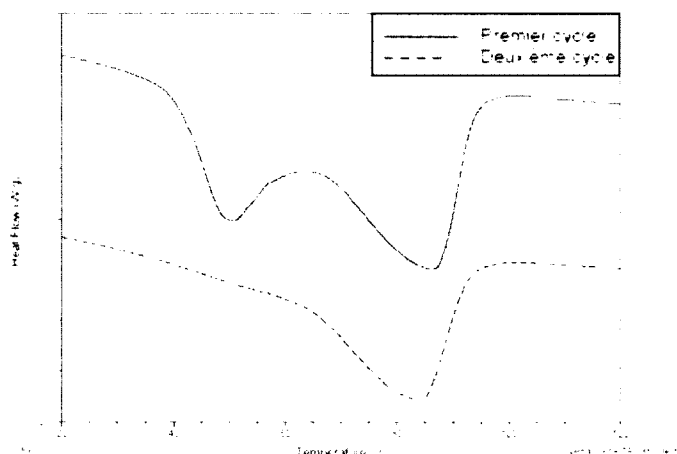


Figure 51. Analyse DSC du composite E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) lors du premier et deuxième cycle de chauffage

Tableau 11. Analyse de la cristallisation du composite E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn)

	1 <sup>er</sup> cycle			2 <sup>e</sup> cycle		
	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	χ <sub>c</sub> (%) <sup>8</sup>	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	χ <sub>c</sub> (%) <sup>8</sup>
Cristallites primaires	86,8	6,8	-	84,2	5,9	-
Cristallites secondaires	49,5	3,2	-	-	-	-
Cristallisation totale	-	18,1	22	-	-	6

Lors du premier cycle thermique, deux pics sont présents. Le premier, à une température de 49,5°C, correspond à la fusion des cristallites secondaires et le deuxième, à une température de 86,8 °C, est lié à la fusion des cristallites primaires [43]. L'aspect cinétique de la cristallisation secondaire explique l'absence de transition à 49,5°C lors du deuxième cycle. Mathématiquement, la cristallinité totale est supérieure à la somme des cristallites primaires et secondaires car il y a chevauchement des pics, ce qui entraîne une sous-estimation de l'enthalpie de fusion. Avec un χ<sub>c</sub> de 22 %, la cristallisation totale est 2.6 fois plus importante lors du premier cycle.

<sup>8</sup> Le χ<sub>c</sub> a été calculé à partir de l'enthalpie de fusion du PE 100% cristallin (290.4 J/g)

comparativement au second. Ceci est dû à la formation des cristallites secondaires et de l'histoire thermique du composite.

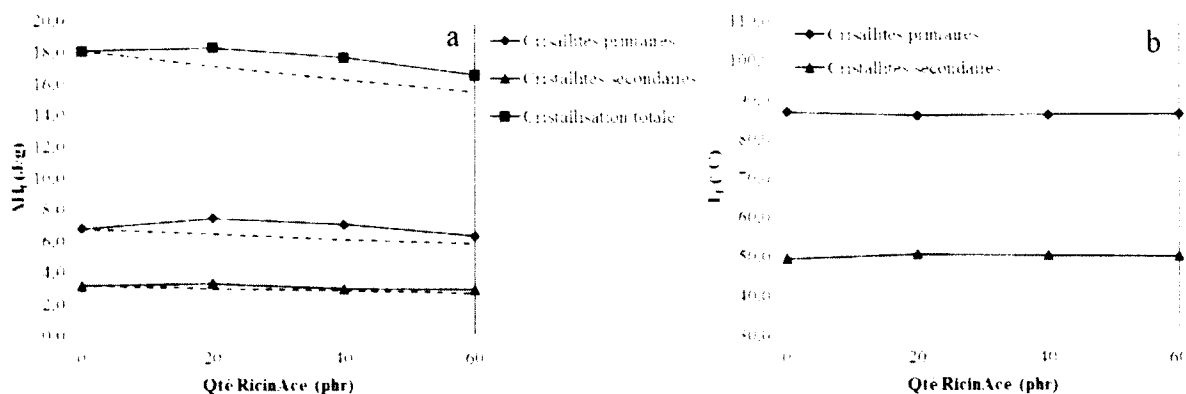


Figure 52. Effet du RicinAce sur a) l'enthalpie de fusion et b) la température de fusion du composite E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn)

À la Figure 52, l'enthalpie ainsi que la température de fusion à différents dosages de RicinAce, lors du premier cycle seulement thermique seulement, sont présentées. Les lignes pointillées représentent la diminution de l'enthalpie attendue, si la cristallinité n'est pas modifiée, selon la quantité de polymère E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) dans le mélange. Le deuxième cycle n'a pas été analysé car l'histoire thermique est susceptible d'influencer le mode d'action des plastifiants ainsi que la formation des cristallites secondaires. Les enthalpies de fusion mesurées sont légèrement supérieures à celles prédites par l'effet de dilution. Lors de la mise en forme, il y a une perte de plastifiant causée par les conditions agressives du procédé (pressage), en plus d'une migration avec le temps. Ces effets sont probablement à l'origine de cette surestimation selon la quantité de RicinAce ajoutée dans le mélange. Néanmoins, les enthalpies de fusion des cristallites primaires, secondaires et totales ne diminuent presque pas suite à l'ajout de RicinAce, si non parallèlement à ce qui est prévu par l'effet de dilution. La même tendance est obtenue avec la température de fusion (Figure 52b). Par conséquent, le RicinAce ne semble pas affecter la cristallinité du E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn).

