

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE FERHAT ABBAS –SETIF-

THESE

Présentée à

LA FACULTE DE TECHNOLOGIE

Département de Génie des Procédés

Pour l'Obtention du Titre de

DOCTEUR en SCIENCES

Option : Génie des Polymères

Par

Mm^e. KHELLAF SOUHILA

**RETICULATION, MECANISME REACTIONNEL DU
POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE ET DU
POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE RETICULE**

Soutenue le : 24/06/2012

Devant la commission d'Examen

Président :	Pr. DOUFNOUNE RACHIDA	Université Ferhat Abbas, Sétif
Rapporteur :	Dr. SAID BOUHELAL	Université Ferhat Abbas, Sétif
Co- Rapporteur :	Pr. DJAFER BENACHOUR	Université Ferhat Abbas, Sétif
Examineurs :	Pr. MUSTAPHA KACI	Université Abderrahmane Mira, Bejaia
	Pr. HOCINE DJIDJELLI	Université Abderrahmane Mira, Bejaia
	Pr. TAHAR BENDAIKHA	Université Hadj Lakhdar, Batna
Membres Invités :	Pr. F. J. Balta´Calleja	CSIC, Espagne
	Dr. M. Esperanza. Cagiao	CSIC, Espagne

REMERCIEMENTS

Je remercie ALLAH de m'avoir donnée la force et la volonté pour accomplir ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mes deux encadreurs Dr. Saïd Bouhelal et Pr. Djafer Benachour, pour leurs conseils, leur suivi, ils ont été d'une aide précieuse pour accomplir ce travail de recherche. Je ne pouvais imaginer de meilleurs encadreurs pour cette thèse. Vous avez une grande part dans ce succès et je veux vous remercier pour tout. Je vous ai donné bien du mal et souvent même bien de soucis, je voudrais que vous sachiez que j'en suis parfaitement consciente aussi et que, sans vous, je ne serais jamais arrivée au but.

Je voudrais remercier chacun des membres du jury Pr. R. Doufnoune, Pr. M.Kaci, Pr. H.Djijeli et Pr. Bendaikha d'avoir accepté de juger ce travail et pour leurs suggestions.

Je remercie en particulier Dr. E. M. Caiajo et Pr. F. J Balta Calleja, pour leur aide précieuse.

Je ne pouvais accomplir cette thèse sans l'aide et le support de mon très cher mari que je ne remercierais jamais assez ainsi que mes chers parents qui ont été toujours présents pour me soutenir, sans oublier mes trois petits bouts de choux qui étaient assez compréhensifs, malgré leur jeune âge.

Je remercie aussi tous mes amis et ma famille en général.

Je remercie monsieurs Benmekideche Abdelhakim et Khitas Moncef de m'avoir beaucoup aidée dans mon travail.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	i
TABLE DES MATIERES.....	ii
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	viii
ABREVIATIONS	viii
INTRODUCTION	1

Chapitre I : Le Polypropylène

I- LE POLYPROPYLENE ET SES PROPRIETES	5
I-1-1 Généralités sur le Polypropylène	5
I-1-1 Structure moléculaire et stéréorégularité du polypropylène	5
I-1-2 Cristallisation du Polypropylène	6
I-1-3 Structure Cristalline du Polypropylène Isotactique (Polymorphisme)	8
I-1-3-1 Forme α	9
I-1-3-2 Forme β	10
I-1-3-3 Forme γ	11
I-1-3-4 Forme Smectique.....	12
I-1-4 Propriétés du Polypropylène Isotactique	12
I-1-5 Applications du Polypropylène Isotactique	13

Chapitre II : Modification du polypropylène

II-1 INTRODUCTION	15
II-2 INTERET DE LA MODIFICATION	15
II-3 PRINCIPE DE LA MODIFICATION	15

II-4 TECHNIQUES DE MODIFICATION DU POLYPROPYLENE.....	15
II-4-1 Modification par greffage	15
II-4-2 Modification par réticulation	22
II-4-2-1 Réticulation par rayonnement (radio réticulation).....	22
II-4-2-2 Réticulation par les Silanes (SiH ₄).....	23
II-4-2-3 Réticulation par les Acrylates	24
II-4-2-4 Autres méthodes de réticulation	29

Chapitre III : Partie expérimentale

III- Matériaux et Techniques d'analyse	36
III-1 Matériaux	36
III-1-1 Le polypropylène isotactique	36
III-1-2 Les Réactifs	36
III-1-2-1 Le peroxyde	36
III-1-2-1-1 Décomposition des peroxydes	36
III-1-2-1-2 Stabilité Thermique des Peroxydes	37
III-1-2-1-3 Sélection et Choix des Peroxydes	37
III-1-2-1-4 Le Dicumyle Peroxyde	37
III-1-2-1-5 Mécanisme Réactionnel de Décomposition du Dicumyle Peroxyde	38
III-1-2-2 Le Disulfure de tétraméthyle thiurame (TMTDS)	39
III-1-2-2-1 Décomposition du TMTDS	40
III-1-2-3 Le Soufre	41
III-1-2-3 Le Malaxage Réactif	42
III-1-2-4 Préparation des mélanges	42
II-Techniques de caractérisation.....	46

III-1 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	46
III-2 Diffraction des Rayons X aux grands angles (WAXS)	47
III-3 Analyse thermique : Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)	48
III-3-1 Mesure des transitions thermiques, la taille des cristallites et le taux de cristallinité.	48
III-4 La Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN C ¹³)	51
III-4-1 Principe de la RMN C ¹³	51
III-5 Analyse thermomécanique dynamique DMTA	51
III-6 Etude Rhéologique en Régime Statique	52
III-7 Méthodes de mesure du degré de réticulation	53
III-7-1 Technique d'analyse rhéologique dynamique (DRA)	53
III-7-2 Test de gonflement	54
III-8 Intérêt des techniques et méthodes d'analyse	55

Chapitre IV : Résultats et discussion de la réticulation de l'iPP

IV-1 Technique d'analyse rhéologique dynamique de l'iPP réticulé	57
IV-2 Test de gonflement de l'iPP réticulé	66
IV-3 Spectroscopie IRTF de l'iPP réticulé	67
IV-4 Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire de l'iPP réticulé	73
IV-5 Diffraction des Rayons X aux grands angles de l'iPP réticulé	79
IV-6 Analyse Calorimétrique Différentielle de l'iPP réticulé	85
IV-7 Analyse thermomécanique dynamique de la réticulation de l'iPP réticulé	88
IV-8 L'étude rhéologique en régime statique de l'iPP réticulé	93

Chapitre V : Résultats et discussion de la réticulation de l'iPP réticulé

V-1	Test de gonflement de la réticulation de l'iPP réticulé	98
V-2	Spectroscopie IRTF de la réticulation de l'iPP réticulé.....	99
V-3	Spectroscopie par RMN de la réticulation de l'iPP réticulé	102
V-4	Diffraction des rayons x aux grands angles de de la réticulation de l'iPP réticulé	106
V-5	Analyse Calorimétrique Différentielle de la réticulation de l'iPP réticulé	109
V-6	Analyse thermomécanique dynamique de la réticulation de l'iPP réticulé	112
V-7	Mécanisme Réactionnel	117
	Discussion générale	126
	Conclusions	128
	Références	129
	ANNEXES	

Liste des Tableaux

Tableau III-1 : Représentation des différentes combinaisons des agents de réticulation et des matériaux obtenus	43
Tableau III-2 : Représentation des formulations des différents matériaux.....	43
Tableau IV-1 : Valeurs du taux de gel pour les différents matériaux	66
Tableau IV-2 Représentation de l'évolution du taux de carbonyle T	71
Tableau IV-3 : Intensité des pics de la chaîne éthylénique générée	77
Tableau IV-4 : Représentation des intensités des pics des groupements CH ₂ , CH et CH ₃ et leurs rapports	78
Tableau IV-5 : Taux de cristallinité pour l'iPP et les différents matériaux	84
Tableau IV-6 : Représentation des températures de fusion, la taille des cristallites, l'enthalpie et le taux de cristallinité pour les différents matériaux	86
Tableau IV-7 : Représentation de T _g , T _β , E' et tan δ à différentes températures	92
Tableau IV-8 : Energie d'activation des différents matériaux	94
Tableau V-1 Valeurs de concentration du gel pour les différents échantillons	98
Tableau V-2 : Intensité des pics de la chaîne éthylénique générée	104
Tableau V-3 : Représentation des intensités des pics des groupements CH ₂ , CH et CH ₃ et leurs rapports.....	105
Tableau V-4 : Taux de cristallinité pour l'iPP et les différents matériaux	108
Tableau V-5 : Représentation des températures de fusion, la taille des cristallites, l'enthalpie et le taux de cristallinité pour les différentes compositions	111
Tableau V-6 : Représentation de T _g , T _β , E' et tan δ à différentes températures	116

LISTE DES FIGURES

Figure I-1	Unité de répétition du polypropylène	5
Figure I-2	Représentation d'une chaîne d'un polypropylène : Structure chimique du polypropylène, a) polypropylène isotactique, b) polypropylène Syndiotactique, c) polypropylène atactique.....	6
Figure I-3	Structure d'un polymère semi-cristallin	7
Figure I-4	Illustration des différentes structures composant un cristal de polymères, a) modèle de faisceaux, b) modèle de lamelles et c) structure sphérolitique	8
Figure I-5	conformations des chaînes de l'isotactique polypropylène Droite(R) - et Gauche (L) - les hélices dans leur configuration Haut (up) et Bas (down)	9
Figure I-6	Le model DRX de la phase α et sa structure cristalline	10
Figure I-7	Le model DRX de la phase β et sa structure cristalline	11
Figure I-8	Le model DRX de la phase et sa structure cristalline.....	12
Figure II-1	Méthode de préparation du LCBPP et du (PP- <i>t</i> -NH ₂)	17
Figures II-2	Schéma simplifié du processus de greffage du radical libre du monomère insaturé M sur la chaîne principale du polymère P tel que PP	19
Figure II-3	Stabilité des macroradicaux par résonance de PP PFB [•] et PP PTB [•]	20
Figure II-4	Les réactions possibles impliquées durant le processus de fonctionnalisation radicalaire de l'iPP	20
Figure II-5	Principe du greffage en 2 étapes	23
Figure. II-6	Réactions des macroradicaux polypropylène avec l'agent	25
Figure II-7	Réaction des macroradicaux polypropylène avec le bis-maleimide	26
Figure II-8	Compétition entre la scission β et la réticulation du polypropylène	27
Figure II-9	Polymérisation avec l'inhibiteur	27

Figure II-10 Mécanisme réactionnel de la scission β et de la réticulation	28
Figure II-11 Mécanisme de dégradation du PP.....	31
Figure III-1 Mécanisme réactionnel de décomposition du DCP	39
Figure III-2 Structure Chimique du Disulfure de Tétraméthyle Thiurame	40
Figure III-3 Mécanisme réactionnel de décomposition du TMTDS	41
Organigramme de la première étude	44
Organigramme de la deuxième étude	45
Figure III-5 : Programme thermique utilisé au cours de l'analyse DSC de l'iPP et des matériaux modifiés	49
Figure III-6 Evolution Torque-temps pour une polyoléfine réticulée	54
Figure IV-1 comportement rhéologique de la réticulation de l'iPP et du PE	58
Figure IV-2 Evolution Torque - temps des différents mélanges	59
Figure IV-3: Temps maximum de réticulation t_B en fonction de la température pour les différentes compositions	60
Figure IV-4 Valeur maximum du torque de réticulation T_B en fonction de la quantité de peroxyde pour différentes températures de transformation	62
Figure IV- 5 Valeur maximale du torque de réticulation T_B en fonction de la température pour les différents échantillons	63
Figure IV-6- a Log [$T_{max} - T_t$] en fonction du temps de réticulation et de la température pour XiPP1	64
Figure IV-6- b Log [$T_{max} - T_t$] en fonction du temps de réticulation et de la température pour XiPP3	64
Figure IV-6- c Log [$T_{max} - T_t$] en fonction du temps de réticulation et de la température pour XiPP3	65

Figure IV-6- d Log [$T_{\max} - T_t$] en fonction du temps de réticulation et de la température pour XiPP4	65
Figure IV-7 Spectre IRTF de l'iPP dan l'intervalle 3300-2700 cm^{-1}	67
Figure IV-8 Spectre IRTF de l'iPP dan l'intervalle 1500-1350 cm^{-1}	68
Figure IV-9 Spectre IRTF de l'iPP dan l'intervalle 1350-1270 cm^{-1}	68
Figure IV-10 Spectre IRTF de l'iPP dan l'intervalle 1200-800 cm^{-1}	69
Figure IV-11 Spectre IRTF du polypropylène dan l'intervalle 1022-800 cm^{-1}	69
Figure IV-12 Spectre IRTF du polypropylène dan l'intervalle 750-400 cm^{-1}	70
Figure IV-13 Spectre IRTF des polypropylènes modifiés dan l'intervalle 1800-1700 cm^{-1}	71
Figure IV-14 Spectre IRTF de modifiés dan l'intervalle 1200-400 cm^{-1}	72
Figure IV-15 Spectre RMN de l'iPP	73
Figure IV-16 Spectre RMN de l'XiPP1	75
Figure IV-17 Spectre RMN de l'XiPP2.....	75
Figure IV-18 Spectre RMN de l'XiPP3	76
Figure IV-19 Spectre RMN de l'XiPP4	76
Figure IV-20 : Diffractogramme WAXS de l'iPP	79
Figure IV-21 : Diffractogramme WAXS de l'XiPP1	80
Figure IV-22 : Diffractogramme WAXS de l'XiPP2	81
Figure IV-23 : Diffractogramme WAXS de l'XiPP3	82
Figure IV-24 : Diffractogramme WAXS de l'XiPP4	83
Figure IV-25 : Thermogrammes de DSC de l'iPP et des différents matériaux	85
Figure IV-26 : Thermogrammes de cristallisation de l'iPP et des différents matériaux	87
Figure IV-27 : Variation de $\tan \delta$ en fonction de la température de l'iPP	88
Figure IV-28 : Variation de $\tan \delta$ et de E' en fonction de la température de l'iPP et de l'XiPP1	90

Figure IV-29 : Variation de $\tan\delta$ et de E' en fonction de la température de l'iPP et de l'XiPP2	91
Figure IV-30 : Variation de $\tan\delta$ et de E' en fonction de la température de l'iPP et de l'XiPP3	91
Figure IV-31 : Variation de $\tan\delta$ et de E' en fonction de la température de l'iPP et de l'XiPP4	92
Figure IV-32 Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour les différents échantillons à $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$	93
Figure IV-33 Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement Pour XiPP4 pour différentes températures	95
Figure V-1 Spectre IRTF des iPP modifiés dans l'intervalle $1800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$	99
Figure V-2 Spectre IRTF des iPP modifiés dans l'intervalle $750\text{-}680\text{ cm}^{-1}$	100
Figure V-3 Spectre IRTF des iPP modifiés dans l'intervalle $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$	101
Figure IV-4 Spectre RMN de l'XiPP1	102
Figure V-5 Spectre RMN de l'XiPP5	103
Figure V-6 Spectre RMN de l'XiPP6	103
Figure V-7 Spectre RMN de l'XiPP7	104
Figure V-8 : Diffractogramme de WAXS de l'XiPP1.....	106
Figure V-9 : Diffractogramme de WAXS de l'XiPP5	107
Figure V-10 : Diffractogramme de WAXS de l'XiPP6	107
Figure V-11 : Diffractogramme de DRX du XiPP7	108
Figure V-12 Thermogrammes de DSC de l'iPP et des différents échantillons modifiés ...	109
Figure V-13 : Thermogrammes de cristallisation de l'iPP et des différents matériaux	111
Figure V-14 Variation de $\tan\delta$ et E' en fonction de la température de l'iPP et de l'XiPP1	114

Figure V-15 Variation de $\tan \delta$ et E' en fonction de la température de l'iPP et de l'XiPP5	114
Figure V-16 Variation de $\tan \delta$ et E' en fonction de la température de l'iPP et de l'XiPP6	115
Figure V-17: Variation de $\tan \delta$ et E' en fonction de la température de l'iPP et de l'XiPP7	115

LISTE DES ABREVIATIONS

iPP : Polypropylène isotactique

PE : polyéthylène

XiPP : Polypropylène isotactique réticulé

PO : Polyoléfine

(A.R.) : Agents de réticulation

DCP : Peroxyde de dicumyle

TMTDS : Disulfure de tétraméthyle thiurame

S : Soufre

χ_c , iPP : Taux de cristallinité de l'iPP

χ_c , XiPP : Taux de cristallinité de l'iPP réticulé

L_c : épaisseur du cristal.

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

WAXS : Diffraction des Rayons X aux grands angles

DSC : Analyse Enthalpique Différentielle

RMN¹³ C: Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire

DMTA: Analyse thermomécanique dynamique

DRA: Technique d'analyse rhéologique dynamique

INTRODUCTION

Au cours des dernières décennies, le polypropylène isotactique est parmi les matériaux polymériques qui ont pris un essor considérable, car il présente l'avantage d'être peu coûteux, plus léger, facile à mettre en œuvre et recyclable. Il est donc sollicité dans divers secteurs tels que le transport, l'agriculture, l'industrie automobile et le secteur médical et plus fréquemment dans l'utilisation ménagère [1].

Le polypropylène isotactique se distingue par des propriétés exceptionnelles, mais il présente des imperfections, car il est vulnérable devant la fragilisation à basse température. Il est sensible aux UV, incompatible avec pratiquement la majorité des polymères, a une faible résistance à la dégradation par l'oxydation comparé au polyéthylène, ce qui limite son temps d'utilisation et permet au polyéthylène de le concurrencer dans certains domaines d'application [1].

Afin de palier à ces défauts, plusieurs approches et solutions pratiques ont été proposées et aussi appliquées et l'une des approches la plus attractive est le recours à sa modification structurale, entre autres la modification par la réticulation. En général, les méthodes développées pour la réticulation des polyoléfines ont été toujours focalisées sur le polyéthylène qui est facilement réticulable par le procédé d'extrusion réactive en utilisant des méthodes chimiques en présence de peroxydes organiques et aussi par irradiation avec les rayons γ [2]. Ceci est étalé pour l'ensemble des polyoléfines et des élastomères thermoplastiques mais pas pour le polypropylène isotactique.

Le polyéthylène réticulé est fortement utilisé à l'échelle industrielle, comme isolant pour la fabrication des câbles électriques, des tubes à gaz ou à eau et des films ou feuilles à épaisseur fine ou épaisse pour des usages spécifiques [3,4].

Le polypropylène isotactique a tendance à se dégrader par scission des chaînes plutôt qu'à se réticuler car il est considéré comme un polymère non réticulable. Ceci est dû au fait que, si le polypropylène isotactique est irradié ou sujet à l'action de l'oxyradical du peroxyde, le processus de dégradation par scission β prédomine sur le mécanisme de réticulation [5]. La raison est la faible stabilité de l'atome d'hydrogène du carbone tertiaire, d'où la nécessité d'ajouter des additifs tel que les antioxydants afin de prévenir ce type de dégradation pendant sa mise en œuvre ou durant son utilisation particulièrement quand ce dernier est exposé aux rayonnements.

Dans le but de réduire au maximum le processus de dégradation par scission β et d'atteindre la réticulation une nouvelle méthode simple a été développée et proposée dans ce présent travail. Cette méthode permet d'imposer une nouvelle structure au polypropylène isotactique et la contrôler. Les différentes réactions sont non seulement sur le carbone tertiaire mais aussi sur le carbone secondaire et primaire ce qui permet d'obtenir des structures réticulées avec de nouvelles propriétés et par conséquent élargir ses domaines d'application.

Le procédé de réticulation de notre travail est totalement chimique, inspiré des méthodes de réticulation des caoutchoucs, à savoir la réticulation par le peroxyde et la réticulation par le soufre. La technique consiste à ajouter au polypropylène isotactique un mélange appelé agents de réticulation, composé de dicumyl peroxyde (DCP) considéré comme source de radicaux, et le couple soufre (S) disulfure de tétraméthyle thiurame (TMTDS) utilisé pour stabiliser les macroradicaux très actifs et promouvoir la réaction de combinaison à la place de la réaction de scission [6].

Notre travail est divisé en deux parties, la première partie consiste en l'étude de la réticulation du polypropylène isotactique à différents degrés de réticulation, la seconde partie concerne l'étude de la réticulation du polypropylène isotactique réticulé à différents teneurs des agents de réticulation et enfin proposer des mécanismes réactionnels pour cette réticulation et sa réversibilité.

Le processus de la réaction de réticulation est du type radicalaire, la première étape consiste en la création des macroradicaux, la deuxième étape est la stabilisation par le transfert de ces macroradicaux à des macroradicaux moins actifs et la troisième étape consiste en la formation par combinaison des macromolécules et la formation de réseaux.

L'objectif général du travail de cette thèse consiste à développer une méthodologie expérimentale rigoureuse et pertinente pour pouvoir modifier le polypropylène isotactique et établir le mécanisme réactionnel.

La thèse est constituée de cinq chapitres :

Le premier chapitre concerne une présentation générale sur le polypropylène en particulier le polypropylène isotactique, ses propriétés avec un aperçu sur sa structure et sa morphologie.

Le deuxième chapitre propose les différentes techniques de modification du polypropylène isotactique, à travers la présentation des travaux de recherche effectués dans cet axe.

Le troisième chapitre comporte la partie expérimentale qui présente les matériaux utilisés dans le travail ainsi que l'ensemble des techniques et méthodes expérimentales dédiées à la caractérisation microstructurale du polypropylène isotactique telles que la rhéologie, la DSC, la DRX, l'IRTF, la RMN C¹³, la DMTA et la DRA.

Le quatrième chapitre est consacré à la discussion des résultats et à l'étude des relations structure-propriétés des nouveaux matériaux obtenus à partir de la réticulation du polypropylène isotactique à différents teneurs d'agents de réticulation.

Le dernier chapitre concernera la discussion des résultats de la seconde étude relative à la réticulation de l'isotactique polypropylène réticulé à différents degrés.

Le quatrième et le cinquième chapitre seront suivis d'une illustration détaillée du mécanisme réactionnel de la réticulation et de la réversibilité de cette réaction de réticulation, puis par une discussion générale des résultats en reliant la relation entre les deux études. Enfin on finalisera la thèse par des conclusions générales et une synthèse de tout le travail.

Chapitre I

LE POLYPROPYLENE

I- LE POLYPROPYLENE ET SES PROPRIETES

I-1 Généralité sur le Polypropylène

I-1-1 Structure moléculaire et stéréorégularité du polypropylène

Le polypropylène est une polyoléfine saturée formée de chaînes linéaires constituées des motifs propylène (CH₂=CH-CH₃) répétés par la polymérisation dont la formule est représentée sur la figure I-1.

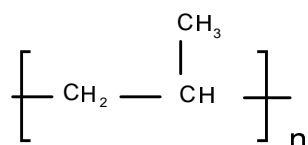


Figure I-1 : Unité de répétition du polypropylène [7]

Le polypropylène est le plus récent des matières plastiques de masse. En quelques années, ce matériau a atteint un développement et une variété d'applications sans précédent. Il a été obtenu en 1954 par Giulio Natta [7]. Il existe trois conformations possibles pour le polypropylène, celles-ci étant déterminées par la position du groupement méthyle (CH₃) disposé d'une façon ordonnée ou pas le long de la chaîne principale du polymère. Avec une structure géométrique cristalline régulière. Natta emploie le terme « isotactique » pour décrire ce polymère (iPP). Les chaînes d'un polymère isotactique peuvent se rapprocher les unes des autres pour former un solide ordonné. En 1957 l'iPP est commercialisé tandis que le polypropène syndiotactique (sPP) est industrialisé à partir de 1992, ainsi que le polypropylène atactique (aPP). Les différentes configurations possibles sont présentées sur la figure I-2 [8].

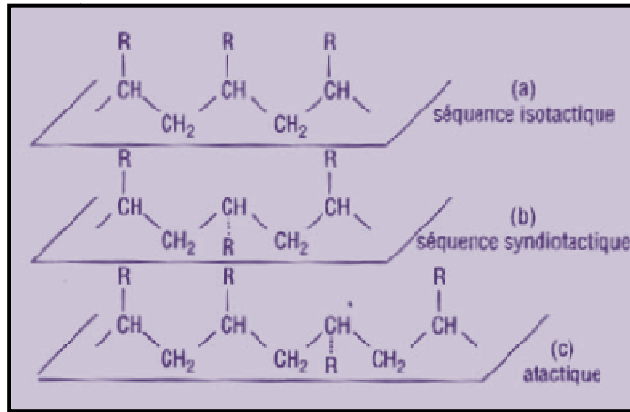


Figure I-2 : Représentation d'une chaîne d'un polypropylène : Structure chimique du polypropylène, a) polypropylène isotactique, b) polypropylène Syndiotactique, c) polypropylène atactique [8]

Les chaînes de polypropylène isotactique et syndiotactique peuvent s'aligner les unes par rapport aux autres du fait de leur stéréorégularité et ainsi former des structures cristallines.

Ce sont des polymères semi-cristallins. En revanche les chaînes de polypropylène atactique ne peuvent pas s'aligner de cette façon du fait de l'absence de stéréorégularité au sein des chaînes. Par conséquent l'aPP est entièrement amorphe. Le degré de cristallinité d'un échantillon d'iPP ou de sPP dépend de son histoire thermique et de la structure moléculaire des chaînes.

La cristallinité, en particulier la vitesse de cristallisation, est un paramètre important à prendre en compte pour la réalisation et l'étude des propriétés mécaniques de filaments élastiques à base de matériaux semi-cristallins.

I-1-2 Cristallisation du Polypropylène

Le polypropylène isotactique est un polymère semi-cristallin. Sa morphologie se présente localement comme un ensemble de lamelles cristallines, séparées entre elles par une phase amorphe, cela est montré sur la figure I-3.

Les deux phases sont liées entre elles par des segments de chaînes macromoléculaires appelés molécules de lien, car ces dernières peuvent participer à la formation de plusieurs lamelles cristallines en même temps [9].

Les matériaux semi-cristallins ont la particularité de pouvoir cristalliser lorsqu'ils se trouvent à des températures comprises entre leur température de transition vitreuse T_g et leur

température de fusion T_f . Néanmoins, seule une partie des chaînes peut cristalliser et former ainsi les zones cristallines. Le reste constitue la zone amorphe [10,11].

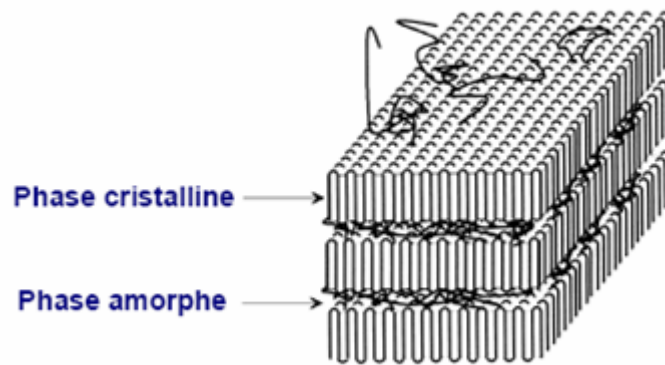


Figure I-3: Structure d'un polymère semi-cristallin [12]

Il existe trois manières différentes de faire cristalliser un polymère semi-cristallin : la cristallisation non-isotherme, la cristallisation isotherme, appelée recuit, et enfin la cristallisation induite [13,14].

La formation de structures cristallines fait intervenir deux mécanismes :

- Dans un premier temps, une partie des chaînes s'arrangent entre elles pour former des structures très organisées sous forme de lamelles cristallines constituées de mailles cubiques, orthorhombiques et hexagonales. Ces premiers arrangements constituent des germes de cristallisation.
- Les lamelles formées au cours de l'étape précédente croissent à partir du germe de manière radiale pour former à l'échelle supérieure une structure tridimensionnelle : le sphérolite. Un échantillon de polymère semi-cristallin est constitué d'un nombre élevé de sphérolites.

Au sein du sphérolite, la zone inter et intra-lamellaire est généralement constituée de phase amorphe.

Dans un polymère semi-cristallin, les sphérolites sont contigus et leur diamètre est déterminé par le nombre de germes formés qui dépend des conditions de cristallisation.

La figure I-4 présente un modèle de sphérolite avec une vision détaillée d'empilement de lamelles.

Les taux de cristallinité et la structure cristalline, en particulier la forme des sphérolites ainsi que la structure et l'organisation des lamelles, dépendent de la nature du polymère (nature des chaînes), l'histoire thermique et les conditions de cristallisation [15].

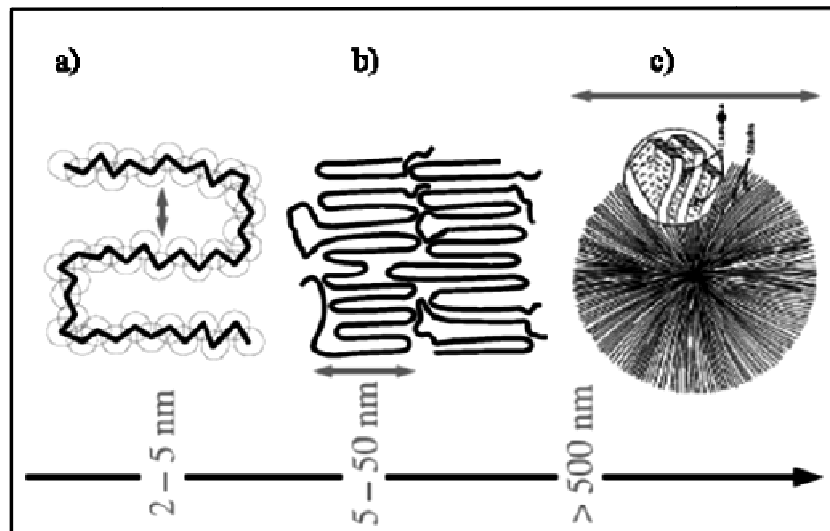


Figure I-4 : Illustration des différentes structures composant un cristal de polymère,

a) modèle de faisceaux, b) modèle de lamelles et c) structure sphérolitique [15]

I-1-3 Structure Cristalline du Polypropylène Isotactique (Polymorphisme)

Le polymorphisme est un phénomène commun chez les polymères cristallins, également dans le polypropylène. De nombreux investigateurs ont observé que, le polypropylène isotactique peut se présenter sous quatre formes cristallines différentes selon les conditions de cristallisation [16], qui sont les formes α , β , γ , et une structure cristalline mesomorphique (structure smectique). Il est important de noter que quelque soit la forme cristalline, les chaînes se trouvent toujours en conformation de type hélice 3_1 une hélice à trois plis, qui favorise l'arrangement régulier entre elles et la formation des structures cristallines. Elle indique qu'elle prend trois unités de monomères pour faire un tour hélicoïdal. L'hélice peut être des deux cotés gauche ou droit, avec une période de 605\AA , montrée sur la figure I-5. Les chiralités gauche et droite sont reliées par un miroir symétrique parallèle à l'hélice. En outre, l'orientation de la bande C-CH₃ en respectant l'axe de la chaîne, peut être en haut ou en bas [17,18].

Les conformations du haut et du bas se chevauchent les uns sur les autres en tournant avec 180° autour de l'axe normal de la chaîne, qui a comme conséquences quatre configurations possibles distinguées relative a leur axe de référence. Les quatre polymorphes de l'iPP sont présentés ci-dessous.

I-1-3-1 Forme α

La forme α est la forme cristalline la plus fréquemment rencontrée au sein d'un échantillon d'iPP. Celle-ci est obtenue sous des conditions de cristallisation classiques qu'il s'agisse de cristallisation isotherme ou non-isotherme sur toute la gamme de température et ce, pour tout type d'iPP. La forme α est caractérisée par des chaînes arrangées selon une maille de type monoclinique. C'est la première phase à être découverte et caractérisée par Natta en 1959 ainsi que Natta et Corradini en 1960. Les blocs de la phase α dans l'unité de cellule de la structure monoclinique ($a = 6.66 \text{ \AA}$, $b = 20.78 \text{ \AA}$, $c = 60.49 \text{ \AA}$ et $\beta = 99.6^\circ$). Cette structure est toujours en désordre. Dans cette phase les variations du degré de désordre sont associées avec l'ordre statistique haut-bas est illustré par Hirosaki et Seto en 1973 et Auriemma et ses collaborateurs en 2000. La variation dans le désordre haut – bas dépend de l'histoire thermique et mécanique de l'échantillon [19,20].

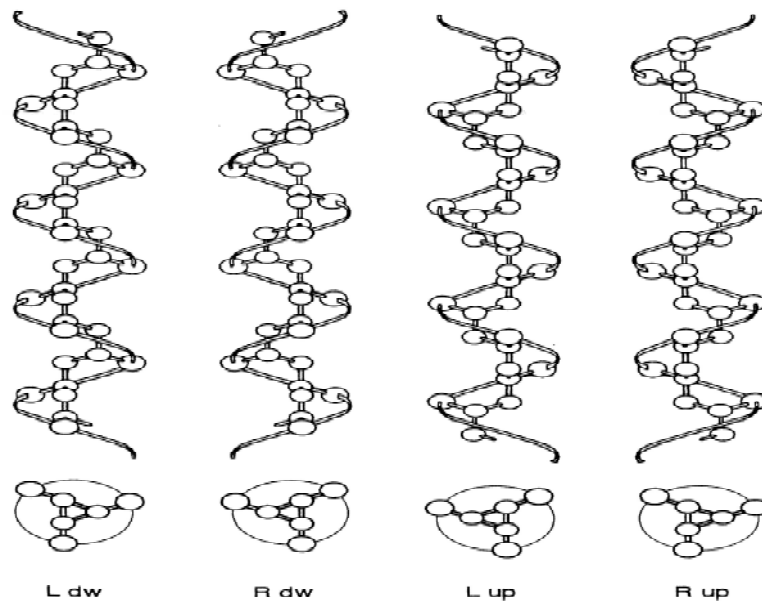


Figure I-5: conformations des chaînes de l'isotactique polypropylène

Droite (R) - et Gauche (L) - les hélices dans leur configuration

Haut (up) et Bas (down) [17,18]

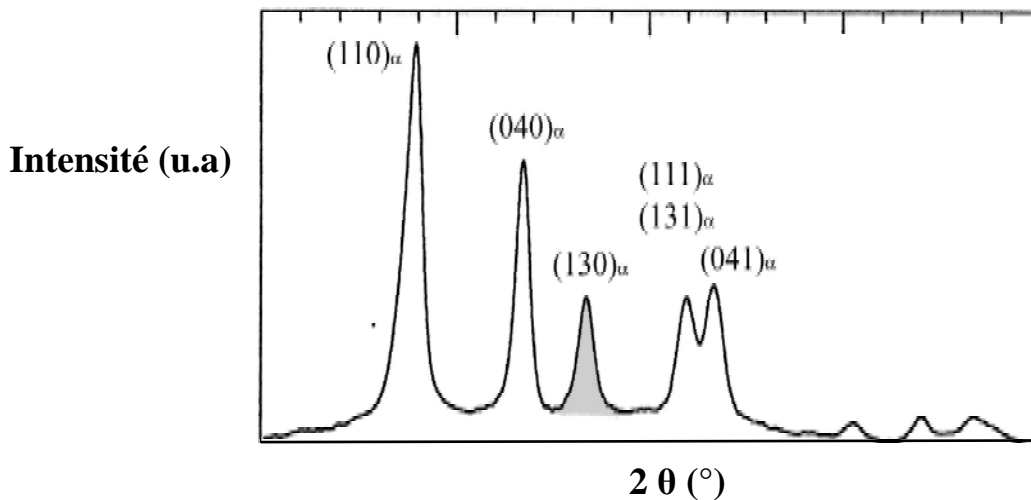


Figure I-6: Le model DRX de la phase α et sa structure cristalline [19,20]

I-1-3-2 Forme β

La forme β est une forme cristalline relativement courante au sein d'échantillon d'iPP, elle est normalement observée en présence d'agents de nucléation ou sous des conditions spécifiques comme une forte orientation imposée. La phase β est notée en premier par Keith et ses collaborateurs en 1959. Elle est caractérisée par un arrangement des chaînes selon une maille hexagonale montrée aussi par Dorset et ses collaborateurs en 1998 ainsi que par Meille et ses collaborateurs en 1994. La forme β est obtenue en parallèle à la production de cristaux α sous certaines conditions particulières de cristallisation (hautes vitesses de refroidissement et dans une gamme de température particulière) [21,22].

Des cristaux de forme β peuvent également être produits en quantités importantes lors de cristallisation induite par cisaillement [23]. Enfin il est possible d'obtenir une quantité importante de cristaux β sous des conditions de cristallisation classique suite à l'incorporation dans le polymère d'agents nucléons β , par exemple dans le but d'optimiser certaines propriétés mécaniques telles que l'allongement à la rupture [24,25].

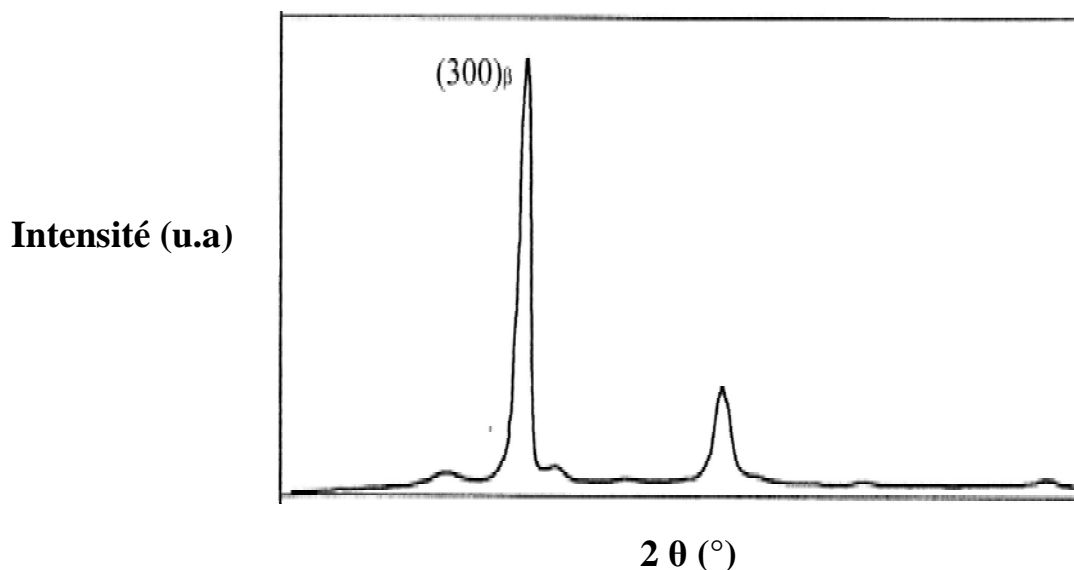


Figure I-7: Le model DRX de la phase β et sa structure cristalline [21]

I-1-3-3 Forme γ

La forme γ est une forme cristalline rencontrée plus rarement que les formes α , β .

La cristallisation de l'iPP dans la phase γ dépend fortement des aspects spécifiques de la structure moléculaire. Par exemple, la phase est observée dans les matériaux isotactique moins stéréo-régulier par Rieger et ses collaborateurs en 1990 et par Alamo et ses collaborateurs en 1999 ainsi que Thomann et ses collaborateurs en 2001, dans les polymères à très bas poids moléculaire [26], et observée dans certain types de copolymères random par Karger-Kocsis en 1995 ; Foresta et ses collaborateurs en 2001 et Goldbeck-Wood et ses collaborateurs en 1999.

La phase est aussi observée dans le cas d'une cristallisation à des pressions élevées par Mezghani et Philips en 1997 ; Nakafuku en 1981 et Kardos et ses collaborateurs en 1966. Il est d'ailleurs assez difficile d'obtenir la forme γ pure. Au sein de cette forme cristalline, les chaînes sont arrangées dans une maille de type triclinique (orthorhombique), Dorset et ses collaborateurs en 1998 et Meille et ses collaborateurs en 1994 [27], observée en premier par Adding et Beintema avec les dimensions ($a = 8.54\text{Å}$, $b = 9.93\text{Å}$, $c = 42.41\text{Å}$) [28].

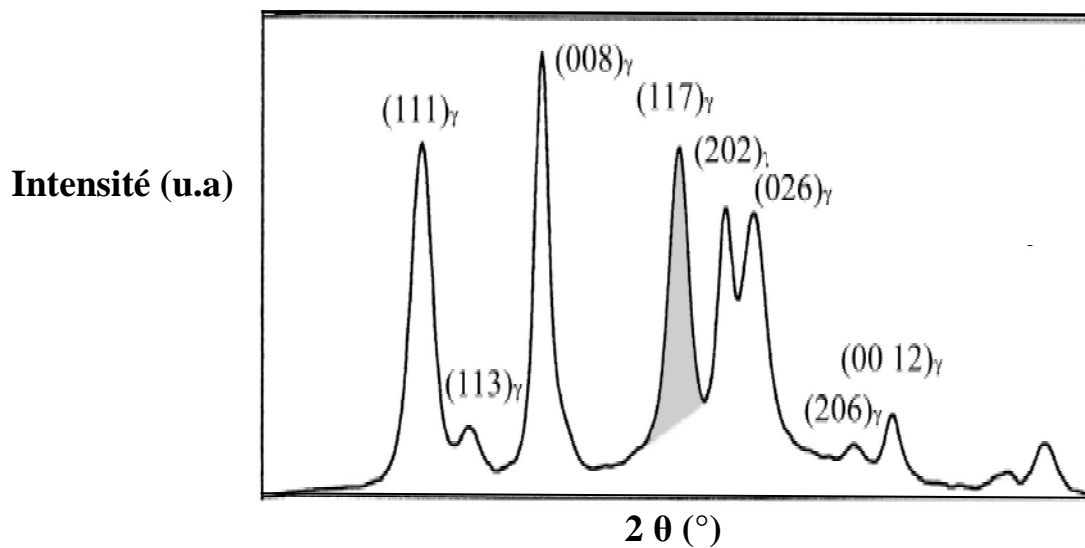


Figure I-8: Le model DRX de la phase γ et sa structure cristalline [27]

I-1-3-4 Forme Smectique

La forme smectique est une forme métastable de l'iPP caractérisée par une structure à mi-chemin entre la forme amorphe et une structure cristalline. En effet, la forme smectique est une forme relativement ordonnée mais qui comprend néanmoins un grand nombre de défauts cristallographiques. Elle est généralement obtenue suite à une trempe du polypropylène isotactique fondu. Il est intéressant de noter que cette forme cristalline particulière est stable à la température ambiante mais qu'elle se transforme en forme α à partir de 60°C [29].

I-1-4 Propriétés du Polypropylène Isotactique

Le polypropylène isotactique est encore aujourd'hui la forme isomère la plus intéressante en particulier grâce à son taux de cristallinité relativement élevé comparé aux formes syndiotactiques et atactiques ainsi qu'à sa facilité de mise en œuvre. Il possède une gamme de température de fusion comprises entre 140°C et 165°C et une température de transition vitreuse comprise entre -20°C et 10°C selon les grades, ce qui fait de l'iPP une polyoléfine de grande commodité. Sa température de fusion relativement basse ainsi que ses propriétés de viscosité intéressantes facilitent sa mise en œuvre.

En effet, l'iPP possède une bonne aptitude à la cristallisation avec des taux de cristallinité compris entre 40 % et 50 % selon les conditions de cristallisation, la nature, l'histoire

thermique de l'échantillon. Par ailleurs la vitesse de cristallisation élevée de l'iPP favorise sa mise en forme [30].

I-1-5 Applications du Polypropylène Isotactique

Tous les paramètres cités auparavant contribuent à faire de l'iPP un polymère de grande commodité et c'est pourquoi il est très utilisé pour des applications dans des secteurs extrêmement différent tel que l'agriculture, l'industrie automobile, le transport, dans l'alimentaire et le secteur médical, comme la fabrication de fibres synthétiques (tapis, moquettes, cordes, ficelles et de sacs tissés à haute résistance, de géotextiles et de géomembranes) [31,32], réalisation de films par extrusion [33], on trouve beaucoup de pièces moulées en polypropylène pour la construction automobile [34], notamment les pare-chocs, les tableaux de bord ainsi que les réservoirs d'essence et de liquide de frein.

Le polypropylène est aussi beaucoup utilisé pour les emballages alimentaires pour sa résistance à la graisse (exemple : emballages de beurre) et son aspect brillant. Il est également utilisé pour la fabrication de tissus d'ameublement, de vêtements professionnels jetables (combinaisons de peinture, masques chirurgicaux, etc.), des pailles à boire sont également fabriquées en polypropylène.

En longueur nominale de 6 à 18 mm, la fibre de polypropylène est l'adjuvant idéal dans les mélanges en béton pour diminuer le retrait plastique, les fissurations et les lézardes, et augmenter les propriétés de la surface du béton [35,36].

Il présente également d'autres avantages tel qu'il est bon marché, inodore, non toxique et en raison de son aspect brillant et de sa résistance (flacons, films, pots), très résistant à la fatigue et à la flexion (fabrication de charnières), très peu dense, chimiquement inerte, stérilisable et recyclable [37]. C'est en plus un excellent isolant électrique, sa résistance à l'abrasion et à la chaleur est remarquable. Le polypropylène est par contre fragile (cassant) à basse température (car sa Tg est proche de la température ambiante), sensible aux UV, moins résistant à l'oxydation [38].

Chapitre II

MODIFICATION DU POLYPROPYLENE

II-1 INTRODUCTION

Le polypropylène isotactique a toujours été le centre d'intérêt de tous les chercheurs, car il possède des propriétés intrinsèques intéressantes, aussi il est disponible, bon marché et peu cher, il représente 95 % de la production mondiale (Ziegler-Natta) [39], il est utilisé dans la majorité des secteurs aussi bien de grande consommation que des applications techniques vu que les différentes possibilités de contrôle de la morphologie et de la structure ont été épuisés à savoir le poids moléculaire, la distribution moléculaire, la fonctionnalisation, le greffage, compatibilisation avec le caoutchouc (EPDM) et le contrôle de rhéologie (copolymérisation). Néanmoins le PP présente des imperfections d'où il est vulnérable devant la fragilisation et le stress-cracking qui sont deux défauts frontaliers qui limitent les performances de son utilisation. Ce qui laisse le PEHD son concurrent direct, pour qui ces deux points sont non significatifs dû à sa basse température de transition vitreuse $T_g = -80\text{ °C}$ alors que le PP possède une température de transition vitreuse T_g variable dans la gamme $0 - 10\text{ °C}$, la fragilisation est de 20 °C . L'une des solutions pour palier ces deux défauts est la modification.

II-2 INTERET DE LA MODIFICATION

La modification chimique des polymères est une méthode efficace pour améliorer et/ou modifier quelques propriétés spécifiques afin d'obtenir de nouvelles performances, elle est devenue une méthode de choix, car il est moins coûteux de développer de nouvelles propriétés d'un polymère par la modification des polymères existants que de développer de nouveaux polymères basés sur de nouvelles voies de polymérisation [40].

II-3 PRINCIPE DE LA MODIFICATION

La modification chimique des polymères consiste en une modification de la nature des groupements réactifs portés par une chaîne polymère, elle peut avoir lieu sur les groupes fonctionnels ou les insaturations en bout de chaîne, sur les chaînes latérales ou au niveau du squelette principal des polymères.

II-4 TECHNIQUES DE MODIFICATION DU POLYPROPYLENE

II-4-1 Modification par greffage

Afin d'augmenter la polarité du polypropylène et contrôler sa rhéologie ainsi que ses propriétés mécaniques, thermiques, électriques et parfois pour obtenir une meilleure compatibilité avec d'autres polymères, aussi une bonne dispersion avec les charges, on a

recourt à la modification par le greffage par exemple de l'anhydride maléique MAH du fait qu'il favorise la fixation des groupements par des liaisons primaires.

Beaucoup de travaux de recherches ont été réalisés dans ces différents axes, mais présentent toujours des limites dans le changement structural et en particulier la formation des réseaux.

Bing Lu et T.C.Chung [41] ont suggéré une nouvelle méthode, afin de préparer un polypropylène branché avec de longues chaînes et une structure moléculaire relativement bien définie.