#### 4.4.4.2. Agrégats ioniques

Dans la littérature, les plastifiants, plus particulièrement ceux avec une polarité élevée, peuvent s'introduire à l'intérieur des agrégats ioniques et affaiblir ces derniers [31]. Une perte importante de leurs propriétés mécaniques en résulte. La DMA a été utilisée afin d'évaluer l'effet du RicinAce sur la stabilité des agrégats ioniques. La Figure 53 montre l'évolution du  $\tan \delta$  en fonction de la température avec le composite E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) seul, et plastifié avec 20 et 60 phr de RicinAce.

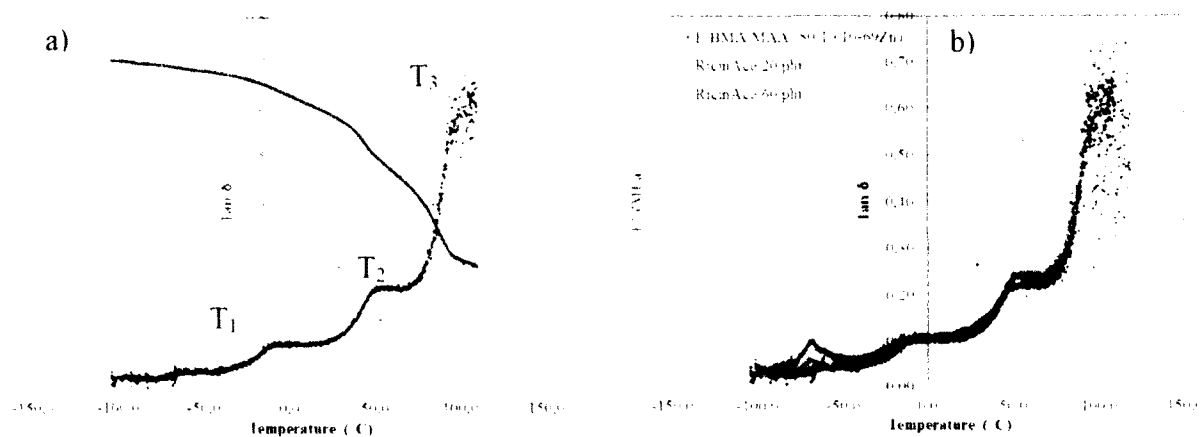


Figure 53. Analyse DMA du composite a) E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) seul et b) plastifié avec 20 et 60 phr de RicinAce

À la Figure 53a, trois transitions sont observées. La transition  $T_1$ , à  $-9^\circ\text{C}$ , est associée à la région amorphe pauvre en ions. La transition  $T_2$ , à  $50^\circ\text{C}$ , beaucoup plus importante en changement de propriétés viscoélastiques, est associée à la relaxation des chaînes à proximité des agrégats ioniques et à la fusion des cristallites secondaires [45]. Une diminution du module de conservation et une élévation importante du  $\tan \delta$  à  $T_2$  démontrent bien l'importance de cette morphologie originale des ionomères sur les propriétés viscoélastiques du composite. Cette transition chevauche la fusion des cristallites primaires ( $T_3$ ). Une perturbation de la région ionique par l'ajout de plastifiant est caractérisée par un élargissement de la plage de transition et une diminution de la température de cette transition, voir une disparition de celle-ci [31]. Considérant que le RicinAce n'affecte pas les cristallites secondaires, s'il perturbe les agrégats ioniques, cela devrait se traduire par une modification de la transition  $T_2$ . La Figure 53b montre l'effet du RicinAce sur l'analyse DMA du composite E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn). La

transition  $T_2$  n'a pas été modifiée suite à l'ajout du RicinAce, donc ce plastifiant ne semble pas affaiblir considérablement le réseau d'agrégats ioniques. Toutefois, la fusion des cristallites secondaires est aussi à l'origine de la transition  $T_2$ . Une analyse complémentaire par SAXS pourrait confirmer l'effet du RicinAce sur la stabilité des agrégats ioniques.

#### 4.4.5. Effet des i-E/MAA sur l'indentation (60 phPMMA)

L'augmentation de l'indentation finale et initiale suite à l'ajout de i-E/MAA, avec 60 phr de RicinAce, est donc expliquée par une certaine quantité excédentaire de RicinAce, non contenue dans la phase PMMA. Le RicinAce ne semble pas avoir d'effets morphologiques importants sur les i-E/MAA. Donc, la ségrégation et la migration du plastifiant aux interfaces charges/polymère engendrent probablement des points de faiblesse dans le matériau, ce qui se traduit par une détérioration de ses propriétés mécaniques. À la lumière de ces résultats, une quantité relative à la masse PMMA doit être maintenue, soit 60 g de RicinAce par 100g de PMMA (60 phPMMA). Idéalement, un pré-mélange de PMMA/RicinAce pourrait forcer le plastifiant à agir principalement sur le PMMA. Néanmoins, à la section 4.3.2, il a été démontré que les ionomères aident à la fusion du PMMA lors du procédé de mélange. La Figure 54 montre l'effet des i-E/MAA sur les mesures d'indentation du composite PMMA/RicinAce (60 phPMMA).