La chimie implique la réaction de greffage entre le PP greffé par l'anhydride maléique (PP-*g*-MA) et le PP avec des groupes amines au bout de chaîne (PP-*t*-NH₂) montré sur le schéma 1 de la figure II-1. Le polypropylène formé avec de longues chaînes branchées (LCBPP) a une liaison imide qui connecte avec le squelette du polypropylène de chaque chaîne latérale. Les deux structures moléculaires, le squelette et les chaînes latérales sont prédéterminées avant la réaction de greffage et le degré de la réaction est contrôlé par la concentration de MA dans le (PP-*g*-MA) et le rapport entre (PP-*g*-MA) et (PP-*t*-NH₂).

Une réaction d'imidization effective produit un polypropylène branché avec de longues chaînes et une structure moléculaire relativement bien définie. Le PP avec des bouts de chaîne aussi greffé avec l'anhydride maléique (PP-*t*-MA) et (PP-*g*-MA) respectivement, sont synthétisés des polymères correspondants contenant le borane en utilisant la méthode reportée précédemment. Les polymères PP avec l'amine au bout de chaîne (PP-*t*-NH₂) sont préparés selon deux méthodes, proposées sur le schéma 2 de la figure II-1. La première méthode implique l'hydroboration de bout de chaîne insaturé du PP avec le diméthyleborane qui est préparé in situ avec le diméthyleboroanhydride de lithium puis l'amination en utilisant l'acide hydroxylamine-*o*-sulfonique. La seconde méthode est la réaction du PP terminé par le MA avec l'éthylènediamine à 130 °C pendant 6 h. La diamine insaturée est complètement écartée après la réaction d'imidization. La réaction de greffage est effectuée par un malaxage intensif entre les polypropylènes modifiés par le MA et le NH₂ dans une solution de xylène à 130°C pendant 5 h. Le produit fini obtenu est précipité dans l'acétone, lavé, et séché à 50°C dans l'étuve pendant 24 h.

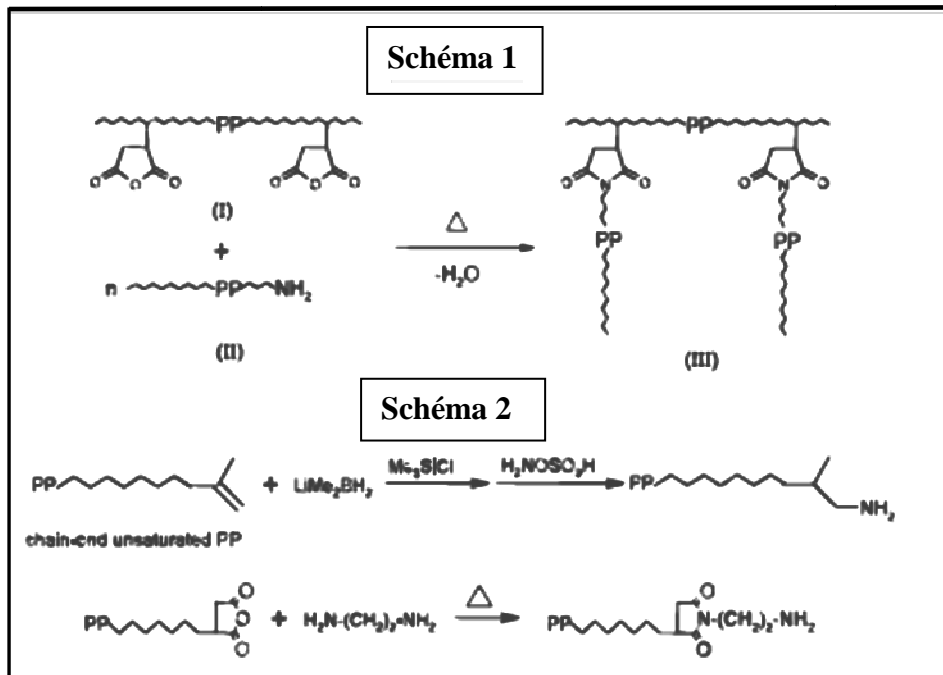


Figure II-1 : Méthode de préparation du LCBPP et du (PP-*t*-NH₂) [45]

Le travail réalisé par R. Doufnoue et al. [42] a porté sur l'influence des agents de couplage et du compatibilisant PP-g-MA sur les performances des composites PP/CaCO₃. Dans le but d'améliorer les propriétés des zones interfaciales, la charge a été soumise à un traitement dans les différents agents de couplage, le silane (Z-6020) et la zirconate (NZ-44).

L'étude des zones interfaciales des composites est évaluée à partir des mesures des propriétés mécaniques et thermiques. Les résultats ont révélés une importante amélioration de la résistance à l'impact et de la température de fléchissement sous charge.

L'analyse de l'évolution relative de ces propriétés montre que l'effet de renforcement est plus prononcé avec le zirconate NZ-44 qu'avec le silane (Z-6020).

L'amélioration dans les propriétés semble particulièrement dépendante de l'état de dispersion de la charge dans toute la matrice et de la nature de l'interface formée suite à l'interaction entre l'agent compatibilisant et la charge par l'intermédiaire des agents de couplage.

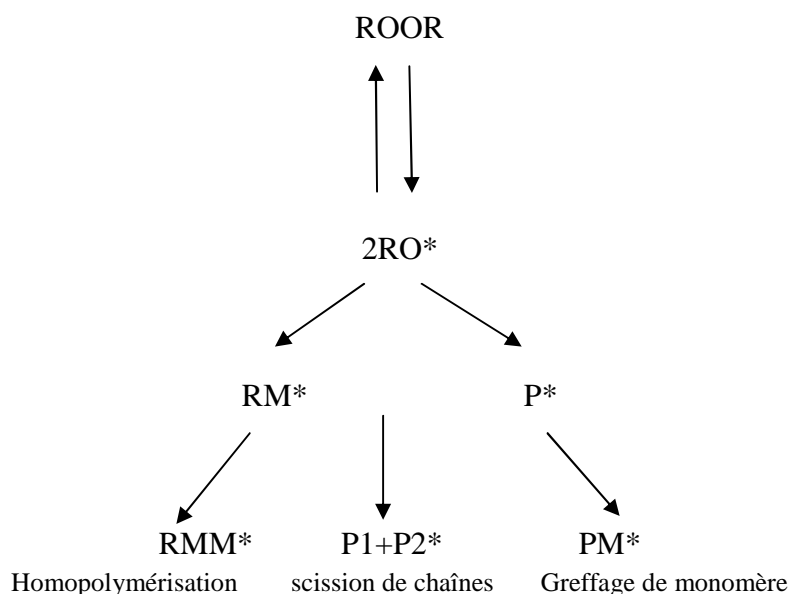
Un deuxième travail a été également réalisé par R. Doufnoue et al. [43] dans le but d'étudier l'effet des interfaces sur le comportement mécanique et thermique du composite basé sur le polypropylène et le carbonate de calcium PP/CaCO₃ qui est traité avec des agents de couplage bifonctionnels, afin d'accroître le couplage de la charge et le polymère, l'anhydride maléique greffé avec le polypropylène est utilisé comme compatibilisant.

Les résultats de caractérisation par FTIR de la charge modifiée ont confirmé les différents traitements appliqués par la mise en évidence du greffage de l'anhydride maléique sur le polymère en présence du dicumyle peroxyde à partir de la bande C=O.

Les mesures des propriétés mécaniques ont montrées des comportements qui sont typiques des matériaux hybrides organique-inorganique, traduit par une importante diminution de la déformation et une augmentation du module de Young et de la contrainte. Les propriétés mesurées reflètent une bonne qualité de l'interface qui assure donc le transfert entre les phases présentes à l'intérieur de la matrice. L'analyse thermique déterminée par la technique de DSC a permis de conclure que les deux températures de fusion et de cristallisation ne sont pas sensibles à la présence des particules de la charge ni aux agents de couplage. Les résultats montrent toutefois que la charge tend à modifier légèrement la structure cristalline du matériau.

D.Shi et al. [44] ont travaillé dans le même axe afin d'appliquer le concept de nano-réacteurs au processus d'extrusion réactive du greffage, du radical libre de l'anhydride maléique dans le polypropylène (PP), un processus important dans l'industrie des polymères. Le pré-confinement du peroxyde de dicumyle dans les structures lamellaires de la montmorillonite organiquement modifiée permettant de ralentir la formation des radicaux primaires et en conséquence améliorer significativement la sélectivité du greffage de l'anhydride maléique dans le PP et diminuer les réactions de scission de chaînes du PP comme présenté sur la figure II-2.

C'est la première fois qu'une méthode non chimique est trouvée pour résoudre le problème face au processus compliqué : l'augmentation du degré de greffage est toujours accompagné d'une augmentation du degré de dégradation (scission de chaînes).



Figures II-2 : Schéma simplifié du processus de greffage du radical libre du monomère insaturé M sur la chaîne principale du polymère P tel que PP [44]

Dans le but d’y remédier au problème de la diminution du poids moléculaire lors de la fonctionnalisation radicalaire.

A partir du travail de S.Coiai et al. [45] de nouveaux efforts poussés sur les molécules insaturées sont investigués, et qui consiste en un noyau hétérocyclique conjugué avec une double liaison porteur d’un groupe d’électrons attracteurs.

Ces molécules sont spécifiquement désignées comme des substitués de l’anhydride maléique capable de limiter la dégradation de l’iPP, pendant que la fonctionnalisation fourni le greffage. Le propanoate de 3-(2-furanyl) butyl (PFB) et le propanoate de 3-(2-thienyl) butyl (PTB) ont été comparativement testés. L’analyse de la réaction produite à indiquée que les deux molécules sont capables de se greffer sur le squelette de l’iPP en provoquant une réaction avec les macroradicaux formés à travers l’abstraction d’hydrogène ternaire des chaînes de l’iPP, ainsi limiter la diminution du poids moléculaire, et les macroradicaux fonctionnalisés sont stabilisés par résonance. Néanmoins, quelques macroradicaux de l’iPP donnent en parallèle une scission de chaînes après réaction avec de nouvelles molécules.

Dans le cas du PFB, les réactions de couplages des macroradicaux formés conduisent à la formation d’architectures branchées avec un poids moléculaire élevé, tandis que dans le cas du dérivé de thiophène PTB seule une partie de la chaîne du polymère est conservée de la

fragmentation résultant de la réduction de la scission β présenté sur la figure II-3 et la figure II-4.

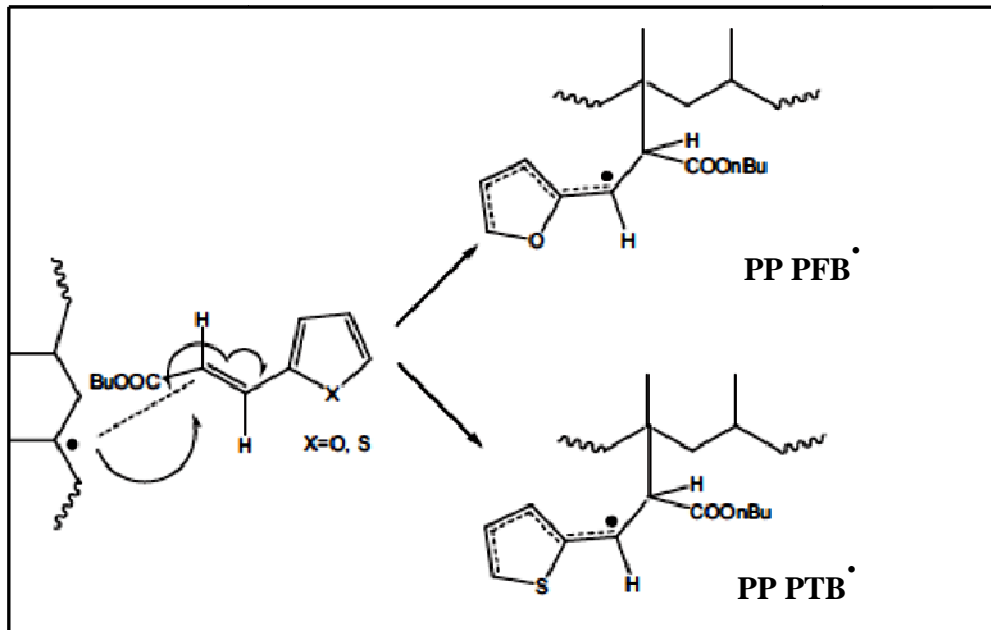


Figure II-3 : Stabilité des macroradicaux par résonance de PP PFB et PP PTB [45]

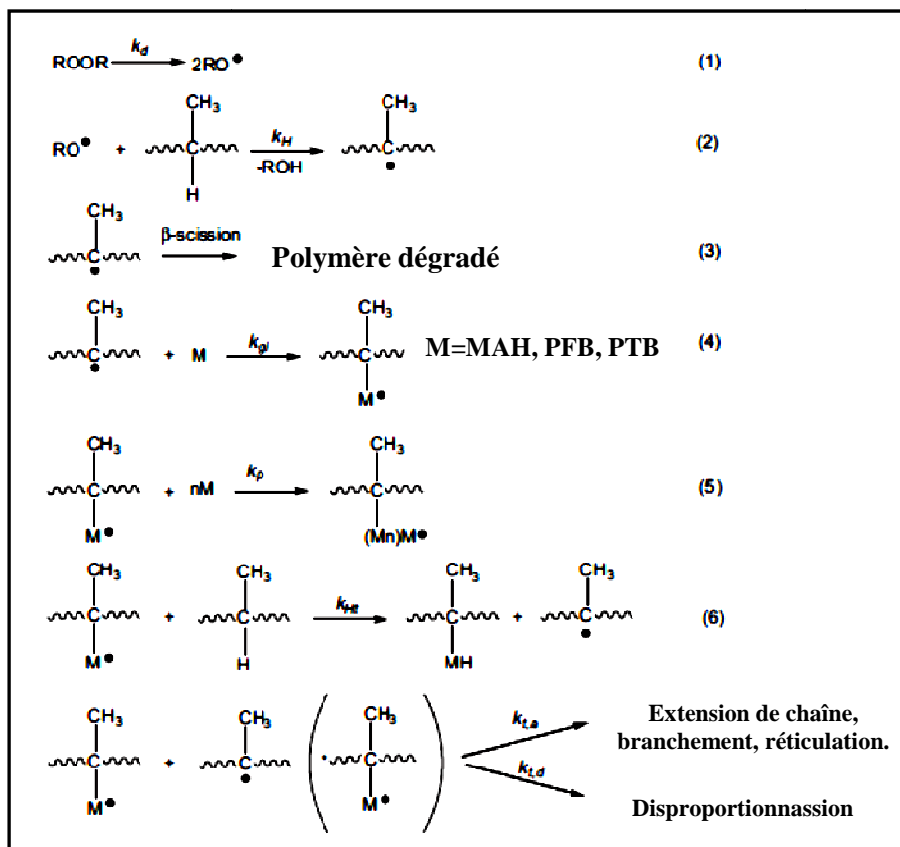


Figure II-4 : Les réactions possibles impliquées durant le processus de fonctionnalisation radicalaire de l'iPP [45]

E.Borsig et al. [46] ont montré que l'efficacité de la réticulation du polypropylène dépend du peroxyde utilisé (peroxyde de dicumyle, peroxyde de benzoyle, peroxyde de t-butyle et le peroxyde de t-butyle benzoate). Ils ont alors investigué le rôle du monomère polyfonctionnel tel que le pentaerythritol tetraallyl éther, avec le peroxyde, pour augmenter l'efficacité de la réticulation du PP à l'état solide à 170°C. Le monomère polyfonctionnel greffé dans le PP est un site actif pour piéger un autre macroradical et pour la formation d'une structure réticulée par des chaînes connectées.

Ils ont abouti à ce que le choix de la source de radicaux libres et le type de monomères polyfonctionnels peuvent diminuer la fréquence de scission de chaînes et résoudre le problème de la réticulation du polypropylène.

La source des radicaux réactifs est nécessaire pour la formation de la paire de macroradicaux du polypropylène à une petite distance du piège de l'initiateur, pour que la réaction mutuelle des radicaux soit efficace et entre en compétition avec la réaction intermoléculaire de transfert ou la distance entre le centre du radical augmente. L'augmentation de la distance entre les macroradicaux tend à réduire de l'importance de la réaction de réticulation au détriment de la fragmentation macroradicale.

La séparation des macroradicaux due à la réaction de transfert intermoléculaire peut produire une réticulation en rencontrant un autre radical.

Le mélange capable de réagir avec un macroradical actif du polypropylène peut augmenter l'efficacité de la réticulation avant sa fragmentation.

L'action simple du mélange dans le processus de réticulation est de lier les macroradicaux du polypropylène par une réaction d'addition. Le macroradical polypropylène est protégé de la fragmentation pas seulement par addition mais aussi par une réaction de transfert avec un mélange donnant un radical (allyle) inactif, comme un radical qui se combine avec un autre macroradical qui le protège de la fragmentation, de plus il crée une place réactif pour une autre réaction de réticulation.

E.Borsig et al. [47] ont également travaillé sur la réticulation du polypropylène initiée par le peroxyde en présence de thiourée et ses dérivés.

Ce travail a montré que le thiourée est un agent efficace de réticulation dans un intervalle de température de 170°C - 200 °C. Son efficacité est significativement dépendante de la quantité de peroxyde ou du thiourée. Mais parmi les peroxydes étudiés seul le peroxyde de tert-butyle perbenzoate et le peroxyde dibenzoyle, à des concentrations au dessous de 0.2 mol kg⁻¹,

exhibent une efficacité dans la réaction de réticulation, tandis que le peroxyde dicumyle et le 2,5-diméthyle-2,5-di (*tert*-butyl peroxy) hexane sont efficaces à ces concentrations si le thiourée est utilisé comme agent. Les dérivés du thiourée tels que le diphényle thiourée, N-N' thiourée et le dibutyle thiourée sont moins efficaces que le thiourée non substitué dans la réaction de réticulation. Il a été trouvé par l'investigation du mécanisme de réticulation que seul le soufre participe dans la formation du polymère réticulé.

II-4-2 Modification par réticulation

Actuellement, la réticulation de l'iPP est un défit porteur car elle modifie de manière conséquente les caractéristiques techniques initiales du polymère et permet d'ajouter à ces propriétés intrinsèques de nouvelles propriétés intéressantes. Elle confère des propriétés d'insolubilité, d'infusibilité de ductibilité et une très nette amélioration de sa stabilité dimensionnelle en température. Ces propriétés sont exploitées dans des applications spécifiques.

Plusieurs techniques de réticulation sont proposées sous forme de brevets et publications nous citerons quelques unes.

II-4-2-1 Réticulation par rayonnement (radio réticulation)

La réticulation par rayonnement transforme un réseau linéaire de chaînes polymères en un réseau tridimensionnel par pontage direct des atomes de carbone entre eux, et provoque une augmentation du taux de ramification et donc du poids moléculaire moyen du polymère.

La réticulation modifie de manière conséquente les caractéristiques techniques initiales du polymère. L'exposition du polymère à des rayonnements ionisants de type bombardement électronique ou rayons gamma (γ) crée des radicaux libres (réaction d'ionisation) qui peuvent générer des réactions de réticulation ou de greffage.

En effet, les radicaux peuvent réagir entre eux ou avec des monomères présentant une insaturation de type fonction vinylique ou acrylique. Si le monomère ne présente qu'une insaturation, cela aboutit au greffage, ou à une réticulation s'il est multifonctionnel [48].

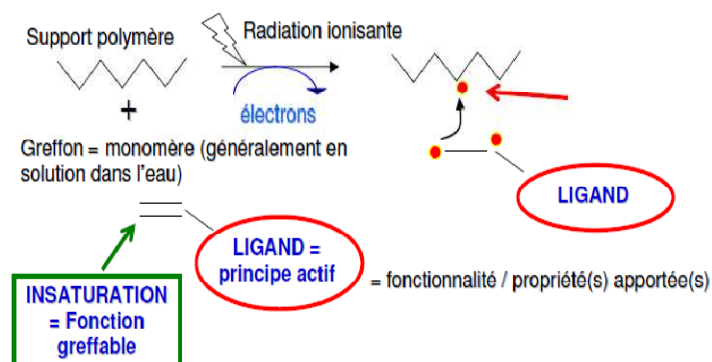
Sophie Rouif [49] s'est intéressée dans son travail à la réticulation du polypropylène sous rayonnement (réticulation). L'objectif est de transformer un réseau linéaire de chaînes polymères en un réseau tridimensionnel par pontage direct des atomes de carbone entre eux, et provoquer une augmentation du taux de ramification et donc du poids moléculaire moyen du polymère, ce sont les propriétés thermiques des polymères qui sont les plus modifiées par

la réticulation sous rayonnement. Elle confère aux plastiques des propriétés d'infusibilité et améliore très nettement leur stabilité dimensionnelle en température. D'une manière générale, elle repousse leur température limite d'utilisation vers les températures plus élevées.

Le greffage s'effectue en deux étapes figure II-5, qui intervient simultanément ou consécutivement, selon si le monomère est présent au moment du traitement par les rayonnements ionisants.

Etant donné que le polypropylène est un polymère semi-cristallin. Dans ce cas, la réticulation se produit essentiellement au niveau de la zone amorphe car la structure figée des zones cristallines limite la probabilité d'association de deux radicaux libres [50].

1^{ère} étape : réaction d'ionisation (formation des radicaux)



2^{ème} étape : réaction d'addition du monomère sur le support (simplifiée)

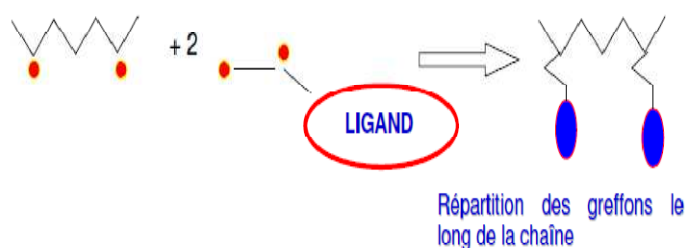


Figure II-5: Principe du greffage en 2 étapes [50]

II-4-2-2 Réticulation par les Silanes (SiH_4)

Le principe de la réticulation des polymères par les silanes est qu'un organo-silane insaturé ayant la formule générale de $\text{RR}'\text{SiY}_2$, d'où R est le radical hydrocarbonoxy, chaque Y représente le radical organique hydrolysable et R' représente le radical R ou le radical Y, qui réagit avec les radicaux libres générés dans les polyoléfines, comme le vinyltriméthoxysilane et une petite quantité de peroxyde sont mélangés avec les

polyoléfin. Sous l'influence des radicaux alkyl formés par le peroxyde le vinyl silane est fixé sur la chaîne polymérique, pour le cas du polypropylène isotactique le silane est fixé sur le carbone tertiaire suivie par la transformation et la fabrication du produit fini, et particulièrement la fabrication des pièces avec insertion des métaux (pièces techniques des voitures), ensuite ces pièces sont traitées avec de l'eau chaude ou de la vapeur, on aboutit à une réticulation contrôlée.

Cette technique est aussi utilisée pour la fabrication des tuyaux et tubes en polyéthylène PE réticulé [51].

II-4-2-3 Réticulation par les Acrylates

F.Romani et al. [52] ont développé ces dernières années une nouvelle technique. Ils ont proposé une autre méthode de réticulation chimique du polypropylène en utilisant le peroxyde et le furane ou le Bis-maleimide, agents de base promoteur de la réticulation. Vu que le polypropylène isotactique, se dégrade à travers le mécanisme de scission β .

La réticulation est partiellement observée à des concentrations élevées de peroxyde en employant des peroxydes dérivés des peroxydes acyle aromatique. Ces initiateurs créés, à travers la décomposition des radicaux aromatiques, qui arrachent préférentiellement l'atome d'hydrogène du méthyle ou les groupes méthylène dans la chaîne du polypropylène, et ne conduit pas à la scission β à travers la recombinaison.

En ajoutant un agent capable de donner une addition rapide au macroradical, il est possible de prévenir la dégradation de chaînes, spécialement si le nouveau macroradical n'est pas capable d'arracher l'hydrogène du carbone tertiaire présent dans les chaînes macromoléculaires du polypropylène (macroradical stabilisé). Le macroradical ainsi formé mène à des liaisons intermoléculaires à travers le couplage avec des radicaux stables également avec un macroradical non-terminé comme le montre la figure II-6.

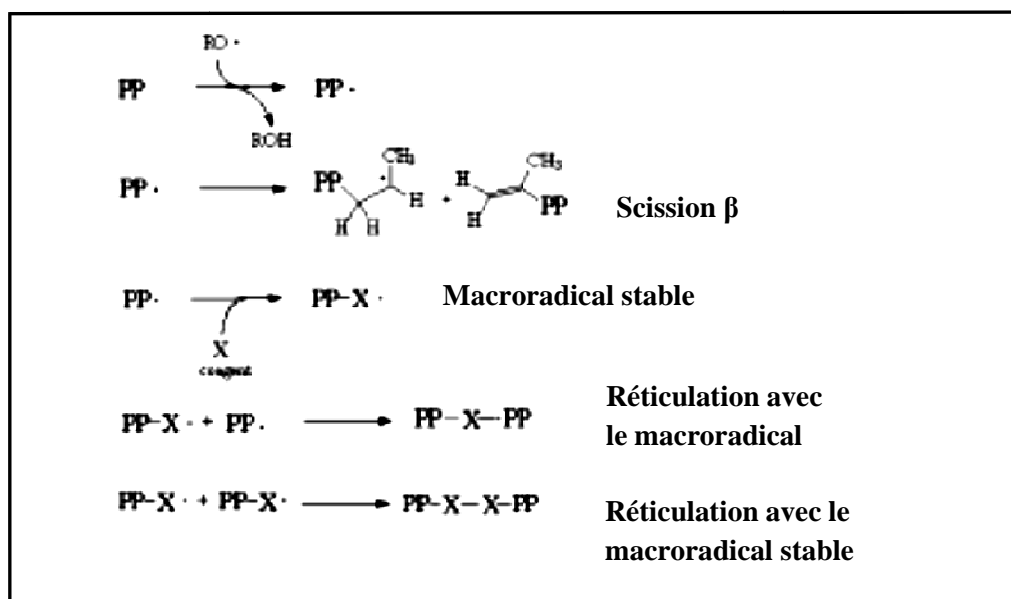


Figure. II-6 : Réactions des macroradicaux polypropylène avec l'agent [52]

Les dérivés de Furane ont un cycle avec des liaisons double conjuguées substituées, avec un groupe électrocapteurs, munis de ces deux spécifications ; le groupe imine, est également utilisé, en raison de l'effet attracteur de l'électron est du à l'atome d'hydrogène. Les dérivés du Bis-maleimide sont capables de promouvoir la réticulation mais incapable de stabiliser le macroradical ceci est montré sur la figure II-7, puisqu'ils réagissent avec lui de la même manière que l'anhydride maléique.

Le radical fortement réactif crée par l'addition du macroradical à la liaison double donne rapidement l'extraction d'hydrogène du squelette, recréant des macroradicaux tertiaires qui subissent une scission β .

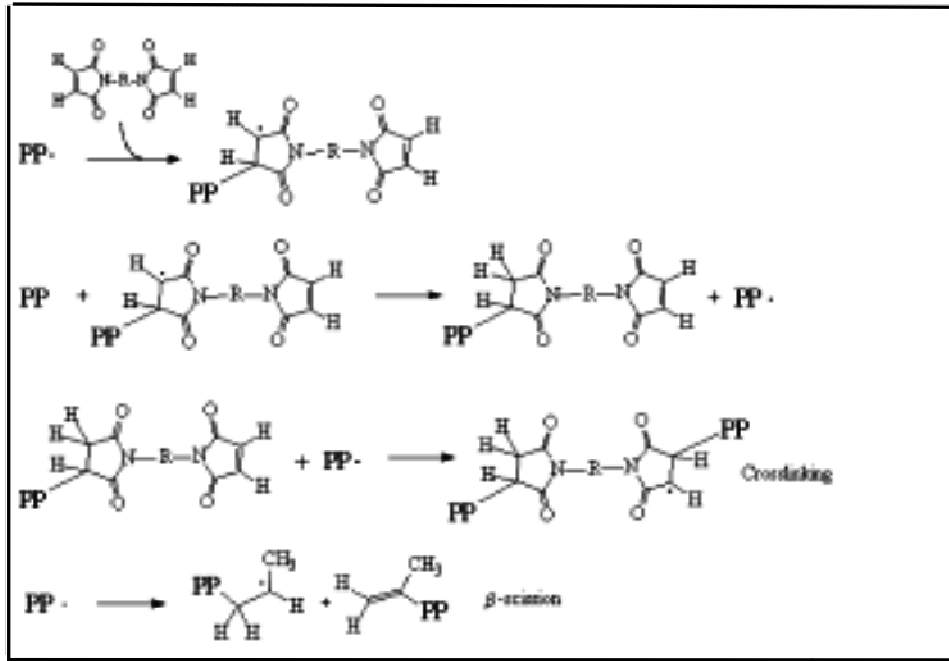


Figure II-7 : Réaction des macroradicaux polypropylène avec le bis-maleimide [52]

D.Graebing [53] a modifié le polypropylène par extrusion réactive, avec le peroxyde, 2,5-diméthyl-2,5-di-(tert-butyle peroxy) hexane, en présence de monomères polyfonctionnels tels que acrylate, triméthylol propane triacrylate et du disulfure tétraéthyle thiurame afin d’obtenir un polypropylène avec de longues chaînes branchées et réduire la scission β .

La décomposition thermique du disulfure de thiurame donne deux radicaux dithiocarbamate, qui réagissent avec le macroradical polypropylène, cette réaction est réversible. Ils induisent une diminution de la concentration des radicaux libres, favorisent le branchement et limitent l’effet de la scission β . Ceci favorise la réaction entre le TMPTA et le macroradical PP et augmente l’efficacité du branchement.

Ils ont confirmé la formation d’une structure avec de longs branchements par les mesures viscoélastiques dynamiques et des analyses thermiques.

Le module dynamique du PP modifié comparé au PP pur montre une croissance du module élastique correspondant à une augmentation du temps final de relaxation. Ceci est confirmé par la présence de longues chaînes branchées sur le squelette du PP. Le taux de branchement est proportionnel aux concentrations du TMPTA.

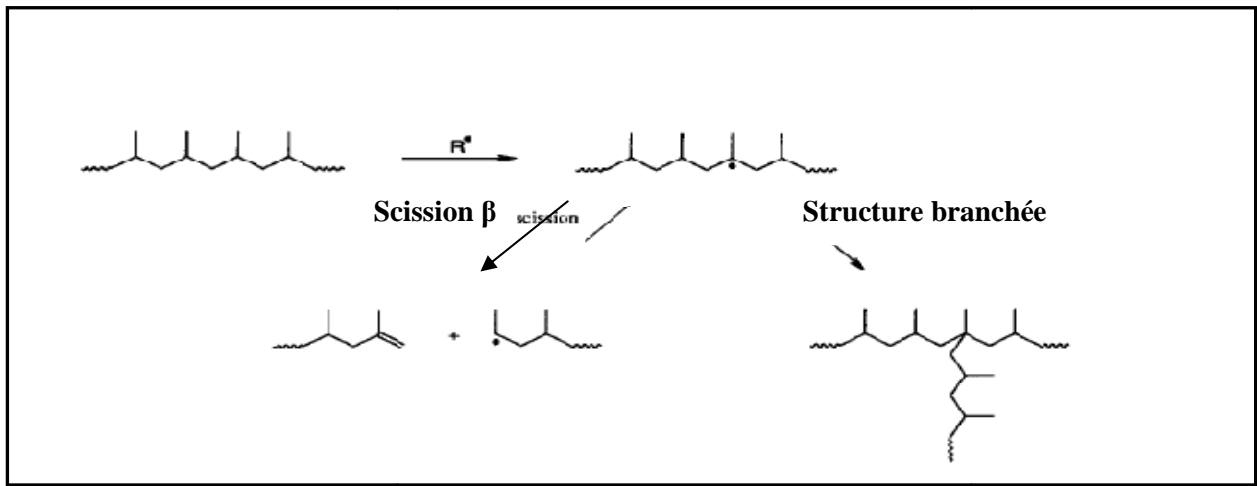


Figure II-8 : Compétition entre la scission β et la réticulation du polypropylène [53]

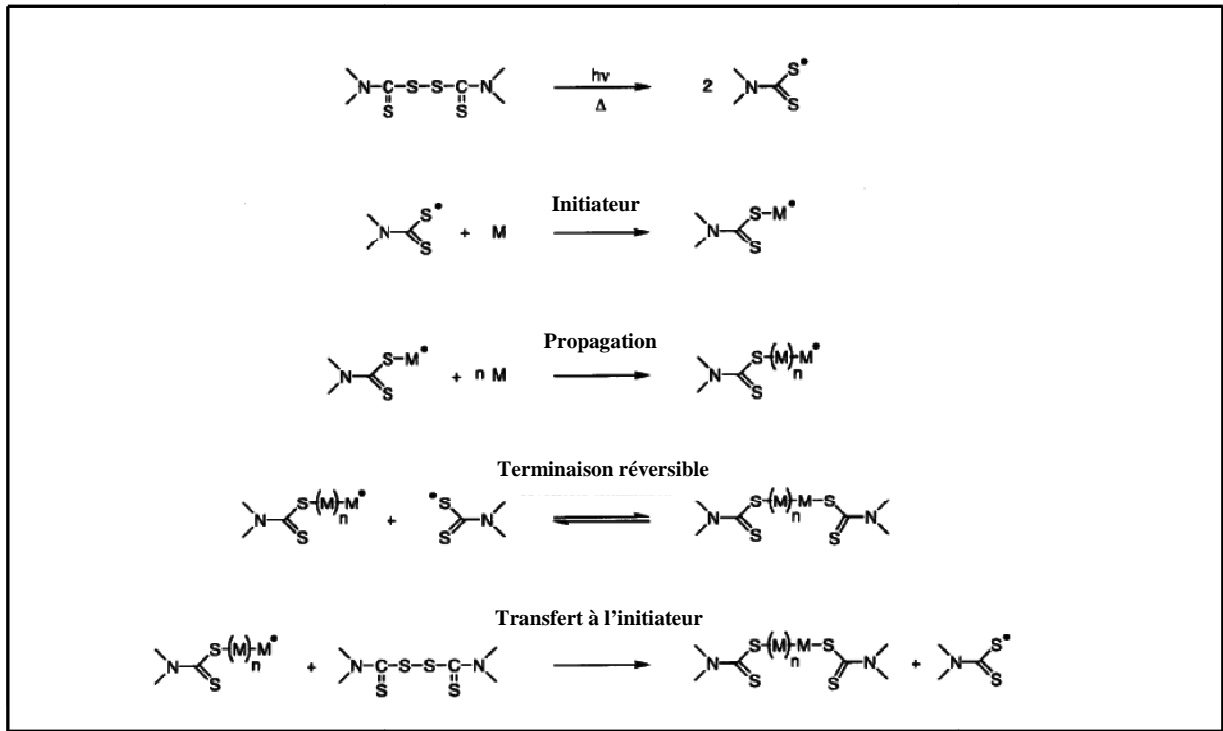


Figure II-9 : Type de polymérisation avec l'inhibiteur [53]

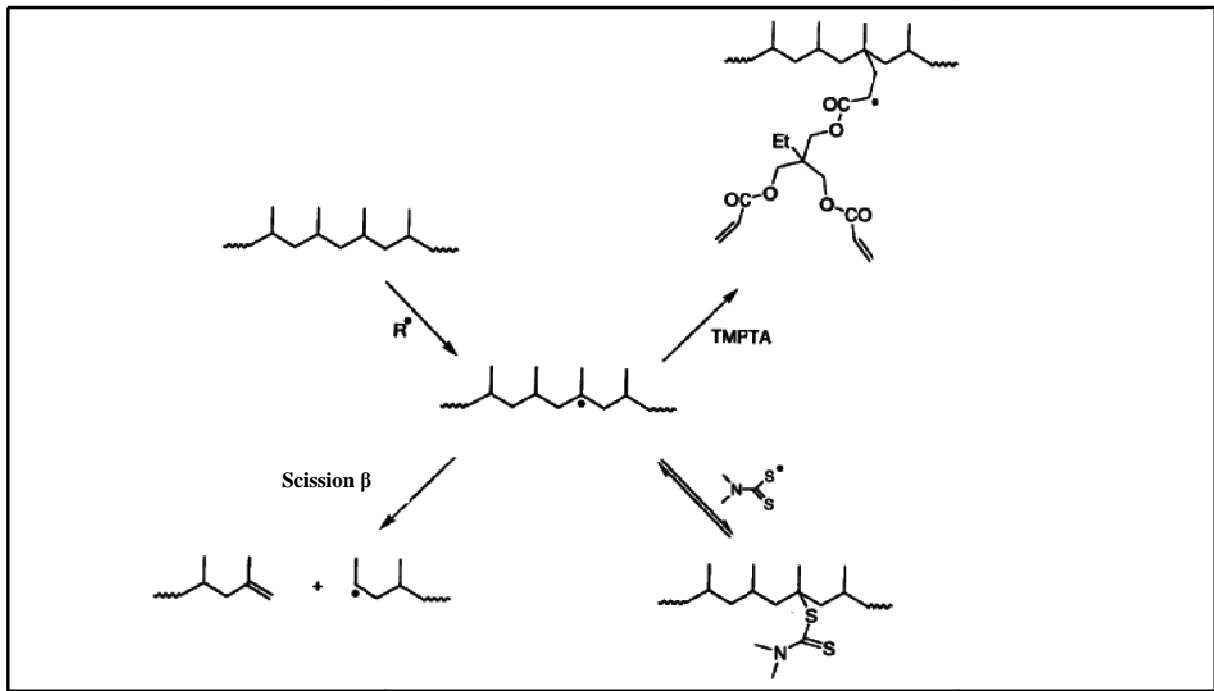


Figure II-10 : Mécanisme réactionnel de la scission β et de la réticulation [53]

X.Wang et al. [54] ont exploré la possibilité de produire un polypropylène isotactique branché et réticulé par le processus d'extrusion réactive (REX) dans une extrudeuse bi-vis à 200 °C, en utilisant le 2,5-diméthyl-2,5-di-(*tert*-butyl peroxy) hexane comme initiateur en présence d'un monomère polyfonctionnel le pentaerythritol triacrylate (PETA). Ils ont trouvés que la viscosité et l'indice de fluidité de la totalité des échantillons augmentent avec la concentration du PETA et diminuent avec l'augmentation de la concentration du peroxyde à une concentration de PETA donnée. La quantité de gel formée suite à la réticulation est déterminée par extraction avec le xylène à des concentrations de PETA élevées, elle augmente avec l'augmentation de la concentration du peroxyde. Avec de faibles concentrations de peroxyde la dégradation du polypropylène est limitée.

I.Chodak et al. [55] ont étudié la réticulation des polypropylènes atactique et isotactique en présence de monomères polyfonctionnels tels que le maleate de diallyle ou le pentaerythrityle tetraméthacrylate, et de peroxydes organiques utilisés comme source de radicaux libres tels que le peroxyde de Benzoyle et le peroxyde de dicumyle, le travail s'est porté sur l'influence de la concentration des composants du système de réticulation et l'effet de la température et le temps de réaction sont suivis.

Ils ont montré que la réticulation du polypropylène isotactique est plus élevée que celle du polypropylène atactique. D'après les auteurs, le poids moléculaire du polypropylène

isotactique facilite la réticulation. Le peroxyde de Benzoyle parait plus efficace lorsqu'il est en présence de pentaerythrityle tetraméthacrylate, en effet il permet d'obtenir un pourcentage élevé à faibles concentrations, en raison de la grande réactivité de cette molécule.

Au contraire, la faible réactivité du maleate de diallyle qui donne un faible taux de gel à faibles concentrations mais en augmentant sa concentration, le polypropylène isotactique atteint un taux de gel important. En fin ils sont arrivés à deux conclusions favorables pour la réticulation :

-Pour l'initiation de la réticulation il est nécessaire d'utiliser un initiateur avec une grande vitesse de décomposition afin d'atteindre un niveau stationnaire élevé des macroradicaux.

-La paire d'agents initiateurs doit montrée que la dégradation des groupes fonctionnels du monomère est simultanée avec la décomposition du peroxyde sous les conditions de réaction donnée.

La réticulation du polypropylène avec le peroxyde à été investiguée par I.Chodak et E.Zimanyova [56] dans un intervalle de température de 10-220 °C. Le processus est initié par les radicaux formés soit par une décomposition thermique ou bien par une décomposition photo chimique (UV) du peroxyde de dicumyle. Ils ont trouvés que la fragmentation des macroradicaux est la réaction la plus importante durant l'initiation thermique, et que la concentration des ponts diminue lorsque la température augmente pour chaque concentration de peroxyde. L'efficacité de la réticulation thermique augmente légèrement avec la concentration du peroxyde à chaque température. Quand la réaction est initiée par irradiation l'efficacité est grande à 65-80 °C.

II-4-2-4 Autres méthodes de réticulation

D'autres méthodes ont été l'objet de travail de recherche dans le même axe de beaucoup de chercheurs tels que :

J.K.Jorgensen et al. [57] qui ont étudié la décomposition thermique du 1,3-benzendisulfonyl azid (BDSA), et vérifiés que les sulfonyle nitrènes formés sont capables de réticuler les polyoléfines y compris le polypropylène avec l'atome du carbone tertiaire, et qui ne se dégradent pas, car les disulfonylazides sont considérés comme étant les agents de réticulation les plus efficaces pour plusieurs polymères.

Les deux décompositions sont étudiées le 1,3-BDSA pur et le 1,3-BDSA dissout dans les polyoléfines. La décomposition commence par la perte de l'azote donnant le sulfonyle qui est un signe de la décomposition du polypropylène.

La décomposition des polyoléfines est une réaction du premier ordre, avec une durée de vie de 25.7 s à 200 °C. La décomposition du 1,3-BDSA pur est très compliquée donnant des produits comme le SO₂ et le benzène.

Ils ont trouvés que le BDSA se disperse facilement dans les polyoléfines dans des conditions de mélange standard, et que le polypropylène traité avec le BDSA ne se dégrade pas, et que la quantité de macroradicaux formés suite à l'abstraction du proton par les triples nitrènes sont minimales, et que les nitrènes formés doivent être essentiellement à l'état singulier et réagissent avec les polymères par insertion.

V.E.Gul et al. [58] ont trouvé que durant le traitement du polypropylène avec le sulfate alcalin de la lignine à 180 °C, se produit une réaction, qui résulte de la formation d'un réseau tridimensionnelle. La réticulation observée est accompagnée par une augmentation de la déformation réversible, le passage de la solubilité au gonflement limité dans les solvants, une augmentation de la contrainte, et une augmentation de la résistance au froid, de -18°C pour le polypropylène non modifié à - 65°C pour celui modifié. Les propriétés obtenues sont nettement améliorées par l'ajout d'un plastifiant au polymère.

Dans le but d'étudier le mécanisme de dégradation, durant la décomposition du tert-butyl per benzoate (TBTB) dans le polypropylène isotactique, M.Lazar et al. [59] ont trouvé qu'au début de la décomposition du peroxyde à différentes concentrations, les réactions de dégradation dominant. À une concentration ≤ 37 mmol/kg iPP de TBTB durant tout le temps de la décomposition du peroxyde, les réactions de dégradation conduisent à une masse moléculaire inférieure du polypropylène, mais à de grandes concentrations de peroxyde de TBTB ≥ 74.4 mmol/kg iPP et au dernier stade de la décomposition du peroxyde, la prédominance des réactions construites, une augmentation de la masse moléculaire à été observée.

Ils ont conclu que, le degré de destruction et/ou de réticulation du polypropylène dépendent de la quantité du peroxyde décomposée. Seul dans les échantillons avec des concentrations élevées de peroxyde qui favorisent l'effet des radicaux et une augmentation de la masse moléculaire du polypropylène est observée.

La masse moléculaire du polypropylène diminue au premier stade de la dégradation aussi dans les échantillons avec une décomposition de peroxyde élevée et un effet avantageux des radicaux qui conduisent à l'augmentation dans la masse moléculaire. Ils ont discutés l'importance de la présence de la double liaison formée par la scission de chaînes et la

disproportionnassion des macroradicaux pour l'efficacité de la formation des chaînes latérales et des ponts entre les macromolécules.

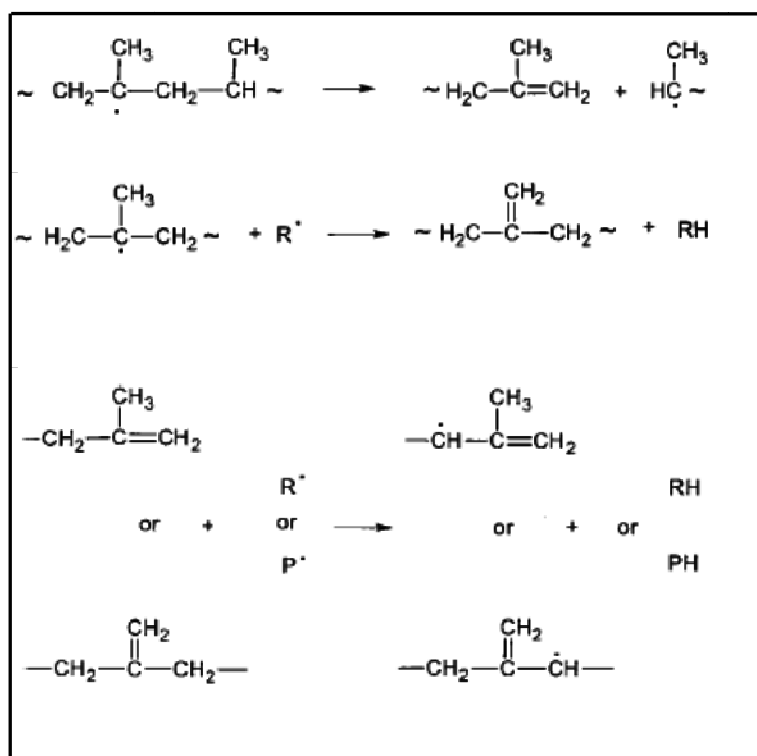


Figure II-11 : Mécanisme de dégradation du PP [59]

Le polypropylène avec de longues chaînes branchées est obtenu par R.P. Legendijk et al. [60] en utilisant l'extrusion réactive en présence du peroxydicarbonates (PODIC) sans agent de réticulation.

La quantité des chaînes branchées à été contrôlée en utilisant de peroxydicarbonates. Ils ont étudiés l'efficacité des peroxydes sur la longueur des chaînes branchées au moyen des mesures rhéologiques. La nouvelle structure avec les chaînes branchées à été confirmée à température élevée à l'aide de la chromatographie d'exclusion stérique combinée avec les mesures de viscosité intrinsèque. Par comparaison avec le polypropylène linéaire, les échantillons branchés montrent une déformation sévère distincte de la viscosité élongationnelle, diminution de l'indice de fluidité, l'augmentation du gonflement de l'extrudât et l'amélioration de la force de fusion par un facteur de deux.

Toutes les propriétés élastiques augmentent avec le degré de branchement.

Le PODIC avec les groupes alkyl linéaires ou non, résultent dans le polypropylène modifié avec un grand degré de branchement et une déformation plus importante.

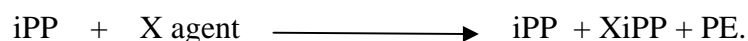
Q. Yu et S. Zhu [61] se sont concentré sur la réticulation des polypropylènes isotactique et syndiotactique par le tertiobutyle de perbenzoate et le peroxyde de dicumyle.

Les expériences réalisées à 160 °C ont montrée que les deux polymères montrent un comportement de réticulation similaire, avec une grande efficacité de réticulation du polypropylène isotactique. Une faible concentration de radicaux à été observée dans le polypropylène syndiotactique en comparaison avec le polypropylène isotactique.

Ceci est sensée être responsable de la diminution de l'efficacité de réticulation trouvé avec le système du polypropylène syndiotactique. La réticulation des deux polymères est déterminée par la température et la concentration du type de peroxyde.

Ils ont déduit qu'une concentration élevée du peroxyde favorise la scission β et d'autres réactions latérales peuvent se produire simultanément, introduisant des fonctions carbonyles et des groupes insaturés ont été identifiés dans la structure polymérique.

S.Bouhelal et al. [62] ils ont modifié la structure du polypropylène par voie chimique pour obtenir un polypropylène isotactique réticulé par extrusion réactive en utilisant le peroxyde de dicumyle, du soufre actif avec trois types d'accélérateurs, le Disulfide de Tétraméthyle Thiurame (TMTD), le Monosulfide de Tétraméthyle Thiurame (TMTM) et le Disulfide de MercaptoBenzoThiazole (MBTS) qui augmentent sa vitesse d'activation, afin de montrer la réversibilité de la réaction de réticulation et confirmer la génération des chaines éthyléniques, qui est la conséquence du processus de réticulation de l'iPP.



Tous les résultats confirment que le processus de réticulation développé pour la réticulation de l'iPP mène à la formation de nouvelles chaines éthyléniques au dépend de l'iPP avec une proportion de 20-30 %.

En utilisant deux différentes concentrations des trois types d'accélérateurs les résultats obtenus sont similaires, mais ils diffèrent dans leur efficacité.

Le PE résultant est semi-cristallin et son degré de cristallinité est de 27-30 %, cette structure cristalline n'est pas tellement affectée par le type ou la concentration des agents de réticulation, tandis que la présence de la fraction éthylénique amorphe formée au cours du processus contribue à l'amélioration de la résistance au choc élevée.

S.Bouhelal et al. [63] ont également fait appel à la même technique de réticulation du polypropylène isotactique en utilisant différentes formulations, les auteurs ont étudiés l'influence du processus de réticulation sur les propriétés dynamiques mécaniques en utilisant le plastographe et sur les propriétés structurales à partir des analyses DSC et de WAXS du matériau obtenu.

L'étude rhéologique menée montre que la réticulation à eu lieu avec génération d'une quantité de PE (25-29%).

Ils sont arrivés à ce que la nouvelle méthode développée pour la réticulation réversible de l'iPP donne une solution promettant d'obtenir une amélioration de la résistance à l'impact du matériau, comparable à celle montrée par les élastomères conventionnels.

L'iPP modifié devient ductile, La cristallinité et les propriétés micromécaniques de l'iPP réticulé sont légèrement inférieures que celles du matériau non modifié.

En résumé, l'iPP réversiblement réticulé est un matériau innovateur du point de vue mécanique. En outre, la réactivité de l'iPP réticulé surmonte le problème de recyclage, c'est un autre aspect qui va probablement améliorer un large domaine d'utilisation de ce matériau.

Aussi S.Bouhelal et al. en étudiant la réticulation réversible des mélanges de polypropylène isotactique et du polyéthylène basse densité (iPP/PEBD) en présence de peroxyde de dicumyle (DCP), de soufre et de différents accélérateurs tels que le Disulfide Tetramethylthiuram (TMTD), le Monosulfide Tetramethylthiuram (TMTM) et le Disulfide Mercaptobenzothiazole (MBTS) avec plusieurs compositions, en utilisant l'extrusion réactive, ont aboutis aux conclusions suivantes :

1- Sachant que le PE est un polymère facile à réticuler et d'ailleurs le plus utilisé, contrairement au iPP qui est considéré comme un polymère non réticulable, car sous l'effet d'irradiation ou un traitement avec le peroxyde il subit une dégradation par scission β , ceci est dû à la faible stabilité de l'atome d'hydrogène des macroradicaux.

2-Le point de fusion T_m , la cristallinité α , l'épaisseur du cristal et les valeurs de microdureté demeurent pratiquement les mêmes pour tous les échantillons de PEBD avant et après réticulation, la résistance au choc des échantillons réticulés est améliorée, et deviennent ductile.

3- Les échantillons réticulés montrent des valeurs α et H légèrement inférieur à celle du non modifié. Plus intéressant les processus provoquent l'apparition d'une petite quantité de PE et l'augmentation de la résistance au choc.

4- Pour les mélanges iPP/PEBD (50/50) et (70/30) les valeurs de cristallinité (à partir de WAXS et DSC) sont identiques à celles des matériaux non modifiés, la dureté est légèrement improvisée dans les mélanges réticulés.

5- Ils ont remarqué aussi que dans les mélanges réticulés le pic de fusion du iPP maintient plus ou moins sa forme par rapport aux non réticulés, par contre celui du PEBD augmente, probablement ces effets sont liés au processus de réticulation du composant de l'iPP, qui se produit en cas de réticulation des échantillons de l'iPP purs, qui donne la formation d'une quantité de PE qui s'ajoute au PEHD initialement présent. Ceci est expliqué par l'attaque des oxyradicaux du peroxyde, du carbone tertiaire de l'iPP, qui mène à la formation d'une double liaison et réagit en force avec l'atome d'H des groupes méthyle.

Le processus donne à la fin la formation des chaînes éthyléniques branchées. Ainsi que dans les mélanges réticulés (iPP / PEBD), ils ont remarqués l'augmentation du pic PE, probablement du aux nouvelles chaînes de PE générées. Ces chaînes sont responsables de l'amélioration de la résistance au choc de tous les échantillons. Cet effet est bien montré dans les mélanges (iPP / PEBD) 30/70, il est accompagné par un comportement ductile.

En fin ils ont conclu que la méthode initialement développée pour la réticulation réversible de l'iPP, est applicable pour les différentes compositions des mélanges iPP/PEBD, utilisant l'extrusion réactive.

Différents équipements sont destinés aux modifications chimiques, utilisés comme des réacteurs chimiques basés sur la possibilité du contrôle du procédé tels que les mélangeurs internes, les malaxeurs, les extrudeuses mono-vis, et les extrudeuses double-vis.

Chapitre III

PARTIE EXPERIMENTALE

III- Matériaux et Techniques

III-1 Matériaux

III-1-1 Le polypropylène isotactique

Le polypropylène utilisé dans cette étude est le Polypropylène isotactique (iPP) Sabic-Vestolen 9000-67404 ; fournis par Chemische Werke Hüls, Allemagne se présentant sous forme de granulés.

III-1-2 Les Réactifs

III-1-2-1 Le peroxyde

Les peroxydes sont des composés chimiques, organiques ou inorganiques, des oxydants très actifs qui se caractérise par leurs propriétés oxydantes et comburantes, ainsi par une grande instabilité. Les propriétés des peroxydes sont essentiellement dues à la présence de deux atomes d'oxygène voisins liés entre eux (-O-O-), qui constituent le groupement « peroxy », c'est ce groupe qui rend les peroxydes si utiles et aussi si dangereux [64]. Il est en effet propre à former des radicaux libres pour initier des réactions chimiques radicalaires (polymérisation, oxydation, réticulation...) contrôlées, mais également très instable propre à une décomposition rapide et explosive. Leurs structure générale est ROOR' ou R, R' sont des groupements organiques. La liaison oxygène-oxygène est assez faible et instable en raison du degré d'oxydation égal à (-1). Le groupe fonctionnel est ainsi très réactif et peu réagir en tant qu'oxydant (cas le plus courant) ou réducteur (pour quelques composés tel le peroxyde d'hydrogène) afin d'atteindre des degrés d'oxydation plus stables. Ils se décomposent facilement, sous l'effet de la chaleur, pour générer des radicaux libres, ces radicaux sont fortement réactifs, car ils possèdent un électron libre, et sont caractérisés par une courte demi-vie (10^{-3} s au moins) [65].

III-1-2-1-1 Décomposition des Peroxydes

La vitesse de décomposition thermique d'un peroxyde est affectée par plusieurs facteurs tel que la pression, la température, la viscosité, l'état physique du peroxyde, sa concentration et sa structure. L'augmentation de la pression et de la viscosité, retarde la décomposition [66].

III-1-2-1-2 Stabilité Thermique des Peroxydes

La stabilité thermique est l'une des caractéristiques spécifiques pour les peroxydes car, ils se décomposent souvent à des températures relativement basses par une réaction exothermique. Juste les peroxydes relativement stables, sont utilisés pour les réactions de réticulation, généralement ils sont incorporés à des températures très élevées par ce que la partie volatile résiste à des températures supérieures à 100°C [67].

III-1-2-1-3 Sélection et Choix des Peroxydes

La sélection du peroxyde et sa quantité nécessaire pour la transformation, dépendent de sa structure, ainsi que par le polymère qui va être réticulé. Ces conditions de transformation comme le temps de résidence et sa température de fusion, puis par sa température de décomposition, car en pratique, le générateur de radicaux est malaxé avec le polymère sa décomposition doit donc rester lente au voisinage de la température de ramollissement de ce dernier, condition qui limite les choix possibles, ainsi que sa constante de dissociation K_d et son énergie d'activation E_a , aussi par les exigences qu'on veut avoir en ce qui concerne les produits finis, et la présence de quantité d'autres additifs tels que les antioxydants et les antiozonants. Avec une petite quantité de peroxyde on obtient des propriétés mécaniques et électriques satisfaisantes. Le facteur le plus important est le degré de réticulation qui est en fonction de la quantité du peroxyde vu que l'estimation de la réaction de réticulation est déterminée par la température [68].

Le peroxyde de cumyle « DCP » semble le plus approprié pour notre étude, il est le plus couramment employé, 99% actif, fournis par ACROS, Belgique, il est sous forme de poudre blanche, sa température de décomposition est de 140°C.

III-1-2-1-4 Le Peroxyde de dicumyle

Le peroxyde de dicumyle est de type dialkyle peroxyde, sa forme physique à 23°C est de 90-100% solide (cristalline) sous forme de poudre blanche. Sa température de décomposition est de 140°C, sa constante de dissociation est de $K_d=10.5.10^{-5} S^{-1}$ et son énergie d'activation E_a est de 170 Kj/mol.

Il est considéré comme une source de radicaux libres utilisé comme initiateur pour la polymérisation, un agent de catalyse et de vulcanisation pour les élastomères, ainsi qu'un agent réticulant pour les polyoléfines ou agent de solidification [69].

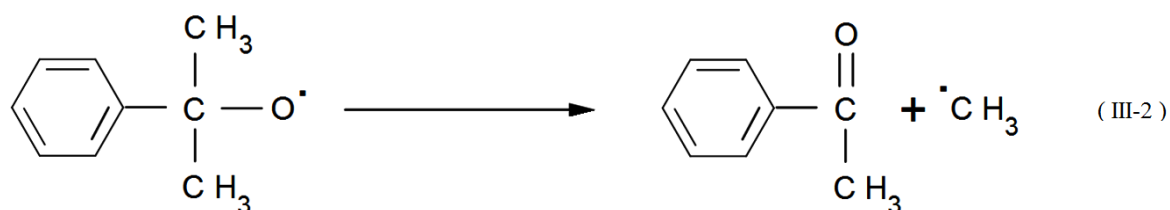
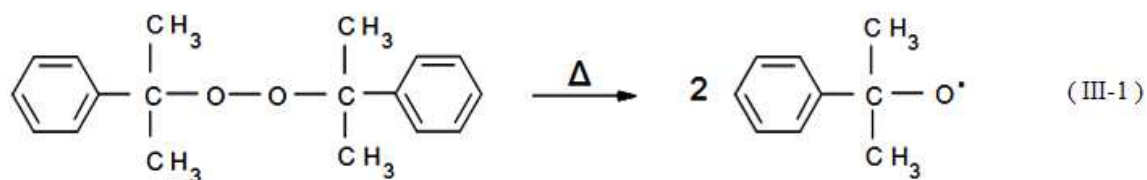
Période de demi-vie : 180°C - 1min 135°C - 1h

III-1-2-1-5 Mécanisme Réactionnel de Décomposition du Peroxyde de Dicumyle

Sa décomposition est une réaction radicalaire :

Le peroxyde de dicumyle se décompose sous l'effet de la chaleur et forme des oxyradicaux réactifs montrés sur la réaction III-1 de la figure III-1, ces radicaux se décomposent à leur tour pour donner l'acétophénone et un radical méthyle comme il est montré sur la réaction III-2 de la figure III-1.

La combinaison entre le méthyle radicalaire et le cumyle radicalaire donne l'éther (cumyle méthyle) montré sur la réaction III-3 de la figure III-1. Il est possible que l'association de deux radicaux méthyles donne de l'éthane comme il est montré sur la figure III-4 de la figure III-1. Un radical éthyle est obtenu par attaque de l'éthane par des radicaux méthyles. Le radical éthyle se stabilise en fournissant de l'éthylène et un radical hydrogène montré sur la réaction III-5 de la figure III-1, cette dernière attaque à son tour le cumyle radicalaire pour donner lieu au diméthyle phényle carbinol représenté sur la réaction III-6 de la figure III-1 [70,71].



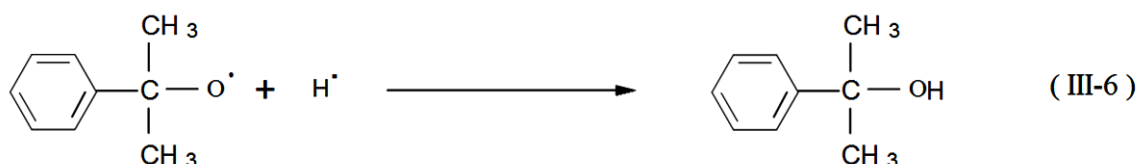
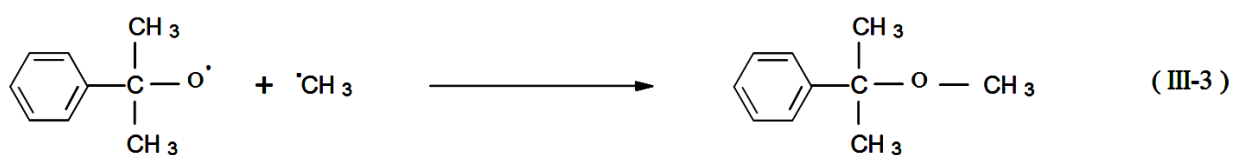


Figure III-1 : Mécanisme réactionnel de décomposition du DCP [70]

III-1-2-2 Le Disulfure de tétraméthyle thiurame (TMTDS)

Le Disulfure de tétraméthyle thiurame (TMTDS) est une Poudre blanche ou jaune-clair, sa formule moléculaire: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$, fait partie de la famille des sulfures de thiurame qui sont des accélérateurs rapides. Il est soluble dans le benzène, acétone, chloroforme, et alcool, insoluble dans l'eau, son point de fusion initial est de 142°C . Il est employé comme accélérateur de vulcanisation dans l'industrie du caoutchouc naturel et synthétique et au latex, il peut également être employé en tant qu'agent de vulcanisation [72,73]. Le TMTDS est un excellent accélérateur secondaire pour des thiazoles, aussi employé avec d'autres accélérateurs pour la vulcanisation continue, principalement utilisé dans la fabrication des pneus, des chaussures en caoutchouc, des câbles etc. Utilisé comme germicide et insecticide dans l'agriculture, aussi comme lubrifiants. Sa structure est représentée sur la figure III-2 [74].

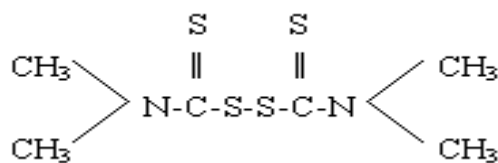


Figure III-2 : Structure Chimique du Disulfure de tétraméthyle thiurame [74]

Dans notre travail on a utilisé un accélérateur « Super accélérateur 501 » : disulfure de tétraméthyle thiurame, TMTDS fournis par Rhodia, France, il est sous forme de poudre blanche.

III-1-2-2-1 Décomposition du Disulfure de tétraméthyle thiurame

X.Drooghaag et al. [75] ont étudié l'habilité de différentes sortes de molécules comme intermédiaire de la fonctionnalisation du polypropylène à l'état fondu, des agents suggérés pour augmenter le niveau de greffage sans changer le poids moléculaire. Les dérivées du bisulfure de thiurame appelés inhibiteurs ont également été étudiées entant que médiateurs potentiels pour le greffage des monomères multifonctionnels sur le PP.

L'un des médiateurs utilisé est le Disulfure de tétraméthyle thiurame (TMTDS) ils ont abouti à ce que : - le TMTDS se décompose thermiquement en deux radicaux dithiocarbamyles avec la perte de CS_2 qui peuvent agir l'un sur l'autre sélectivement et réversiblement avec les radicaux du carbone central, mais pas avec l'oxygène.

- Que l'augmentation de la concentration du TMTDS a progressivement supprimée la dégradation du polymère, mais également empêché le greffage.
- Et dans les mélanges PP-g-MA TMTDS, le TMTDS était là à l'avant incapable de commander la structure greffée, plus étonnamment, quand des concentrations très élevées de TMTDS ont été introduites le poids moléculaire mesuré a excédé celui du PP, probablement en raison de la réticulation.
- Le TMTDS ne réagi pas dans le processus de greffage, mais il était réellement impliqué dans des réactions latérales.
- La scission homolytique des liaisons S-S dans le TMTDS est beaucoup plus favorable que la dissociation des liaisons C-S.
- Le TMTDS agit comme source de soufre dans le processus de greffage et avec le peroxyde il permet de limiter la dégradation du PP.

La réaction de décomposition du TMTDS est montrée sur la figure III-3 :

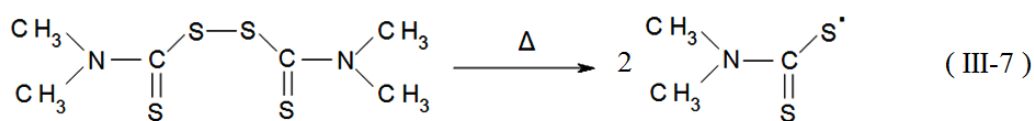


Figure III-3 : Mécanisme réactionnel de décomposition du TMTDS [75]

III-1-2-3 Le Soufre

Le Soufre est connu depuis l'antiquité. Son nom lui vient du latin "Sulphur" qui signifie "Soufre", de symbole **S** et de numéro atomique 16. Le Soufre est un minéral, non-métal de couleur jaune très répandu dans la nature, particulièrement dans les régions volcaniques, sous forme de Sulfates ou de Sulfures [76].

Le soufre possède des formes allotropiques aussi bien à l'état solide que liquide ou gazeux.

La forme la plus stable à l'état solide, dans les conditions normales de température est le soufre alpha, S_α de formule: S_8 , appelé cyclo-octasoufre est la plus stable. Pour une écriture propre des équations chimiques impliquant le soufre, il est en conséquence d'usage d'introduire la notation $1/8 S_8$. L'existence de cette structure fut établie par rayons X en 1935 par B.E. Warren et J.T. Burwell. Elle avait été montrée par E. Beckmann par cryoscopie dans l'iode fondu. Le système de variétés allotropiques du soufre est parmi les plus complexes qui existent.

La facilité de caténation du soufre n'est pas la seule raison et il faut compter également avec les variétés d'assemblage dans lesquelles chaque type de molécule peut cristalliser.

Les liaisons S–S apparaissent d’une grande souplesse comme en témoigne l’amplitude des longueurs de liaison observées, entre 180 et 260 pm. De plus, des angles S–S–S existent entre 90° et 180°. Enfin, l’énergie des liaisons S–S, suivant les cas, s’étale entre 265 et 430 kJ·mol⁻¹ [77].

Le soufre est utilisé dans la vulcanisation des caoutchoucs [78].

Le Soufre utilisé pour notre étude est fournis par Wuxi Huasbeng Chemical Additives Factory, Chine.

Le peroxyde, le soufre et l’accélérateur constituent les agents de réticulation (A.R.).

III-1-2-3 Le Malaxage Réactif

Dans notre travail les mélanges ont été mis en œuvre par voie fondue en utilisant un malaxeur interne Plasticorder de Brabender, qui se compose d’une unité dynamométrique qui permet d’entraîner les deux rotors et de les faire tourner en sens inverse, ainsi que d’un boîtier de régulation de la température, qui permet de fixer la température selon les conditions de travail, qui est de 170 °C, 180 °C et 190 °C pour notre étude. La chambre du plastographe a une capacité de 30 cm³, et une vitesse de rotation égale 60 tr/min, le temps maximum de réticulation est égale à 3 minutes avec un torque supérieur à 1600 Kgf. m.

Le choix du malaxage pour la préparation des mélanges à été guidé par des raisons de commodité puisque cette technique permet de préparer rapidement un nombre important de mélanges en quantité suffisante en peu de temps, pour réaliser les différentes analyses nécessaires. L’analyse de la rhéologie dynamique s’avère un bon moyen de suivi et de contrôle du degré de réticulation et la formation des réseaux.

III-1-2-4 Préparation des mélanges

L’opération de préparation s’effectue par un simple mélange à l’état solide des granulés de polypropylène et de la poudre, seulement il est nécessaire d’assurer une bonne dispersion de la poudre dans les granulés de polymère. Généralement on ajoute un peu d’huile végétale pour une meilleure fixation de la poudre.

Le peroxyde de dicumyle, le disulfure de tétraméthyle thiurame et le soufre constituent les agents de réticulation ; d’où la concentration du soufre utilisée est toujours à part égale à celle du DCP. La concentration du TMTDS est égale au $\frac{1}{4}$ de la concentration du soufre et du DCP. Ces combinaisons sont valables pour toutes les compositions.

La préparation des mélanges se fait en deux étapes, car le travail se compose de deux études.

La première étude concerne la réticulation du polypropylène isotactique à différents degrés de réticulation. Les différentes combinaisons des agents de réticulation (A.R.), ainsi que les matériaux obtenus sont représentés dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Représentation des différentes combinaisons des agents de réticulation et des matériaux obtenus

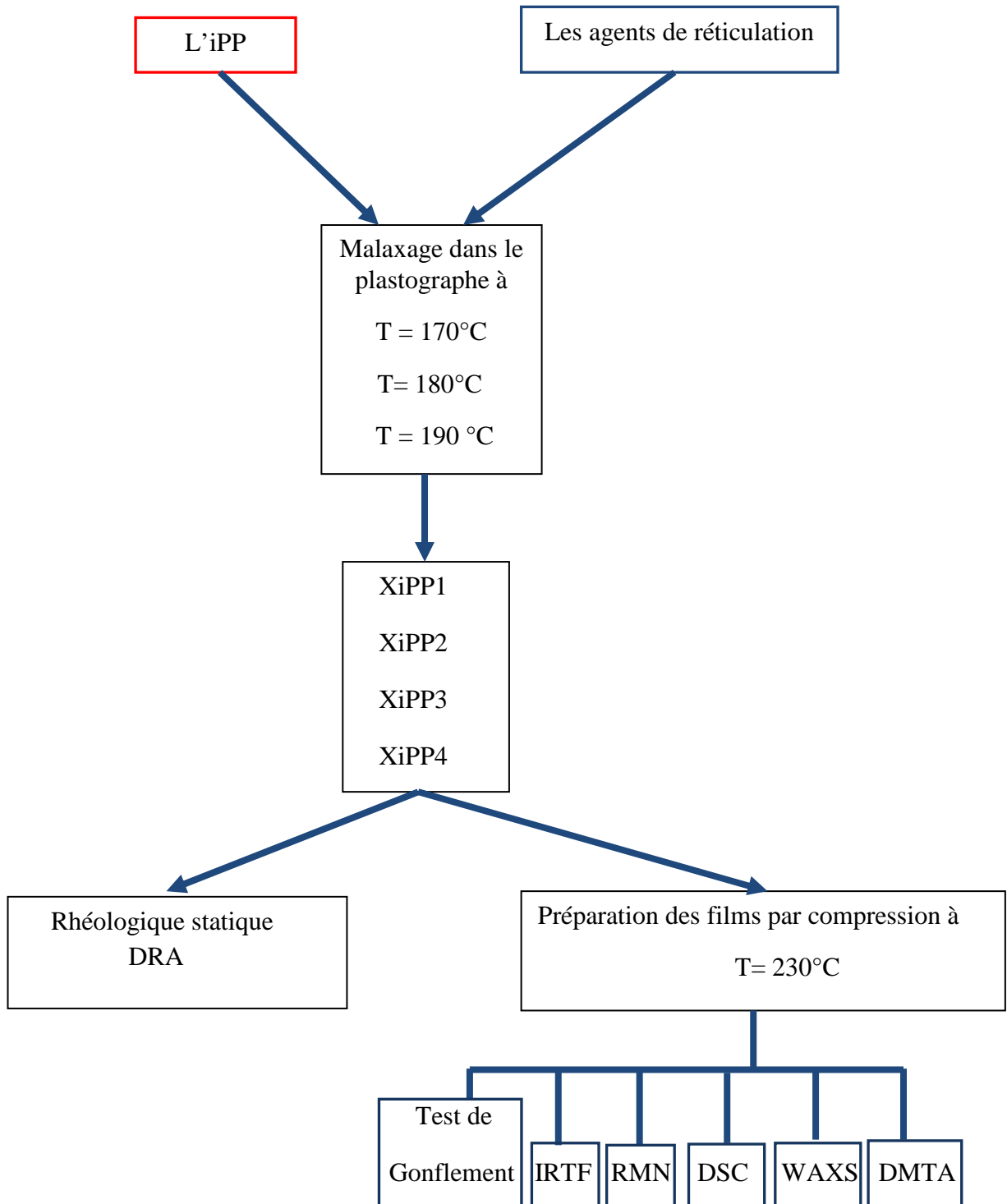
Formulation du matériau	iPP (%)	DCP (%)	S (%)	TMTDS (%)	matériau
iPP pure	100	-	-	-	iPP
(iPP + 0.5 % A.R.)	100	0.5	0.5	0.125	XiPP1
(iPP + 2 % A.R.)	100	2	2	0.5	XiPP2
(iPP + 5 % A.R.)	100	5	5	1.25	XiPP3
(iPP + 10 % A.R.)	100	10	10	2.5	XiPP4

La deuxième étude concerne la réticulation du polypropylène isotactique réticulé, à différentes teneurs des agents de réticulation. L'iPP réticulé à 0.5 % d'agents de réticulation (XiPP1) est le mélange de départ pour la réticulation, les mélanges alors obtenus sont représentés dans le tableau III-2. Les mélanges ainsi obtenus sont ensuite caractérisés et analysés par différentes techniques d'analyse.

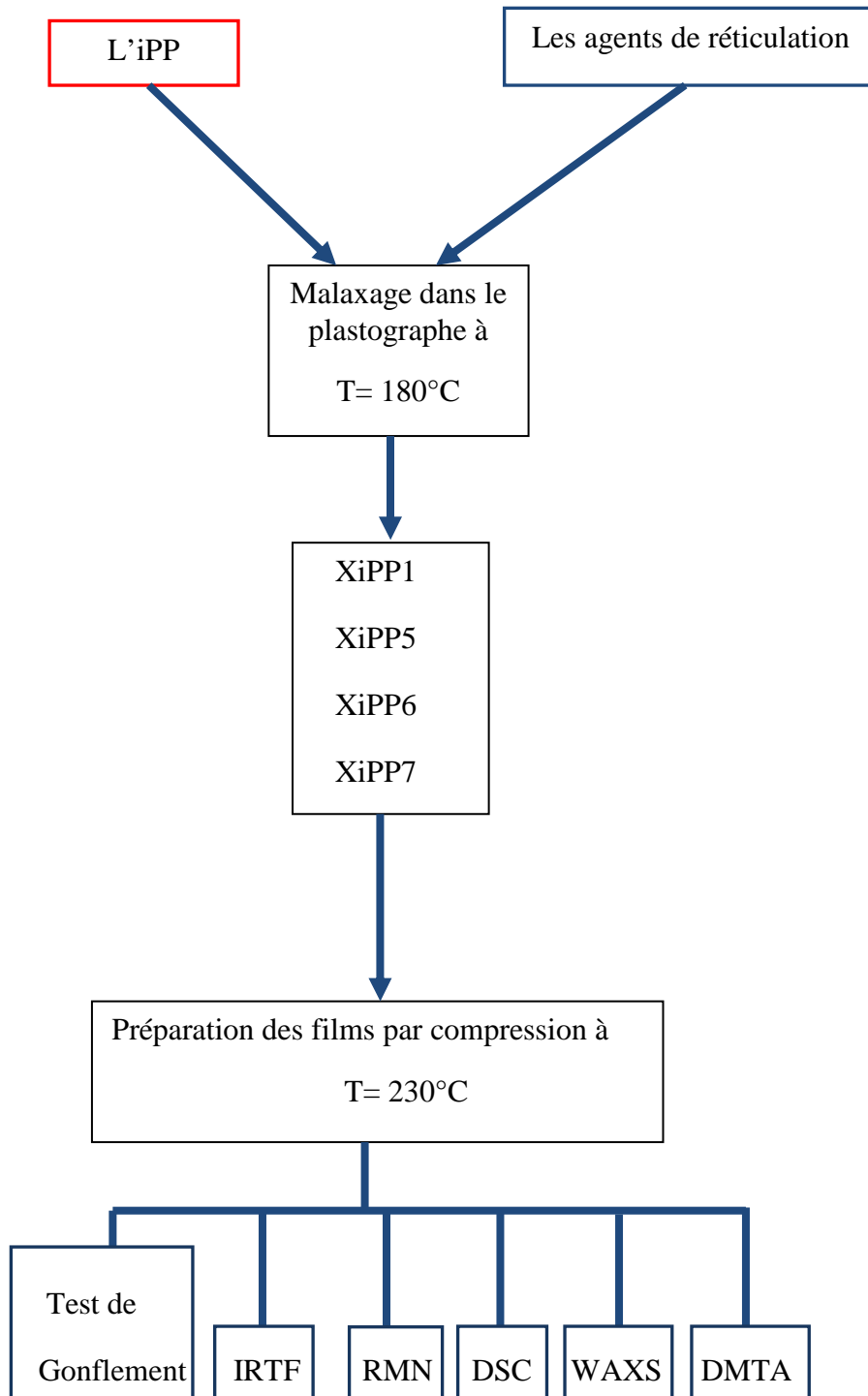
Tableau III-2 : Représentation des formulations des différents matériaux

Formulation du matériau	Matériau
iPP pure	iPP
(iPP + 0.5 % A.R.)	XiPP1
(XiPP1 + 0.4 % A.R.)	XiPP5
(XiPP5 + 5 % A.R.)	XiPP6
(XiPP6 + 10 % A.R.)	XiPP7

Organigramme de la première étude



Organigramme de la deuxième étude



II-Techniques d'analyse et de caractérisation

III-1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et enregistrer une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Les spectres IRTF obtenus, par analyse des échantillons sous forme de films mince obtenus à l'aide d'une presse manuelle, en utilisant un Perkin Elmer model Spectrum série GX équipé d'un détecteur triglycérine sulfate (DTGS), avec une résolution de 2cm^{-1} jusqu'à 256 scans [79].

L'analyse IRTF à été effectuée au sein du laboratoire de l'unité de recherche du département de génie des procédés, Sétif, Algérie.

III-2 Diffraction des Rayons X aux grands angles (WAXS)

La diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS), permet de savoir les atomes qui composent l'échantillon à analyser et en quelles proportions. Mais elle ne dit pas comment sont organisés ces atomes, sous quelle forme chimique ils sont.

Cette technique est non destructrice, et ne peut s'utiliser que sur la matière cristalline, c'est à dire principalement les roches, les métaux, les céramiques, et certains produits organiques, elle permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation.

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayon X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées " pics de diffraction ", peuvent être déterminées très simplement par la loi de Bragg [80] :

$$2d \sin\theta = n.\lambda \dots\dots\dots(III-1)$$

- d = distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques consécutifs ;
- θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).
- n = ordre de réflexion (nombre entier).
- λ = longueur d'onde des rayons X.

Pour cette analyse on a utilisé un diffractomètre Seifert (mode réflexion), fonctionnant aux conditions suivantes : voltage : 40kV ; intensité : 35 mA ; domaine angulaire : 5-35° (2 θ) ; vitesse de scanne : 0.01°/s ; les échantillons analysés sont sous forme de film.

L'analyse de WAXS à été réalisée au sein du laboratoire de l'institut de Structure de la Matière, CSIC, Madrid, Espagne.

III-3 Analyse thermique : Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

De manière générale, le principe des techniques calorimétriques différentielles repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon analysé, par rapport à celle apportée à un corps interne appelé témoin, pour imposer un programme de température contrôlé.

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) est une des techniques la plus couramment employée pour l'analyse des polymères puisqu'elle permet une analyse quantitative des transitions en terme énergétique. La DSC consiste à mesurer le gradient de puissance électrique que l'appareil doit fournir pour maintenir l'échantillon et le témoin à une température identique et ce, aussi bien en condition isotherme que lors d'une rampe de température.

Les nombreuses applications d'analyses de DSC concernent par exemple la mesure du taux de cristallinité, la mesure des températures de transition vitreuse et des températures de fusion et cristallisation, l'étude de la ségrégation des phases ou encore les enthalpies de réaction, pour connaître le taux de réticulation de certains polymères [81].

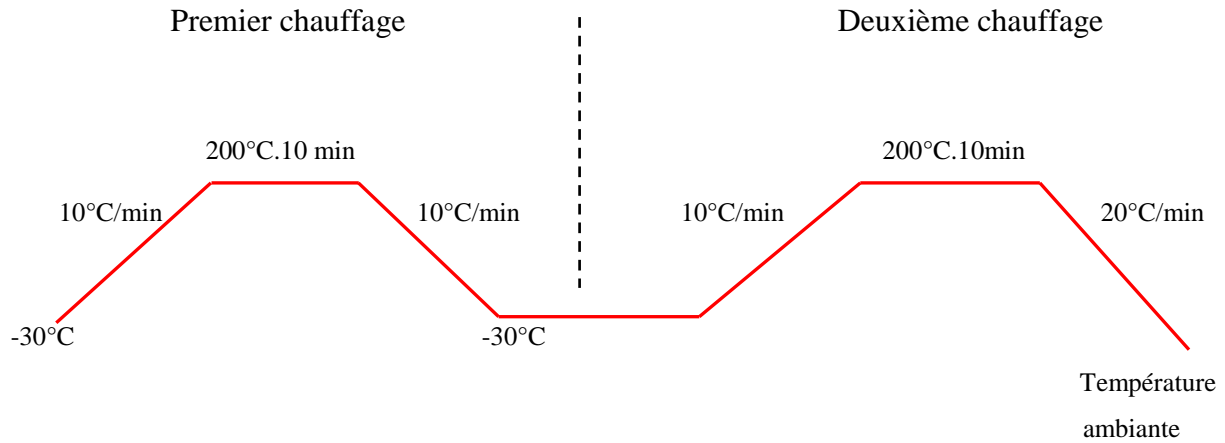
III-3 –1 Mesure des transitions thermiques, la taille des cristallites et du taux de cristallinité

Les transitions thermiques et les taux de cristallinité des mélanges ont été étudiés par analyse enthalpique différentielle (DSC) à l'aide d'un Calorimètre enthalpique différentiel modèle Perkin-Elmer DSC-7, calibré avec l'indium et du zinc standards.

Une masse de l'iPP et des matériaux modifiés sous forme de films coupés en petits morceaux égale à 5-10 mg, est introduite dans une capsule en aluminium scellée. Celle ci est alors placée dans l'enceinte du calorimètre ainsi qu'une capsule d'aluminium identique mais vide servant d'échantillon témoin. Les deux capsules dans l'enceinte sont ensuite soumises à une sollicitation thermique de -30 à 200°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min, sous un flux constant de nitrogène à 0.1L/min, tandis que le logiciel enregistre le gradient de puissance électrique et le convertit en différence de flux de chaleur. Les transitions thermiques sont alors mises en évidence par des différences de flux de chaleur importantes entre la capsule référence et la capsule contenant les mélanges. La cristallisation est caractérisée par un exotherme tandis que la fusion est visualisée par un endotherme. Pour chacune des mesures, deux cycles ont été réalisés sous une

atmosphère de diazote, le premier cycle ayant pour but d'éliminer toute trace d'humidité dans l'échantillon et d'effacer son histoire thermique. Seul le deuxième cycle est exploité pour l'analyse des matériaux. La figure III-5 présente la procédure utilisée.

Conditions durant le chauffage (fusion)



Conditions durant le refroidissement (cristallisation)

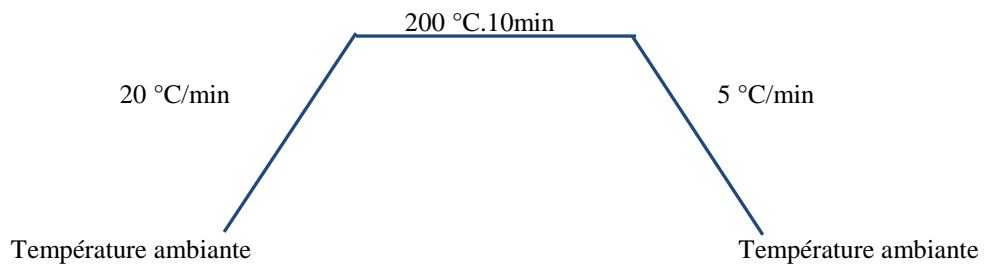


Figure III-5 : Programme thermique utilisé au cours de l'analyse DSC de l'iPP et des matériaux modifiés

Le chauffage et le refroidissement des matériaux ont été effectués en deux cycles séparés, car l'appareil ne permet pas de les effectuer en même temps.

Le calcul du taux de cristallinité de l'iPP et de chacun des matériaux à été effectué selon les relations suivantes [82]:

$$\chi_{c, iPP} = \Delta H_{f,iPP} / (\Delta H_{f,iPP}^{\circ} \times W_t\%_{iPP}) \dots \dots \dots (III-2)$$

$$\chi_{c, XiPP} = \Delta H_{f,XiPP} / (\Delta H_{f,XiPP}^{\circ} \times W_t\%_{XiPP}) \dots \dots \dots (III-3)$$

$\Delta H_{f,iPP}$ représente l'enthalpie de fusion de l'iPP pur, soit l'aire de l'endotherme de fusion de l'iPP, $\Delta H_{f,XiPP}$ représente l'enthalpie de fusion des XiPP qui correspond à l'aire sous l'endotherme de fusion des XiPP.

$\Delta H_{f,iPP}^{\circ}$ et $\Delta H_{f,XiPP}^{\circ}$ représentent respectivement les enthalpies de fusion de l'iPP et des XiPP 100% cristallin considéré d'après la littérature égale à 207.33 J/g pour l'iPP, $W_{t\%iPP}$, $W_{t\%XiPP}$ représentent respectivement la composition de l'iPP et des différents matériaux XiPP [83,84].

L'épaisseur du cristal L_c est déduite à partir de l'équation de Gibbs-Thomson [62] :

$$T_f = T_f^{\circ} \left[1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^{\circ} L_c} \right] \dots \dots \dots (III-4)$$

$$L_c = \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^{\circ}} \left/ \left(1 - \frac{T_f}{T_f^{\circ}} \right) \right. \dots \dots \dots (III-5)$$

σ_e : est l'énergie libre de la surface des cristaux

T_f° : est le point de fusion à l'équilibre du cristal

ΔH_f° : enthalpie de fusion de l'épaisseur infinie du cristal

$$T_f^{\circ}(iPP) = 460.7 \text{ K}$$

$$\sigma_e(iPP) = 100 \text{ erg/cm}^2$$

$$\Delta H_f^{\circ}(iPP) = 207.33 \text{ J/g}$$

Toutes les caractéristiques de l'équation sont tirées des références suivantes [85,86].

L'analyse de DSC à été aussi réalisée au sein du laboratoire de l'institut de Structure de la Matière, CSIC, Madrid, Espagne.

III-4 La Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire du solide (RMN C^{13})

La résonance magnétique nucléaire (RMN C^{13}) est fondée sur la mesure de l'absorption de la radiation de radiofréquence (RF) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. L'absorption de la radiation pousse le spin nucléaire à se réaligner ou à retourner dans la direction de la plus haute énergie. Après avoir absorbé l'énergie, les noyaux atomiques réémettront une radiation RF et retourneront à leur état initial de moindre niveau d'énergie.

III-4-1 Principe de la RMN C¹³

Les noyaux atomiques dotés d'un nombre impair de protons, de neutrons ou des deux, auront un spin nucléaire intrinsèque. Lorsqu'un noyau atomique avec un spin non nul est placé dans un champ magnétique, le spin nucléaire peut s'aligner soit dans la même direction soit dans la direction opposée au champ. Ces deux types d'alignement de spin nucléaire sont caractérisés par des énergies différentes, et l'application d'un champ magnétique facilite la levée de dégénérescence des spins nucléaires. Un noyau atomique dont le spin est aligné avec le champ aura une moindre énergie que lorsque son spin est aligné dans la direction opposée du champ.

L'énergie d'une transition de RMN C¹³ dépend de la force de champ magnétique ainsi que d'un facteur de proportionnalité s'appliquant à chaque noyau appelé rapport gyromagnétique. L'environnement local autour d'un noyau donné dans une molécule a tendance à légèrement perturber le champ magnétique local exercé sur ce noyau et à affecter son énergie de transition exacte. Cette dépendance de l'énergie de transition vis-à-vis de la position d'un atome particulier dans une molécule rend la RMN C¹³ extrêmement utile pour la détermination de la structure des molécules.

La spectroscopie par RMN C¹³ constitue l'un des plus puissants instruments de détermination de la structure des espèces organiques aussi bien qu'inorganiques. Cette technique s'est également montrée utile dans la détermination quantitative des espèces absorbantes.

La surface des pics est proportionnelle au nombre de noyaux qu'ils représentent. Les spectromètres sont équipés d'un intégrateur qui traduit cette surface en une courbe, dite courbe d'intégration, dont le tracé correspond aux pics d'absorption [79].

L'analyse a été effectuée spectromètre Bruker AvanceTM 400 équipé d'un large creusé de 89 mm, 9.4 T aimant super conducteur (fréquence à 100.61 MHz). Les échantillons ont été coupés en petites pièces de 1 mm² placés et scellés avec des capsules Kel-fTM.

Les spectres sont obtenus avec un Bruker double résonance 4 mm polarisation traversée avec angle magique, (CP)/ (MAS) à une température de 90° et une pulsion entre 3 et 4.6 μs.

L'analyse de la RMN C¹³ a été réalisée au sein du laboratoire de l'institut de Science et Technologie des Polymères, CSIC, Madrid, Espagne.

III-5 Analyse thermomécanique dynamique DMTA

L'analyse thermomécanique dynamique (DMTA) est principalement utilisée pour mettre en évidence les phénomènes de relaxation associés aux diverses transitions telle que la transition α ou les transitions plus localisées dites secondaires (transition β , γ ...).

La DMTA consiste à appliquer une sollicitation mécanique dynamique de forme sinusoïdale en fonction du temps et de la température à un échantillon et observer la réponse du matériau par rapport à cette sollicitation. Cette réponse du matériau est déphasée par rapport à la sollicitation et permet de mesurer le module d'Young complexe $E^* = E' + j E''$ ainsi que le facteur d'amortissement (angle de perte) $\tan \delta = E''/E'$.

La partie réelle E' est appelée module de conservation car elle exprime la capacité du matériau à conserver l'énergie mécanique de la sollicitation et à la restituer sous forme de déformation élastique (phénomène de déformation réversible).

La partie imaginaire E'' est appelée module de perte et correspond à la composante visqueuse du matériau. Le module de perte représente l'énergie mécanique dissipée sous forme de chaleur.

Le $\tan \delta$ mesure l'amortissement durant la déformation dynamique, c'est-à-dire la capacité du corps viscoélastique à dissiper l'énergie mécanique en chaleur. Ainsi plus $\tan \delta$ est élevée plus l'amortissement des vibrations est important. La mesure de $\tan \delta$ se révèle très particulièrement cruciale pour l'analyse des phénomènes de relaxation tels que la transition α . En effet les différentes transitions sont visualisées sur les thermogrammes par des pics de $\tan \delta$ [87].

Les analyses thermomécaniques dynamiques ont été réalisées à l'aide d'un analyseur DMTA du laboratoire Polymère model MK II sur des éprouvettes sous forme de pastille. Le mode de sollicitation appliqué sur l'échantillon est le mode oscillatoire avec une fréquence d'oscillation 0.1 Hz, il est testé entre un double plateau, en fixant le déplacement à $\pm 16\mu\text{m}$.

Le programme thermique appliqué consiste en une rampe de température de $-150\text{ }^\circ\text{C}$ à $170\text{ }^\circ\text{C}$ à une vitesse de chauffage de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ employée au dessus du domaine de la température ambiante.

L'analyse de la DMTA a été réalisée au sein du laboratoire de l'institut de Processus Chimique-Physique, CNR, Messina, Italy.

III-6 Etude Rhéologique en Régime Statique

L'étude rhéologique est performée avec un rhéomètre MCR500 de PHYSICA (fréquence de 10^{-4} à 10^2 Hz) en utilisant la géométrie plateau-plateau avec deux diamètres : 25 et 50 mm. Cet instrument est contrôlé par ordinateur à travers softwave US2000 pour traiter et analyser les résultats. La variation de l'intervalle de fréquence et de la température de contrôle des systèmes doit être changée facilement à chaque niveau.

Les mesures (régime permanent, mode rotation) sont performées à une vitesse de cisaillement de 10^{-3} à 10^3 s⁻¹ à une température entre 180-220 °C.

L'étude rhéologique a été réalisée au sein du laboratoire de Physique et Mécanique textiles de l'institut ENSISA, Mulhouse, France.

III-7 Méthodes de mesure du degré de réticulation

III-7-1 Technique d'analyse rhéologique dynamique (DRA)

L'étude du comportement rhéologique dynamique (DRA) des matériaux, et l'évaluation de la réaction de réticulation, est une méthode développée par Harpell et Walrod [67] utilisée pour déterminer la cinétique de la réaction de réticulation.

Le plastographe de type Brabender est le plus approprié pour cette étude, il est composé essentiellement d'une chambre de malaxage thermo régulière dans laquelle il ya deux rotors d'une forme bien spécifique, reliés à un moteur, ce dernier peut osciller sur son propre axe, en cas d'application d'un effort (résistance) mécanique résultant en moment (torque) qui est enregistré en fonction du temps.

Au départ, le polymère fond et le torque diminue jusqu'à la valeur minimale T_A . Quand la réticulation commence le torque augmente jusqu'à la valeur maximale T_B . Après, une petite diminution du torque est observée, pour atteindre au final un plateau stable au point C, généralement supérieur au point A. Le logarithme de $(T_t - T_A)$ est tracé en fonction du temps, T_t signifie la valeur du torque au temps t. Quand la pente de cette courbe est presque linéaire, la réaction de réticulation est du premier ordre et comprend la réaction principale. Toutefois, il est toujours correct pour les polyoléfines avec le carbone secondaire, tel que le polyéthylène sous l'action du peroxyde, ce qui rend l'équipement très utilisé pour distinguer le comportement de réticulation de l'iPP par rapport aux autres matériaux PO. L'iPP présente une courbe torque-temps particulière à une vitesse de rotation des rotors constante, en le comparant avec le matériau PO le plus connu le PE.

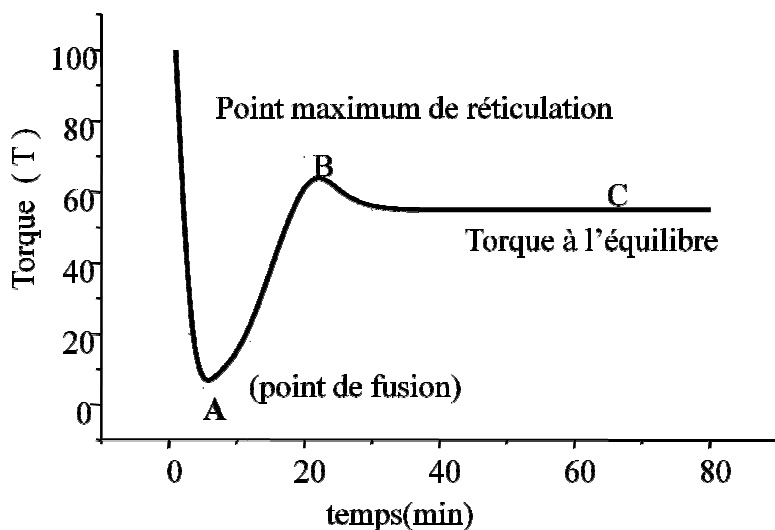


Figure III-6 : Evolution Torque-temps pour une polyoléfine réticulée

Le protocole expérimental utilisé consiste à tester et évaluer les quatre matériaux modifiés à différents degrés de réticulation en mesurant le torque, en utilisant des conditions fixes : temps, température et vitesse des rotors.

Trois températures de traitement sont utilisées 170, 180 et 190 °C, les agents de réticulation à différentes teneurs (0.5, 2,5 et 10%) sont ajoutés à l'iPP à l'état solide, ensuite mélangés dans la chambre fermée du Brabender pendant 20 min à une vitesse de rotation de 60 tr/min.

L'analyse rhéologique dynamique a été effectuée dans le laboratoire de TP2S EMPC, Unité tube, actuellement Chiali, Sétif, Algérie.

II-7-2 Détermination du taux de gel

C'est la méthode la plus fréquemment utilisée pour déterminer et évaluer le taux de réticulation des polymères. C'est une méthode qualitative et quantitative qui est réalisée par l'extraction du solvant.