À la Figure 54b, une diminution de l'indentation finale est observée suite à l'ajout des i-E/MAA. L'effet de renforcement désiré est donc obtenu. Toutefois, le mode d'action des deux i-E/MAA investigués est différent. À la Figure 54a, l'indentation initiale diminue suite à l'ajout du E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn), alors que ce paramètre varie très peu dans les mélanges renforcés par le E/BMA/MAA (66/24/10-37Zn). Cependant, le E/BMA/MAA (66/24/10-37Zn) provoque une augmentation de la différence initiale-finale et le E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) n'influence presque pas ce paramètre (Figure 54c). En terme de comportement mécanique, cela démontre une augmentation de la rigidité dans les composites PMMA + E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) et une amélioration de la capacité de retour dans les mélanges PMMA+ E/BMA/MAA (66/24/10-69Zn). Les propriétés mécaniques inhérentes à chacun des ionomères est probablement à l'origine de cette différence.

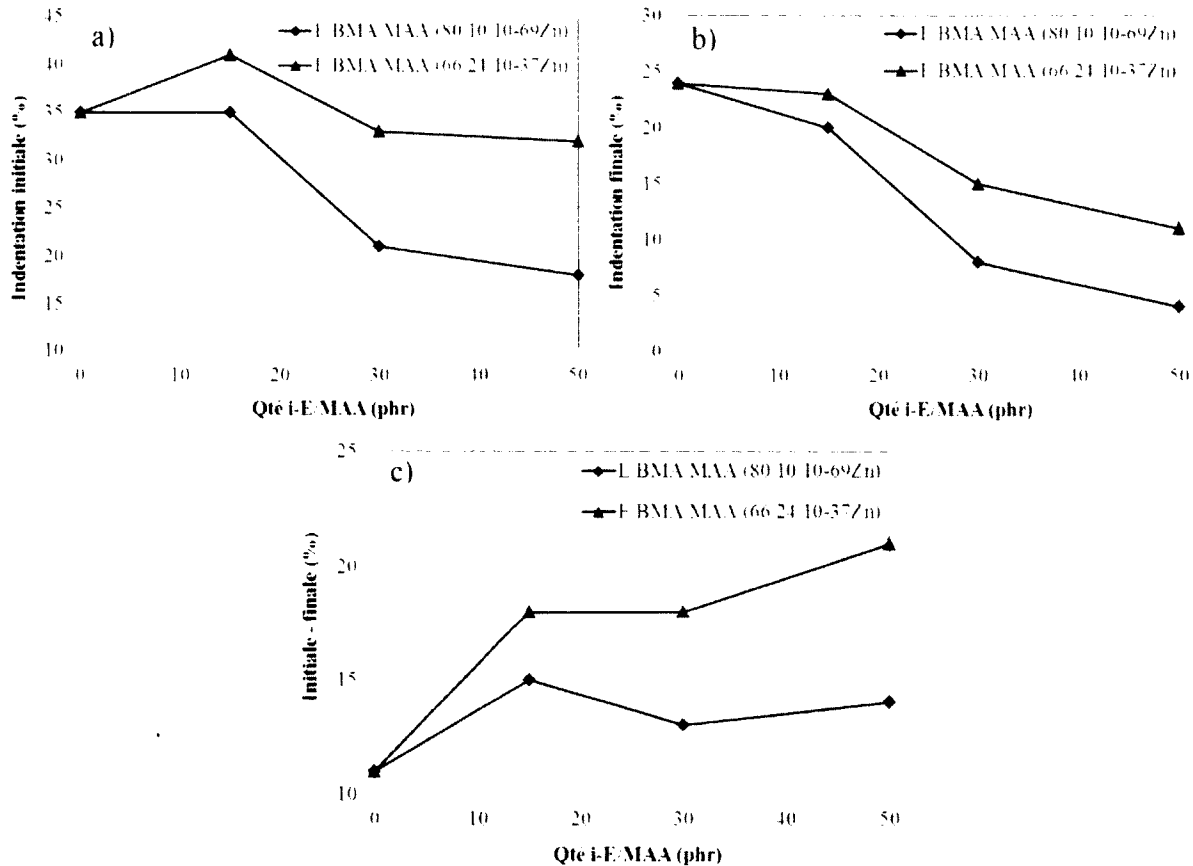


Figure 54. Effet des i-E/MAA sur a) l'indentation initiale, b) l'indentation finale et c) la différence initiale-finale du composite PMMA/RicinAce (60 phPMMA)

Le BMA agit à titre de plastifiant interne par une perturbation de la cristallinité, alors que le taux de neutralisation augmente le module et la rigidité, de façon analogue à un taux de réticulation plus élevé. Ainsi, le E/BMA/MAA (66/24/10-37Zn), avec un taux de neutralisation inférieur et une quantité de BMA supérieure, est plus flexible et moins rigide. Néanmoins, une bonne élasticité est assurée par le réseau de cristallites primaires/secondaires et d'agrégats ioniques. Ainsi, l'ajout de cet ionomère améliore la capacité de retour, sans affecter la rigidité. À la section 4.3.1, il a été démontré que le composite PMMA/RicinAce (60 phr), comparativement au composite PVC/DOP (40 phr), a une indentation initiale équivalente et une dureté supérieure, mais une capacité de retour insuffisante (initiale-finale). Ainsi, le mélange binaire PMMA +

E/BMA/MAA (66/24/10-37Zn) permet de mieux reproduire le comportement mécanique du PVC plastifié.

#### 4.5. Essais en couvre-plancher

L'investigation de cette matrice alternative, soit un mélange binaire plastifié composé de PMMA et de i-E/MAA, a permis la proposition de formulations pour la fabrication de couvre-planchers. Le Tableau 12 montre les propriétés des revêtements à base de la matrice alternative actuelle (copolymère éthylène-acrylate), d'une nouvelle formulation proposée à base de PMMA, et de la tuile de référence que l'on veut remplacer (PVC).

Tableau 12. Propriétés des revêtements alternatifs et de la tuile PVC

		Copolymère éthylène-acrylate	PMMA E/BMA/MAA Ricin Ace	PVC (Ref)
Déflexion <sup>9</sup>		1	Max	Max
Indentation (%)	Initiale	4	19	21
	Finale	2	6	6
Mélange	Couple (Nm)	21.6	10.0	13.9
	Température (°C)	200	159	167 °C
Tension	Tension (MPa)	1614	598	1119
	Élongation (%)	7.4	0.7	14.5
Trainées noir de carbone <sup>10</sup>		2.5	1	1

Le comportement mécanique (déflexion, indentation), les propriétés rhéologiques (couple et température lors du procédé de mélange) et de surface (trainées noir de carbone, rétention des saletés) du revêtement à base de PMMA plastifié sont très similaires à la tuile PVC. En effet, comparativement à la matrice alternative actuelle, une amélioration de la déflexion et des

<sup>9</sup> La déflexion est un test de fluage maison où l'on mesure la tombé d'un échantillon rectangulaire fixé à une table sous l'effet de la gravité (ANNEXE 2)

<sup>10</sup> Les résultats vont de 1 à 5, où 1 représente aucunes trainées de noir de carbone

propriétés de surface<sup>11</sup> est démontrée au Tableau 12. Toutefois, cette matrice possède une défaillance majeure en lien avec l'élongation et la tension au bris. Ces paramètres, beaucoup trop faibles, en plus du prix élevé de la matrice, ne respectent pas les critères d'applicabilité. Néanmoins, ces formules modèles ont démontré un intérêt face aux propriétés de flexion et de surface. Différentes hypothèses ont été émises afin d'expliquer cette faible tension/élongation au bris, et plusieurs solutions ont été expérimentées par nos collaborateurs industriels (American Biltrite Canada).

#### 4.6. Conclusion

Par analogie morphologique au système PVC/DOP, le développement d'une nouvelle matrice a été proposé et investigué. Dans un premier temps, le développement de cette matrice a porté sur l'étude de la plastification du composite à base de PMMA; dans un second temps, les efforts ont été portés sur le renforcement du PMMA plastifié par les i-E/MAA.

Quelques plastifiants commerciaux ont été sélectionnés, selon certains critères, et une structure moléculaire optimale recherchée. L'effet de ces derniers sur la Tg du PMMA a été analysé. La courbe expérimentale a été comparée à la miscibilité prédite selon les paramètres de solubilité calculés (François Porzio, laboratoire Pr. Soldera, Université de Sherbrooke), ou obtenus de la littérature. Cette étude a permis d'identifier les plastifiants les plus miscibles. Ensuite, l'effet de ces derniers sur les propriétés mécaniques du composite PMMA a été mesurée afin d'identifier l'additif le plus performant, soit le RicinAce. Une quantité de 60 phr est requise afin d'obtenir un composite suffisamment flexible, malgré qu'à ce dosage il y ait un ressuage de surface. Le RicinAce est un bio-plastifiant de nouvelle génération à base de ressource renouvelable (huile de ricin), non nocif pour l'environnement selon les normes actuelles.

Comparativement au composite PVC/DOP (40 phr), le PMMA/RicinAce (60 phr) possède une rigidité adéquate, mais ce dernier est dépourvu d'élasticité dû à l'absence de réseau (cristallites, réticulation). Cette faiblesse mécanique est caractérisée par une indentation finale beaucoup plus

---

<sup>11</sup> Malgré que ces résultats ne soient pas dans le tableau 10, la tuile PMMA a montré une amélioration face à la résistance aux saletés



élevée, malgré une indentation initiale comparable au PVC/DOP (40 phr). De plus, par manque de friction entre les composantes, la fusion du PMMA lors du procédé de mélange du composite PMMA/RicinAce (60 phr) est difficile. Toutefois, l'augmentation de la contrainte de cisaillement suite à l'ajout des i-E/MAA aide à la fusion du PMMA et donc à l'obtention d'un matériau plus homogène.

Afin d'avoir un effet de renforcement des i-E/MAA, une concentration de plastifiant relative à la masse de PMMA doit être maintenue, soit 60 phPMMA. Avec 60 phr de RicinAce, une quantité excédentaire, non contenue dans la phase PMMA, est suffisante pour affaiblir la matrice. Une ségrégation de phase du plastifiant et une migration aux interfaces charges/polymère en est probablement la cause. Par conséquent, dans ce système, à l'inverse d'un effet de renforcement, l'ajout de i-E/MAA provoque une augmentation de l'indentation. Dans les mélanges binaires, avec 60 phPMMA de RicinAce, les i-E/MAA améliorent l'indentation finale du composite, mais selon un mode d'action différent, selon leur composition. Le E/BMA/MAA (80/10/10-69Zn) augmente la rigidité (indentation initiale), alors que le E/BMA/MAA (66/24/10-37Zn) augmente la capacité de retour (initiale-finale) du matériau. Cette différence est probablement expliquée par l'effet du taux de neutralisation et de la quantité de BMA sur les propriétés mécaniques intrinsèques aux i-E/MAA. Selon ces résultats, le mélange binaire PMMA + E/BMA/MAA (66/24/10-37Zn) permet de mieux reproduire le comportement viscoélastique du PVC plastifié.