La présence de réticulation ou de ponts, réduit la capacité de gonflement et gêne le transfert des chaînes polymériques dans la solution.

L'extraction de la partie soluble de la polyoléfine réticulée est communément exploitée à des températures élevées.

Le degré de réticulation est exprimé par la formule :

$$\square c = \left(\frac{\text{Masse après extraction}}{\text{Masse avant extraction}} * 100 \right) \dots \dots \dots (III-6)$$

Il n'y a pas de procédure normalisée pour mesurer le degré de réticulation de l'iPP réticulé dans la littérature, nous avons donc utilisé la norme ASTM D 2765 par analogie au polyéthylène réticulé.

Dans le cadre de cette étude, la concentration du gel est mesurée en utilisant le xylène comme solvant, les échantillons sont coupés en petites pièces larges d'environ 0.2 - 0.5 g, elles sont ensuite immergées dans le xylène à 130 °C pendant 4 heures. Après l'extraction de la partie soluble, ils sont retirés et pesés après séchage dans une étuve à 145 °C. Le degré de réticulation est calculé. Ces conditions de travail sont similaires à celles utilisées par d'autres chercheurs [88,89].

Cette technique a été réalisée dans le laboratoire LMPMP du département de génie des procédés, Sétif, Algérie.

II-8 Intérêt des techniques et méthodes d'analyse

L'analyse par IRTF et RMN C¹³ a été effectuée afin de déterminer les fonctions et les groupements formés. La DSC et DRX ont été effectuées afin de comprendre et déterminer le changement de la structure et la morphologie. La DMTA a été effectuée afin de comprendre les répercussions des différentes modifications sur la structure. La rhéologie et la DRA ont été effectuées afin de suivre la réaction de réticulation en temps réel et de confirmer le changement de comportement rhéologique dû à la modification de la structure.

Chapitre IV

RESULTATS ET DISCUSSION DE L'iPP RETICULE

IV-1 ETUDE REOLOGIQUE DYNAMIQUE (DRA) DE L'iPP RETICULE

Le comportement rhéologique des polyoléfines réticulées est représenté sur la figure IV-1, ceci est réalisé dans une chambre fermée sous pression et à température fixes avec un cisaillement intense imposé par la rotation des rotors conçus pour ce but précis. Les différentes courbes montrent la différence du comportement rhéologique de l'iPP seul et en présence du peroxyde et des agents de réticulation et du PE réticulés en présence du peroxyde. Les points importants des courbes sont les points A, B et le point C. Le point A représente le début de fusion, le point B est le maximum de réticulation et le comportement à l'équilibre est représenté au point C. Ces points sont définis chacun par un temps t et un torque T correspondant. La courbe 3 caractérise le comportement de l'iPP non modifié, une augmentation brusque du torque est enregistrée jusqu'au point D, cela est dû à la grande résistance appliquée par les granulés solides. Dépassant ce point, le torque commence à diminuer, ceci est attribué au début de fusion de l'iPP jusqu'à une valeur minimale au point A qui correspond à la fusion totale de l'iPP. Après le point A le torque reste constant, on aura alors un palier stable qui est une indication de la viscosité finale du polymère en question.

La courbe 4, illustre le comportement de dégradation causée par une scission des chaînes de l'iPP en présence des radicaux formés par la décomposition du peroxyde. On assiste à une diminution du torque vers des valeurs légèrement faibles qui sont plus ou moins à la même hauteur que le point de fusion A de départ (T_A) pour des temps de rotation assez longs. Le comportement du PE réticulé en présence du peroxyde est représenté sur la courbe 2, son évolution a été utilisée à titre comparatif, comme référence. La courbe atteint la valeur du torque maximale de réticulation T_B et reste stable sous forme de palier constant.

La courbe 1 décrit le comportement de l'iPP avec les agents de réticulation. L'iPP fond et le torque diminue à la valeur minimum T_A (point A) qui représente le passage de l'état solide à l'état fondu, puis l'iPP et les agents de réticulation commencent à réagir ensemble, le torque augmente alors jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur maximale T_B (point B), cette augmentation désigne la phase de réticulation. Une diminution partielle du torque est ensuite observée, cette légère diminution qui est spécifique à l'iPP, est attribuée à la destruction partielle du réseau formé, ensuite un palier prend place avec un torque constant T_C valeur au point C, qui est supérieur à T_A . La valeur T_C dépend de la teneur des agents de réticulation. Le principe de la réaction consiste à créer des macroradicaux par les radicaux formés de la décomposition du peroxyde et les stabiliser par des groupements actifs de soufre ainsi que des radicaux formés de la décomposition de l'accélérateur, la réaction conduit à deux comportements différents,

les macroradicaux formés ne peuvent se combiner avec des radicaux plus stables du point de vue réactivité, conduisent à une réaction de scission de chaînes comme c'est le cas du couple iPP/peroxyde. Par contre ceux qui peuvent se combiner avec les sites actifs du soufre et de l'accélérateur forment des prolongements de chaînes pour donner des réseaux bi- et tridimensionnels. La réaction en elle-même est effectuée en désordre dans des conditions thermodynamiques très sévères et la combinaison ou la scission est statistique, mais les deux réactions se produisent en même temps et l'évolution du torque exprime la prédominance de l'une sur l'autre. Il est connu que la scission de chaînes est plus favorisée par l'attaque de l'oxyradical sur le carbone tertiaire et que la réaction de combinaison se fait sur l'hydrogène du carbone primaire et secondaire, seulement l'efficacité des radicaux complexes fournis par le soufre et l'accélérateur peuvent empêcher d'une manière partielle la scission au niveau du carbone tertiaire du moment que les thiocarbamyles agissent comme inhibiteurs en présence du peroxyde [90].

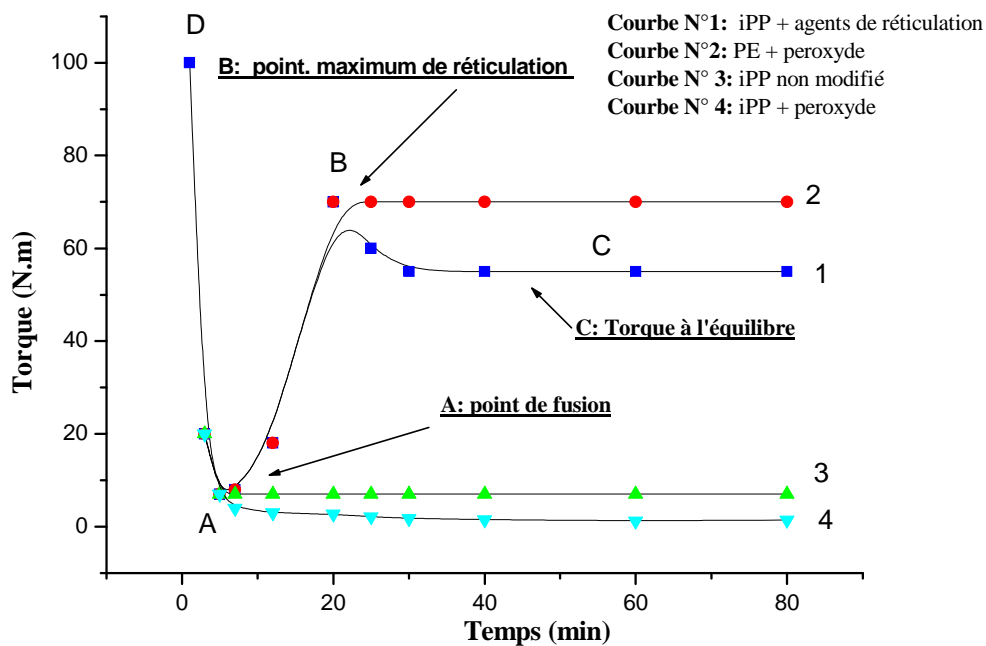


Figure IV-1 : comportement rhéologique de la réticulation de l'iPP et du PE

La figure IV-2 illustre clairement l'étape de réticulation de T_A à T_B pour les différents mélanges à la température $T=190^\circ\text{C}$. Toutes les courbes torque-temps, représentées dans cette figure présentent un comportement similaire à la courbe 1 décrite précédemment dans la figure IV-1.

Cette étape de réticulation est fortement dépendante de la teneur des agents de réticulation, quand elle augmente, la valeur du torque T_B augmente, et le temps de réticulation t_B nécessaire devient plus court pour atteindre le point B. Ceci est intéressant et est très désirable du point de vue pratique, car dans un temps très court qui correspond au temps de résidence d'une extrudeuse monovis est un avantage certain. La valeur du torque T_c élevée qui représente la viscosité et aussi un temps de réticulation maximale très court sont les deux grands avantages majeurs de cette méthode.

Ainsi, on peut conclure que la viscosité augmente avec le degré de réticulation, donc engendrer une augmentation de la valeur du torque T_B , ce résultat est d'une importance capitale du moment que l'iPP généralement présente une défaillance de faible viscosité et particulièrement lors de l'extrusion de films minces qui a obligé les concepteurs à fabriquer des lignes d'extrusion de films différentes à celle du PE. Aussi, ce point relevant permet d'étaler nos matériaux à la fabrication de feuilles épaisses ainsi que des tubes et des tuyaux avec des filières spirales, qui est un défi non négligeable.

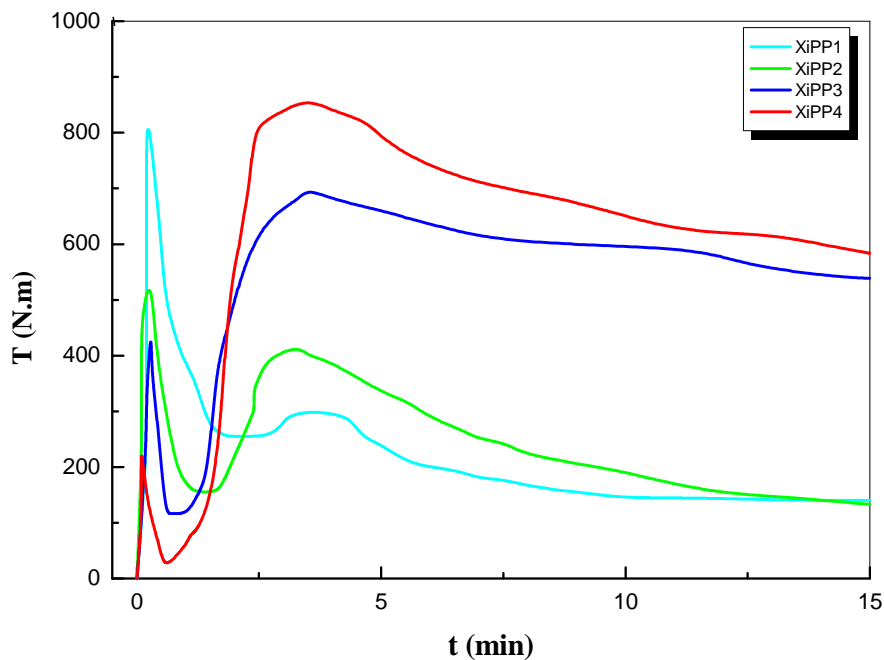


Figure IV-2: Evolution Torque - temps des différents matériaux

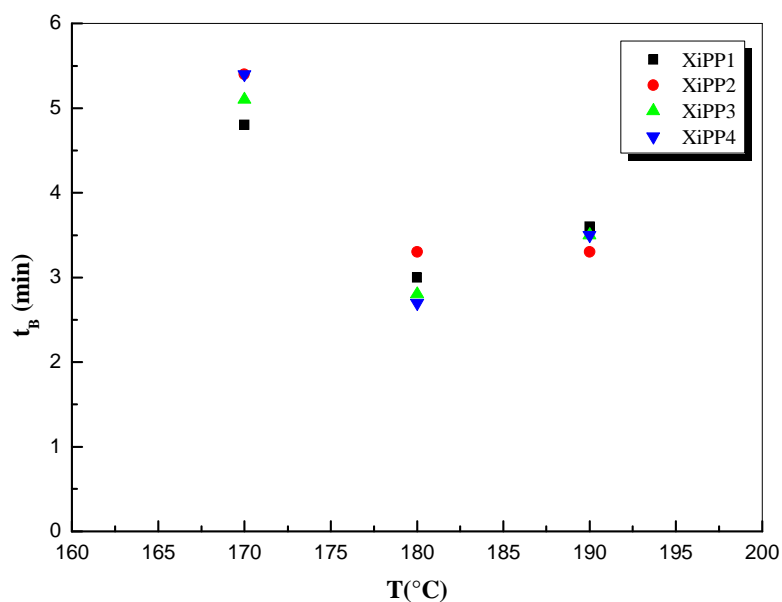


Figure IV-3: Temps maximum de réticulation t_B en fonction de la température pour les différents matériaux

La figure IV-3 illustre l'influence de la température sur le temps de réticulation t_B pour les différentes compositions étudiées, trois températures ont été utilisées afin de mieux comprendre les conditions et optimiser la réticulation. Il est montré que, pour toutes les compositions le temps de réticulation est court à $T = 180^\circ\text{C}$, la température intermédiaire entre les températures $T = 170^\circ\text{C}$ et $T = 190^\circ\text{C}$.

En se basant sur ces résultats, il semblerait que la température de transformation gouverne le temps de réticulation t_B , et la composition de l'échantillon seule a une faible influence sur ce dernier.

Toutefois, Il y a une relation non linéaire entre la température et le temps nécessaire pour que l'activité soit optimale. Pour cette raison, il est difficile de déterminer les énergies d'activation réelles en utilisant la méthode de Walrod et Harpell. Cette dépendance dépend de l'efficacité de l'accélérateur utilisé du moment qu'il agit comme inhibiteur avec le peroxyde. La cinétique de cette réaction est fortement reliée à la quantité des macroradicaux actifs impliqués, et certainement à l'accélérateur utilisé.

La figure IV-4 montre l'évolution du torque T_B en fonction de la concentration du peroxyde pour trois températures de transformation. À $T = 170\text{ °C}$ et $T = 180\text{ °C}$ le comportement de réticulation pour les différentes concentrations de peroxyde est similaire, alors qu'à $T = 190\text{ °C}$ le comportement est légèrement différent.

Par conséquent, la cinétique du processus de réticulation est identique, mais T_B est plutôt retardé à la faible température de transformation $T = 170\text{ °C}$. Concernant le comportement des différentes formulations à $T = 190\text{ °C}$, la courbe est presque linéaire comparée à l'activité des deux autres températures.

Ceci pourrait être lié à une déviation positive ou un changement de la cinétique de la réaction qui a pour conséquence un changement du mécanisme ou de la vitesse de réticulation qui passe forcément par une étape de transition de comportement qui est observé dans le cas de XiPP2. Un second mécanisme de scission de chaînes polypropylénique à ne pas négliger du moment que notre système de réticulation est statistiquement équilibré selon l'allure de la courbe torque-temps [6-62]. À l'équilibre, le système montre la prédominance de la réaction de réticulation sur la réaction de scission parce que la majorité des radicaux est consommée. Il est encore évident que l'activité des agents de réticulation aux deux températures 170 °C et 180 °C permet d'avancer une grande flexibilité dans le choix des combinaisons des agents de réticulation et des conditions de travail selon le procédé de transformation, extrusion, injection calandrage ou autres, ce qui est un avantage pratique et certain, car industriellement les équipements ne sont pas tous de même efficacité ou performance.

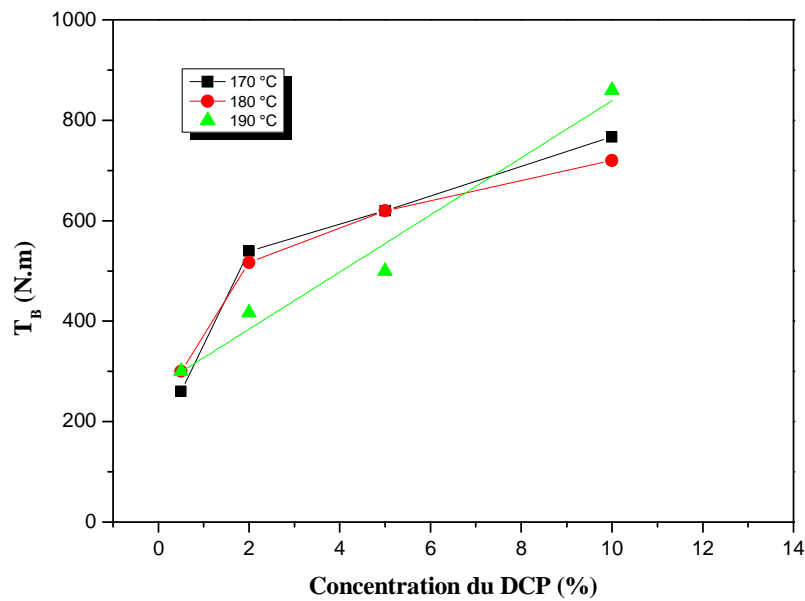


Figure IV-4: Valeur maximum du torque de réticulation T_B en fonction de la quantité de peroxyde pour différentes températures de transformation.

La figure IV-5 illustre les valeurs du torque maximum T_B en fonction de la température T pour les différentes compositions. La composition XiPP1 représente le cas le plus commun aux pseudoplastiques, cependant dans le cas de l'échantillon XiPP2, il est observé une déviation négative alors qu'une déviation positive se produit pour les deux autres formulations à savoir XiPP3 et XiPP4.

Dans tous les cas la variation est assez faible pour tirer des conclusions notables, ceci est basé ou argumenté selon les pentes des courbes, aussi l'effet est relatif bien que sensible.

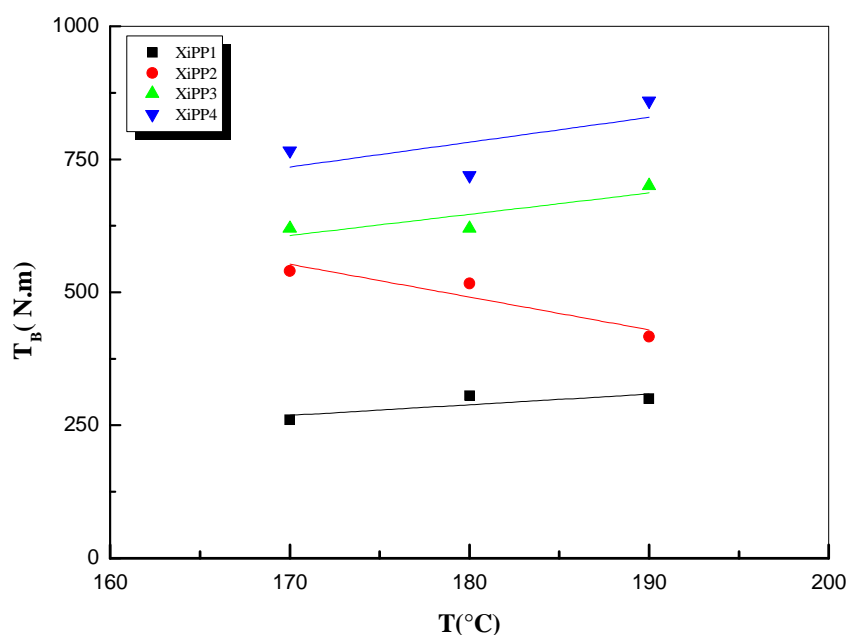


Figure IV- 5 : Valeur maximale du torque de réticulation T_B en fonction de la température pour les différents matériaux

La figure IV-6 (a–d) montre l'évolution de $\log (T_B - T_l)$ en fonction du temps de réticulation et de la température pour chaque matériau.

Il est observé que cette évolution est linéaire et le comportement de toutes les compositions est considéré similaire pour les trois températures. Les différentes pentes signifient que tous les cas sont conformes et obéissent à la loi de puissance exponentielle du premier ordre ayant différentes cinétiques de réactions.

D'une autre part, il est noté que l'échantillon XiPP1 présente des valeurs basses du torque T_B et des temps t_B longs. Ceci est dû au fait que lorsque la concentration des agents de réticulation est faible, le nombre des macroradicaux impliqués est faible ou réduit, et l'étape de la réaction de réticulation nécessite un temps plus long.

La variation de $\log (T_B - T_l)$ en fonction du temps est utilisée pour calculer la constante de la réaction de réticulation K selon la technique de Mosonto et al. développée par Harpell et Walrod [67].

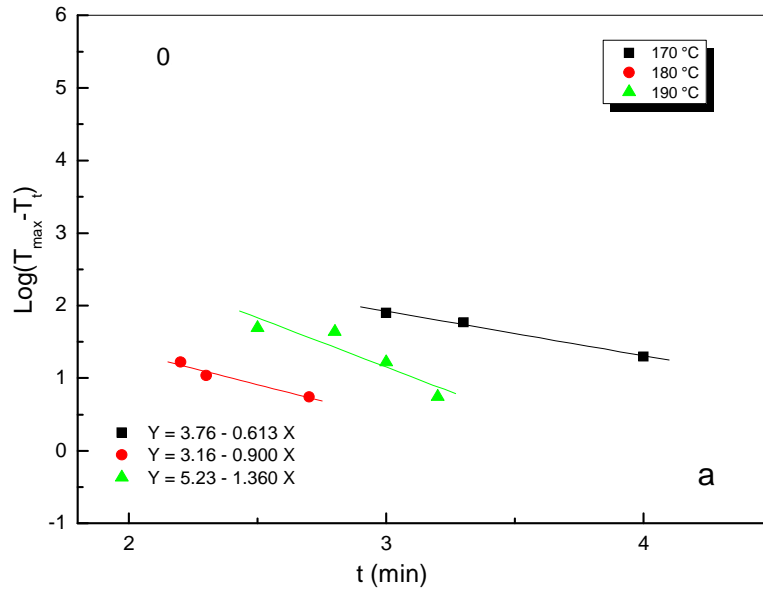


Figure IV-6- a: $\text{Log} [T_{\text{max}} - T_i]$ en fonction du temps de réticulation et de la température pour XiPP1

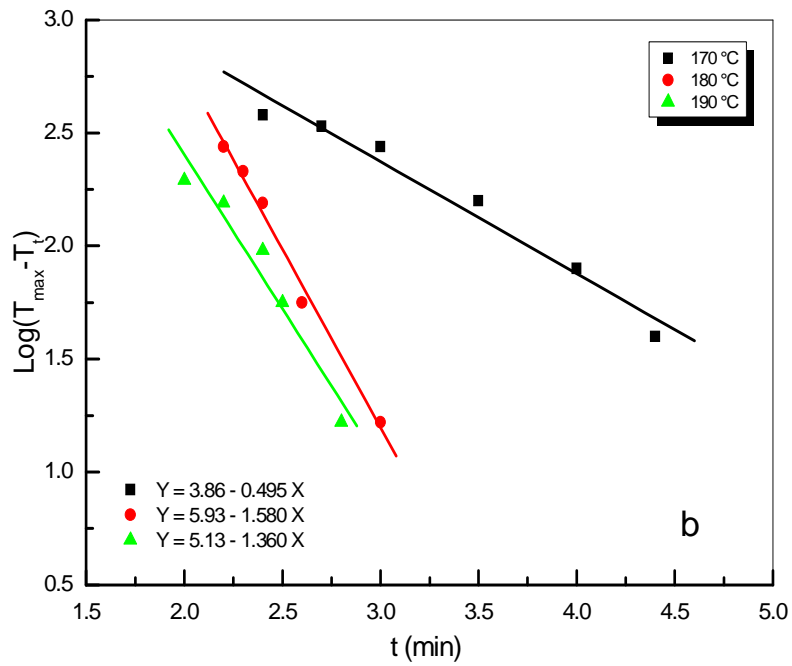


Figure IV-6- b: $\text{Log} [T_{\text{max}} - T_i]$ en fonction du temps de réticulation et de la température pour XiPP2

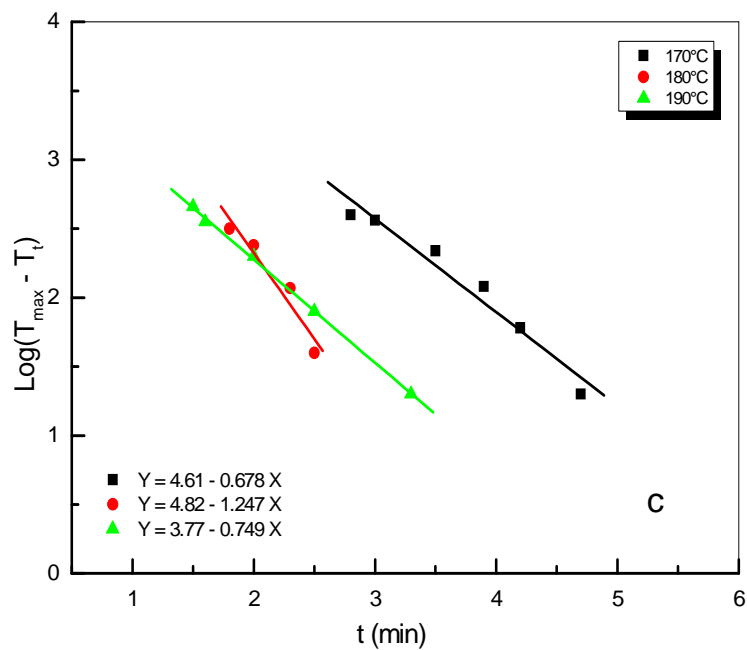


Figure IV-6- c: $\text{Log} [T_{\text{max}} - T_i]$ en fonction du temps de réticulation et de la température pour XiPP3

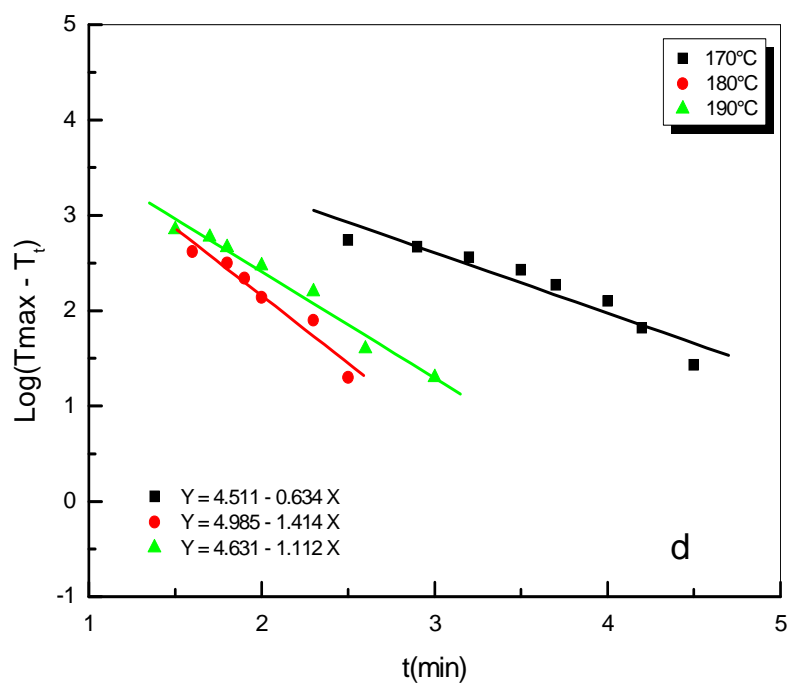


Figure IV-6- d: $\text{Log} [T_{\text{max}} - T_i]$ en fonction du temps de réticulation et de la température pour XiPP4

IV-2 TAUX DE GEL DE l'iPP RETICULE

Le test de gonflement de gel est utilisé dans le but de conforter les résultats trouvés, ce n'est pas un test normalisé du moment qu'il n'existe pas pour le cas de l'iPP, seulement une contribution de notre part, en effectuant un choix de conditions de travail adéquates qui permet de tirer des résultats additionnels utiles et intéressants.

Les résultats obtenus présentés dans le tableau IV-1 montrent clairement que lorsque la concentration des agents de réticulation augmente, les valeurs en teneur de gel augmentent à leur tour et peuvent atteindre une valeur de 75 % en masse.

Il serait prudent d'effectuer des analyses plus approfondies avec des concentrations intermédiaires afin de statuer sur l'évolution du taux de gel.

Mais en général, ces résultats du point de vue qualitatif sont en bon agrément avec les résultats obtenus par la méthode de DRA.

Tableau IV-1 : Valeurs de taux de gel pour les différents matériaux

Echantillon	Taux de gel (%)
XiPP1	17
XiPP2	41
XiPP3	74
XiPP4	75

La variation du taux de gel dépend de la concentration des agents de réticulation, il ne représente en aucun cas le degré de réticulation mais c'est un bon indicateur qualitatif de la réticulation. On peut dire que plus le taux de gel augmente plus le degré de réticulation augmente à son tour, ajouter ces résultats au comportement rhéologique, nous pouvons dire que la réticulation est bien présente dans nos différentes compositions.

IV-3 SPECTROSCOPIE IRTF DE L'iPP RETICULE

IV-3-1 Identification des bandes caractéristiques de l'iPP

Le spectre de la figure IV-7 représente les bandes entre $3300-2700\text{ cm}^{-1}$ du polypropylène isotactique. Deux bandes caractéristiques situées à 3193 cm^{-1} et 3144 cm^{-1} représentent les vibrations d'élongation C-H de la chaîne macromoléculaire, une bande large s'étalant entre 3000 et 2800 cm^{-1} est assignée aux vibrations d'élongations des liaisons C-H. Ces bandes sont attribuées aux vibrations asymétriques (\square_{as}) de CH_3 et symétriques (\square_s) de CH_3 et CH_2 respectivement [79].

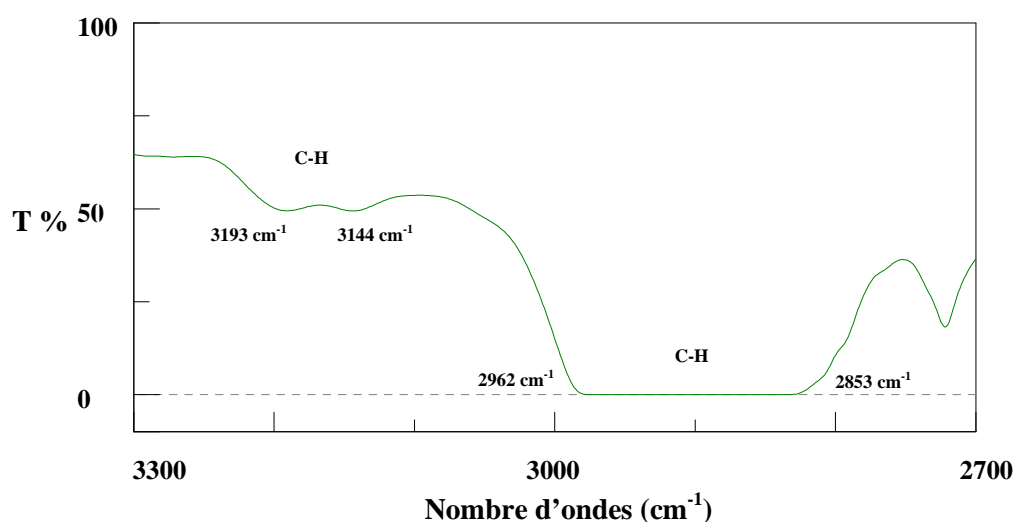


Figure IV-7: Spectre IRTF de l'iPP dans l'intervalle $3300-2700\text{ cm}^{-1}$

Le spectre de la figure IV-8 montre les bandes enregistrées entre $1500-1350\text{ cm}^{-1}$ de l'iPP. La bande à 1460 cm^{-1} est attribuée à la déformation asymétrique C-H des CH_3 et au cisaillement symétrique C-H des CH_2 , la bande à 1434 cm^{-1} est assignée à la déformation asymétrique C-H des CH_3 . Le doublet qui apparaît vers 1375 cm^{-1} et 1356 cm^{-1} est attribué respectivement aux liaisons C-H et C-C de la chaîne hydrocarbonée. La bande centrée à 1375 cm^{-1} représente la déformation symétrique C-H des CH_3 , et le balancement C-H des CH_2 , celle située à 1356 cm^{-1} est attribuée aux déformations symétrique C-H des CH_3 et aux élongations des liaisons C-C.

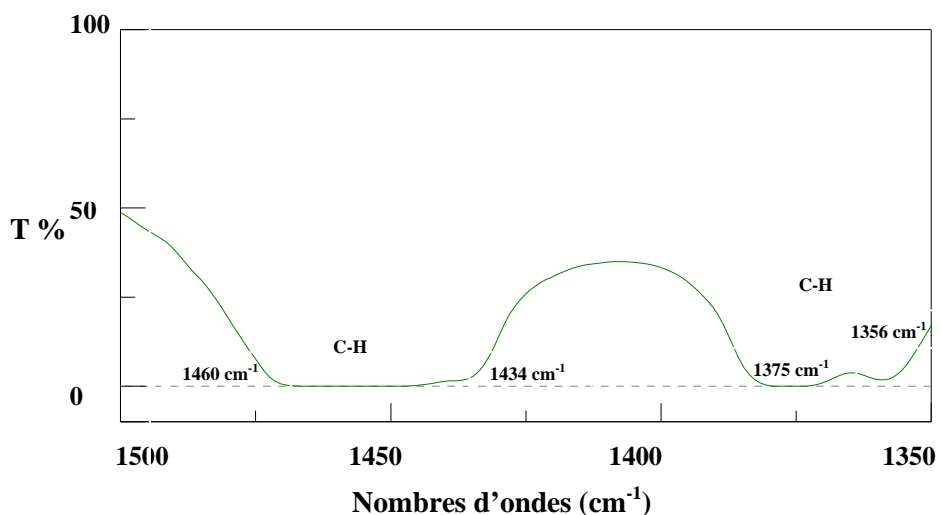


Figure IV-8 : Spectre IRTF de l'iPP dans l'intervalle 1500-1350 cm^{-1}

Les bandes comprises entre 1350-1200 cm^{-1} de la figure IV-9 représentent les déformations hors plan de torsion et de balancement des C-H des groupements CH_2 .

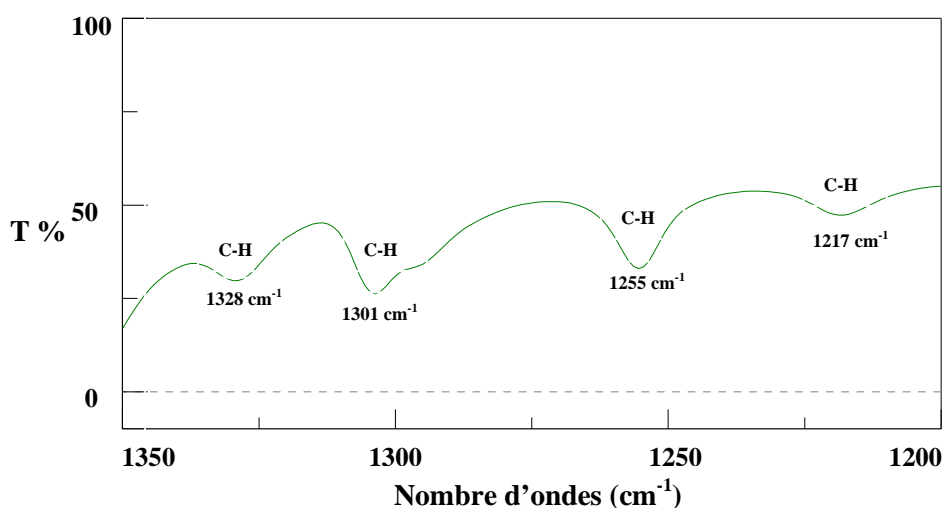


Figure IV-9 : Spectre IRTF de l'iPP dans l'intervalle 1350-1200 cm^{-1}

Une bande attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C-C apparaît vers 1166 cm^{-1} représente la liaison C-C du groupement éthyle de la liaison C- CH_3 .

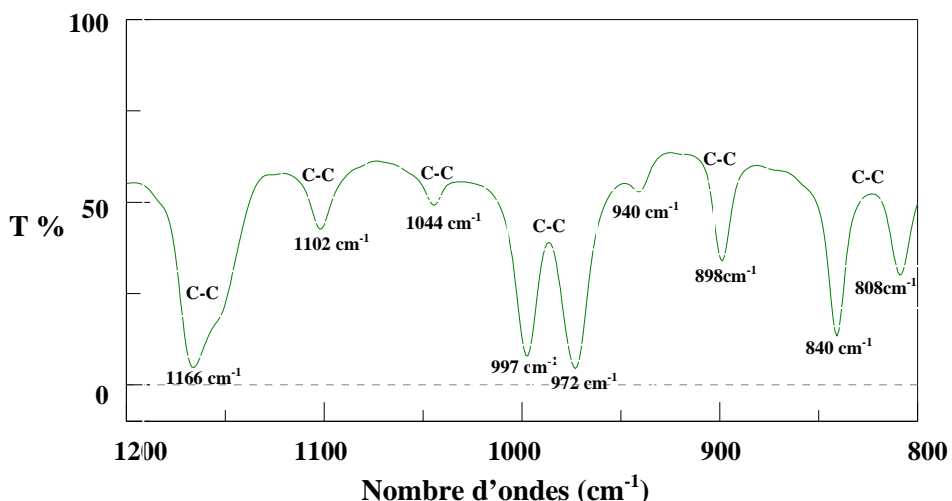


Figure IV-10 : Spectre IRTF de l'iPP dan l'intervalle 1200-800 cm^{-1}

Les bandes qui apparaissent à 997 cm^{-1} , 973 cm^{-1} , 898 cm^{-1} , 840 cm^{-1} et 809 cm^{-1} , correspondent aux absorptions des C-H alkyles. La rotation des CH des groupements méthyles ainsi que la déformation et le balancement des C-H des groupes méthylènes apparaissent à 997 cm^{-1} . La bande à 973 cm^{-1} représente la rotation des liaisons C-H des CH_3 et des liaisons C-C. Les deux bandes centrées vers 840 cm^{-1} et 809 cm^{-1} sont attribuées à la rotation des liaisons C-H des CH_2 , et à l'élongation des liaisons C-C et C-H des CH_3 .

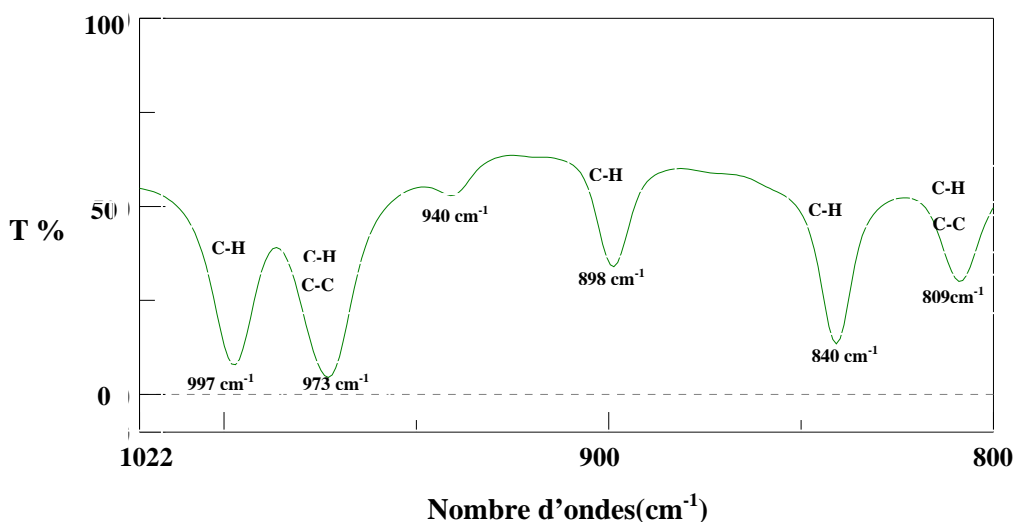


Figure IV-11: Spectre IRTF du polypropylène dan l'intervalle 1022-800 cm^{-1}

La bande à 732 cm^{-1} représente la rotation dans le plan (β) du C-H de $-(\text{CH}_2)_n-$, à 528 cm^{-1} la bande montre le balancement et la rotation de CH_2 ainsi que le stretching C- CH_3 . La bande à 459 cm^{-1} représente le balancement de CH_2 .

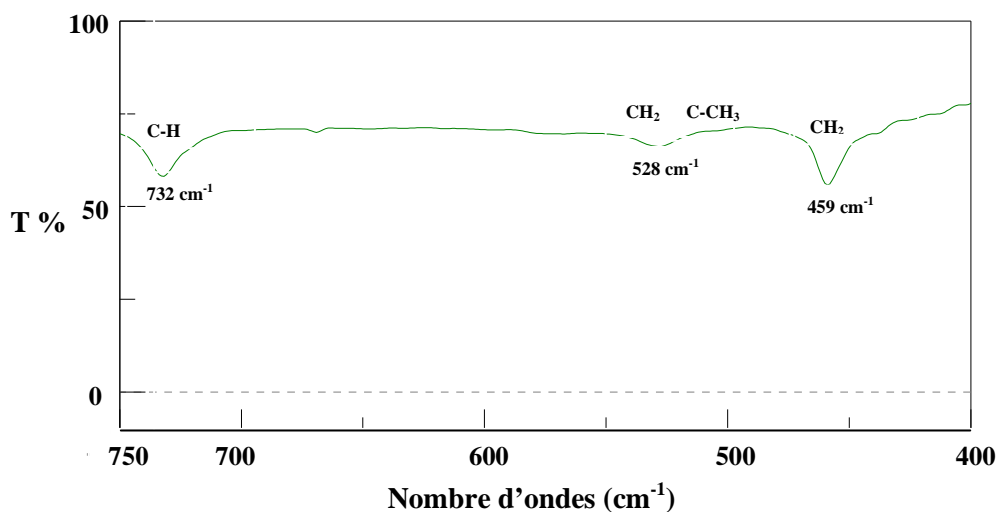


Figure IV-12 : Spectre IRTF du polypropylène dans l'intervalle $750\text{-}400\text{ cm}^{-1}$

IV-3-2 Identification des bandes caractéristiques des iPP modifiés

D'après les spectres caractérisant les différents iPP modifiés on observe les bandes caractéristiques de l'iPP qui apparaissent avec quelques bandes additionnelles qui montrent le changement de la structure de nos différents matériaux, elles sont représentées sur les spectres des figures IV-13 et IV-14 [90].

Une nouvelle bande centrée à 1745 cm^{-1} est caractéristique du stretching du groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$ formé suite à l'oxydation du polypropylène au cours de la modification. L'intensité de la bande augmente en fonction de la quantité des agents de réticulation ajoutés.

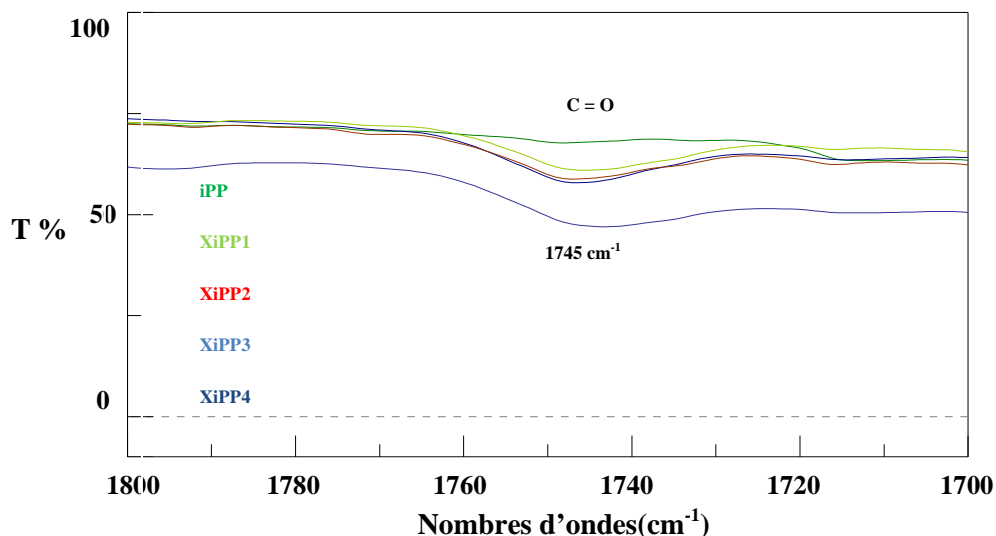


Figure IV-13 : Spectres IRTF des polypropylènes modifiés dan l'intervalle 1800-1700 cm^{-1}

Afin d'accomplir une comparaison de l'évolution du groupe carbonyle des différents polypropylènes modifiés, ainsi le degré de son évolution est calculé et défini comme étant le rapport de l'aire de la bande de déformation du groupe fonctionnel C=O et de l'aire de la bande de l'iPP à 1166 cm^{-1} $T = (A_1/A_2)$ [91,92].

Tableau IV-2 : Evolution de l'indice de carbonyle T

Echantillon	A ₁	A ₂	T
XiPP1	190.944	1266.14	0.15
XiPP2	162.369	1092.73	0.15
XiPP3	174.261	736.401	0.24
XiPP4	186.314	356.869	0.52

A partir des spectres de la figure IV-14, il est observé que la bande qui caractérise la rotation dans le plan (β) du C-H de $-(\text{CH}_2)_n-$ à 732 cm^{-1} de l'iPP diminue pour XiPP1, l'apparition de deux bandes qui remplacent cette bande à 729 et 720 cm^{-1} pour XiPP2 résultant de la rotation dans le plan ($\rho \text{ CH}_2$) des groupes méthylènes dans lesquelles ces derniers se balancent en phase pour des chaînes linéaires de sept atomes de carbones et

plus, et enfin pour XiPP3 et XiPP4 une nouvelle bande apparait à 712 cm^{-1} appartenant à la vibration d'élongation de S-S. Ce résultat nous permet de déduire que la réaction de pontage de notre soufre peut se produire dans la région éthylénique de notre iPP utilisé.

Aussi, il est observé l'apparition de deux nouvelles bandes à 595 cm^{-1} de la liaison S-S du disulfure et 622 cm^{-1} qui caractérise la vibration d'élongation de la liaison C-S. Ceci nous permet de dire qu'il y a la possibilité de formation des thiols ou des composés thiocarbonyles aliphatiques sous forme dimères ou oligomères.

Finalement, la bande à 459 cm^{-1} présente une augmentation d'intensité en fonction de la teneur des agents de réticulation ajoutées ce qui signifie l'augmentation des CH_2 .

Il est aussi observé qu'une nouvelle bande apparait aux environs de 875 cm^{-1} provenant du balancement du N-H, son intensité varie proportionnellement avec la teneur des agents de réticulation ajoutés. Seule la composition XiPP4, présente une nouvelle bande qui apparait à 1017 cm^{-1} attribuée à la liaison C-N.

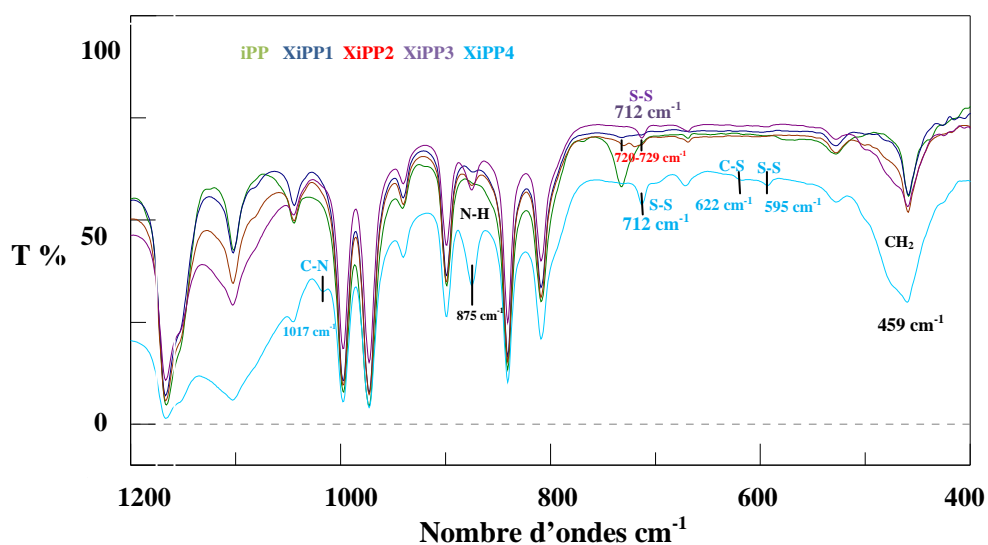


Figure IV-14 : Spectres IRTF des iPP modifiés dans l'intervalle $1200-400\text{ cm}^{-1}$

D'après les différents résultats, nous pouvons dire que nos systèmes ne présentent pas les mêmes types de terminaisons ou de saturation des macroradicaux formés, trois types de terminaisons sont proposés dans notre mécanisme réactionnel, ceci dépend de la concentration des agents de réticulation, du type d'iPP et aussi du procédé et des conditions de préparation.