Suite à cette étude, des matrices à base de mélange binaire plastifié PMMA + i-E/MAA ont été proposées pour la fabrication de couvre-plancher. Les propriétés ont été comparées avec la matrice alternative actuelle (copolymère éthylène-acrylate) ainsi que la tuile à base de PVC. Les revêtements à base de PMMA ont montré des propriétés rhéologiques (couple/température lors du mélange), mécaniques (déflexion, indentation) et de surface (traînée noir de carbone, résistance à la saleté) comparables au PVC. Par rapport à la matrice alternative actuelle, une amélioration de la déflexion et des propriétés de surface a été obtenue. Toutefois, l'élongation et la tension à la rupture des nouveaux composites à base de PMMA se sont révélées insuffisantes. Plusieurs solutions ont été investiguées par nos collaborateurs industriels (American Biltrite) afin d'améliorer ce paramètre. Malheureusement, pour le moment, cette défaillance de la tuile à

base de PMMA n'a pu être améliorée suffisamment pour le développement d'un matériau commercialisable.

## CONCLUSIONS

Dans cet ouvrage, la plastification de différentes matrices chargées par le  $\text{CaCO}_3$  a été étudiée. La motivation de cette étude était d'améliorer la mise en œuvre des composites i-E/MAA et le développement d'une matrice alternative au PVC pour la fabrication de couvre-planchers.

Les résultats du CHAPITRE 3 ont montré qu'une lubrification externe du composite i-E/MAA (85/15-58Zn) par des polymères du type PEG, PPG, P(EG-co-PG) est bénéfique à la mise en œuvre du matériau: les additifs facilitent le mélange et réduit l'adhésion aux surfaces métalliques des équipements. Ainsi, le PPG, moins miscible que le PEG, provoque un abaissement plus important du couple mesuré lors de la fabrication des mélanges. Toutefois, cette lubrification externe est due à la formation d'un film liquide dans le mélangeur; ce dernier résulte de la faible miscibilité du PPG dans la matrice, condition qui favorise aussi la migration ultérieure de l'additif. Cette situation amène une dégradation des propriétés mécaniques, et une variation de celles-ci avec le temps, en plus d'altérer le fini de surface de façon inacceptable. Par contre, les polymères P(EG-co-PG) ont montré une amélioration sur l'abaissement du couple par rapport au PEG, mais l'amélioration de la miscibilité par rapport au PPG n'est pas suffisante pour éviter la migration de l'additif aux dosages requis. L'utilisation des P(EG-co-PG) blocs, qui sont des pâtes visqueuses ou des solides cristallins (selon la fraction de EG), diminue substantiellement ce problème de migration. Avec le taux minimum de PG testé, soit 16%, l'additif cristallise à la température ambiante. Cela permet une meilleure rétention de l'additif et des propriétés, mais l'influence bénéfique du PG sur le procédé de mélange est maintenue.

Cette étude a permis d'identifier la structure optimale des P(EG-co-PG) pour la plastification des i-E/MAA à la température de mélange, en affectant au minimum les propriétés à la température d'utilisation. Sur la base de ces résultats, une étude similaire avec des paraffines solides pourrait s'avérer intéressante. En effet, étant moins polaire que le PPG, une lubrification externe par des paraffines pourrait être suffisante à un dosage inférieur à celui requis pour les P(EG-co-PG). Ainsi, une meilleure rétention des propriétés peut être espérée par la présence d'une plus faible quantité d'additifs et par la cristallisation de la paraffine dans la matrice.

Le CHAPITRE 4 a porté sur la recherche d'une nouvelle matrice alternative au PVC à haute teneur en plastifiant composée d'un mélange binaire de PMMA et de i-E/MAA. Ce système a été inspiré de la morphologie du PVC et des caractéristiques propices à une bonne rétention de plastifiant connues dans la littérature.

La première étape dans le développement de cette nouvelle matrice a été l'étude de la plastification du PMMA et de composites à base de PMMA. La miscibilité et la performance des plastifiants commerciaux, sélectionnés selon certains critères chimiques et structuraux, ont d'abord été évaluées expérimentalement ( $T_g$ , propriétés mécaniques) et théoriquement (modélisation atomistique). Suite à cette étude, le RicinAce, un bio-plastifiant de nouvelle génération issu d'huile de ricin, a été retenu; il a été utilisé à un dosage de 60 phr afin d'avoir une rigidité adéquate.

Le second volet de cette investigation a porté sur le renforcement du composite de PMMA/RicinAce par les i-E/MAA. En référence au PVC plastifié, le composite dérivé de PMMA/RicinAce (60 phr) a une rigidité comparable (indentation initiale) et une dureté légèrement plus élevée, mais il affiche une capacité de retour très faible (indentation finale plus élevée). De plus, l'abaissement de la friction dans le mélangeur (et de la chaleur résultante) causée par une trop grande quantité de plastifiant, prévient la fusion du PMMA; en fait, le couple sur le rotor du mélangeur est pratiquement nul. La contrainte de cisaillement créée sur le mélange suite à l'ajout de i-E/MAA contribue à la fusion du PMMA et ainsi, à l'obtention d'un composite plus homogène. Dans les mélanges binaires, la quantité de RicinAce doit être ajustée de façon à maintenir constant le rapport (masse plastifiant)/(masse PMMA). Cette condition permet d'éviter l'excès de plastifiant qui peut se retrouver dans la phase i-E/MAA et détériorer ses propriétés mécaniques. Il a toutefois été démontré que cette détérioration observée n'est pas due à un changement morphologique du i-E/MAA, soit une diminution de la cristallinité, soit une perturbation des agrégats ioniques.

Les couvre-planchers préparés à base de cette matrice ont montré une amélioration du comportement mécanique en flexion (déflexion) ainsi que sur le fini de surface (trainées de noir de carbone, rétention des saletés). Toutefois, relativement aux composites à base de PVC, une

résistance à la traction et une élongation à la rupture beaucoup trop faibles ont été mesurées. Ce dernier comportement peut provenir des propriétés intrinsèques du PMMA, d'une mauvaise compatibilité des polymères, ou alors, d'une fusion incomplète des grains lors du pressage à chaud.

En présence de plastifiant, le composite de PMMA a une très bonne fluidité à la température de mise en forme (170 – 180 °C). Donc, une mauvaise fusion des grains est peu probable. Le composite PMMA/RicinAce (60 phr) a une température de transition vitreuse d'environ 57 °C (mesurée par DMA). Ainsi, malgré que la Tg soit suffisamment faible, le polymère est encore dans l'état vitreux à la température ambiante. Cette propriété intrinsèque au PMMA dans le mélange binaire contribue probablement à réduire l'élongation à la rupture. Par contre, un dosage plus élevé de RicinAce ne peut être envisagé car, avec 60 phr d'additif, le PMMA est déjà saturé et il y a migration du plastifiant en surface. Pour optimiser cet aspect, une nouvelle recherche sur des plastifiants commerciaux, avec une recherche de la structure idéale du plastifiant par des calculs atomistiques, sont deux approches qui peuvent être poursuivies simultanément..

L'utilisation d'agents compatibilisants commerciaux comme le poly (éthylène-*graft*-anhydride maléique) pourrait améliorer l'interface des phases dans les mélanges binaires et ainsi améliorer le comportement des composites en élongation. Le SBS est un agent compatibilisant connu dans les systèmes binaires PS/PP [65]. Le PS a aussi les caractéristiques propices à une bonne rétention de plastifiant : amorphe et noyau aromatique possédant une polarisabilité élevée. Ainsi, l'étude la plastification du PS, de son renforcement par le PP, et l'ajout de SBS afin d'améliorer la compatibilité du système pourrait être prometteur. Par contre, une mauvaise cohésion avec les charges est prévisible avec cette matrice. Le poly (éthylène-*co*-acide méthacrylique) et les i-E/MAA agissent à titre d'agent de couplage dans plusieurs systèmes [5,6,7,8,9,10]. Donc, une matrice alternative relativement complexe est proposée. Celle-ci serait composée d'un mélange binaire de PS/PP plastifié et de deux additifs fonctionnels : SBS pour améliorer la compatibilité des polymères et i-E/MAA pour améliorer l'affinité de la matrice avec les charges.

Finalement, un polymère semi-cristallin avec une  $T_g$  supérieure à la température pièce pourrait être testé. Une fois la région amorphe plastifiée, le maintien de la structure serait assuré par les cristallites. Le PET-C ( $T_g = 70-80$  °C,  $\chi_c = 30 - 40\%$ ) serait un candidat potentiel.