IV-4 SPECTROSCOPIE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE RMN C¹³ DE L'iPP RETICULE

L'analyse par résonance magnétique nous a permis de caractériser nos différents systèmes. Le spectre de la figure IV-15 représente les pics caractéristiques de l'iPP, un doublet à 44.7 ppm et à 43.9 ppm caractérise les groupes méthylènes $-\text{CH}_2-$, le pic intense à 26.5 ppm caractérise le $-\text{CH}$ des groupes tertiaires, et enfin le pic des groupes méthyles $-\text{CH}_3$ à 21.9 ppm [83].

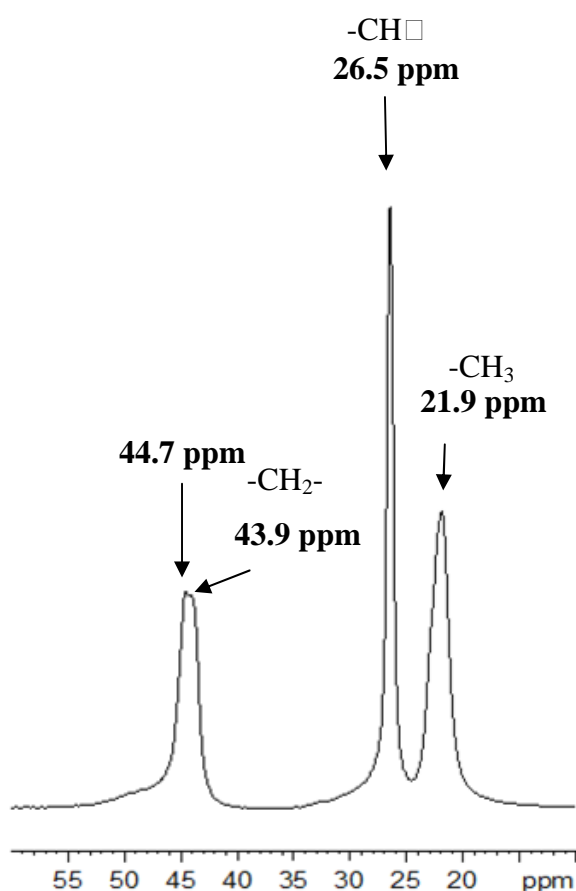


Figure IV-15 : Spectre RMN C¹³ de l'iPP

Les spectres des iPP modifiés représentés sur les figures IV-16, IV-17, IV-18 et IV-19, montrent que pour toutes les compositions les pics caractéristiques de l'iPP apparaissent, avec des pics additionnels à très faibles intensités, à 31 ppm et à 32.8 ppm attribués à la

présence des séquences $-(CH_2)_n-$ du PE dans la forme amorphe et la forme cristalline respectivement, leurs intensités augmentent en fonction de la teneur des agents de réticulation, représentées sur le tableau IV-3, aussi un pic à 39 ppm qui caractérise probablement les thiols ou les groupements (amine,amide,...) mais reste indéfini et qui nécessite une investigation plus approfondie.

Les pics de la forme amorphe sont plus intenses que ceux de la forme cristalline ce qui veut dire que les chaînes du PE généré sont faiblement cristallines.

Des travaux antérieurs ont donné des résultats similaires, c'est à dire génération de chaînes éthyléniques mais avec un taux élevé de la partie cristalline, ceci est dû au fait que le PE généré a subi une réticulation par la concentration élevée du peroxyde présente dans nos différentes compositions des agents de réticulation comparée à celle utilisée pour les travaux précédents, nous pensons que dans ce cas précis une partie du peroxyde agit directement avec le polyéthylène et empêche ou réduit la formation de la partie cristalline [66].

La génération des chaînes éthyléniques, est appuyée par l'analyse IRTF où l'on enregistre une bande d'absorption à 730 cm^{-1} attribuée aux C-H des $-(CH_2)_n-$ de la partie amorphe [66]. Une partie plus régulière de la chaîne éthylénique générée forme une conformation régulière sous forme cristalline et se manifeste à la bande 720 cm^{-1} attribuée aux C-H des $-(CH_2)_n-$ de la partie cristalline. Ceci est aussi appuyée et reproduit par les résultats de DRX et de la DSC.

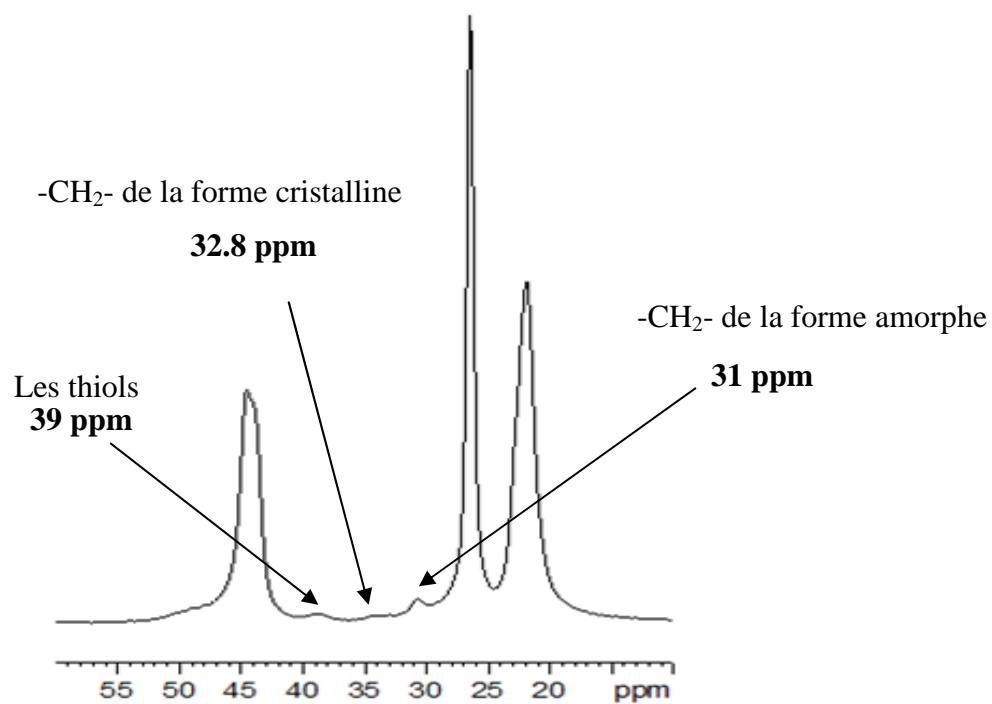


Figure IV-16 : Spectre RMN de l'XiPP1

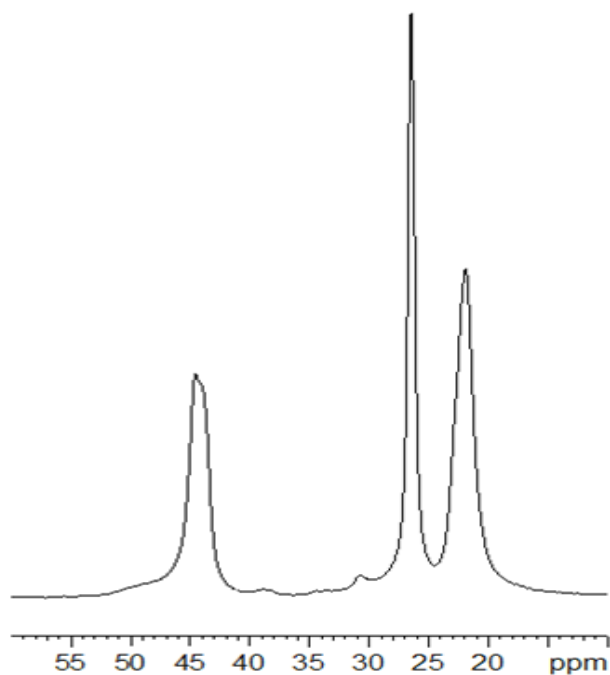


Figure IV-17 : Spectre RMN de l'XiPP2

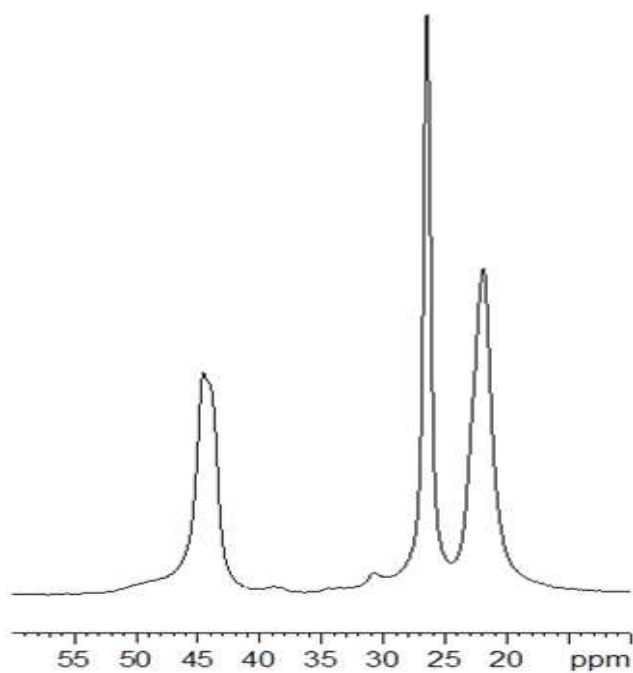


Figure IV-18 : Spectre RMN de l'XiPP3

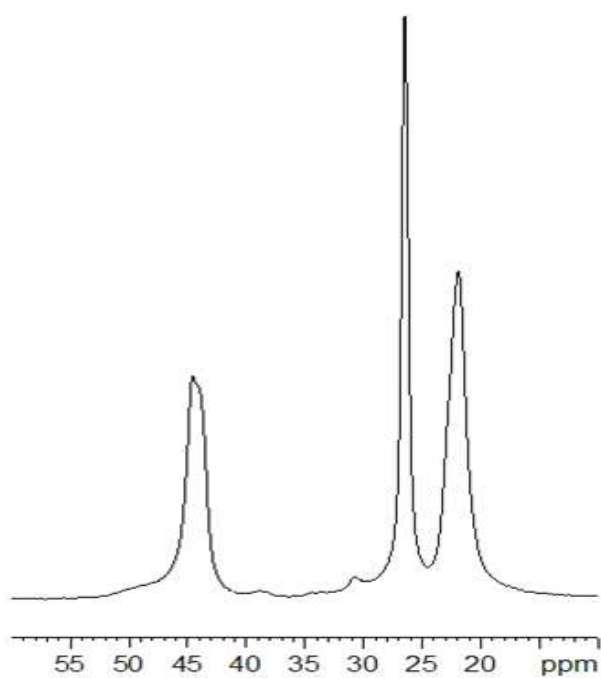


Figure IV-19 : Spectre RMN de l'iPP de l'XiPP4

Tableau IV-3: Intensité des pics de la chaîne éthylénique générée

Matériau	Pics additionnels	
	31 ppm	32.8 ppm
iPP	-	-
XiPP1	37	8
XiPP2	36	9
XiPP3	32	5
XiPP4	42	13

Le tableau IV-4 représente les intensités des pics des groupements $-CH_2-$, $-CH_3$ et $-CH-$ de l'iPP et les différentes compositions. Afin de déterminer et représenter les changements de structure de l'iPP, les rapports CH/CH_3 , CH_2/CH_3 et CH_2/CH ont été calculés pour situer les différents sites de réaction et de formation des radicaux.

Il est observé une légère diminution des intensités des groupements caractéristiques CH , CH_2 et CH_3 , estimée à 10% en moyenne par rapport aux intensités de l'iPP. Les différents rapports de groupements CH/CH_3 et CH_2/CH_3 sont à la fois significatifs et représentatifs de la modification de configuration de la macromolécule.

Les deux rapports CH/CH_3 et le CH_2/CH_3 sont supérieurs à celui de l'iPP. Cette augmentation signifie que la chaîne macromoléculaire subit aussi une réaction d'abstraction du CH_3 du carbone tertiaire et par conséquent deux types de réaction sont possibles à savoir:

- La première réaction au niveau du carbone tertiaire qui fait intervenir l'abstraction du H du groupement CH et conduit généralement à la réaction de scission de chaînes en présence seulement du radical de peroxyde mais dans ce cas le macroradical ainsi formé peut à son tour réagir avec les thiocarbamyles et aussi le Soufre actif par la réaction de transfert.
- La deuxième réaction c'est l'abstraction du CH_3 du carbone tertiaire qui peut aussi conduire à la réaction de substitution par transfert avec le thiocarbamyle et le Soufre actif ou autres. Une telle réaction contribuerait et en même temps pourrait conduire à la formation de chaînes éthyléniques telle que traduite par l'apparition de nouveaux pics sur le spectre RMN C^{13} (31 et 32.8 ppm) et aussi par l'augmentation du rapport CH_2/CH_3 qui passe de 0.74 à 0.81.

Ces résultats de la RMN C^{13} sont en accord avec ceux de l'analyse de IRTF qui confirment la présence des liaisons C-S, S-S, C-N et C-C. Il peut être avancé déjà que ce type de réaction permet de créer des sites actifs (macroradicaux) qui sont stabilisés par la réaction de substitution par transfert avec les radicaux issus de la décomposition des agents de réticulation utilisés. Ceci se traduit par la formation de chaînes pendantes suite à la réaction qui se produit entre les gréffants (les radicaux à savoir de thiocarbamyle, de Soufre actif, et aussi les radicaux de isométhyl amine,...) et les macroradicaux des chaînes de la macromolécule menant ainsi à la formation des branchements ou des ramifications de chaînes; ces derniers forment des réseaux bi et tri dimensionnels par la réaction classique de combinaison.

Il est à noter que le rapport CH_2/CH qui représente la chaîne principale, ne varie pas mais d'autre part les groupements CH et CH_2 diminuent ceci signifie que la chaîne principale subit une réaction d'abstraction de H au niveau du carbone α et le carbone β , c'est à dire au niveau du site CH et aussi CH_2 qui est supposé stable parce que c'est un carbone secondaire. D'après les variations des groupements et aussi le rapport CH_2/CH , nous pouvons dire que les carbones α et β des chaînes du polypropylène subissent des modifications chimiques. Nous pensons que ces résultats pourraient contribuer à l'explication du mécanisme de formation de la chaîne éthylénique mais qui nécessite aussi dans ce cas une investigation plus approfondie.

Tableau IV-4: Représentation des intensités des pics des groupements CH_2 , CH et CH_3 et leurs rapport

Matériau	CH_2	CH	CH_3	CH/CH_3	CH_2/CH_3	CH_2/CH
iPP	646	736	871	0.85	0.74	0.88
XiPP1	629	705	790	0.89	0.80	0.89
XiPP2	629	709	781	0.91	0.81	0.89
XiPP3	610	682	763	0.89	0.80	0.89
XiPP4	609	690	749	0.92	0.81	0.88

IV-5 DIFFRACTION DES RAYONS X AUX GRANDS ANGLES DE L'iPP RETICULE

D'après le diffractogramme de diffraction des Rayons X de l'iPP représenté par les plans (hkl) de la partie cristalline, il ressort que tous les plans observés correspondent à la phase α caractéristique du polypropylène isotactique. On a le premier pic de la forme α à $2\theta = 14.1^\circ$ qui est dans le plan (110), à $2\theta = 16.9^\circ$ qui est dans le plan (040), $2\theta = 18.6^\circ$ qui est dans le plan (130) aussi $2\theta = 21.2^\circ$ qui est dans le plan (111) et à $2\theta = 22.1^\circ$ qui est dans le plan α (040) + α (131) + α (121) ainsi qu'à $2\theta = 25.5^\circ$ qui est dans le plan (150) et enfin à $2\theta = 28.5^\circ$ dans le plan (220).

Ce type de représentation présente un intérêt important et permet d'identifier et comparer les diffractogrammes des différents iPP réticulés, afin de contrôler le développement ou non de nouvelles formes cristallines induites par la réaction de réticulation en présence des agents de réticulation [92-93].

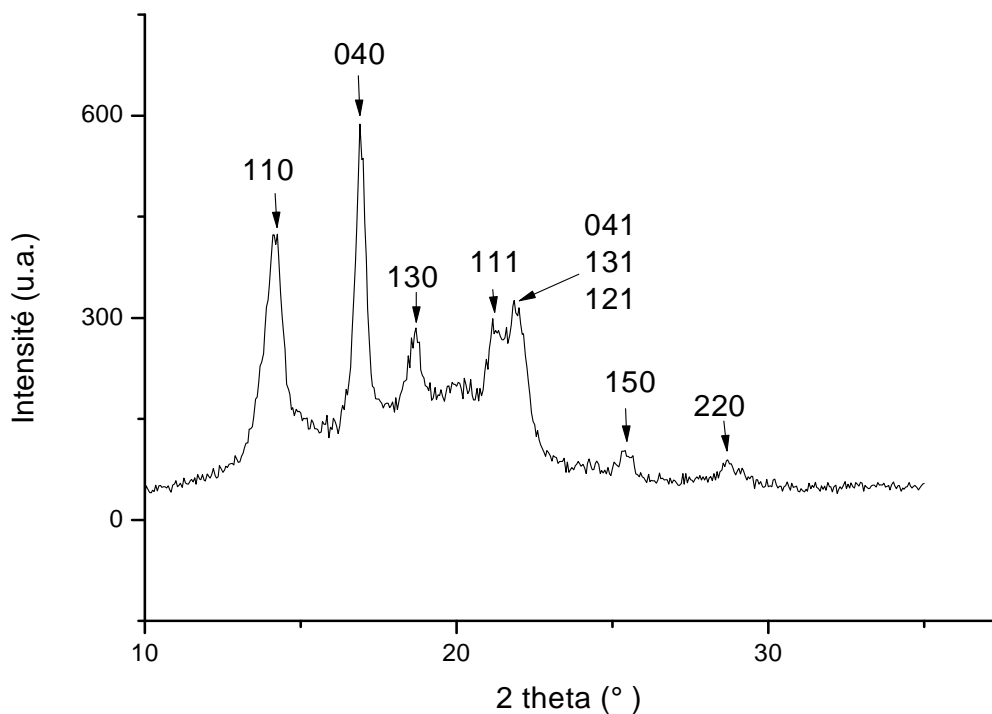


Figure IV-20 : Diffractogramme WAXS de l'iPP

D'après le diffractogramme de la figure IV-22, il est remarqué qu'il présente bien une différence avec celui de l'iPP par l'apparition d'un nouveau pic à $2\theta = 16.2^\circ$ qui représente dans le plan (300) la forme β . Il est aperçu aussi que le pic à $2\theta = 14.1^\circ$ est plus intense il caractérise les pics dans les plans (110) et (111) la forme $(\alpha + \beta)$ en convolution, le pic à $2\theta = 21^\circ$ représente la conjugaison des deux formes $(\alpha + \beta)$ dans les plans (111) et (301) respectivement puisque leur pics sont en convolution.

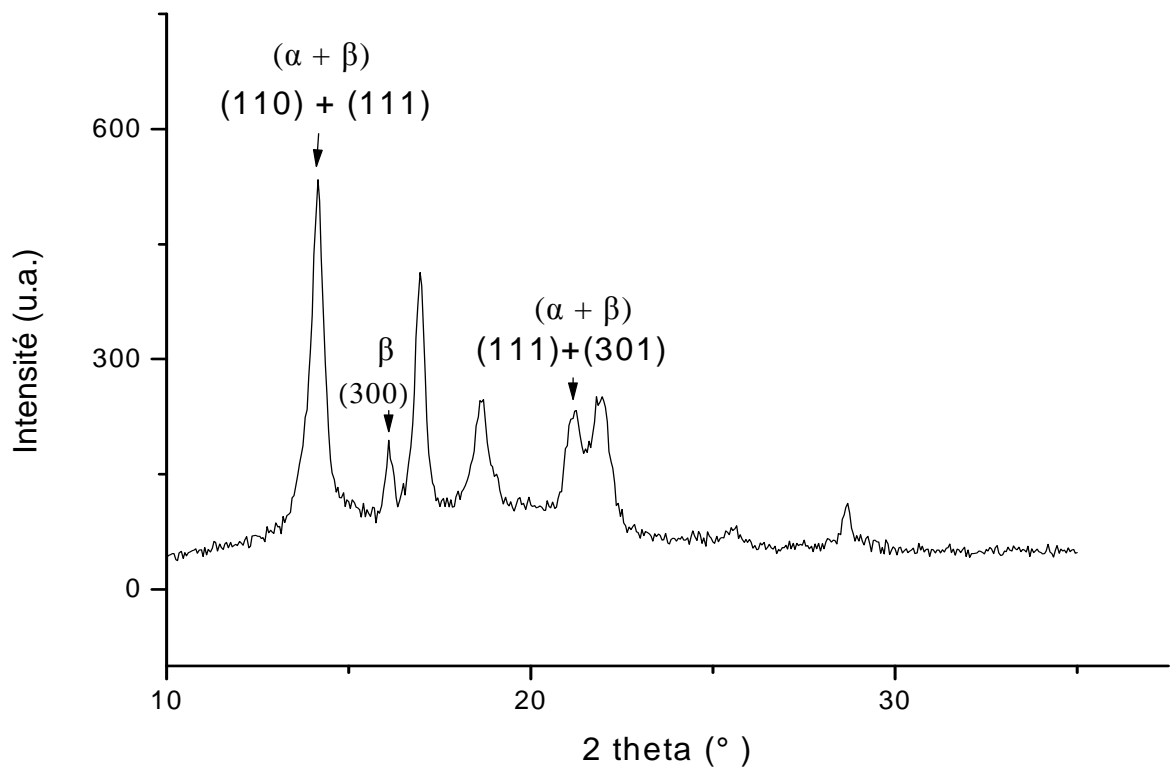


Figure IV-21: Diffractogramme WAXS de l'XiPP1

A partir du diffractogramme de la figure IV-23, il est observé aussi l'apparition du pic à $2\theta = 16.2^\circ$ qui représente le plan (300) de la forme β , mais plus intense que celui de la composition XiPP1, d'autre part le pic à $2\theta = 14.1^\circ$ est plus intense il caractérise les pics dans les plans (110) et (111) la forme $(\alpha + \beta)$ en convolution, le pic à $2\theta = 21^\circ$ représente les deux formes $(\alpha + \beta)$ dans les plans (111) et (301) respectivement leur pics sont en convolution, aussi deux nouveaux pics apparaissent qui appartiennent à la forme γ l'un à $2\theta = 24.6^\circ$ dans le plan (206) et l'autre à $2\theta = 29.5^\circ$ dans le plan (224).

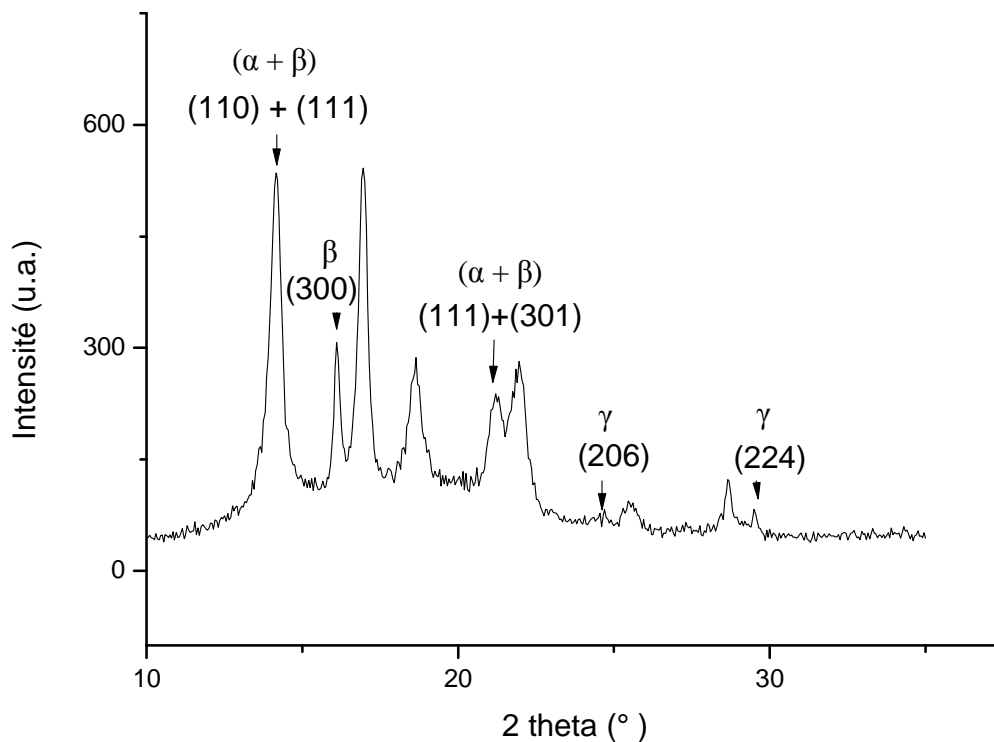


Figure IV-22 : Diffractogramme WAXS de l'XiPP2

Il est observé sur la figure IV-24 que le pic à $2\theta = 16.1^\circ$ qui caractérise la forme β dans le plan (300) apparaît moins intense que celui des compositions XiPP1 et XiPP2, il est remarqué que le pic à $2\theta = 14.1^\circ$ est plus intense et qui caractérise la forme $(\alpha + \beta)$ dans les plans (110) et (111) qui sont en convolution, à $2\theta = 16.9^\circ$ le pic apparaît plus intense attribué aux formes $(\alpha + \gamma)$ dans le plan (040) et (008) respectivement leur pics sont en convolution, aussi le pic à $2\theta = 21^\circ$ représente les deux formes $(\alpha + \beta)$ dans les plans (111) et (301) respectivement leur pics sont en convolution, ainsi que le pic à $2\theta = 28.5^\circ$ qui est la convolution des pics représentant les formes $(\alpha + \gamma)$ dans les plans (220) et (222) respectivement, et l'apparition d'un nouveau pic à $2\theta = 29.5^\circ$ qui représente la forme γ dans le plan (224).

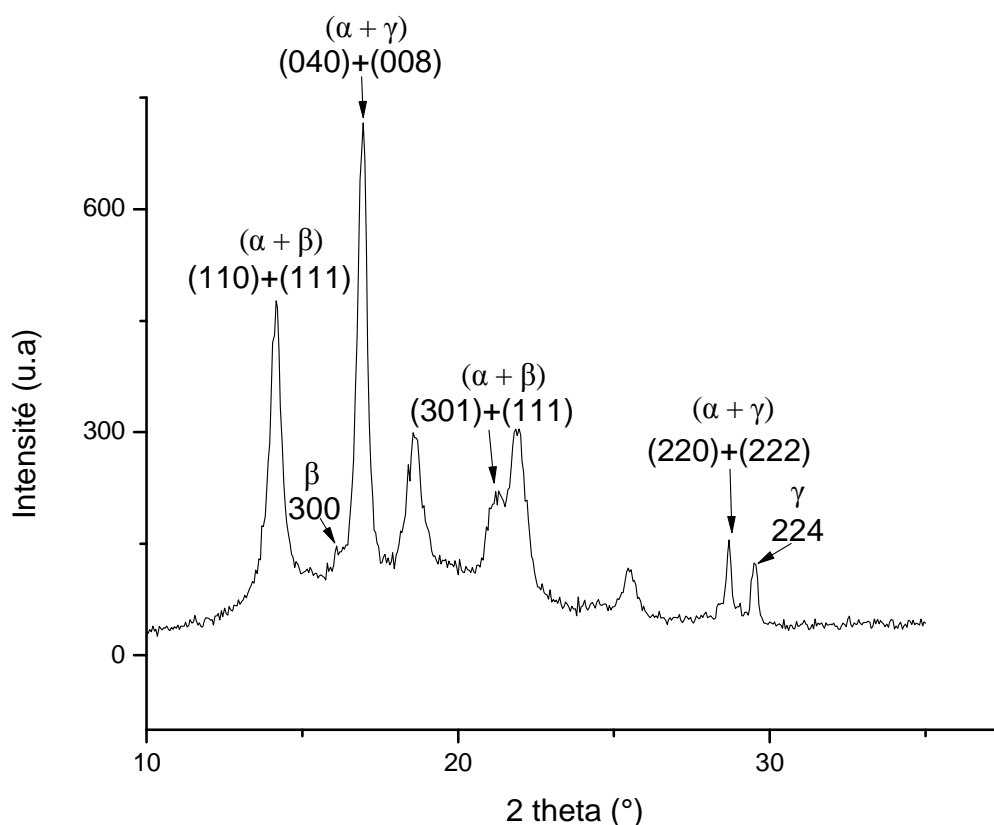


Figure IV-23 : Diffractogramme WAXS de l'XiPP3

Le diffractogramme de la figure IV-25 montre un premier pic à $2\theta = 16.1^\circ$ qui appartient à la forme β dans le plan (300) qui apparaît moins intense et similaire à celui de la composition XiPP3. Le pic à $2\theta = 21^\circ$ représente les deux formes ($\alpha + \beta$) dans les plans (111) et (301) puisque leur pics sont en convolution, ainsi que le pic à $2\theta = 28.5^\circ$ qui est la convolution des formes ($\alpha + \gamma$) dans les plans (220) et (222), et l'apparition d'un nouveau pic à $2\theta = 29.5^\circ$ qui caractérise la forme γ dans le plan (224), le pic est plus intense dans ce cas.

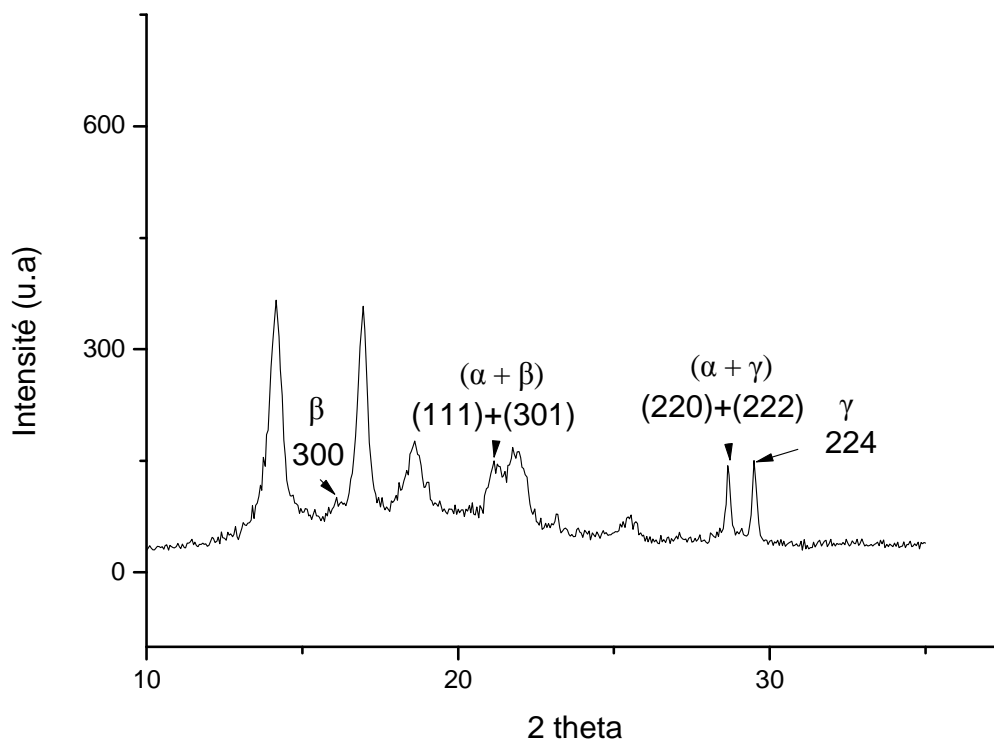


Figure IV-24 : Diffractogramme WAXS de l'XiPP4

Tableau IV-5: Taux de cristallinité pour l'iPP et les différents matériaux

matériau	χ_{DRX} (%)
iPP	48
XiPP1	45
XiPP2	44
XiPP3	48
XiPP4	44

A partir des données représentées dans le tableau IV-5, il est observé que le taux de cristallinité diminue pour toutes les compositions par rapport à l'iPP, ce qui veut dire que la réticulation affecte le processus de cristallisation. Ceci est accompagné par la formation de nouvelles formes β et γ avec des cristallites de dimensions plus faibles, ceci est appuyé par le calcul de L_c dans l'analyse de DSC.

IV- 6 L'ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC) DE L'iPP RETICULE

D'après les thermogrammes de DSC illustrés sur la figure IV-20, il est observé que l'iPP exhibe un seul pic de fusion à $T_f = 163\text{ °C}$, qui est caractéristique de la température de fusion de la forme α . Les différents iPP modifiés présentent deux pics de fusion conjugués ou en convolution mais seul le matériau XiPP2 manifeste un seul pic de fusion à $T_f = 154\text{ °C}$ (voir tableau IV-6). Ceci est appuyé par les résultats de DRX. Aussi il est observé l'apparition d'un pic de fusion à $T = 138\text{ °C}$ de faible intensité pour les compositions XiPP1 et XiPP2 qui représente la température de fusion T_f du PE, et est faible en teneur cristalline.

Cette température signifie que la chaîne éthylénique est fortement régulière et présente une faible ramification. Ce résultat concorde parfaitement avec les résultats obtenus par IRTF et RMN C^{13} .

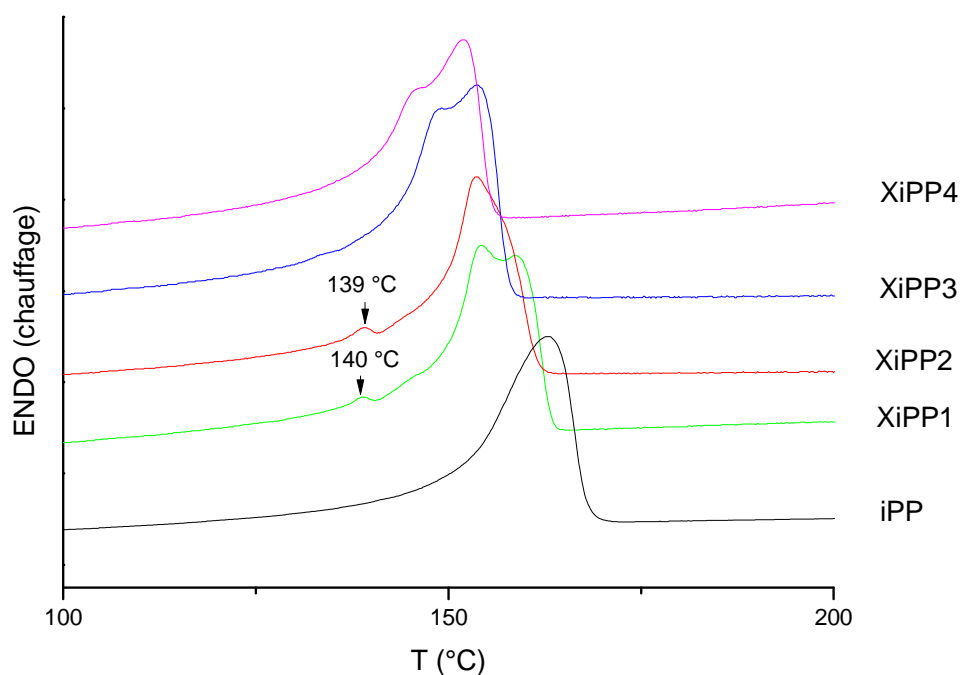


Figure IV-25 : Thermogrammes de DSC de l'iPP et des différents matériaux

La diminution de plus de 10 °C de la température de fusion T_f peut être attribuée aux dimensions des cristallites, et aussi à l'apparition des nouvelles formes cristallines, à savoir les formes α et β ainsi les formes $(\alpha + \beta)$ et $(\alpha + \gamma)$ en convolution.

Le calcul de l'épaisseur des cristallites L_c à partir de l'équation de Gibbs-Thomson montre que pour XiPP1 et XiPP2, l'épaisseur L_c des cristallites sont de mêmes dimension mais inférieures à celle de l'iPP, nous pouvons estimer qu'une diminution de 25% des dimensions initiales avec une diminution du taux de cristallinité, ce qui nous conduit à dire que la réticulation empêche le développement complet des cristallites. Pour les deux autres cas il est observé que L_c présente des valeurs différentes selon la composition. La modification chimique que subit l'iPP crée des conditions dans les trois dimensions qui à leur tour favorisent des sites de nucléation et de développement des cristallites aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur du système IPN formé, mais dans ce cas précis le processus de cristallisation se produit à l'extérieur du réseau d'après les valeurs des températures de cristallisation voir tableau IV-6 et figure IV-21. Il est observé qu'une faible teneur des agents de réticulation ne peut provoquer un processus de réticulation identique à celui d'une teneur élevée, ce qui explique en partie la variation des températures de fusion et l'allure des pics conjugués ainsi que des températures de cristallisation. Les formes principales cristallines présentes sont, la forme α et aussi les formes α et β , qui peuvent être conjuguées ou en épitaxie, mais les températures de cristallisation ne présentent qu'une seule et unique comme il est montré sur la figure IV-21 et un bon argument.

Tableau IV-6 : Représentation des températures de fusion, la taille des cristallites, l'enthalpie et le taux de cristallinité pour les différents matériaux

Matériau	$T_{f1}(^{\circ}\text{C})$	$T_{f2}(^{\circ}\text{C})$	$L_{c1}(\text{nm})$	$L_{c2}(\text{nm})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$	$\chi_{\text{crist}}(\%)$
iPP	163	-	16	-	114.1	55
XiPP1	156	159	12	14	99.6	48
XiPP2	155	-	12	-	101.9	49
XiPP3	155	154	11	12	98.5	48
XiPP4	154	152	10	12	82.2	40

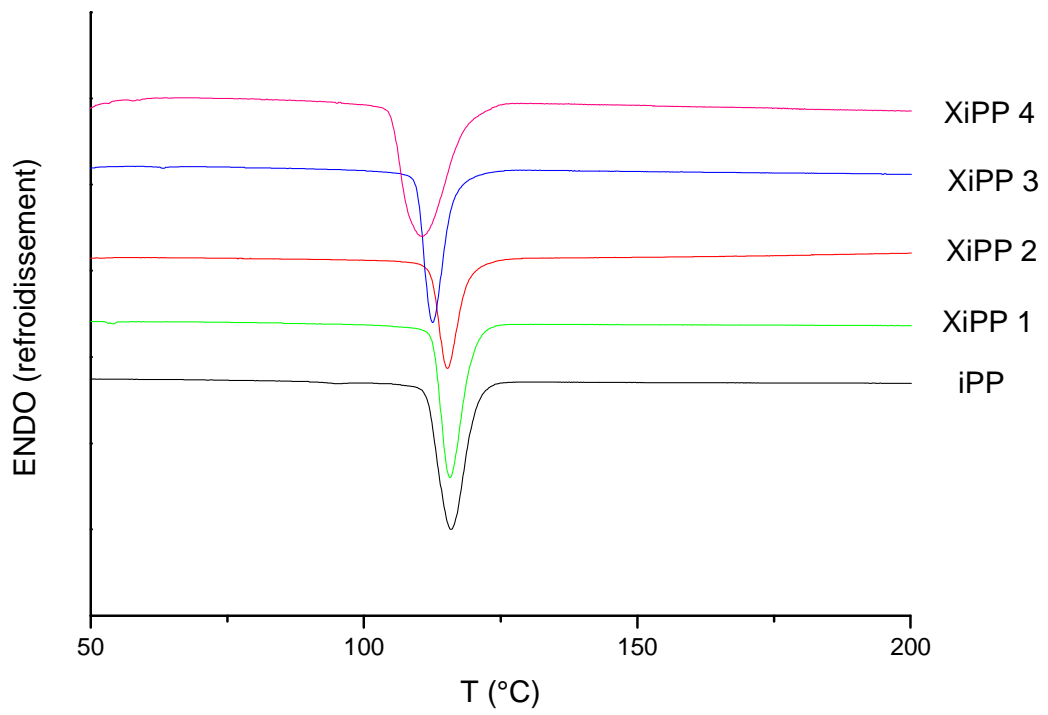


Figure IV-26 : Thermogrammes de cristallisation de l'iPP et des différents matériaux

IV-7 ANALYSE THERMOMECHANIQUE DYNAMIQUE (DMTA) DE L'iPP RETICULE

Le thermogramme de la figure IV-27 représente le facteur de perte ($\tan\delta$) en fonction de la température de l'iPP, il est clair que l'iPP présente deux pics de relaxation, une principale et l'autre secondaire.

La relaxation entre -100 °C à 0 °C est attribuée à la relaxation secondaire β qui n'est pas très prononcée, reliée au réarrangement moléculaire non associatifs localisé des groupes méthyles, dans la région amorphe de l'iPP, la seconde située entre 0 °C et 25 °C , plus importante et plus prononcée, est la relaxation principale α , caractéristique de la température de transition vitreuse T_g de l'iPP, bien que les interactions avec la phase cristalline doivent être aussi considérées.

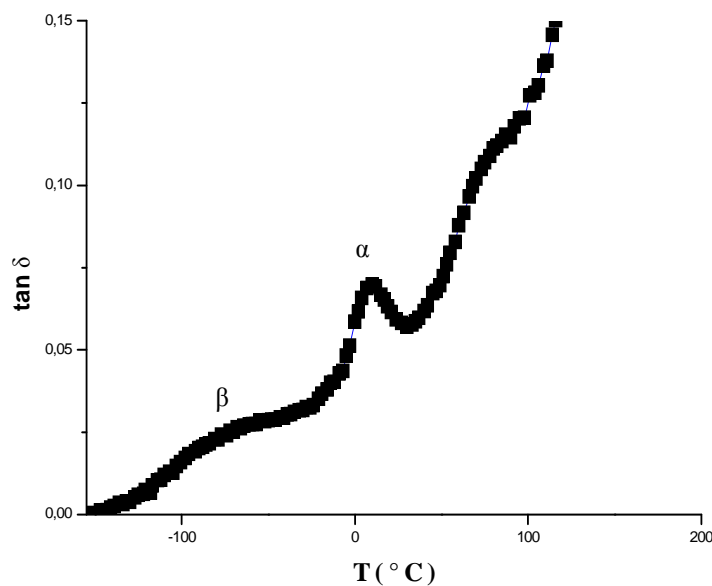


Figure IV-27: Variation de $\tan\delta$ en fonction de la température de l'iPP

A partir des thermogrammes présentés sur les figures IV-28, IV-29, IV-30 et IV-31 il est observé l'apparition d'une relaxation secondaire aux environs de 100 °C .

Transition secondaire β

Dans la zone entre -100 °C et 0 °C , aucune relaxation n'apparaît, cela signifie que le mouvement des segments de chaînes est limité c'est principalement dû à la réticulation [94].

A partir du tableau IV-7 on observe que les valeurs de $\tan \delta$ à $T = -50\text{ }^\circ\text{C}$ présentent des valeurs légèrement inférieures à celle de l'iPP mais constantes pour toutes les compositions.

Ces résultats et ceux des autres analyses, montrent que des réseaux de réticulation différents sont formés dans nos systèmes, ces réseaux sont bidimensionnels et tridimensionnels.

Transition principale α :

La relaxation principale α entre $0\text{ }^\circ\text{C}$ et $25\text{ }^\circ\text{C}$, qui est plus prononcée est attribuée à la température de transition vitreuse $T_g\alpha$. Les valeurs présentées sur le tableau IV-6, nous montrent une augmentation de $5\text{ }^\circ\text{C}$ de T_g pour les compositions XiPP1 et XiPP2, mais insignifiante pour les compositions XiPP3 et XiPP4 par rapport à celle de l'iPP, ceci est dû à la réticulation, car d'après la littérature T_g augmente quand la réticulation se produit, cas du caoutchouc [95]. Il est observé que la présence des agents de réticulation n'affecte pas la transition α à concentrations élevées mais à faibles concentrations.

Transition secondaire α :

D'autre part une transition secondaire se manifeste pour l'ensemble des iPP modifiés à des températures supérieures de $T_g \alpha$ aux environs de $100\text{ }^\circ\text{C}$ mais inférieur à la température de ramollissement de l'iPP qui est de l'ordre de $140\text{ }^\circ\text{C}$.

L'iPP présente un $\tan \delta$ plus élevée alors que tous nos matériaux présentent des valeurs de $\tan \delta$ plus faible mais constante. D'après les travaux de Passaglia et ces collaborateurs, ils attribuent la variation dans cette zone à la partie amorphe associée à la morphologie de la partie cristalline et particulièrement le mécanisme de formation des lamelles [96].

Notre point de vue sur ce comportement, est la présence des chaînes éthyléniques qui peuvent être plus agitées donc plus de mouvements associatifs et par conséquent plus de relaxation ce qui permet de voir le module de conservation plus faible.

Variation de E' en fonction de T :

Si l'on observe les variations du module de conservation E' en fonction de la température à partir des courbes des différents mélanges, un plateau vitreux à faible température est observé. Il n'y a pas de mouvements coopératifs des chaînes dans ce cas précis mais une large relaxation. Ce module est élevé mais (relativement) constant car le solide a un comportement élastique en dessous de T_g et par conséquent le matériau est vitreux et fragile. En chauffant le matériau, on constate la diminution du module de conservation, dû au mouvement de chaînes plus prononcés et conduit l'état viscoélastique. Des mouvements de chaînes coopératifs de

reptation des chaînes ont lieu et favorise la ductibilité, de plus le ramollissement des chaînes éthyléniques générées contribuent à l'amélioration du comportement ductile exprimé par la chute du module de conservation ainsi que les faibles valeurs de facteur de perte pour un intervalle de température large. Nos matériaux présentent un comportement similaire à celui du mélange iPP/EPDM [97].

D'après le tableau IV-7 nous remarquons que les valeurs du module E' à $T = -50\text{ °C}$ ainsi qu'à $T = 25\text{ °C}$, pour les compositions XiPP1 et XiPP2 présentent les valeurs les plus faibles et les valeurs des compositions XiPP3 et XiPP4 sont intermédiaires.

Pour le module E' à 100 °C il présente une grande diminution d'où la valeur est divisée par 3 qui est très significatif, ceci est dû à des chaînes éthyléniques ramollies qui sont très agitées et par conséquent, un effet direct sur le comportement en flexion par exemple.

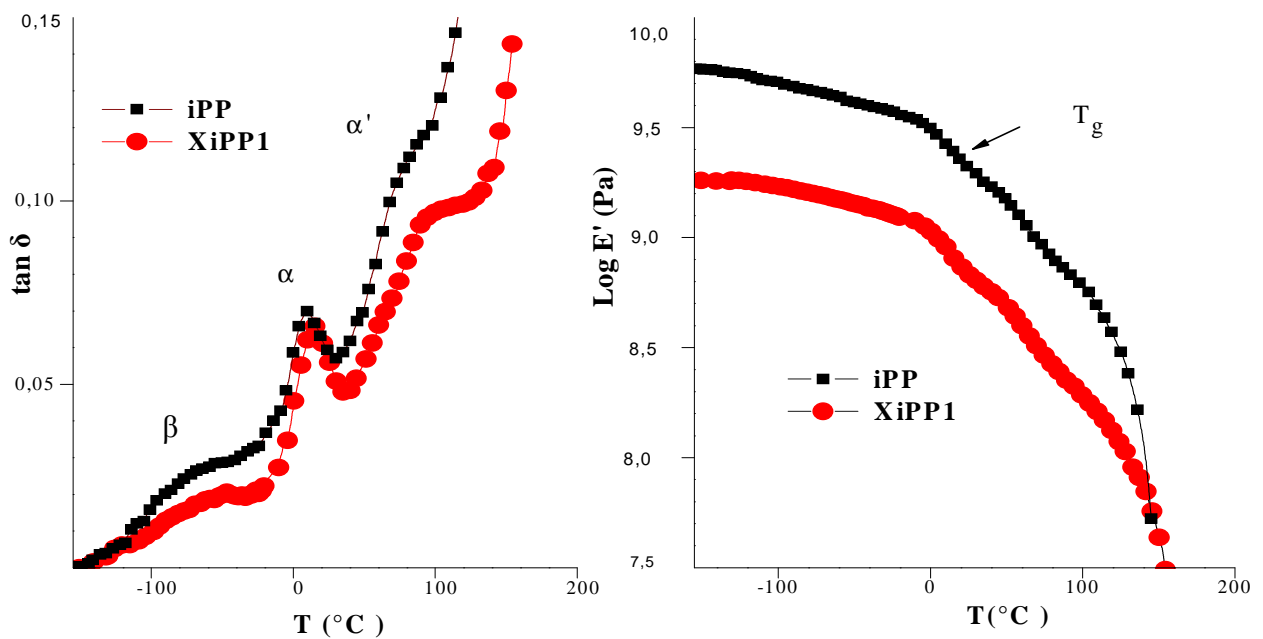


Figure IV-28 : Variation de $\tan \delta$ et de E' en fonction de la température de l'iPP et de l'XiPP1

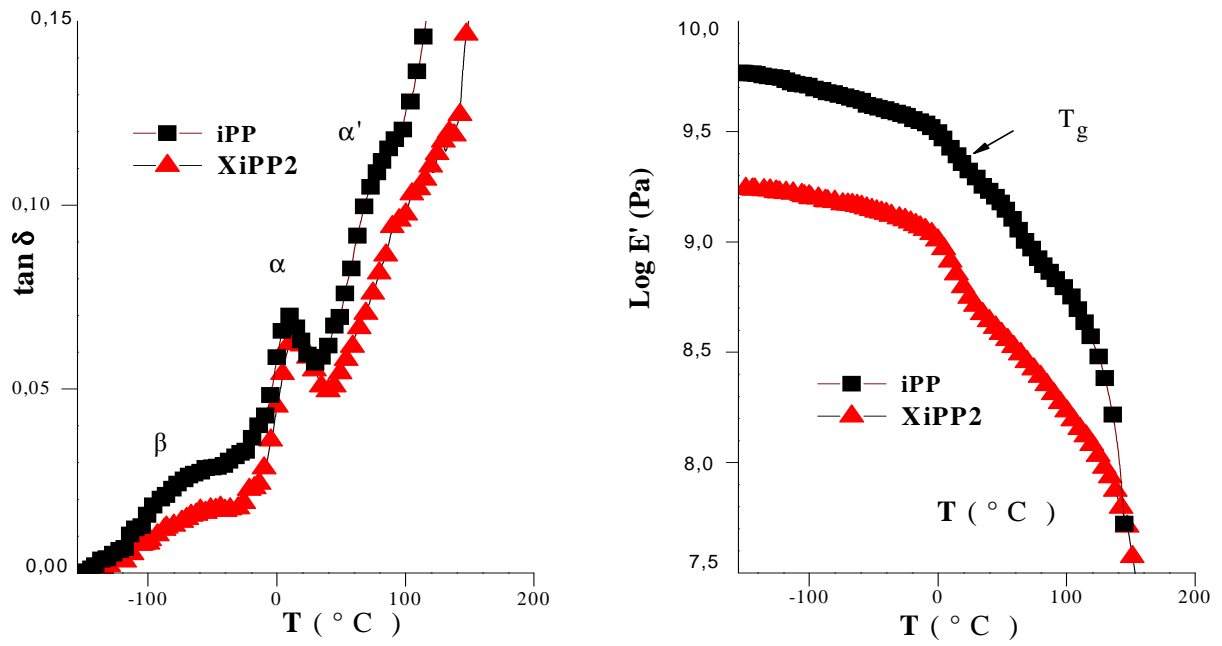


Figure IV-29 : Variation de $\tan \delta$ et de E' en fonction de la température de l'iPP et de l'XiPP2

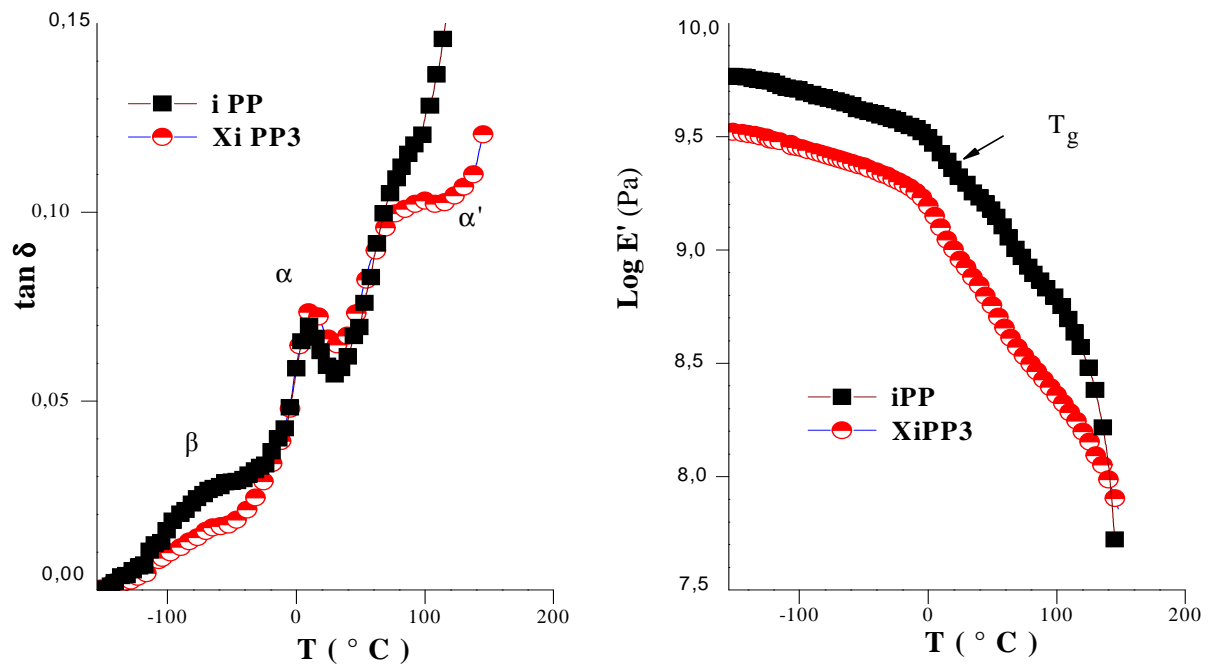


Figure IV-30: Variation de $\tan \delta$ et de E' en fonction de la température de l'iPP et de l'XiPP3

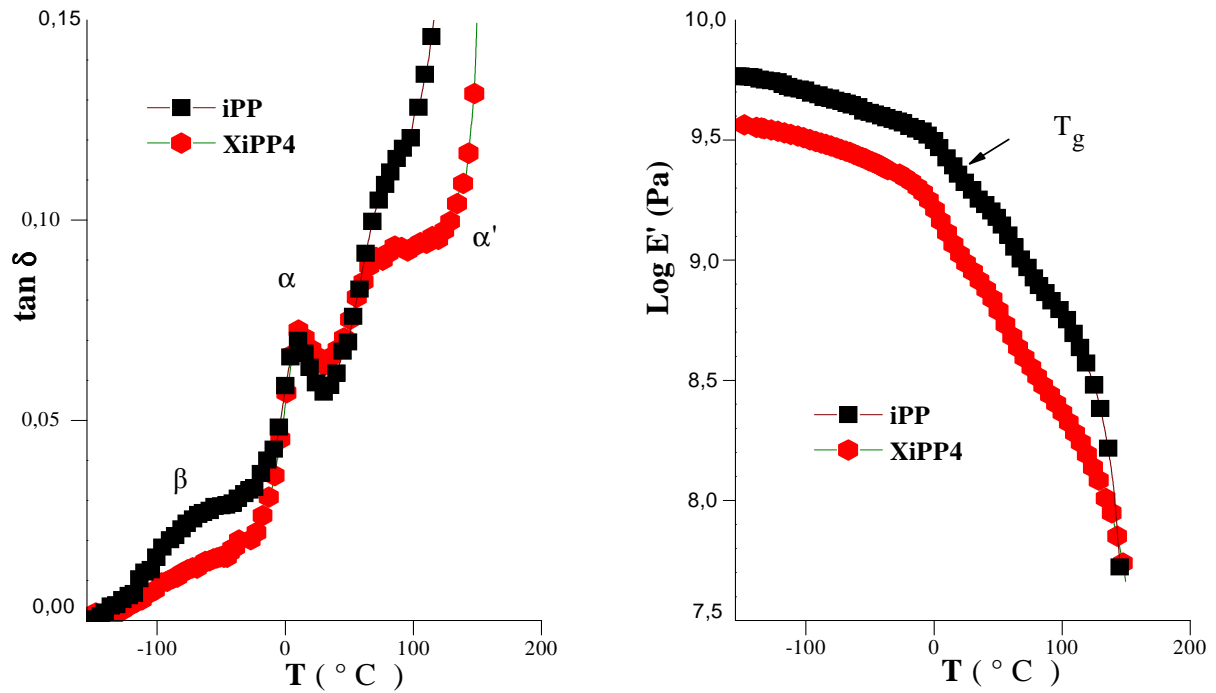


Figure IV-31 : Variation de $\tan \delta$ et de E' en fonction de la température de l'iPP et de l'XiPP4

Tableau IV-7 : Représentation de T_g , T_β , E' et $\tan \delta$ à différentes températures

Matériau	T_β (°C)	T_g (°C)	$E',(25^\circ\text{C})$ (GPa)	$E',(-50^\circ\text{C})$ (GPa)	$E',(100^\circ\text{C})$ (GPa)	$\text{Tan}\delta^{(-50^\circ\text{C})}$	$\text{Tan}\delta^{(100^\circ\text{C})}$
iPP	-----	10	2.1	3.8	6	0.03	0.12
XiPP1	-----	15	0.6	1.4	1.7	0.02	0.10
XiPP2	-----	14	0.5	1.3	1.6	0.02	0.10
XiPP3	-----	12	0.9	2.3	2.1	0.02	0.10
XiPP4	-----	11	1.0	2.5	2.1	0.02	0.10

IV-8 ETUDE RHEOLOGIQUE EN REGIME STATIQUE DE L'iPP RETICULE

Afin d'avoir une meilleure idée sur le comportement rhéologique du nouveau matériau formé, les mesures de la viscosité en régime permanent sont effectuées en utilisant un rhéomètre à plateaux parallèles. La figure IV-33 montre la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour les différentes compositions à $T = 200\text{ °C}$.

Il est clairement observé que la viscosité diminue quand la vitesse de cisaillement augmente ; cette variation suit la loi de puissance. Il est aussi à noter qu'il y a une diminution lente de la viscosité à faibles vitesses de cisaillement ($0.01\text{-}1\text{s}^{-1}$) ; cette diminution est accentuée pour des vitesses de cisaillement intermédiaires (de 1 à 100 s^{-1}). A grandes vitesses de cisaillement ($\geq 100\text{ s}^{-1}$) la viscosité diminue encore avec la même lenteur. Ainsi, on peut distinguer trois phases de diminution de la viscosité qui sont mieux observées pour les teneurs élevées des agents de réticulation (XiPP3 et XiPP4). A partir des valeurs de viscosité trouvées à deux différentes températures (180 °C et 200 °C) pour les quatre matériaux investigués, l'énergie d'activation E_a peut être dérivée, en utilisant l'équation d'Arrhenius, à viscosité à gradient zéro (η_0) [67], [98].

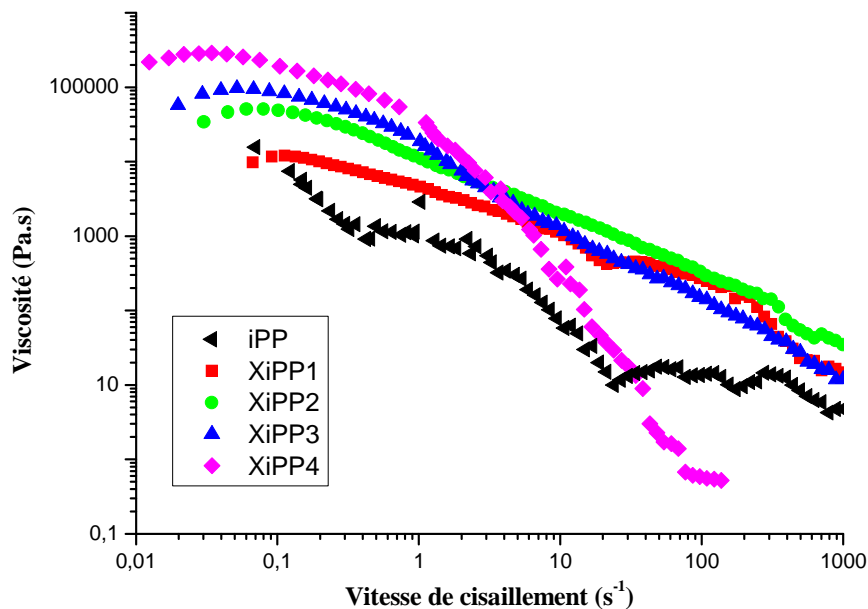


Figure IV-32: Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour les différents matériaux à $T = 200\text{ °C}$

$$\eta_0 = A e^{(-E_a/RT)}$$

D'où:

A = constante; E = énergie d'activation en kJ mol^{-1} ; T= température en K ;

R = $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$: constante des gaz.

Le tableau IV-8 représente ces valeurs de l'énergie d'activation E_a pour les différentes compositions. Là encore la composition XiPP2 se comporte d'une manière particulière, montrant une valeur élevée de E_a . Il est observé que pour une proportion donnée des agents de réticulation la viscosité augmente avec la température. Ce comportement est peu commun et peut être expliqué par le fait que la réticulation est favorisée par l'augmentation de la température, ainsi surmonter l'effet de la température sur la viscosité de l'échantillon. D'autre part, la composition XiPP4 présente une valeur négative de l'énergie d'activation, dû au fait que la viscosité de cette composition diminue quand la température augmente. Ceci peut être attribué à la destruction partielle de la structure fortement réticulée de cet échantillon qui montre une grande teneur de gel.

Tableau IV-8 : Energie d'activation des différents matériaux

Matériau	E_a (kcal·mol⁻¹)
XiPP1	4.332
XiPP2	37.135
XiPP3	13.397
XiPP4	-17.01

La figure IV-33 montre l'effet de la température sur le comportement viscosité-vitesse de cisaillement. Dans ce cas, la composition préparée avec une grande teneur des agents de réticulation XiPP4 est analysée : la phase de transition est observée en premier à des vitesses de cisaillement intermédiaires ; cette transition est moins prononcée à températures élevées de traitement, et aussi, l'intervalle de la vitesse de cisaillement dans laquelle cette transition apparait est court. On conclut que, dans ce cas, l'évolution de la viscosité est très sensible à la température.

En comparant les deux courbes extrêmes correspondantes à $T = 180\text{ °C}$ et $T = 220\text{ °C}$, dans le premier cas, la réaction de réticulation prédomine, mais dans le dernier, il y a une continuité d'équilibre entre la réaction de réticulation (formation des ponts et de longues chaînes), et leur ouverture.

Les deux autres courbes représentent des états intermédiaires. Elles montrent que le matériau subit l'ouverture de la partie réticulée à températures élevées et des vitesses de cisaillement intermédiaires (écoulement laminaire).

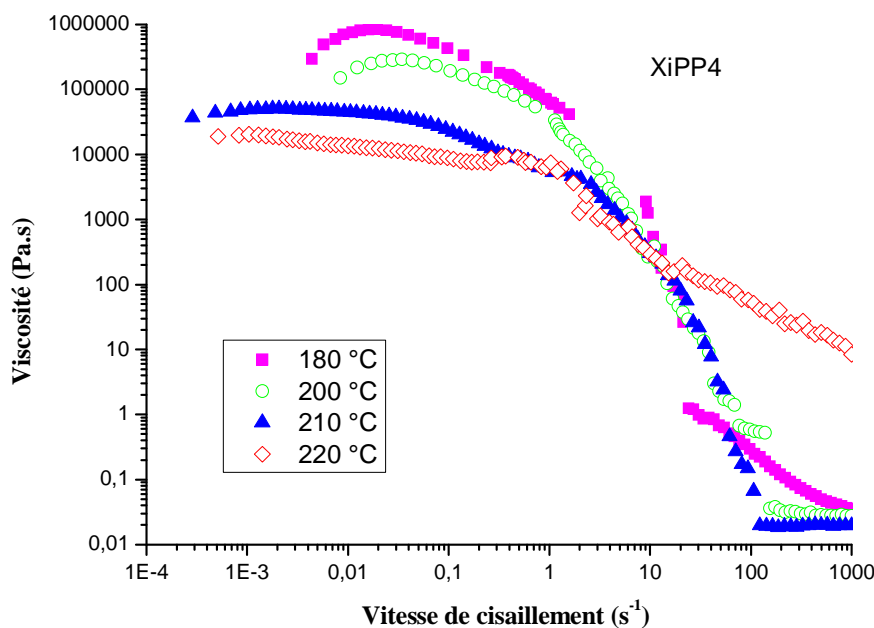


Figure IV-33: Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour XiPP4 à différentes températures

Ce phénomène est plus apparent pour les degrés élevés de réticulation. Ceci est dû au fait que les liens entre différents ponts sont des bandes covalentes.

Les liaisons covalentes sont connues comme étant très fortes à basses températures à l'état solide, aussi bien qu'à petites vitesses de cisaillement à l'état fondu.

Pourtant, ces bandes deviennent faibles à températures très élevées et à des vitesses de cisaillement élevées et intermédiaires, à l'état fondu (220 °C dans notre cas, voir figure IV-33). Ce comportement est similaire au cas de la réticulation réversible selon le système de la réaction de Diels-Alder [99,100]. Il est à noter que, régulièrement pour les

degrés de réticulation élevés les valeurs de la viscosité obtenues à grandes vitesses de cisaillement sont très faibles pour toutes les compositions, et tout à fait similaires à celle de l'iPP (voir figure IV-32). On considère le résultat tel qu'il est extrêmement intéressant.

En effet, cette méthode de réticulation doit être utilisée afin d'obtenir un nouveau type d'iPP (voir figure IV-7) avec des caractéristiques rhéologiques un peu spécifiques qui permettent de contrôler la viscosité en utilisant un cisaillement et une température bien définis [101].

Chapitre V

Résultats et Discussion de la Réticulation de l'iPP Réticulé

V-1 TAUX DE GEL DE LA RETICULATION DE L'iPP RETICULE

Les résultats obtenus présentés dans le tableau V-1 montrent clairement que quand la concentration des agents de réticulation augmente, les taux de gel augmentent à son tour et peut atteindre une valeur de 80 % en masse. Cela signifie qu'il ya bien eu un changement de la structure de l'iPP avec la formation des réseaux bidimensionnels et tridimensionnels.

Ce qui est remarquable c'est le taux de gel est plus important que dans le cas de l'iPP réticulé, c'est-à-dire que le degré de réticulation est plus élevé, ce qui concorde parfaitement avec les résultats obtenus par l'analyse de IRTF qui montrent la diminution de la quantité des groupements carbonyle donc la diminution de l'oxydation de l'iPP.

Tableau V-1 : Valeurs de concentration de gel pour les différents matériaux

matériau	Concentration de gel (%)
XiPP1	17
XiPP5	45
XiPP6	76
XiPP7	80

V-2 SPECTROSCOPIE IRTF DE LA RETICULATION DE L'iPP RETICULE

V-2-1 Identification des bandes caractéristiques des iPP modifiés

A partir des spectres représentés dans la figure V-1 caractérisant les différents iPP modifiés, il est observé que les bandes caractéristiques de l'iPP apparaissent avec quelques bandes additionnelles qui sont attribuées au changement de la structure de nos différents matériaux dû à la réaction de réticulation.

L'apparition d'une bande d'absorption 1745 cm^{-1} pour toutes les compositions attribuée à la déformation du groupe fonctionnel Carbonyle C=O, ceci est considéré comme une indication de l'oxydation du polypropylène isotactique. Il est remarqué que cette bande est moins intense que celle pour les mélanges des iPP réticulés à différents degré de réticulation, ce qui signifie que la dégradation présente un degré moins important dans ce cas [83].

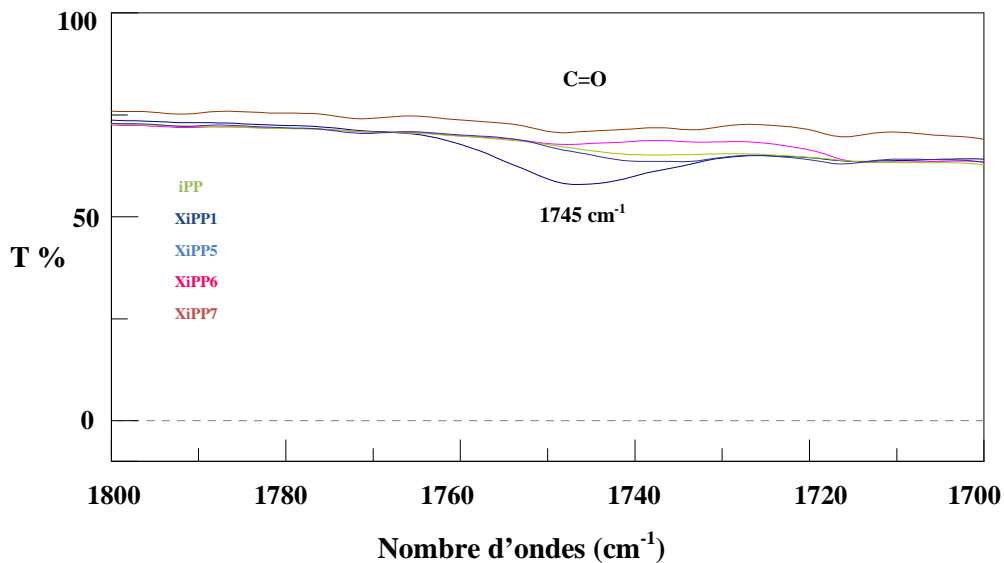


Figure V-1 : Spectres IRTF des iPP modifiés compris dans l'intervalle $1800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$

D'après le spectre représenté dans la figure V-2, il est remarqué l'apparition de nouvelles bandes aux environs de $750\text{-}650\text{ cm}^{-1}$. L'identification de ces pics a révélée que la bande absorbée à 732 cm^{-1} qui caractérise la rotation dans le plan β du C-H de $-(\text{CH}_2)_n-$ disparaît pour la composition XiPP1 mais, se transforme en un doublet résultant de la rotation dans le plan ($\rho\text{ CH}_2$) des groupes méthylènes dans lesquelles ces derniers se

balancent en phase à 720 et 727 cm^{-1} pour des chaînes linéaires de sept atomes de carbones et plus, Il a été observé que l'intensité de ce doublet varie d'une façon proportionnelle à la composition des agents de réticulation ajoutés. D'autre part il est observé l'apparition d'une nouvelle bande à 700 cm^{-1} mais seulement pour la composition XiPP5, qui représente également une deuxième bande de vibration d'élongation de la liaison C-S.

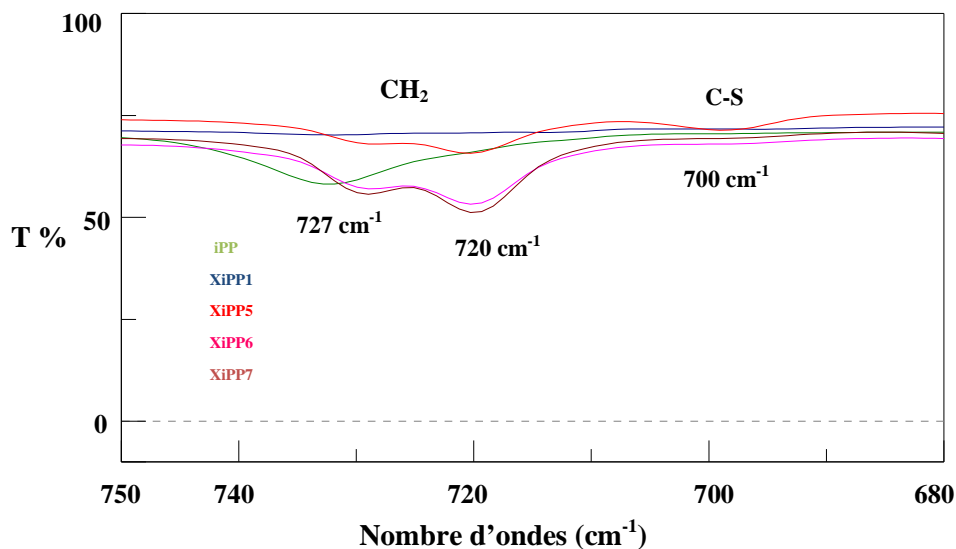


Figure V-2 : Spectres IRTF des iPP modifiés compris dans l'intervalle 750-680 cm^{-1}

Le spectre représenté dans la figure V-3 qui s'étale entre 1000-400 cm^{-1} montre l'apparition de nouvelles bandes, leur identification a révélée que la bande absorbée à 500 cm^{-1} représente la vibration d'élongation de disulfure S-S asymétrique, il est observé que son intensité augmente en fonction de la composition des agents de réticulation.

Pour les compositions XiPP6 et XiPP7, il est observé aussi que deux nouvelles bandes apparaissent entre 619-594 cm^{-1} d'où la bande à 619 cm^{-1} qui caractérise la vibration d'élongation de la liaison C-S et la deuxième bande qui apparait à 594 cm^{-1} caractérise la vibration d'élongation de disulfure S-S asymétrique.

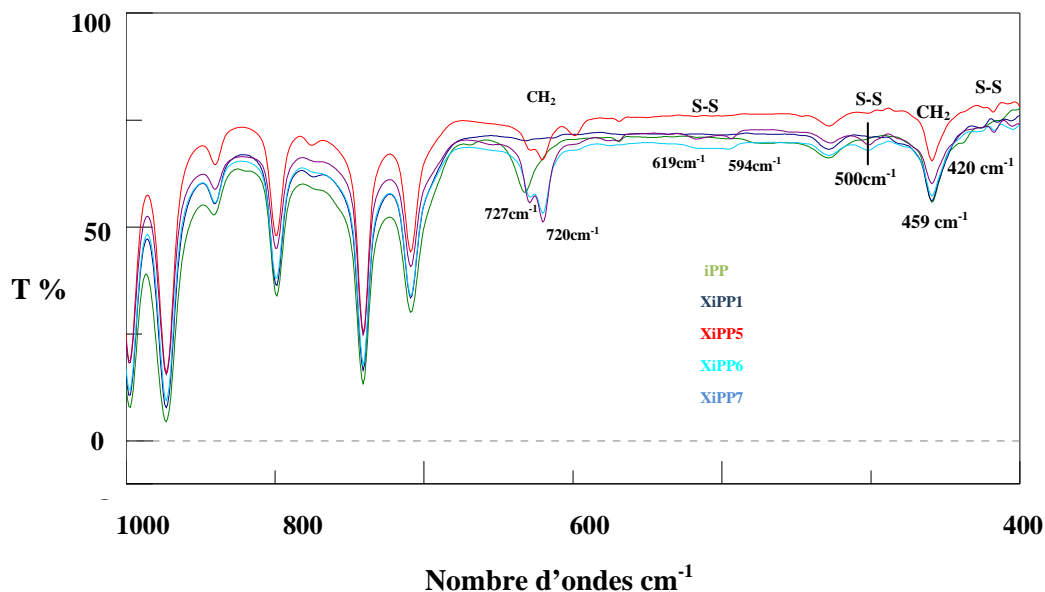


Figure V-3 : Spectres IRTF des iPP modifiés compris dans l'intervalle 1000-400 cm^{-1}

L'intensité de la bande à 459 cm^{-1} qui caractérise le balancement de CH_2 , augmente en fonction de la composition des agents de réticulation.

Aussi, une nouvelle bande de faible intensité à 425 cm^{-1} représente également la vibration d'élongation de disulfure S-S. Il est reporté dans la littérature que ces bandes sont toujours de faibles intensités dans cette gamme.

D'après les différentes observations, l'apparition de nouvelles bandes sont la conséquence directe de la réaction de réticulation.

Il n'est pas exclu que d'autres réactions secondaires ou de combinaison sont présentes afin de saturer les différents radicaux ou macroradicaux lors de la réaction de terminaison, qui sont représentées dans le mécanisme réactionnel (voir chapitre V p. 125).

V-3 SPECTROSCOPIE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU SOLIDE RMN C¹³ DE LA RETICULATION DE L'iPP RETICULE

Les résultats de l'analyse par spectroscopie RMN C¹³ nous révèlent à partir des spectres des iPP modifiés qu'il y a apparition des pics caractéristiques de l'iPP ainsi que des pics additionnels à très faibles intensités à 31 ppm et à 32.8 ppm qui sont attribués à la présence des séquences $-(CH_2)_n-$ du PE sous les deux formes amorphe et cristalline respectivement.

Leurs intensités augmentent en fonction de la teneur des agents de réticulation, ce qui signifie que la fraction du PE générée augmente avec l'augmentation de la teneur des agents de réticulation [62]. Il est observé que les pics de la forme cristalline sont plus intenses que ceux de la forme amorphe ce qui veut dire que le PE généré est fortement cristallin voir le tableau V-2.

Un nouveau pic qui apparait à 39 ppm caractéristique des liaisons covalentes possibles à base de C-S, C-N en relation avec la structure chimique des greffants qui favorisent la formation de ces présentes liaisons. Il est à noter que l'intensité de ce pic ne varie que peu, elle est presque reste constante.

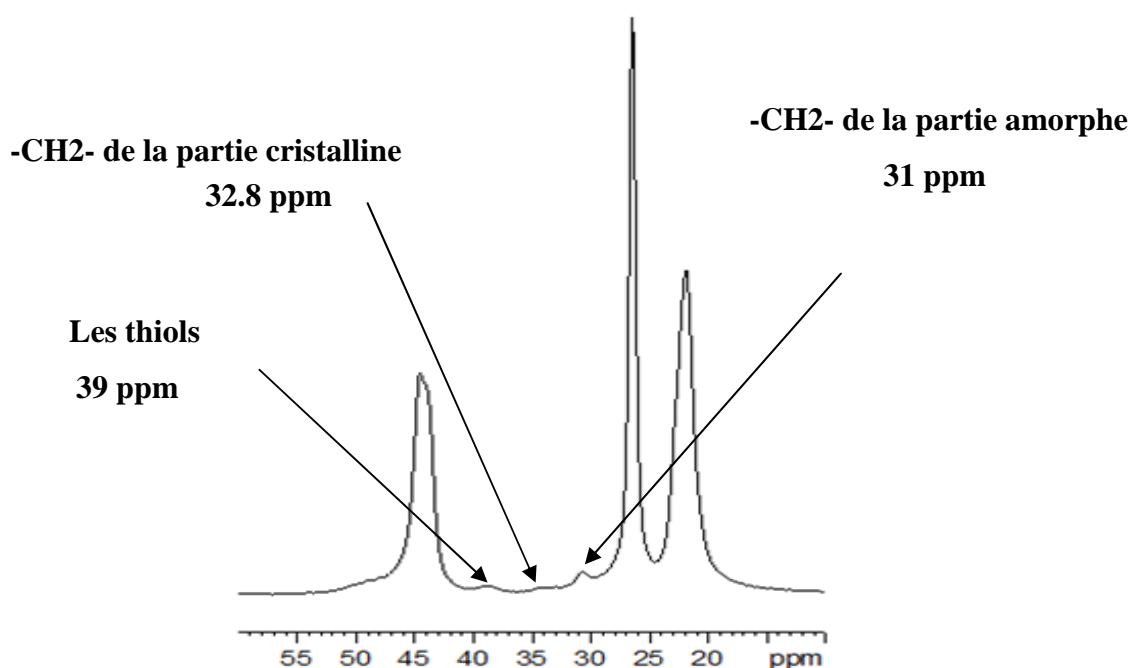


Figure IV-4 : Spectre RMN de l'iPP1

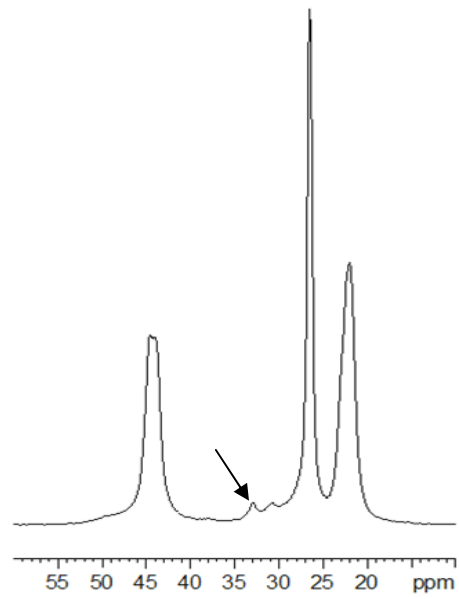


Figure V-5: Spectre RMN C^{13} de l'XiPP5

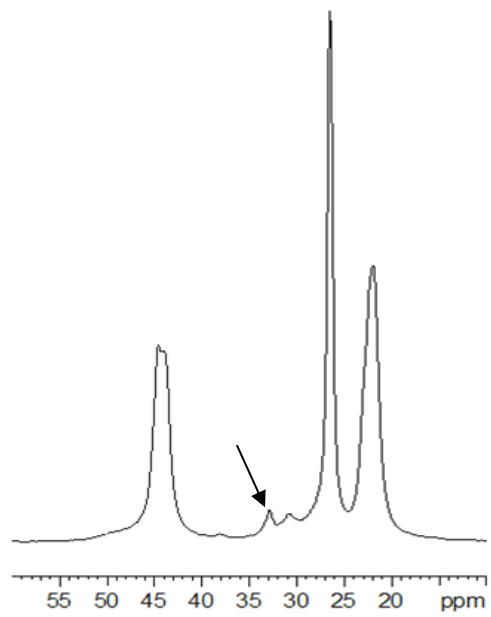


Figure V-6: Spectre RMN C^{13} de l'XiPP6

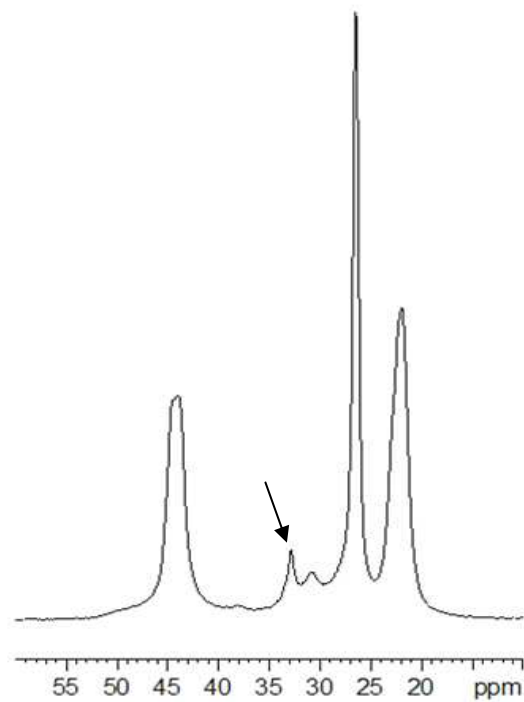


Figure V-7: Spectre RMN C¹³ de l'XiPP7

Tableau V-2: Intensité des pics de la chaîne éthylénique générée

Matériau	Pics additionnels	
	31 ppm	32.8 ppm
iPP	-	-
XiPP1	37	8
XiPP5	34	58
XiPP6	46	69
XiPP7	96	114

Le tableau V-3 représente les intensités des pics de l'iPP ainsi que les différents groupements CH₂, CH₃ et CH, une légère diminution des intensités de CH₂ et du CH est observée par rapport à celle de l'iPP, mais le rapport de CH₂/CH reste constant, ce qui signifie que la diminution reste la même pour ces deux groupements. On peut confirmer que les deux carbones α et β sont des sites de réactions et que les différents agents agressifs agissent sur l'un ou l'autre d'une façon préférencielle et aussi selon leur réactivité. Nous ne pouvons en aucun cas dire que les réactions sont simultanées ou successives, mais que contrairement au cas de l'iPP, le PE avec le peroxyde le carbone α est le site actif et aussi il y a seulement l'abstraction de H alors que dans ce présent cas nous observons qu'il y a aussi une attaque sur le carbone β qui est un résultat très important pour mieux comprendre le processus de ce type de réticulation et aussi de sa réversibilité.

il est aussi observé que les groupements CH et le CH₃ augmentent et que les rapports CH/CH₃ et CH₂/CH₃ augmentent aussi, ceci signifie que le carbone α est le site le plus sollicité que le carbone β et que l'abstraction de H et aussi accompagnée de l'abstraction de CH₃. Cette augmentation signifie que la chaîne macromoléculaire a subi une réaction chimique au niveau du carbone α et que l'abstraction du groupement substitué CH₃ est nouveau et, par conséquent, peut conduire à la réaction de combinaison si ce site n'est pas attaqué par les oxyradicaux du peroxyde. La réaction de réticulation est, en elle même complexe, de plus elle est réversible ajouter à cela la formation de chaînes. Il est difficile de déterminer toutes les réactions impliquées dans notre système mais la réticulation réversible existe et elle est bien présente, le choix de représentation du mécanisme réactionnel basé sur l'abstraction de H est volontaire pour illustrer le mécanisme le plus probable et le proche de la réalité.

Tableau V-3: Représentation des intensités des pics des groupements CH₂, CH et CH₃ et leurs rapport

Echantillon	CH ₂	CH	CH ₃	CH/CH ₃	CH ₂ /CH ₃	CH ₂ /CH
iPP	646	736	871	0.85	0.74	0.88
XiPP1	629	705	790	0.89	0.80	0.89
XiPP5	622	698	737	0.95	0.84	0.89
XiPP6	614	700	772	0.91	0.80	0.88
XiPP 7	634	736	775	0.95	0.82	0.86

V-4 DIFFRACTION DES RAYONS X AUX GRANDS ANGLES DE LA RETICULATION DE L'iPP RETICULE

D'après les diffractogrammes des figures V-8, V-9, V-10 et V-11, il est remarqué que les iPP modifiés présentent de nouveaux pics par rapport au diffractogramme de l'iPP.

A partir du diffractogramme de la figure V-9 il est observé l'apparition d'un pic à $2\theta = 16.2^\circ$ qui caractérise dans le plan (300) la forme β , aussi le pic à $2\theta = 14.1^\circ$ devient plus intense il caractérise dans les plans (110) et (111) les formes $(\alpha + \beta)$ leur pics sont en convolution. Il est observé aussi que le pic à $2\theta = 21^\circ$ caractérise la conjugaison des deux formes $(\alpha + \beta)$ dans les plans (111) et (301), leurs pics respectifs sont en convolution [103].

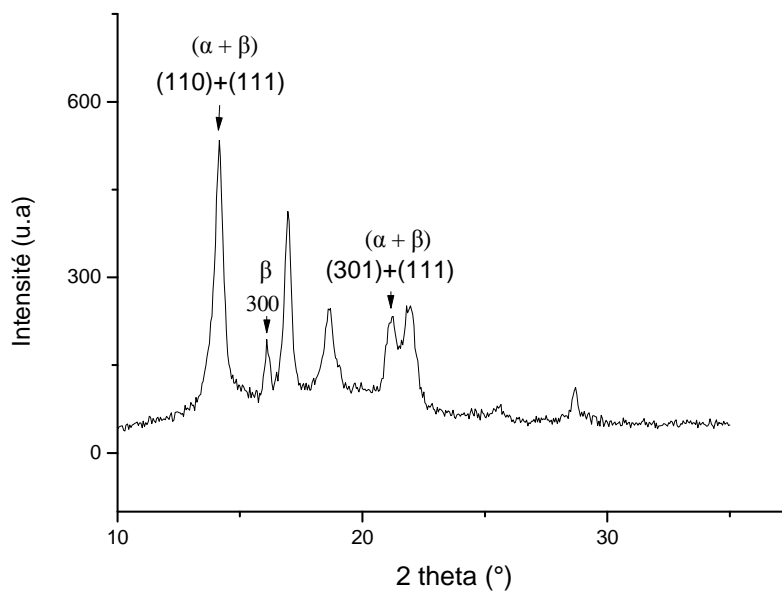


Figure V-8 : Diffractogramme de WAXS de l'XiPP1

Les diffractogrammes des figures V-9, V-10 et V-11 sont similaires, il est observé l'apparition d'un nouveau pic à $2\theta = 16.2^\circ$ qui caractérise dans le plan (300) la forme β , aussi un pic à $2\theta = 21^\circ$ qui caractérise la conjugaison des deux formes $(\alpha + \beta)$ dans les plans (111) et (301) leur pics respectifs sont en convolution, le pic à $2\theta = 28.5^\circ$ caractérise la convolution des pics des formes $(\alpha + \gamma)$ dans les plans (220) et (222) respectivement [91,92].

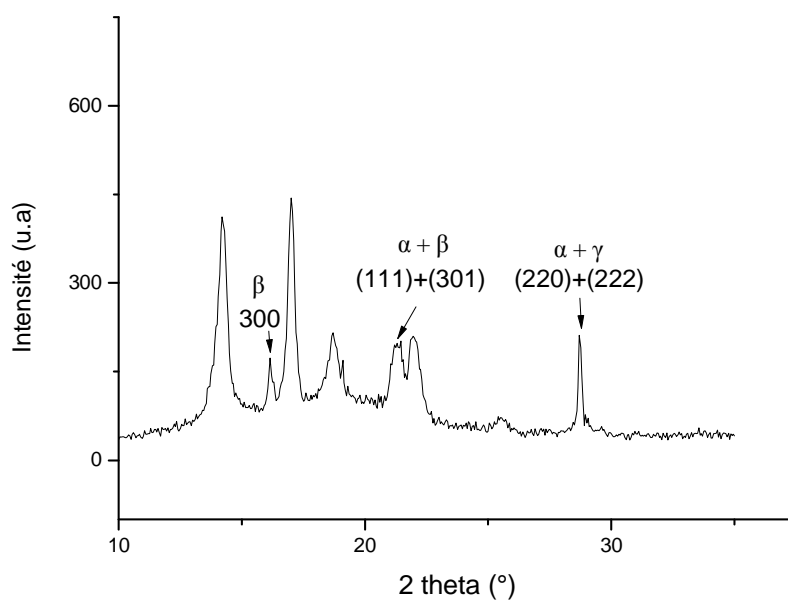


Figure V-9 : Diffractogramme de WAXS de l'XiPP5

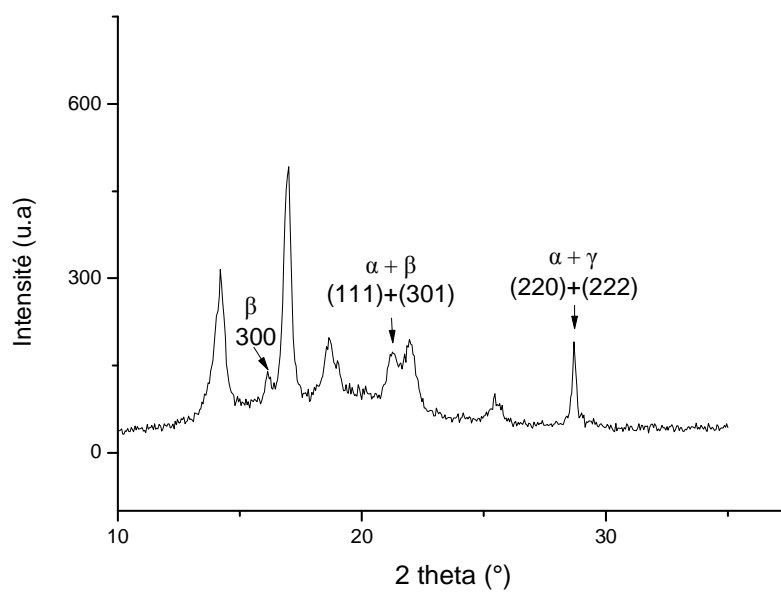


Figure V-10 : Diffractogramme de WAXS de l'XiPP6

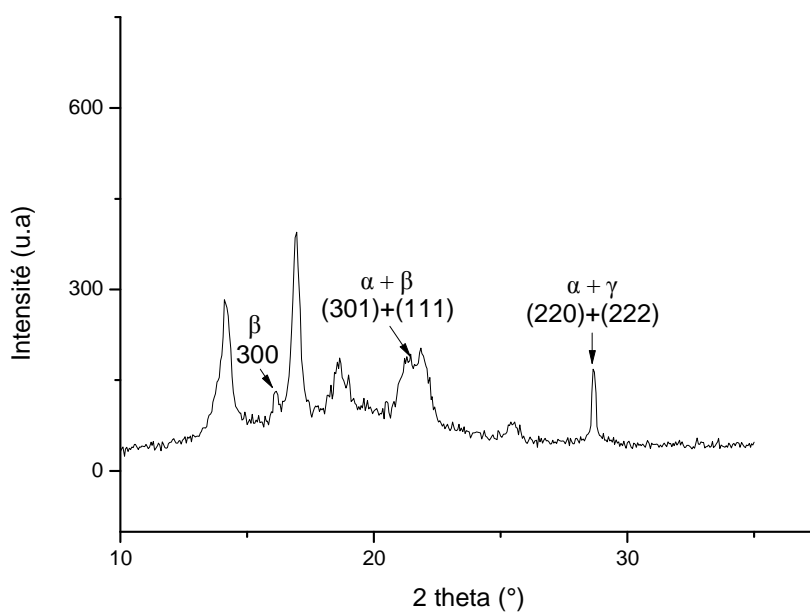


Figure V-11 : Diffractogramme de DRX du XiPP7

A partir du tableau V-4, il est observé une légère diminution du taux de cristallinité pour toutes les compositions par rapport à l'iPP, ce qui veut dire que la réticulation affecte le processus de cristallisation. Ceci est accompagné par la formation de nouvelles formes β et γ avec des cristallites de dimensions plus faibles, ceci est conforté par les résultats de DSC.

Tableau V-4 : Taux de cristallinité pour l'iPP et les différents matériaux

matériau	χ_{DRX} (%)
iPP	48
XiPP1	45
XiPP5	43
XiPP6	41
XiPP7	43

V-5 L'ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC) DE LA RETICULATION DE L'iPP RETICULE

D'après les thermogrammes de DSC des différents matériaux modifiés, il est observé qu'aussi bien que l'iPP, que les iPP modifiés exhibent un seul pic de température de fusion T_f excepté la composition XiPP1, mais d'après la diminution des valeurs de T_f , ceci ne veut nullement signifier qu'il ya une seule phase cristalline [102].

Il est aussi observé que les compositions XiPP1, XiPP5 et XiPP7 présentent des enthalpies de fusion de la partie cristalline du polyéthylène généré. D'autre part, les résultats de RMN C^{13} et IRTF confirme la présence de chaînes cristallines du PE, ceci est un des points relevant de ce présent mode de réticulation, d'après les études précédentes [62,63], la fraction générée dépend non seulement de la teneur des agents de réticulation mais aussi du type d'iPP.

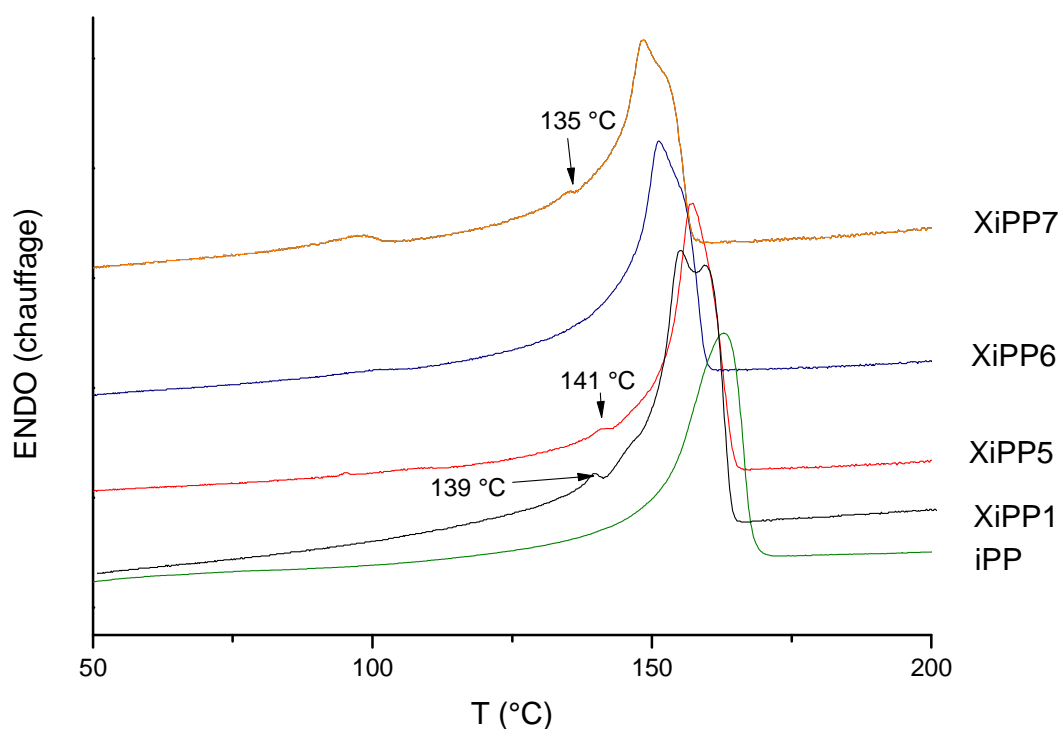


Figure V-12 : Thermogrammes de DSC de l'iPP et des différents matériaux

Le taux de cristallinité des différents matériaux modifiés calculé par DSC diminue. Ce résultat est confirmé par les résultats trouvés par DRX, mais des modifications de la forme des cristallites ne sont pas observées clairement pour l'ensemble des matériaux excepté XiPP1 qui manifeste deux pics en convolution.