## ANNEXE 1

### Préparation des échantillons

#### Étape 1

Procédé de mélange

*(58 ml, 180 °C, 60 rpm, 5 min)*



#### Étape 2

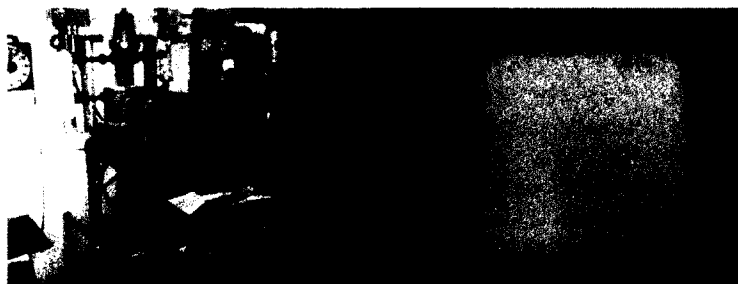
Granulation



#### Étape 3

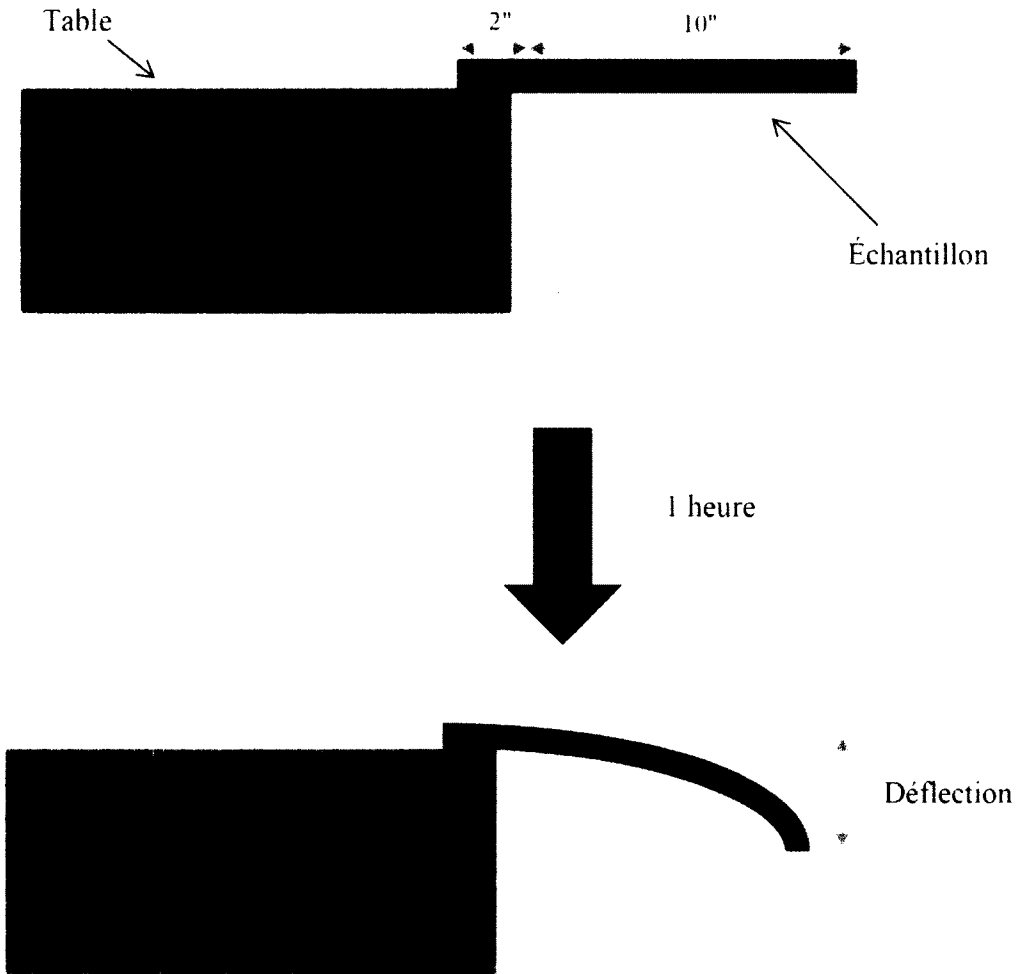
Presse

*(170-180 °C, 2000 Psi)*



ANNEXE 2

Représentation schématique du test de déflexion





## BIBLIOGRAPHIE

- 1 S.G Patrick, Pratical guide to polyvinyl chloride, Rapra Technology Limited, Shawbury (2005)
- 2 J.V. Milewski, H.S Katz, Handbook of fillers and reinforcements for plastics, Van Nostrand Reinhold Co, New-York (1978)
- 3 M.R. Tant, K.A. Mauritz, G.L. Wilkes, Ionomers : synthesis, structure, properties and applications, Blackie academic & professional (1997)
- 4 J.M. Willis, B.D. Favis, J. Mater. Sci. **26**, 4742 (1991)
- 5 S. Sánchez-Valdes, M.L. López-Quintanilla, E. Ramírez-Vargas, F.J. Medeallín-Rodríguez, J.M. Gutierrez-Rodríguez, Maromol. Mater. Eng. **291**, 128 (2006)
- 6 H. Liu, T. Lim, K.H. Ahn, S.J. Lee, J. App. Poly. Sci. **104**, 4024 (2007)
- 7 P. Santamaria, J.I. Eguiazabal, J. Nazabal, J. App. Poly. Sci. **119**, 1762 (2011)
- 8 S. Bose, A.R. Bhattacharyya, R.A. Khare, A.R. Kulkarni, P. Pötshke, Macromol. Symp. **263**, 11 (2008)
- 9 T. Baouz, S. Fellahi, J. App. Poly. Sci. **98**, 1748 (2005)
- 10 R. Bouza, S.-G. Pardo, L. Barral, M.J. Abad, Polymer Composites **30**, 880 (2009)
- 11 S. Ebnasajjad, C.F. Ebnasajjad, Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding, William Andrew inc., New-York (2006)
- 12 E.T. Kang, K.G. Neoh, Surface modification of polymer, Encyclopedia of polymer science and technology (4<sup>th</sup> edition), Wiley (2009)
- 13 L. Mascia, M. Xanthos, Adv. Polymer. Tech. **11**, 237 (1992)
- 14 U. S. Pat 4,656,214 (7 avril 1987), E.J. Wickson, (Exxon Research & Engineering Co.)
- 15 J. Mark, K. Ngai, W. Graessley, L. Mandelkern, E. Samulski, J. Koenig, G. Wignall, Physical properties of polymers, Cambridge University Press, Cambridge (2003)
- 16 G.W. Ehrenstein, F. Montagne, Matériaux polymères : structure, propriétés et applications, Hermès, Paris (2000)
- 17 J.P. Bailon, J.M Dorlot, Des matériaux, Presses internationales Polytechnique, Montréal (2000)