Le calcul de l'épaisseur des lamelles L_c à partir de l'équation de Gibbs-Thomson qui exprime la taille des cristallites des différentes compositions est représenté dans le tableau V-5, montre que L_c diminue et les cristallites deviennent de plus petite taille et perdent jusqu'à 25% de leurs dimensions. La relation établie entre les dimensions des cristallites et la température de fusion est vérifiée. D'autre part, pendant la formation des cristallites il est observé que les températures de cristallisation sont plus élevées que celle de l'iPP. Ceci explique que le processus de cristallisation nécessite des températures plus élevées pour permettre aux chaînes régulières de s'arranger correctement. Le réseau de réticulation empêche la croissance ou le développement des chaînes ce qui justifie la diminution de L_c .

Aussi la présence des nouvelles formes β , γ , $(\alpha + \beta)$ et $(\alpha + \gamma)$ en convolution contribuent à la diminution de T_f et l'augmentation de T_c , ceci est la conséquence de la formation du réseau de réticulation. En conclusion nos matériaux présentent des formes de cristallites en parfaite convolution excepté l'XiPP1 qui présente deux pics de fusion en convolution du moment qu'il présente un seul pic de cristallisation comme l'ensemble de nos matériaux.

Concernant les résultats du taux de cristallinité qui diminue de 55% à 41% est significatif et est aussi une autre conséquence de la réticulation (voir tableau V-5).

En comparaison avec les résultats de la première étude, nous avons un système où la densification des réseaux est progressive est fait intervenir aussi la présence de nouvelles structure qui empêche le processus de cristallisation.

Tableau V-5: Représentation des températures de fusion, la taille des cristallites, l'enthalpie et le taux de cristallinité pour les différentes compositions

Matériau	$T_{f1}(^{\circ}\text{C})$	$T_{f2}(^{\circ}\text{C})$	$L_{c1}(\text{nm})$	$L_{c2}(\text{nm})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$	$\chi_{\text{crist}}(\%)$
iPP	163	-	16	-	114.1	55
XiPP1	156	159	12	14	99.6	48
XiPP5	157	141	14	9	101.9	49
XiPP6	153	-	12	-	92.8	45
XiPP7	150	135	11	8	85.4	41

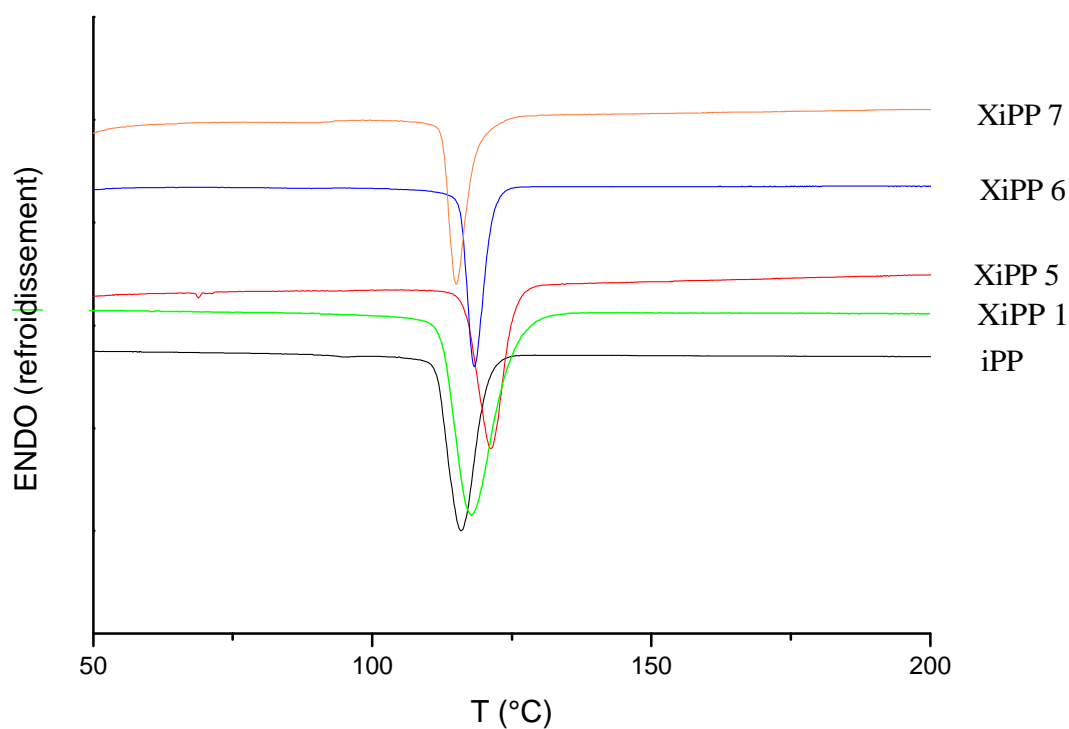


Figure V-13 : Thermogrammes de cristallisation de l'iPP et des différents matériaux

V-6 ANALYSE THERMOMECHANIQUE DYNAMIQUE (DMTA) DE LA RETICULATION DE L'iPP RETICULE

Les résultats de DMTA pour les différentes compositions illustrés dans les figures V-14, V-15, V-16 et V-17 présentent deux transitions ou relaxations α , β principales qui sont situées aux environs de $T = -50\text{ °C}$ et à $T = 10\text{ °C}$, excepté la composition XiPP1 pour qui la relaxation à $T = -50\text{ °C}$ n'apparaît pas mais présente un large épaulement qui peut être considéré comme une transition secondaire, car pour un intervalle de température large $\tan \delta$ ne varie pas.

Transition β

Cette nouvelle transition à $T_g = -50\text{ °C}$ pourrait être attribuée principalement aux segments de chaînes libres non associés au mouvement de la chaîne principale dans la région amorphe [104]. Seulement, cette transition est due à une nouvelle structure obtenue qui manifeste ce genre de comportement non approprié à l'iPP. De plus la valeur de la nouvelle $T_g \beta$ est supérieure à celle du PE qui est de l'ordre de -80 à -100 °C . Il est observé une augmentation de cette dernière avec l'augmentation de la teneur des agents de réticulation. Ce phénomène est en bon agrément avec la théorie, c'est-à-dire que la réticulation fait augmenter la température de transition vitreuse T_g aussi l'ajout successif des agents très actifs fait que les réseaux déjà existants subissent une autre réticulation d'une plus grande densification.

Le phénomène est complexe et peut être dû aux différentes contributions :

- a- A la contribution du réseau du PE réticulé.
- b- A la combinaison de ces deux réseaux c'est-à-dire, la possibilité que le réseau du PE soit piégé ou en d'autre terme in-situé dans le réseau de l'iPP réticulé, un genre d'IPN.
- c- A la formation d'un réseau complexe d'IPN, à partir des chaînes éthyléniques de la partie amorphe piégées dans le réseau de l'iPP réticulé.

En conclusion, cette nouvelle architecture structurale peut expliquer en partie l'augmentation de 30 °C de la température de transition à $T_g = -50\text{ °C}$ au lieu de $T_g = -80\text{ °C}$. Ce phénomène est conforté par l'apparition d'une transition secondaire aux environs de $T = 100\text{ °C}$ qui est la conséquence du ramollissement de notre PE généré.

Transition α

Il est observé à partir du tableau V-6 que là aussi la transition α est affectée par le phénomène de réticulation car, $T_g \alpha$ augmente avec l'augmentation du degré de réticulation, une variation qui peut atteindre 8°C pour les degrés de réticulation les plus élevés.

Transition α'

A partir des thermogrammes il est observé qu'une nouvelle relaxation se manifeste aux environs de 100 °C, c'est la transition α' , sous forme d'un épaulement, c'est le ramollissement du PE généré dans cet intervalle de température. Une amélioration de la viscoélasticité selon les valeurs du module de conservation. D'après des travaux antérieurs [105], qui attribuent ce changement de comportement aux phases amorphes voisines aux lamelles des parties cristallines. De plus, nous proposons que ce comportement est dû à la partie amorphe de la chaîne éthylénique générée, car la température de ramollissement du PE est de l'ordre 70°C, du moment que l'intervalle de la transition correspond parfaitement à cette zone appelée zone viscoélastique irréversible.

Variation du module de conservation E' en fonction de T

La variation du module de conservation E' en fonction de la température des différentes compositions présentée sur les figures V-14, V-15, V-16 et V-17, un plateau vitreux à faible température est observé. Il n'y a pas de mouvements coopératifs des chaînes. Ce module est (relativement) constant car le solide a un comportement élastique en dessous de T_g , le matériau est vitreux et fragile. En chauffant, on constate la chute du module de conservation, le comportement devient viscoélastique. Des mouvements coopératifs de reptation des chaînes ont lieu.

A partir du tableau V-6 nous observons qu'à $T_g \beta = -50$ °C une diminution importante du module de conservation E' pour les compositions XiPP1 et XiPP5, mais moins significative pour les compositions XiPP6 et XiPP7, puis une diminution importante du module de conservation est observée.

Et enfin à $T\alpha = 100$ °C, il est observé que les différents modules de conservation sont largement inférieurs à celui de l'iPP, la valeur est divisée par 3 ce qui a un effet non négligeable et pourrait avoir un effet sur le comportement en particulier la ductibilité.

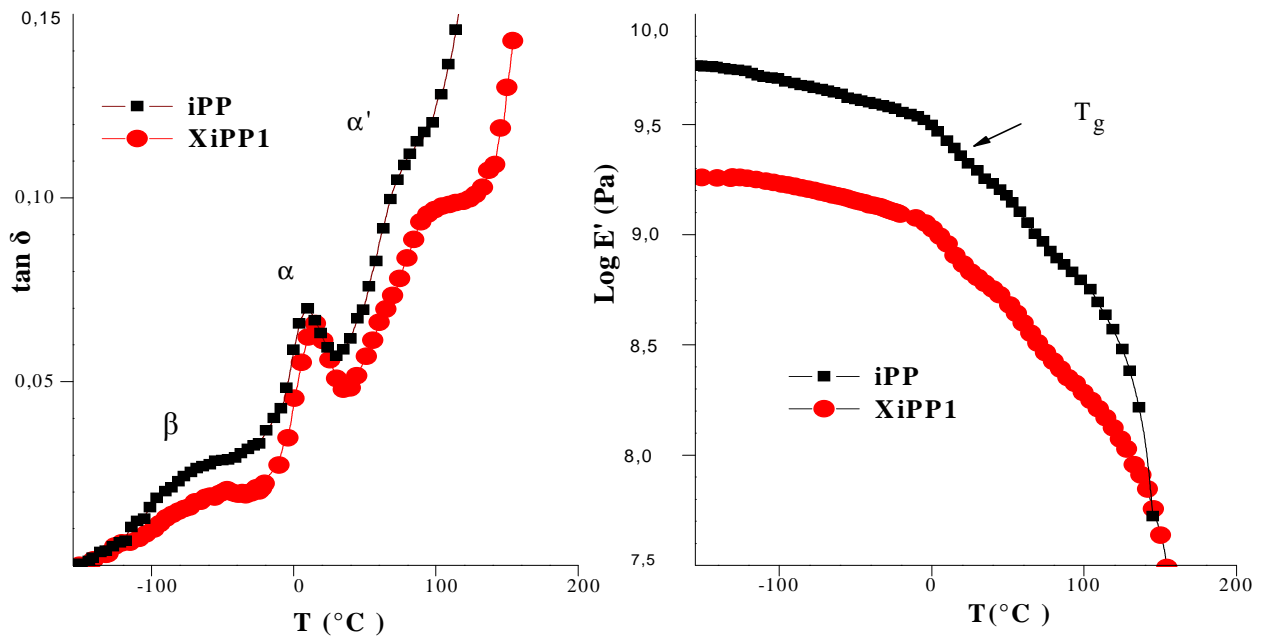


Figure V-14 : Variation de $\tan \delta$ et E' en fonction de la température de l'iPP et de l'XiPP1

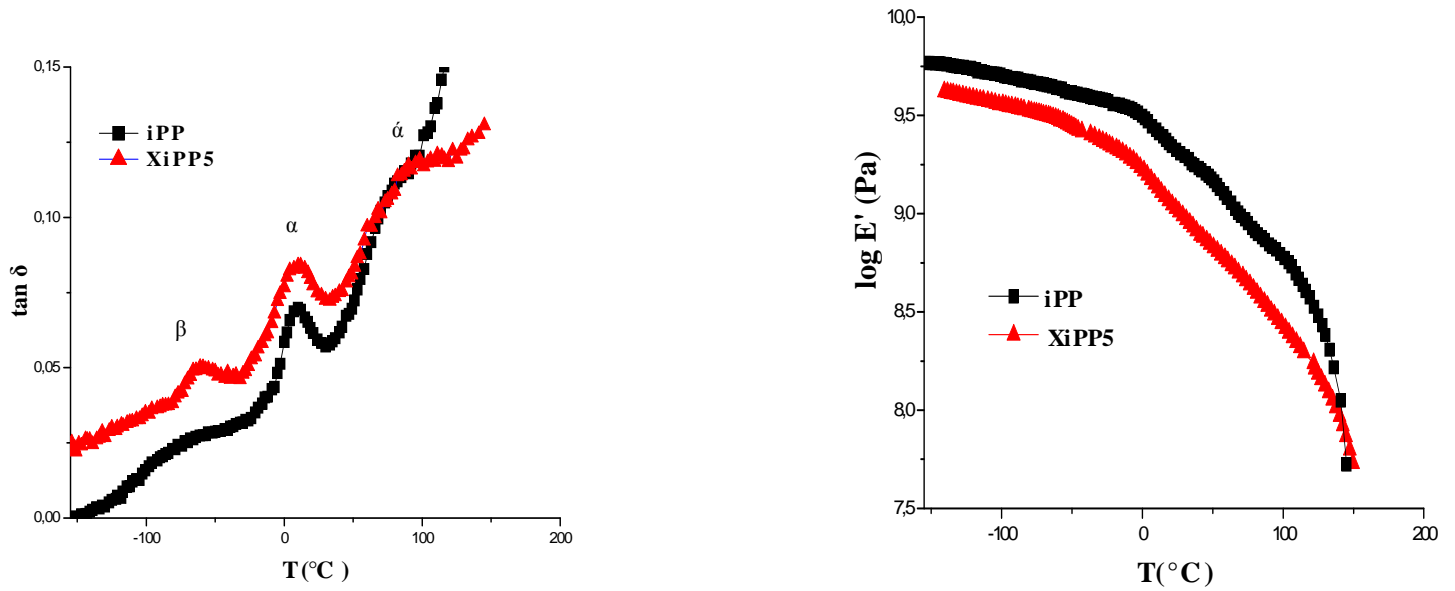


Figure V-15: Variation de $\tan \delta$ et E' en fonction de la température de l'iPP et de l'XiPP5

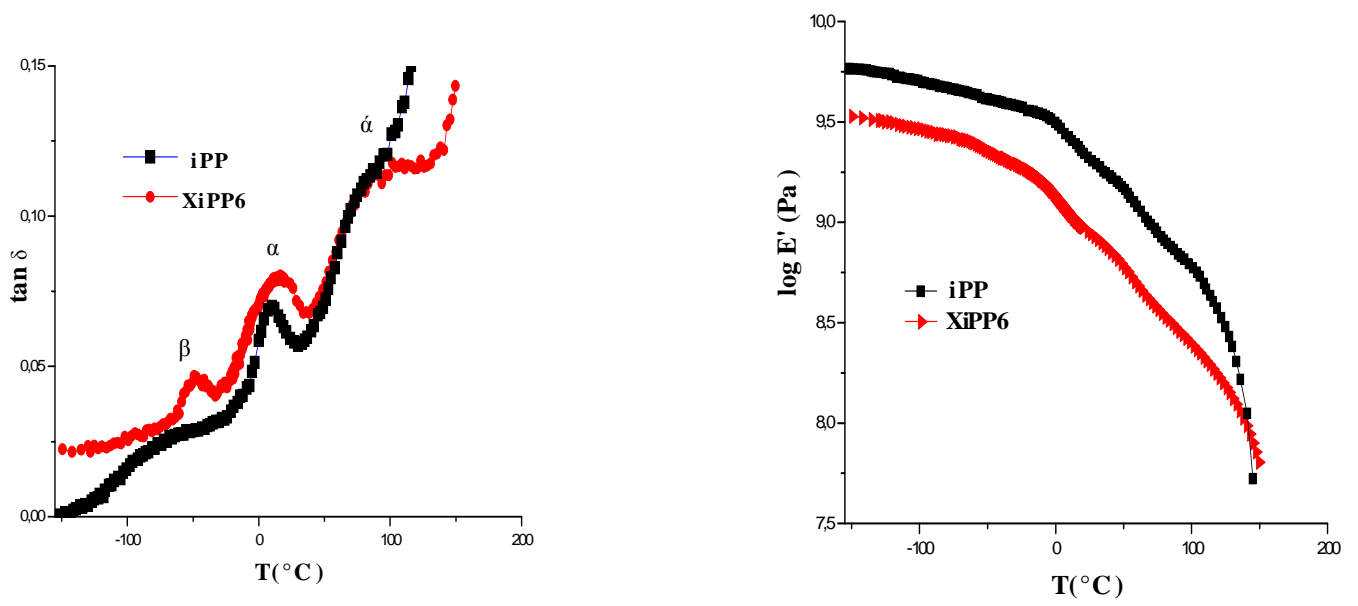


Figure V-16: Variation de $\tan \delta$ et E' en fonction de la température de l'iPP et de l'XiPP6

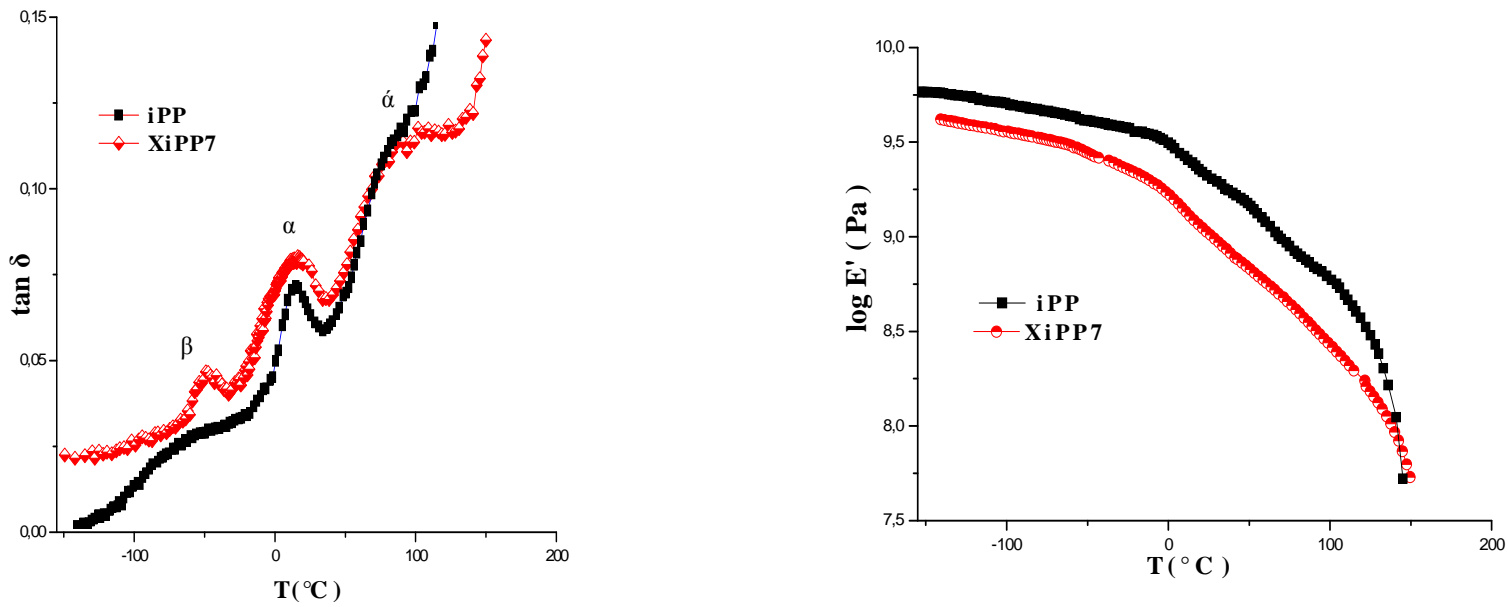


Figure V-17 : Variation de $\tan \delta$ et E' en fonction de la température de l'iPP et de l'XiPP7

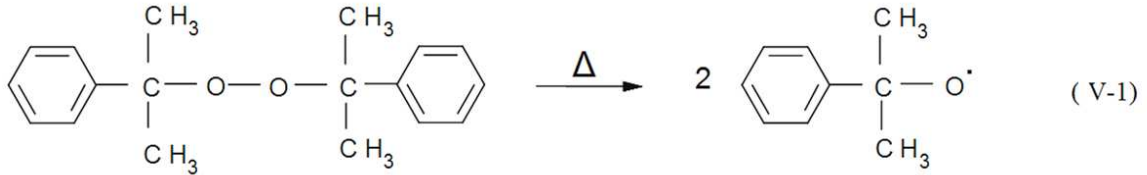
Tableau V-6 : Représentation de T_g , T_β , E' et $\tan \delta$ à différentes températures

Matériau	$T_\beta(^{\circ}\text{C})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$E'(25^{\circ}\text{C})$ (GPa)	$E'(-50^{\circ}\text{C})$ (GPa)	$E'(100^{\circ}\text{C})$ (GPa)	$\text{Tan}\delta(-50^{\circ}\text{C})$	$\text{Tan}\delta(100^{\circ}\text{C})$
iPP	-----	10	2.1	3.8	6	0.03	0.12
XiPP1	-----	15	0.6	1.4	1.7	0.02	0.10
XiPP5	-54	13	0.6	1.3	1.7	0.05	0.11
XiPP6	-50	16	0.9	2.2	2.5	0.05	0.11
XiPP7	-50	18	1.0	2.7	2.5	0.05	0.11

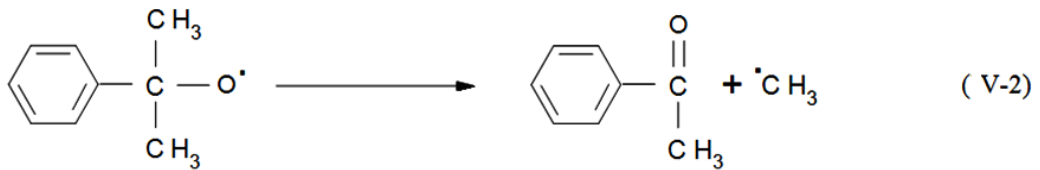
V-7 MECANISME REACTIONNEL

V-7-1 Décomposition du Peroxyde de Dicumyle (DCP)

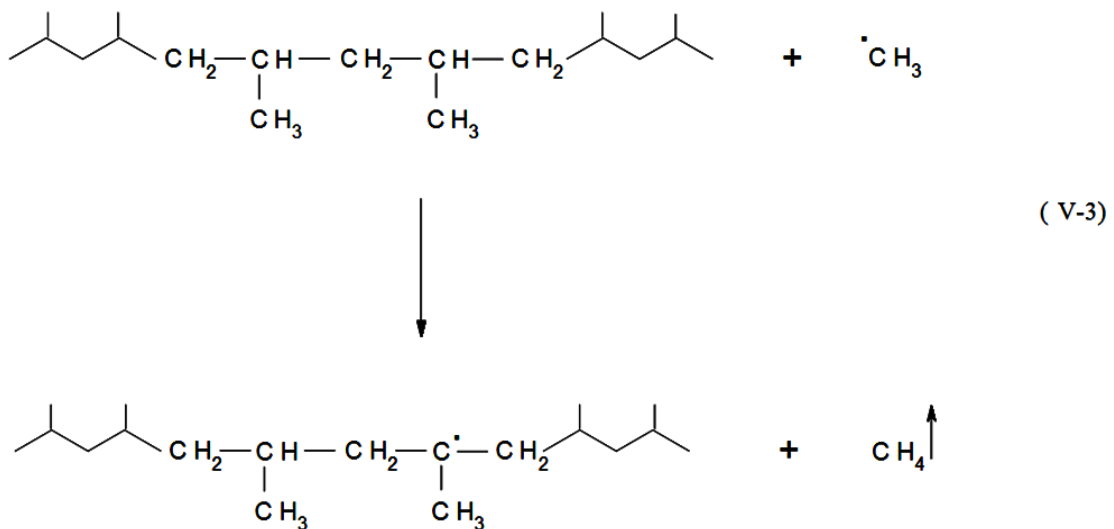
Le peroxyde de dicumyle se décompose en deux oxyradicaux sous l'action de la chaleur



Le radical formé est instable, il se décompose à son tour et donne l'acétophénone et un radical méthyle.

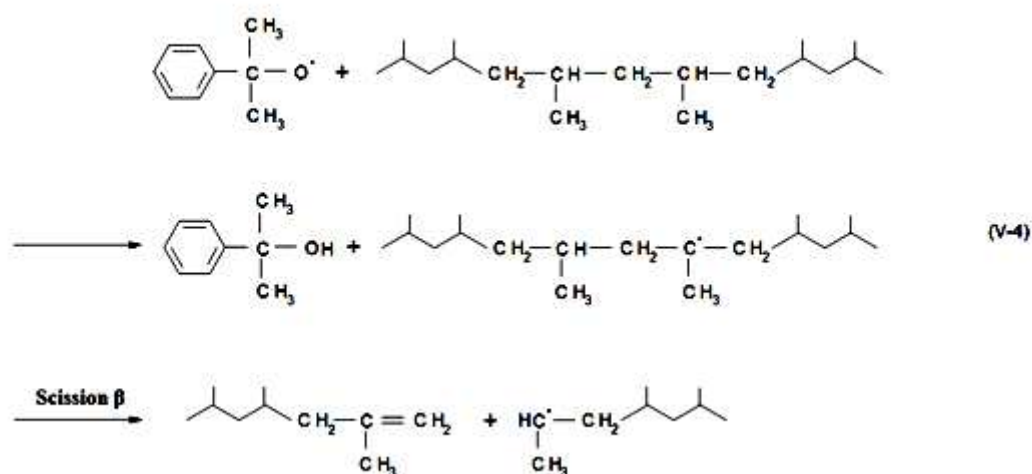


Les radicaux méthyles formés sont particulièrement réactifs pour l'abstraction d'atome d'hydrogène des liaisons C-H de la chaîne hydrocarbonée du polypropylène.



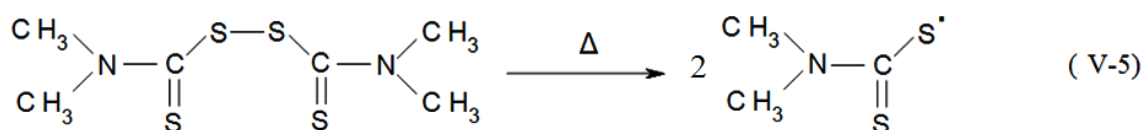
Les macroradicaux ainsi formés peuvent alors arracher un atome d'hydrogène d'une autre chaîne de polypropylène, il y aura donc une propagation.

L'acétophénone réagit à son tour avec la chaîne polymérique pour former des macroradicaux, et aussi donner une réaction de scission β des chaînes [114].

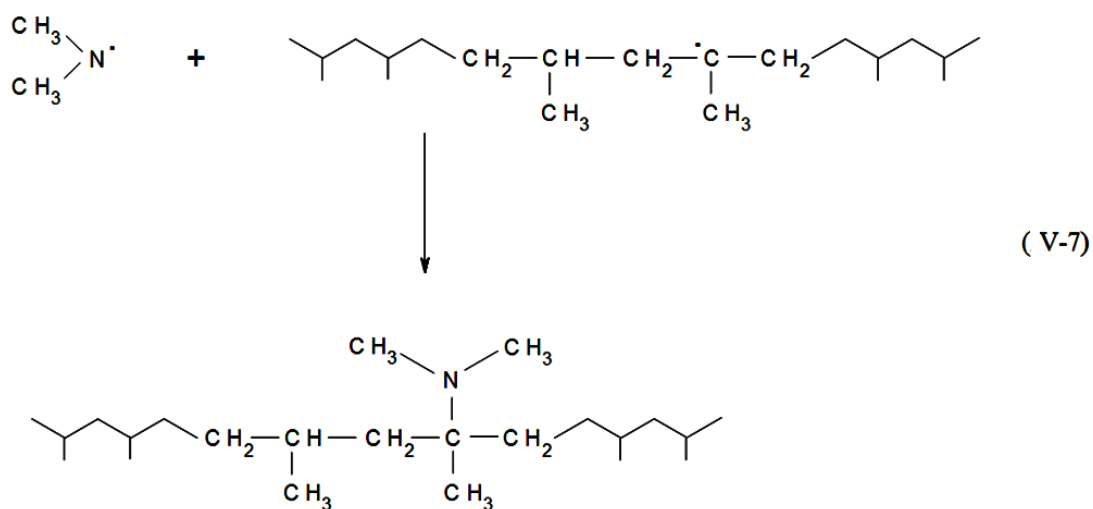


V-7-2 Décomposition du disulfure de tétraméthyle thiurame (TMTDS)

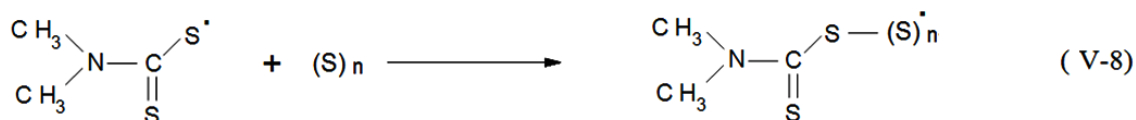
Le disulfure de tétraméthyle thiurame se décompose sous l'effet de la chaleur en deux radicaux dithiocarbamyles actifs.



Les radicaux dithiocarbamyles formés se décomposent à leur tour pour donner les radicaux iso méthyles amines qui peuvent réagir avec les macroradicaux de la chaîne polymérique d'où la formation de branchements avec la liaison C-N et du CS₂.

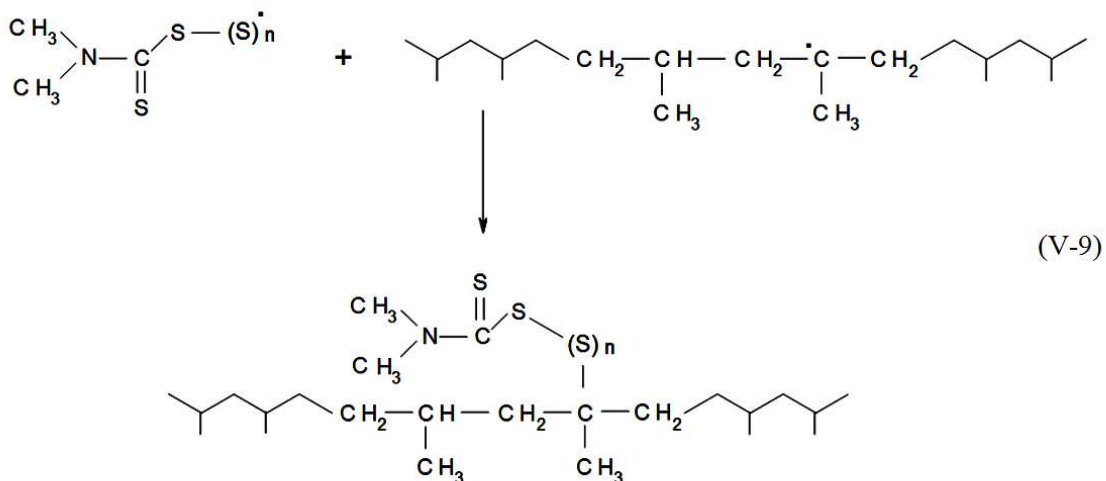


Etant donné que le TMTDS est un activateur de soufre, les radicaux dithiocarbamyles formés vont alors réagir avec le soufre et former de nouveaux radicaux.

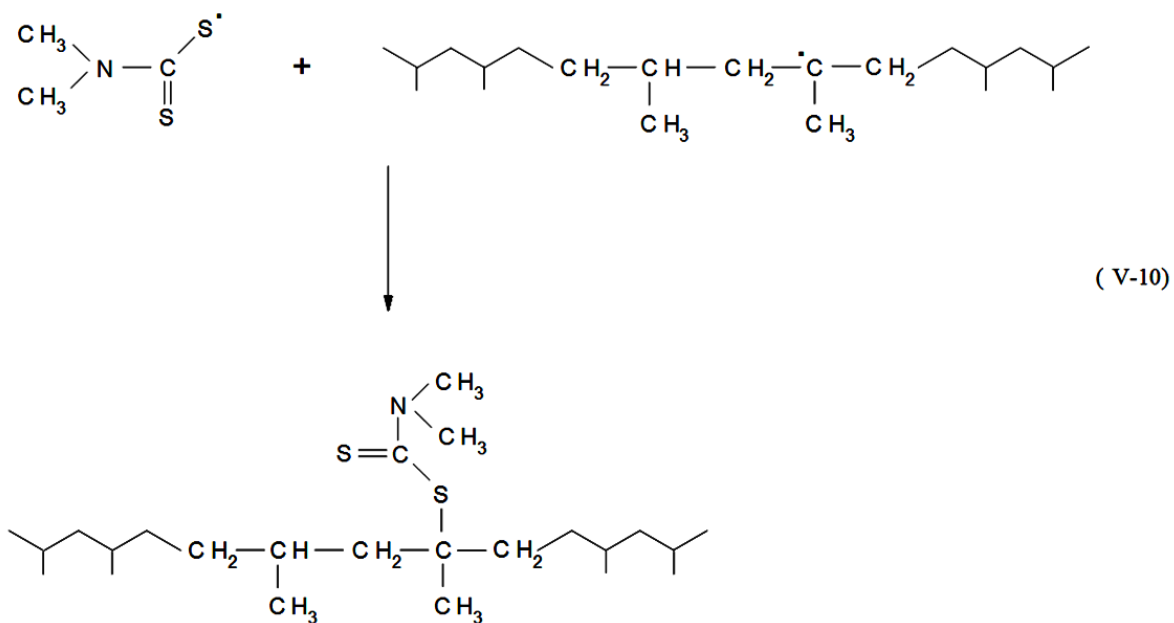


D'où: $n \geq 1$

Ces radicaux formés vont réagir aussi avec les macroradicaux de la chaîne polymérique pour donner un polypropylène réticulé avec un réseau bidimensionnel ou tridimensionnel grâce aux ponts des liaisons S-S.



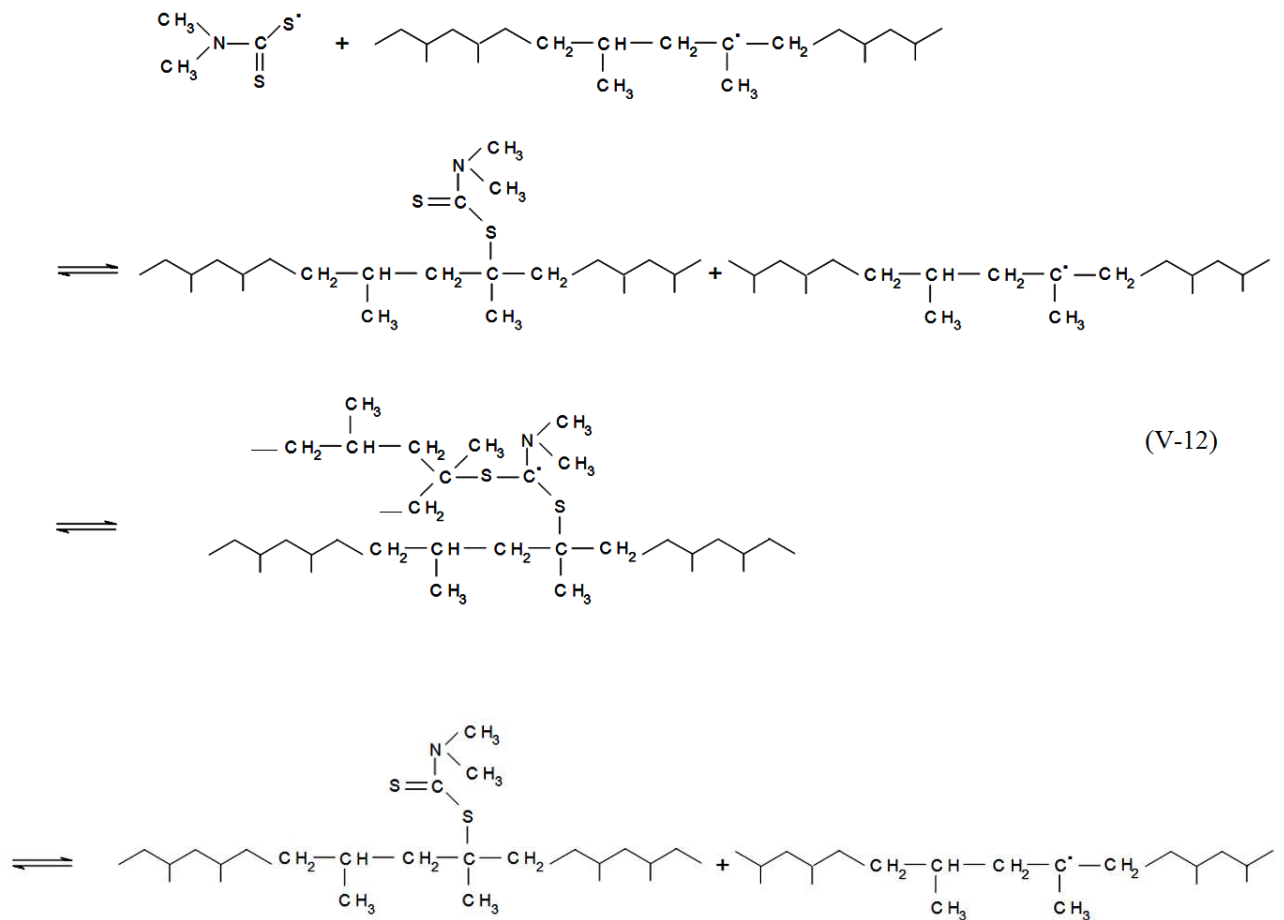
Les radicaux dithiocarbamyles peuvent réagir directement avec les macroradicaux de la chaîne polymérique d'où la création des branchements avec la liaison C-S, on obtiendra alors un polypropylène branché.

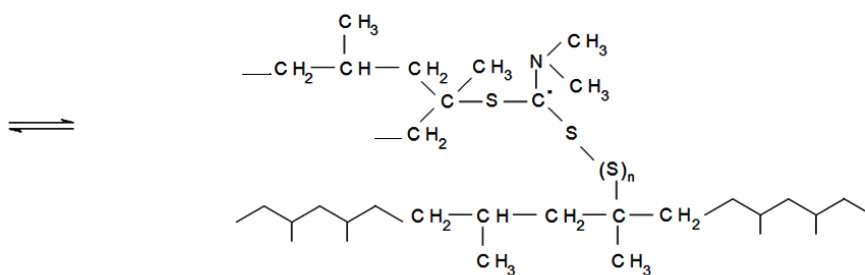
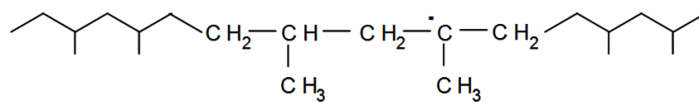
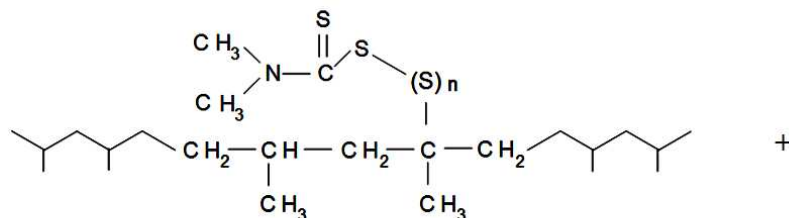
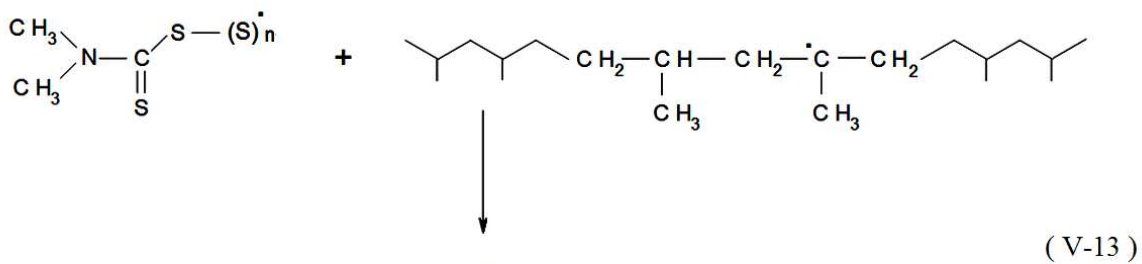


Sous l'action des radicaux présents dans le milieu réactionnel, la double liaison C=S se fragilise pour donner de nouvelles espèces radicalaires. Ces dernières sont capables de réagir avec les macroradicaux de la chaîne moléculaire produisant des ponts C-C et C-S.

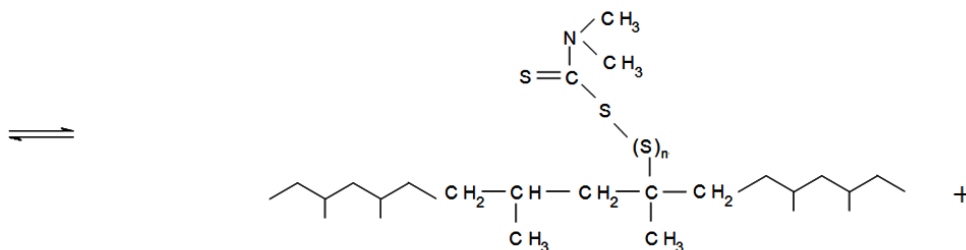
V-7-3 Mécanisme réactionnel de la réticulation réversible

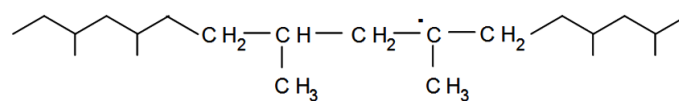
La réticulation est un processus reproductible, la réaction est donc réversible c'est une réaction d'addition – fragmentation avec transfert de chaînes, c'est une réaction entre une espèce active et une espèce dormante.





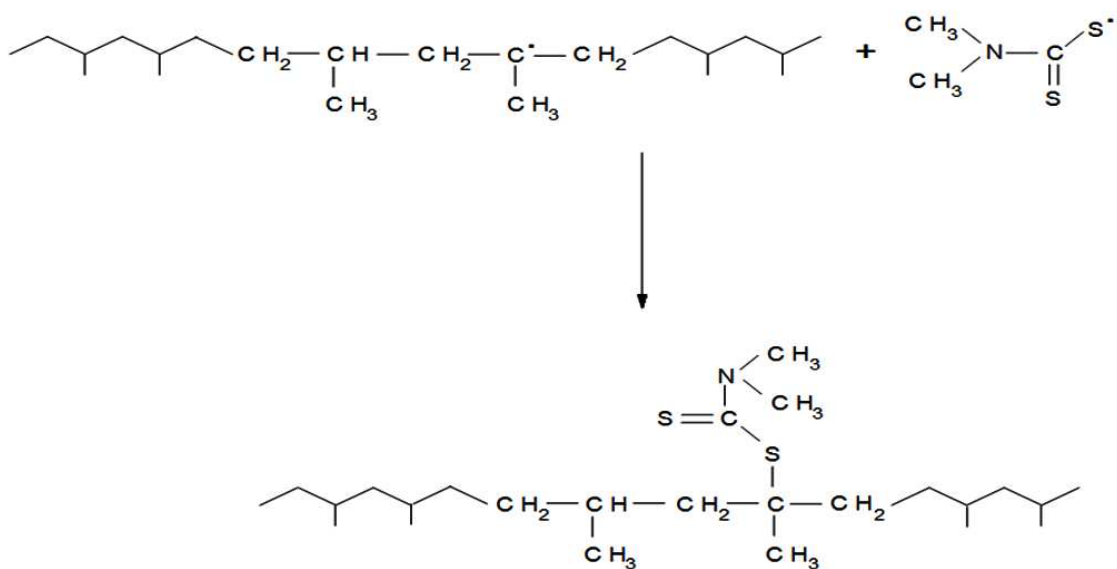
(V-14)

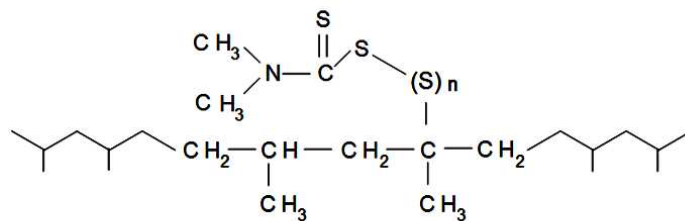
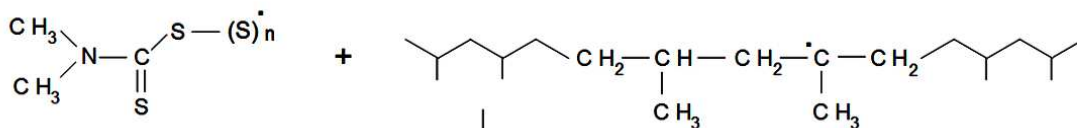
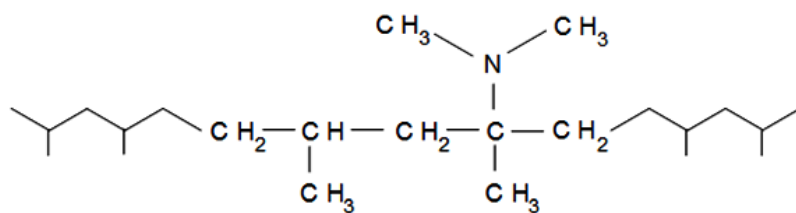
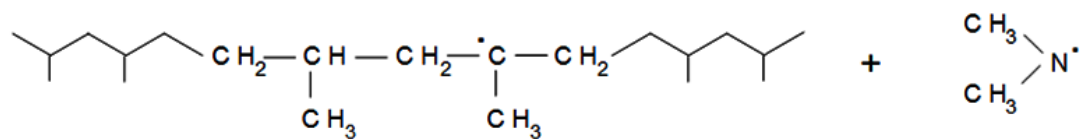




V-7-3 Les réactions de terminaison

Ces réactions sont des réactions de combinaison





DISCUSSION GÉNÉRALE

L'analyse d'IRTF a révélée qu'il ya bien une réaction chimique radicalaire entre nos agents de réticulation et la chaîne du polypropylène isotactique. Les composés de ces agents à savoir le peroxyde, l'accélérateur et le soufre, agissent d'une manière individuelle et aussi collective mais complexe, car l'apparition de nouveaux pics de type S-S, C-S, C-N et C-C est un bon argument de la fonctionnalisation de la chaîne carbonée avec nos trois réactifs utilisés. Il n'est à exclure aucune possibilité de réactions intermédiaires ou particulières, celles avec le peroxyde seule, ou celles avec le couple (peroxyde/accélérateur). D'autre part l'accélérateur agit aussi comme un inhibiteur, il joue un double rôle, tout en étant un bon activateur de soufre, il agit aussi comme un agent de contrôle de la réactivité du peroxyde, ce qui le rend indispensable et important dans le déroulement de la réaction de réticulation proposée. Celui-ci conduit à la formation des radicaux actifs qui ont des cinétiques de réactions différentes. Le principe de la réaction consiste à ramener ces cinétiques de réactions à se produire dans un intervalle de temps très court et en même temps, afin d'optimiser la réaction de réticulation par rapport aux réactions de scission ou d'autres.