- 18 W.D Calister, Science et genie des matériaux, Modulo, Montréal (2001)
- 19 J. M, Applied polymer analysis and characterization, Oxford University Press, New-York (1991)
- 20 H. Zweifel, Plastics additives handbook, Hanser, Munich (2001)
- 21 A.S. Wilson, Plasticisers : Principles and Praticce, The Institute of Material, London (1995)
- 22 E.H. Immergut, H.F. Mark, Principles of Plasticization, Plasticization et plasticizer processes, Advances in chemistry series, Vol. 48, American Chemical Society, Washington (1965)
- 23 W. Jackson, J. App. Poly. Sci. **11**, 211 (1967)
- 24 W. Jackson, J. App. Poly. Sci. **11**, 227 (1967)
- 25 L. Makaruk, J. App. Poly. Sci. **53**, 89 (1975)
- 26 E.A. Grukle, Solubility Parameter Values, Polymer Handook, J. Wiley, New York (1999)
- 27 J.W. Summers, Vinyl Chloride Polymers, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley (2001)
- 28 J.W. Summers, J. Vinyl. Tech. **3**, 107 (1981)
- 29 D. Leuchs, Kunststoffe **46**, 547 (1956)
- 30 M. R Tant, K.A. Mauritz, G. L. Wikes, *Ionomers*, Blackie academic & professional, London (1997)
- 31 J.S. Kim, Ionomers, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley (2002)
- 32 R. Longworth, D.J Vaughan, Nature, **218**, 85 (1968)
- 33 R.M Walters, K.E. Sohn, K.I. Winey, R.J. Composto, J. Poly. Sci.: Part B: Polym. Phys. **41**, 2833 (2002)
- 34 H. Tachino, H. Hara, E. Hirasawa, S. Kutsumuzu, S. Yano, Macromolecules **25**, 372 (1994)
- 35 K.V Farrell, B.P Grady, Macromolecules. **34**, 7108 (2001)
- 36 B.P Grady, Polymer, **41**, 2325 (2000)
- 37 S. Kutsumizu, M. Goto, S. Yano, S. Schlick, Macromolecules **35**, 6298 (2002)
- 38 B.B. Sauer, R.S. McLean, Macromolecules. **33**, 7939 (2000)

- 39 Y. Tsujita, M. Yasuda, T. Kinoshita, A. Takizawa, H. Yoshimizu, G.R. Davies, *J. Poly. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **40**, 831 (2002)
- 40 K.I. Winey, J.H. Laurer, B.P Kirkmeyer, *Macromolecules* **33**, 507 (2000)
- 41 K. Tadano, E. Hirasawa, H. Yamamoto, S. Yano, *Macromolecules* **22**, 226 (1989)
- 42 E. Hirasawa, Y. Yamamoto, *Macromolecules*, **22**, 2776 (1989)
- 43 Y.L Loo, K. Wakabayashi, Y.E. Huang, R.A Register, *Polymer* **46**, 5118 (2005)
- 44 J.C. Chen, J.D. Londono, *Antec*, **2**, 2186 (2004)
- 45 K. Wakabayashi, R.A. Register, *Macromolecules* **39**, 1079 (2006)
- 46 R.C Scogna, R.A Register, *Polymer* **50**, 585 (2009)
- 47 F.P. Greenspan, R.J. Gall, *Ind. Eng. Chem.* **45**, 2722 (1953)
- 48 P. Santamaria, J.I. Eguiazábal, J. Nazábal, *J. App. Poly. Sci.* **116**, 2374 (2010)
- 49 A.L. Alesi, A.M. Litman, D.F. Mitchel, *Poly. Eng. Sci.* **18**, 1209 (1978)
- 50 E.R. Sadiku, R.D. Sanderson, *Macromol. Matter. Eng.* **286**, 535 (2001)
- 51 T. Kurian, D. Khastgir, P.P. De, D.K. Tripathy, S.K. De, D.G. Peiffer, *Polymer* **37**, 413 (1996)
- 52 D.A. Jackson, J.T. Koberstein, R.A. Weiss, *J. Poly. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **37**, 3141 (1999)
- 53 S.K. Ghosh, P.P. De, D. Khastgir, S.K. De, *J. App. Poly. Sci.* **78**, 743 (2000)
- 54 P. Antony, A.K. Bhattacharya, S.K. De, *J. App. Poly. Sci.* **71**, 1257 (1999)
- 55 C.G. Bazuin, A. Eisenberg, *J. Poly. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **24**, 1137 (1986)
- 56 C.G. Bazuin, A. Eisenberg, *J. Poly. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **24**, 1155 (1986)
- 57 J.J. Fitzgerald, R.A. Weiss, *J. Poly. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **28**, 1719 (1990)
- 58 X. Ma, J.A Sauer, M. Hara, *J. Poly. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **35**, 1291 (1997)
- 59 F. Dalmas, J.-F Vonet, S. Randriamahefa, C. Gaillet, *Macromol. Chem. Phys.* **211**, 1765 (2010)
- 60 A. Nishioka, T. Takahashi, Y. Masubuchi, J.-I. Takimoto, K. Koyama, *Polymer* **42**, 7907 (2001)
- 61 Z. Jia, J. Tan, C. Han, Y. Yang, L. Dong, *J. App. Poly. Sci.* **114**, 1105 (2009)

- 62 E.P. Otocka, T.K. Kwei, *Macromolecules* **1**, 244 (1968)
- 63 D.R. Paul, *Polymers Blends : Phase Behavior and Property Relationships, Multicomponent Polymer Material*, Advances in chemistry series, Vol. 211, American Chemical Society, Washington (1986)
- 64 L. Tsou, X. Ma, J.A. Sauer, M. Hara, *J. Poly. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **36**, 1235 (1998)
- 65 L.M. Robeson, *Polymer Blends : A comprehensive review*, Hanser, Munich (2007)