L'analyse RMN C¹³ a montré que de nouveaux pics additionnels apparaissent, attribués à la présence des séquences $-(CH_2)_n-$ dans leurs formes cristallines et leurs formes amorphes respectives qui caractérisent la chaîne éthylénique générée, leur intensité augmente en fonction de la teneur des agents de réticulation qui nous informe de la fraction du PE générée. Aussi l'analyse du changement des intensités des groupements caractéristiques CH, CH₂ et CH₃ indique que la chaîne macromoléculaire subit une réaction chimique. Seulement l'analyse de ces résultats en utilisant les rapports CH/CH₃ et du CH₂/CH₃ a révélé que le site le plus actif, est le carbone du groupement CH par l'abstraction de H et aussi la possibilité d'abstraction du CH₃. Les résultats de DSC des deux études se concordent parfaitement car la phase de cristallisation présente un seul pic de cristallisation alors que les températures de fusion sont inférieures et manifestent deux pics de fusion conjugués en fonction de la teneur des agents de réticulation. Ceci est attribué au changement des dimensions des cristallites avec une diminution du degré de cristallinité. La réticulation crée des espaces confinés dans les deux et trois dimensions qui permettent la formation des cristallites aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur du système IPN formé.

D'après les résultats observés par l'analyse DMTA les deux cas de réticulation, que le comportement de nos structures modifiées est différent et qu'il y a génération d'une nouvelle transition vitreuse β aux environs de $T_g \beta = - 50$ °C ainsi qu'une transition secondaire α aux

environs de 100 °C, aussi une augmentation de $T_g \alpha$ et $T_g \beta$ qui sont affectées par le degré de réticulation.

Les résultats de DRX ont montrés qu'il y a formation de nouvelles formes cristallines α et β ainsi que des formes en convolution de $(\alpha + \beta)$ et $(\alpha + \gamma)$ pour certaines compositions, la nouvelle forme β est présente dans l'ensemble des compositions alors que la forme γ est minime et n'affecte pas le comportement thermique, elle est aussi non reproduite systématiquement pour toutes les compositions.

L'étude rhéologique en temps réel a montré que le degré de réticulation est fonction des concentrations des agents de réticulation et que le système réticulé subit une destruction partielle du réseau formé. Alors que la rhéologie en régime stationnaire a montré un changement du comportement rhéologique et qu'à faible taux de cisaillement une chute brutale de la viscosité est remarquée, ce qui est un bon signe de l'ouverture des ponts formés et nous informe de la réversibilité de la réaction de réticulation.

Le mécanisme réactionnel proposé a été inspiré et argumenté par toutes les données fournies des différentes mesures et analyses.

Tous nos résultats sont en bon agrément et sont complémentaires.

Conclusions

D'après les résultats obtenus, il peut être conclu que :

- Le polypropylène isotactique a subi une modification structurale et morphologique par la réaction de réticulation par la formation des ponts de liaisons covalentes C-S, C-N et S-S ainsi que la liaison C-C.
- Les réseaux formés sont à la fois bi- et tridimensionnels et peuvent être interpénétrés.
- La DRA s'avère un bon moyen de suivi de la réaction de réticulation.
- La réaction de réticulation est accompagnée par une génération de chaînes éthyléniques constituées de deux phases cristalline et amorphe.
- Génération d'une nouvelle transition β aux environs de $T_g \beta = -50 \text{ }^\circ\text{C}$.
- L'amélioration du comportement rhéologique à savoir augmentation de la viscosité, qui ouvre la voie à de nouvelles applications par extrusion pour nos matériaux.
- Une diminution du taux de cristallinité avec apparition de nouvelles formes β et γ .
- Diminution des dimensions des cristallites, et la formation des cristallites à l'intérieur et à l'extérieur du réseau formé.

En conclusions générales, les différentes mesures de caractérisations et d'analyses sont en bon agrément et complémentaires. Ce qui a permis d'établir le mécanisme réactionnel de la réticulation ainsi que le mécanisme de la réversibilité de la réticulation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D.C.Miles et J.H.Briston. *Technologie des polymères*. Donod, paris, (1968).
- [2] H.A.Khonakdar, S.H.Jafari, M.Taheri, U.Wagenkhecht, D.Jehnichen and L.Haussler. *Thermal and Wide angle X-ray analysis of chemically and radiation Crosslinked low and high density polyethylenes*. J.Appl.Polym.Sci., Vol.100, p.3264 (2006).
- [3] H.A.Khonakdar, J.Morshedian, M.Mehrabzadeh, U.Wagenkhecht, S.H.Jafari. *Thermal and Shrinkage behavior of stretched peroxide-crosslinked high-density PE*. Eur. Polym. J., Vol. 39, p. 1729 (2003).
- [4] H.A.Khonakdar, S.H.Jafari, U.Wagenkhecht, D.Jehnichen. *Effect of electron irradiation on crosslink density and crystalline structure of low and high density polyethylene*. Radiat. Phys. Chem., Vol.75, p. 78 (2006).
- [5] W.K.Busfield. *Post gamma-irradiation grafting of polypropylene film: Butadiene grafting processus*. Eur. Polym. J., Vol.17, p. 333 (1981).
- [6] S.Bouhelal. U.S. Patent., 6, 987,149 (2006).
- [7] G.Natta. *Stereospezifische Katalysen und isotaktische polymer*. Angewandte Chemie-International Edition, Vol.68, p. 393-403 (1956).
- [8] C. Duval. *Polypropylène PP*. Technique de l'ingénieur, Article, AM3320 (2004).
- [9] K. H.Nitta, M.Takayanagi. *Role of Tie molecules in the Yielding Deformation of Isotactic Polypropylene*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, Vol.37, p. 357-368 (1999).
- [10] E.J.Clark and J.D.Hoffman. *Macromolecules. Crystallization of controlled rheology type polypropylene*, Vol.17, p. 878 (1984).
- [11] G.Natta. P.Corradini. *C^{13} magnetic relaxation times in isotactic PP*. M.Cesari, AttiAccad.Nazl.Lincei, Mem. Classe Sci.Fis.Mat.Nat. Vol.21, p. 365 (1956).

- [12] J.M.Haudin. *Structure et morphologie des polymères semi-cristallins*. In : G'SELL, C, Introduction à la mécanique des polymères. Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, p. 97-115 (1995).
- [13] J.D.Hoffman, G.T.Davies and Jr.Lauritzen. *The rate of crystallization of linear polymers with chain folding in Treatise on solid State Chemistry.*, Chap.7, (ed.N.B.Hannay), Plenum, New York, Vol.3 p. 497-614 (1976).
- [14] D.C.Basset and R.H.Olley. *On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites*. Polymer, Vol.25, p. 935 (1984).
- [15] T.Vettorel. *Etude de la cristallisation des polymères par simulation numérique*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg, (2005).
- [16] J.M. Haudin et B. Monasse. *Cristallisation des polymères*. in M. Rinaudo (éditeur), Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Physicochimie des polymères, Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères, Strasbourg, Vol. 10, p. 229-283 (1996).
- [17] D.R.Morrow, J.A.Sauer and A.E.Woodward. *Fracture-Surface Morphology of Annealed Polypropylene*. J.Polymer Sci., Vol.3, p. 463 (1965).
- [18] J.A. Sauer, D.R.Morrow and G.C.Richardson. *Crystallographic factors affecting the structure of polymeric spherulites. X-ray diffraction analysis of solidified polyamides and general conclusions*. J.Appl.Phys, Vol. 36, p. 3017 (1965).
- [19] G.Natta and P.Corradini. *Structure and properties of isotactic polypropylene*. Del Nuovo cimento, supplement, Vol.24, p. 917-950 (1960).
- [20] H.D.Keith, F.J.Padden, N.M.Walter and H.W.Wyckoff. *Evidence for a second crystal form of polypropylene*. J.Appl.Phys, Vol.30, p. 1485-1488 (1959).
- [21] F.J.Padden and Keith. *Spherulitic crystallization in polypropylene*, J.Appl.Phys., Vol.30, p. 1459-1484 (1959).
- [22] J.Varga and G.W.Ehrenstein. *Formation of beta-modification of isotactic polypropylene in its late stage of crystallization*. Polymer, Vol.37, p. 5959-5963 (1996).
- [23] H.Dragaun, H.Hubeni and H.Muschik. *Shear induced beta-form crystallization in isotactic polypropylene*. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed, Vol.15, p.1779-1789 (1977).

- [24] P.Jacoby, B.H.Bersted, W.J.Kissel and C.E.Smith. *Studies on the beta- crystalline form of isotactic polypropylene*. Journal of Polymer Science, Part B,Polymer Physics,Vol.24, p. 461-491 (1986) .
- [25] J.Ulda, M.Raab, K.J.Eichhorn and A.Strachota. *Formation and transformation hierarchical structure of nucleated polypropylene characterized by X-ray diffraction,differential scanning caloremtry and scanning electron microscopy*. Polymer. Vol.44, p. 4655-4664 (2003).
- [26] B.Lotz, S.Graff, C.Straupé and J.C.Witmann. *Single crystals of gamma phase isotactic polypropylene: combined diffraction and morphological support of a structure with non-parallel chains*. Polymer, Vol.32, p.2902-2910 (1991).
- [27] J.He and P.Zoller. *Dilatometric study of crystallization kinetic of polypropylene at pressure to 200 Mpa*. in Anuel Thecnical Conference-ANTEC-Conference Proceeding (1991).
- [28] Frank P.T.J. van der Burgt. *Crystallization of isotactic polypropylene: The influence of stereo-defects*. CIP-DATA LIBRARY TECHNISCHE UNIVERSITEIT EINDHOVEN (2002).
- [29] P.B.McAllister, T.J.Carter and R.M.Hinde. *Structure of quenched form of polypropylene*. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed, Vol.16, p. 49-57 (1978).
- [30] M.L.Di.Lorenzo and C.Silvestre. *Non-isothermal crystallization of Polymers*. Progress in Polymer Science (Oxford), Vol.24, p. 917-950 (1999).
- [31] P.E.Lopez, M.S.Ellison and W.T.Pennington. *In situ X-ray characterization of isotactic polypropylene during melt spinning*. Plastics, Rubber and composites, Vol.35, p. 294-300 (2006).
- [32] J.Bost. *Matières Plastiques*. Tome II Technologie plasturgie, technique et documentation (Lavoisier), (1982).
- [33] K.Tsobkallo, A.Tikhomirov, A.Bozdogan and A.Tshmel. *Rigidity of heat-treated oriented isotactic polypropylene*. Journal of Applied Polymer Science, Vol.102, p. 6074-6080 (2006).
- [34] [http:// en.wikipedia.org/wiki/Polypropylene](http://en.wikipedia.org/wiki/Polypropylene). (Accès Sept.2011).

- [35] R.Zheng, C.Hadinata and P.K.Kennedy. *Numerical study of the impact of additives on shrinkage of injection molded polypropylene.*
in AIP Conference Proceeding (2008).
- [36] K.Wang, S.Liang, P.Zhao, C.Qu.H.Tan.R.Du, Q.Zhang and Q.Fu. *Correlation of rheology-orientation-tensile property in isotactic polypropylene/organoclay nanocomposites.* Acta Materialia, Vol.55, p. 3143-3154 (2007).
- [37] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polypropylène> (Accès Sept.2011).
- [38] <http://pslc.ws/french/pp.htm> (Accès Sept.2011).
- [39] M.Ratzsch. *Special PP's for a developing and future market.* Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry, A36, Vol.11, p. 1587-1611 (1999).
- [40] F.P.Lamantia. *Blends of polypropylene and Nylon 6: Influence of compatibiliser, Molecular weight and processing conditions.* Adv.Polym.Tech. Vol.12, p. 47 (1993).
- [41] L.Bing and T. C. Chun. *Synthesis of Long Chain Branched Polypropylene with Relatively Well-Defined Molecular Structure.* Macromolecules, Vol.32, p. 8678-8680 (1999).
- [42] R.Doufnoune, N.Haddaoui, F.Riahi. *Effect of coupling Agents on the Performance of Ternary Composites PP/MAH-g-PP/CaCO₃.* International Journal of Polymeric Materials, Vol.55, p. 989-1007 (2006).
- [43] R.Doufnoune, N.Haddaoui, F.Riahi. *Elaboration and characterization of an organic/inorganic hybrid material: Effect of the interface on the mechanical and thermal behavior of PP/CaCO₃ composite.* International Journal of Polymeric Materials, Vol.55, p. 815-835 (2006).
- [44] D.Shi, G.H.Hu, R.K.Y.Li. *Concept of nano-reactor for control of the selectivity of the free radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene in the melt.* Chemical Engineering Science .Vol.61, p. 3780-3784 (2006).
- [45] S.Coiai, E.Passaglia, M.Aglietto, F.Ciardelli. *Control of Degradation Reactions during Radical Functionalization of Polypropylene in the Melt.* Macromolecules, Vol.37, p. 8414-8423 (2004).

- [46] E.Borsig, A.Fiedlerova and M.Lazar. *Efficiency of chemical crosslinking of polypropylene*. J.MACROMOL.SCI-CHEM.A16 Vol. 2, p.513-528 (1981).
- [47] E.Borsig, M.Capla, A.Fiedlerova and M.Lazar. *Crosslinking of polypropylene using a system consisting of peroxyde and thiourea or its derivatives*. POLYMER COMMUNICATIONS, Vol.31, p. 293-296 (1990).
- [48] CHAPIRO(A.). *Radiation chemistry of polymeric systems (Chimie sous rayonnements des systèmes polymériques)*. 712 p. 1962 Interscience Publishers (New York).
- [49] S. ROUIF. *Modification des Polymères par Irradiation Réticulation et Radio greffage*. IONISOS – Z.I. Les Chartinières - 01120 Dagneux.
- [50] S.J. ZHEN. *The effect of chain flexibility and chain mobility on radiation crosslinking of polymers*. Radiation Physics and Chemistry, Vol.60, p. 445-451 (2001).
- [51] A.Abdellatif, L.Boogh, U.S.Patent, 7241840 (2007).
- [52] F.Romani, R.Correiri, V.Braga, F.Ciardielli. *Monitoring the chemical crosslinking of polypropylene polymers through rheology*. Polymer, Vol.43, p. 1115-1131, (2002).
- [53] D.Graebbling, *Synthesis of Branched Polypropylene by a Reactive Extrusion Process*. Macromolecules, Vol. 35, p 4602-4610 (2002).
- [54] X.Wanc, C.Tzoganakis and G. Rempel. *Chemical Modification of Polypropylene with Peroxide/Pentaerythritol Triacrylate by Reactive Extrusion*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 61, p. 1395-1404 (1996).
- [55] I.Chodak, K. Fabianova, E. Borsig and M. Lazar. *Crosslinking of polypropylene in the presence of polyfunctional monomers*. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, Vol. 69, p. 107-115 (1978).
- [56] Chodak and E.Zimanyova. *The Effect of Temperature on Peroxide Initiated Crosslinking of Polypropylene*. Eur.Polym.J., Vol.20, p. 81-84 (1984).
- [57] J.K.Jorgensen, E.Ommundsen, A.Stori, K.Redford. *Synthesis, Characterisation and decomposition of 1,3-benzen disulfonyl azide; a crosslinking agent for polyolefins*. Polymer, Vol.46, p. 12073-12080 (2005).

- [58] V.E.Gul, E.G.Lyubeshkina and A.M.Shargorodskii. *Mechanical Properties of Polypropylene Modified by Decomposition Products of Alkali Sulfate Lignin*, Mekhanika Polimerov, Vol.1, p. 3-9 (1965).
- [59] M. Lazar, L. Hrcakova, E.Borsig, A.Marcincin, N. Reichelt, M.Ratzsch. *Course of Degradation and Build-Up Reactions in Isotactic Polypropylene during Peroxide Decomposition*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 78, p. 886–893 (2000).
- [60] R.P. Lagendijk, A.H.Hogt, A.Buijtenhuijs, A.D.Gotsis. *Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties*. Polymer, Vol.42, p. 1035-1043 (2001).
- [61] Q. Yu, S. Zhu. *Peroxide crosslinking of isotactic and syndiotactic polypropylene*. Polymer, Vol. 40, p. 2961–2968 (1999).
- [62] S.Bouhelal, M.E.Cagiao, A.Barlotta, G.Di.Marco, L.Garrido, D.Benachour, F.J.B.Calleja. *On Polyethylene Chain Generation Chemical Crosslinking of Isotactic Polypropylene*. Journal of Applied Polymer Science, Vol.116, p. 394-403 (2010).
- [63] S.Bouhelal, M.E.Cagiao, D.Benachour, F.J.B.Calleja. *Structure Modification of Isotactic Polypropylene through Chemical Crosslinking Toughening Mechanism*. Journal of Applied Polymer Science, Vol.103, p. 2968-2976 (2010).
- [64] P.A.Callais, L.H.Palys, R.T.Kazmierczak, Proc., 51th ANTEC93, p.2539-2543 (1993).
- [65] [http:// fr.wikipedia.org/wiki/Peroxyde](http://fr.wikipedia.org/wiki/Peroxyde) (Accès Sept.2011).
- [66] www.ilo.org/safework_bookshelf/frenchcontent&nd.Peroxydesorganiques (Accès Sept.2011).
- [67] G. A.Harpell, D. H.Walrod. *In Plastics Additives Handbook*. 4th ed., Gachter, R. Muller, H.; Klemchuk, P. P., Eds.; Hanser:Munich,; Chapter 17(1993) .
- [68] F.P.Baldwin. *Dynamically vulcanized PP/EPDM thermoplastic elastomers* Rubber Chem.Techn., Vol.46, p. 1007 (1973).
- [69] D. K. Thomas. *Crosslinking efficiency of dicumyl peroxide in natural rubber*. Journal of Applied Polymer Science, Vol.6, p. 613–616 (1962).

- [70] I.Bentalouba, L.Balland, L.Bailly, N.Mouhab. *Estimation des paramètres cinétiques de réactions de décomposition des peroxydes par mesure de flux thermique dans un DSC*. Colloque Evaluation des Performances et Métrise des Risques Technologiques pour les Systèmes industriels et énergétiques. EPMRT p. 28-290 (2009).
- [71] I.Di Sonna, R.Marotta, R.Andreozza, V.Caprio. *Kinetic Modeling of Dicumyl Peroxide Thermal Decomposition in Cumene*. Chemical Engineering Transactions, Vol. 24, p. 73-78 (2011).
- [72] www.th-chemical.com/TMTD/1.htm (accès Sept.2011).
- [73] R.L.Zapp and F.P.Ford. *Stability of the vulcanized crosslink in Rubbers , Theory and Application*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 2, p. 97-113 (2009).
- [74] M.Gordon. *Kinetics and Mechanism of Accelerated Sulfur Vulcanisation*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 5, p. 485-498 (2007).
- [75] X.Drooghaag, D.D.J.Rousseaux, G.R.P.HenryMSclavons,V.Carlier, J.Marchand-Brynaert. *Mediate melt functionalisation of polypropylene*. Polymer Degradation and Stability, Vol. 95, p. 342-345 (2010).
- [76] [http:// fr.wikipedia.org/wiki/Soufre](http://fr.wikipedia.org/wiki/Soufre) (accès Sept.2011).
- [77] K.Wimacker, L.Kuchler. *Technologie Minérale*. Edition EYROLLES, Traité de Chimie Appliquée, Deuxième partie (1964).
- [78] R.L.Zapp, R.H.Decker, M.S.Dyroff and Harriet. *Stoichiometry of Vulcanization with Sulfur*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 8, p. 331-349 (2006).
- [79] Silverstein, Webster, Kiemle. *Identification spectrométrique de composés organiques*. 2^e édition, p. 204-214 (2007).
- [80] R.Labde. *Preparation and Characterisation of Polyethylene Terephthalate/Montmorillonite Nanocomposites by In-situ Polymerization Method*, Ph.d., University of Toledo, May (2010).
- [81] G.Teyssedre and C.Lacabanne. *Caractérisation des polymères par analyses thermiques*. Technique de l'ingénieur, Article AM3274 (1997).

- [82] X.Zhang, Y.Zhao, Z.Wang, C.Zheng, X.Dong,Z.Su, P.Sun, D.Wang, C.C.Han and D.Xu. *Morphology and mechanical behavior of isotactic polypropylene (iPP)/ syndiotactic polypropylene (sPP) blends and fibers*. Polymer, Vol. 46, p. 5956-5965 (2005).
- [83] R.Thomann, J.Kressler, B.Rudolf and R.Mulhaupt. *Morphology and phase behaviour of blends of isotactic and syndiotactic polypropylene:2.Differential scanning calorimetry light transmission measurements,and PVT measurements*. Polymer, Vol.37, p. 2627-2634 (1996).
- [84] W.Spaleck, M.Antberg, J.Rohrman, A.Winter, B.Bachmann, P.Kiprof, J.Behm and W.A.Hermann. *High molecular weight polypropylene through specifically designed zirconocene catalysts*. Angewandte Chemie (International Edition in English), Vol.31, p. 1347-1350 (1992).
- [85] M.Jarrigeon, B.Chabert, D.Chatain, C.Lacabanne, G.Nemoz. *Multiple transitions in isotactic polypropylene around and above the glass transition*. J.Macromol. Sci. Phys., Vol. 17, issue 1 (1980).
- [86] A.Flores, J.Aurrekochea, R.Gensler, H.H.Kausch, F.J.Balta Calleja. *Microhardness-structure correlation of iPP/EPR blends: influence of molecular weight and EPR particle content*. J.Colloid. Polym. Sci., Vol. 276, p. 276-786 (1998).
- [87] M.Chatain. *Comportement physique et thermomécaniques des plastiques*. Technique de l'ingénieur, Article A3110 (1993).
- [88] F.Romani, R.Corrieri, V.Braga, F.Ciardelli. *Monitoring the chemical crosslinking of propylene polymers through rheology*. Polymer, Vol. 43, p.1115 (2002).
- [89] Z.I.Ali, H.A.Youssef, H.M.Said, H.H.Saleh. *Influence of electron beam irradiation and polyfunctional monomer loading on the physico-chemical properties of polyethylene/polypropylene blends*. Adv. Polym. Technol., Vol. 25, p. 208 (2006).
- [90] K.Belkouicem. *Effet du peroxyde sur les propriétés Rhéologiques, mécaniques et spectrales du polypropylène*. Mémoire de magister (1997).
- [91] E.Andreassen. *Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene*. Edited by J.Karger-Kocsis (1999).

- [92] Z.Weil, W.Zhang, C.Guangyi, J.Liang, S.Yang, P.Wang. *Crystallization and melting behavior of isotactic polypropylene nucleated with individual and compound nucleating agents*. J.Therm.Anal. Calorim., Vol.102, p. 775-783 (2010).
- [93] B.Zhang, J.Chen, X.Zhang, C.Shen. *Crystal Morphology and Structure of β -Form of Isotactic Polypropylene Under Supercooled Extrusion*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 120, p. 3255-3264 (2011).
- [94] S.V.Meille and S.Bruckner. *X-ray Scattering*. Edited by J.Karger-Kocsis, p. 891-895 (1999).
- [95] N.G.MaCrum, B.E.Read, G.Williams. *Anelastic and dielectric effects in Polymeric Solids*, John Wiley & Sons Ltd., Bristol U.K. (1967).
- [96] E.Passaglia, S.Coiai, M.Aglietto, G.Ruggeri, M.Ruberta, F.Ciardelli. *Functionalization of Polyolefins by Reactive Processing: Influence of Starting Reagents on Content and Type of Grafted Groups*. Macromol. Symp., Vol., 198, p. 147-159 (2003).
- [97] S. Bouhelal, M. E. Cagiao, M. L. Di Lorenzo, F. Zouai, S.Khellaf, H.Tabet, D.Benachour and F. J. Balt á Calleja. *Study of rheological and mechanical properties of ternary blends of iPP/LDPE/EPDM*. J. Polym. Eng. (2012).
- [98] K. J.Laidler. *Chemical Kinetics*. 3rd ed.; Benjamin-Cummings:San Francisco (1997).
- [99] C. E. Powell, X. J. Duthie, S. E. Kentish, C. G. Qiao, G.W. J. Stevens, Membr. Sci., Vol. 291, p. 199 (2007).
- [100] Y.L Liu, Ch.-Y.Hsieh. *A novel alphaB-crystallin mutation associated with autosomal dominant congenital lamellar cataract*. Chem. Y.-W. Polymer, Vol., 47, p. 2581 (2006).
- [101] I.Chodak. *Crosslinking of polypropylene*. Edited by J.Karger-Kocsis, p. 891-895 (1999).
- [102] A.Margio, C.Marega, V.Causin, P.Ferrari. *Influence of thermal treatments, molecular weight, and molecular weight distribution on the crystallization of β -isotactic polypropylene*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91, p. 1008-1012 (2004).
- [103] D.R.Morrow. *Polymorphism in isotactic polypropylene*. J.MACROMOL. Sci.- PHYS., Vol. 3, p. 53-65 (1969).

- [104] N.G.MaCrum. *The kinetics of the α and β relaxations in isotactic polypropylene.* Polymer Letters, Vol. 25, p. 299-308 (1984).
- [105] N.G.MaCrum. *Density-Independent relaxations in Polypropylene.* Polymer Letters, Vol. 2, p. 495-498 (1964).

ANNEXES

A : ANNEXE DES
DIFFRACTOGRAMMES
DES RAYONS X

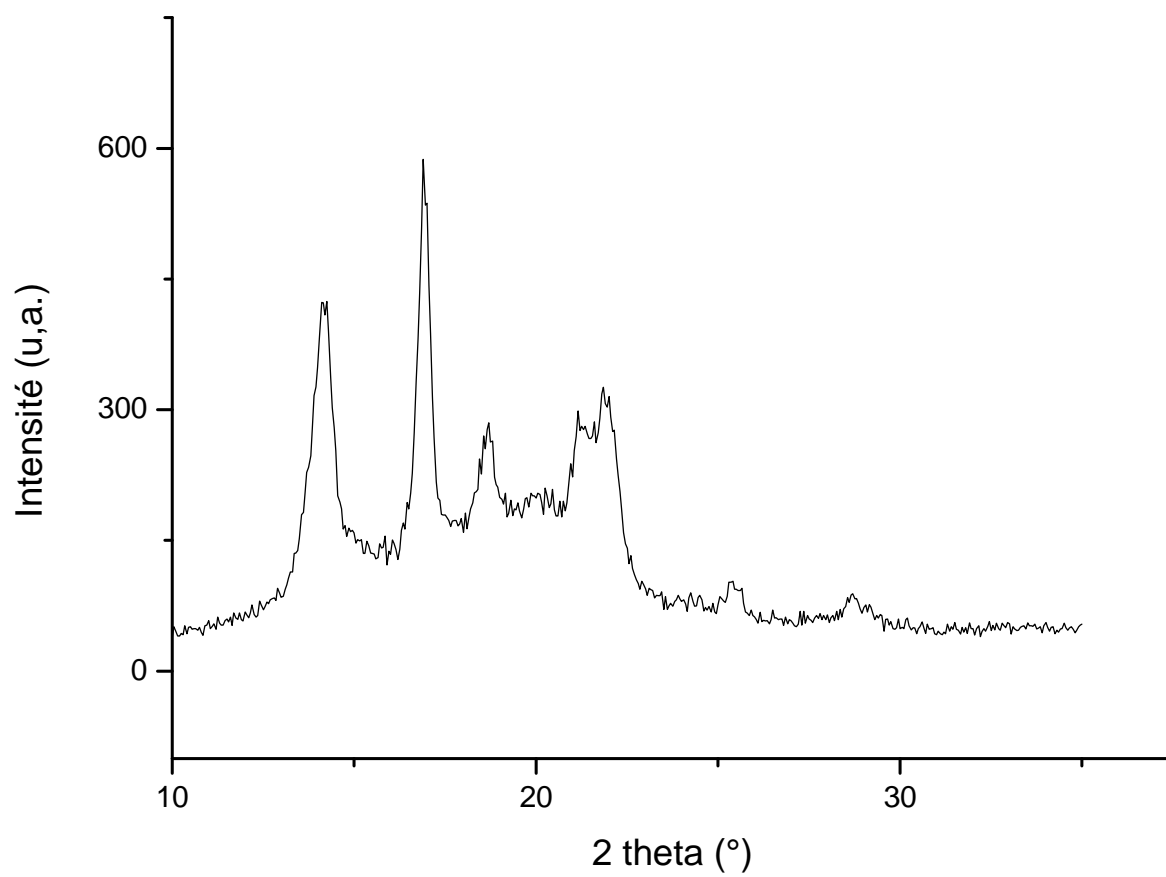


Figure A-1 : Diffractogramme de l'iPP

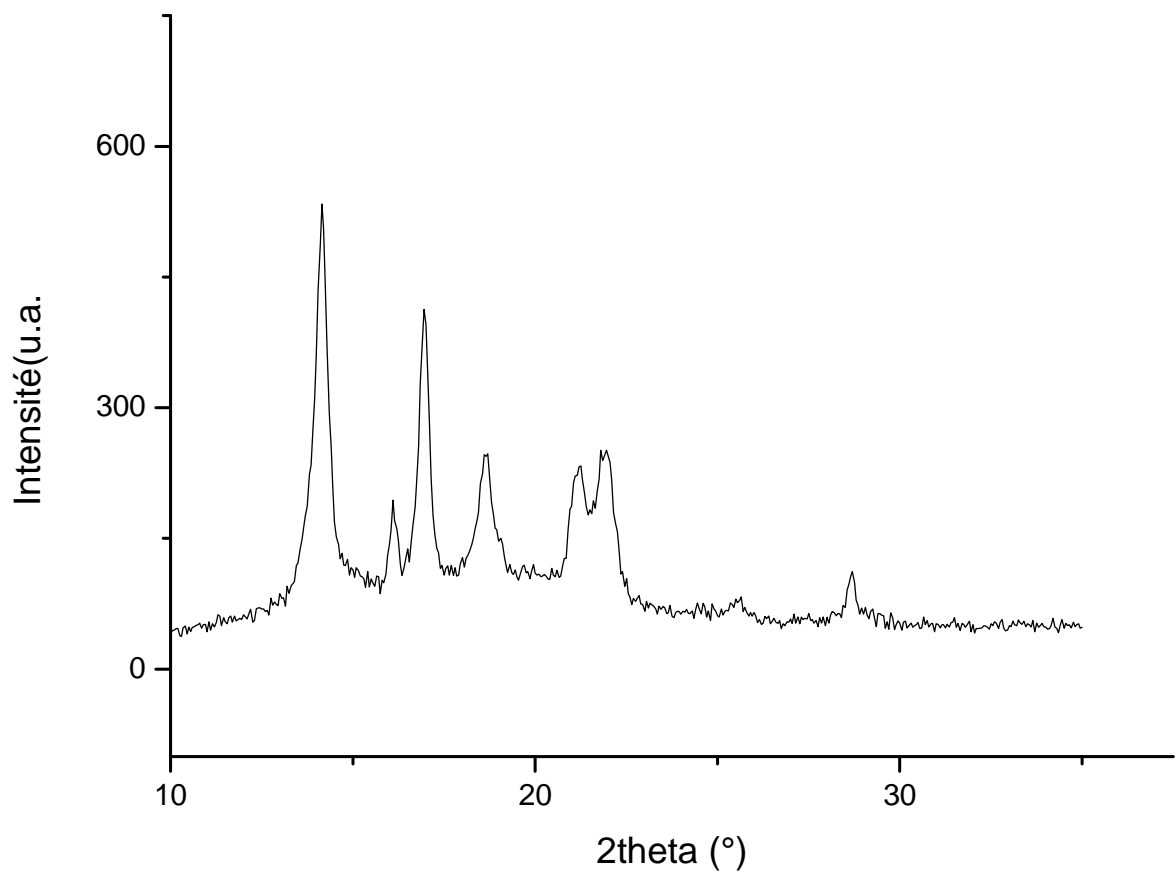


Figure A-2 : Diffractogramme de l'XiPP1

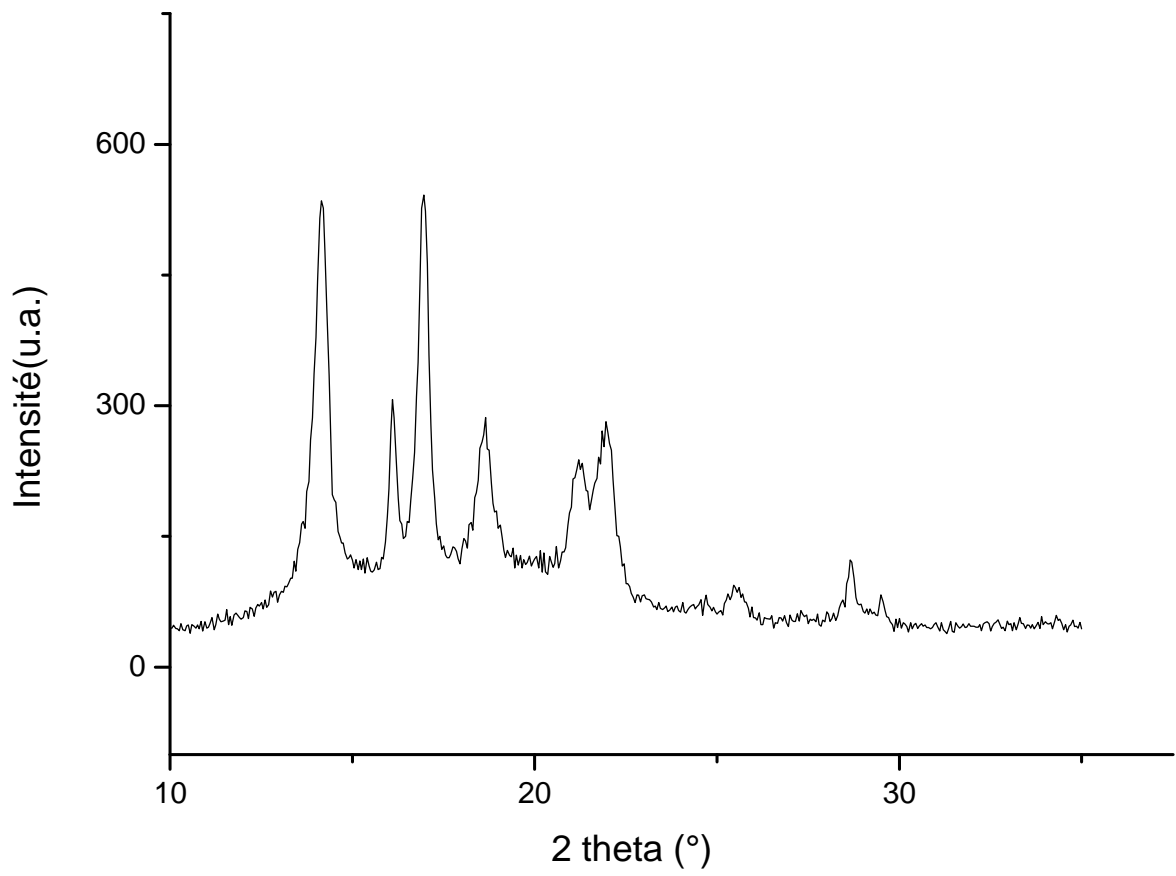


Figure A-3 : Diffractogramme de l'XiPP2

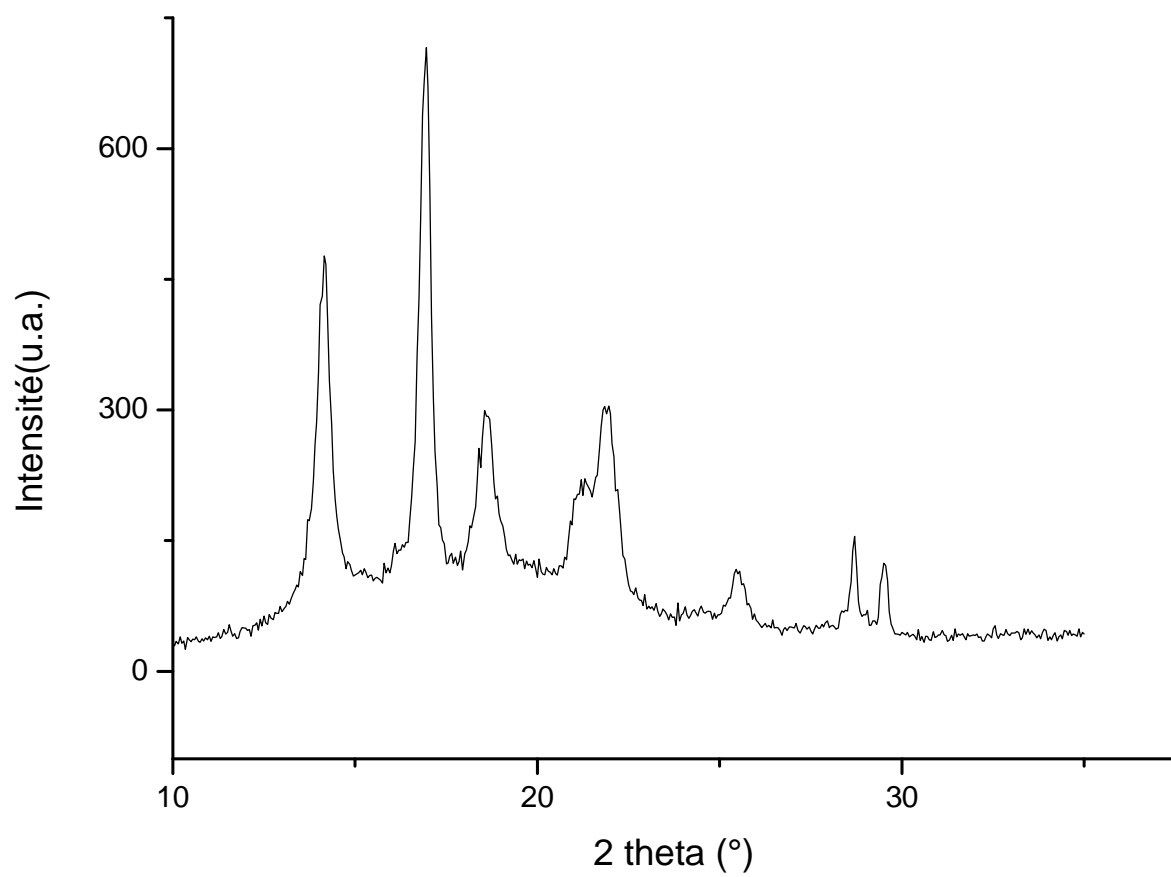


Figure A-4 : Diffractogramme de l'XiPP3

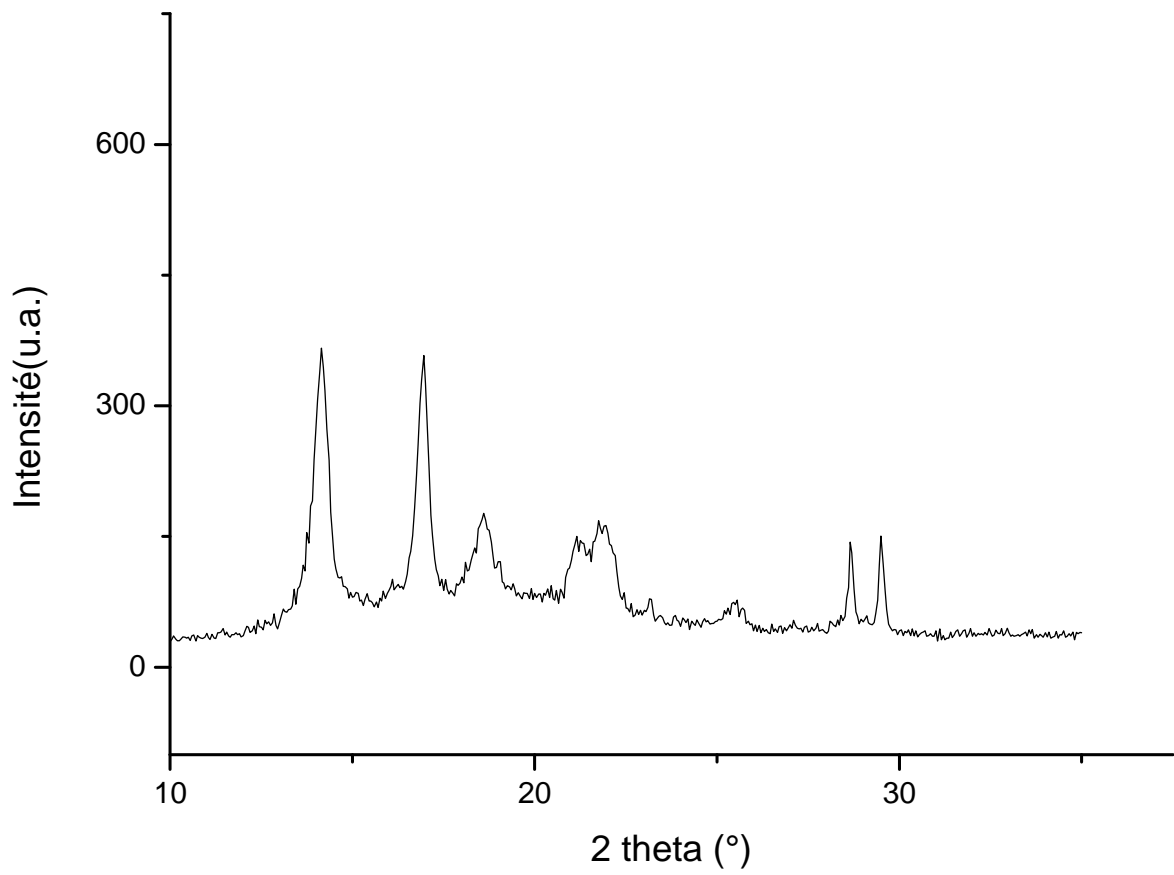


Figure A-5 : Diffractogramme de l'XiPP4

B : ANNEXE DES THERMOGRAMME DE DSC

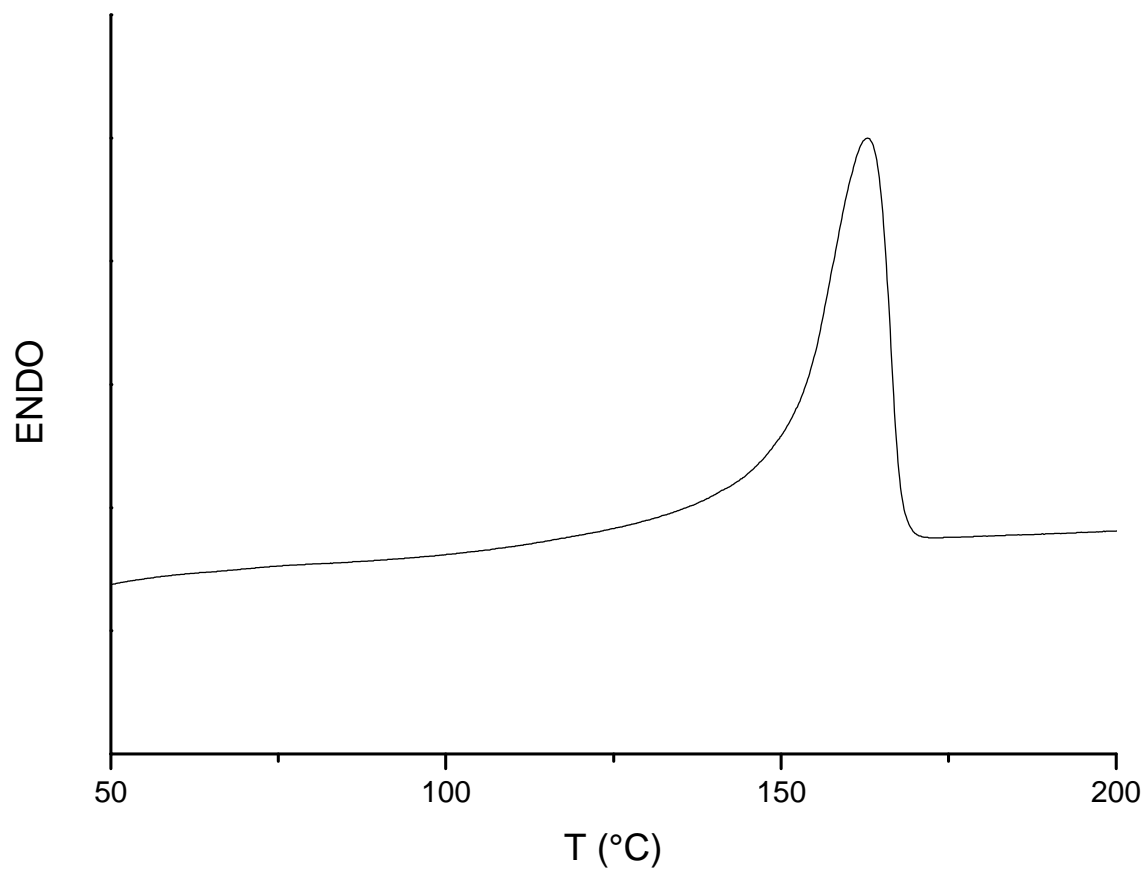


Figure-B-1 : Thermogramme de l'iPP

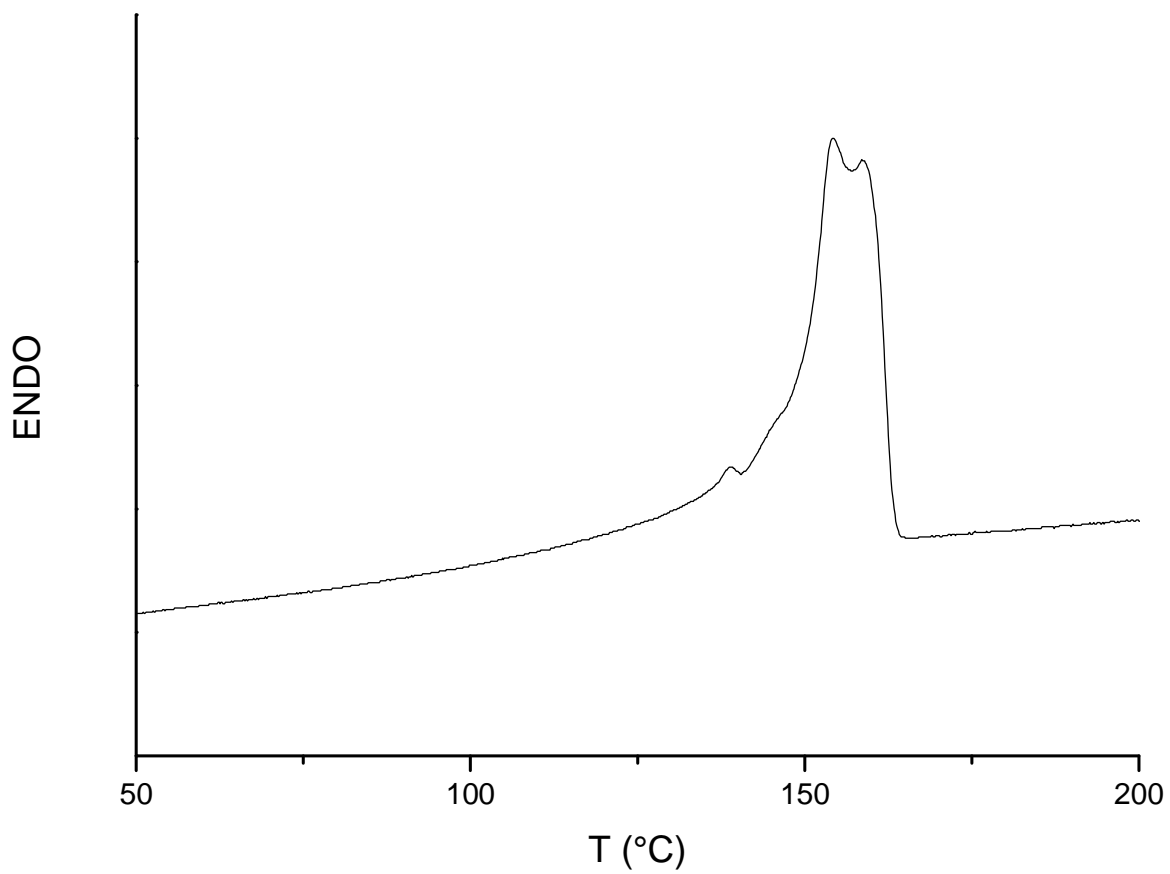


Figure-B-2 : Thermogramme de l'XiPP1

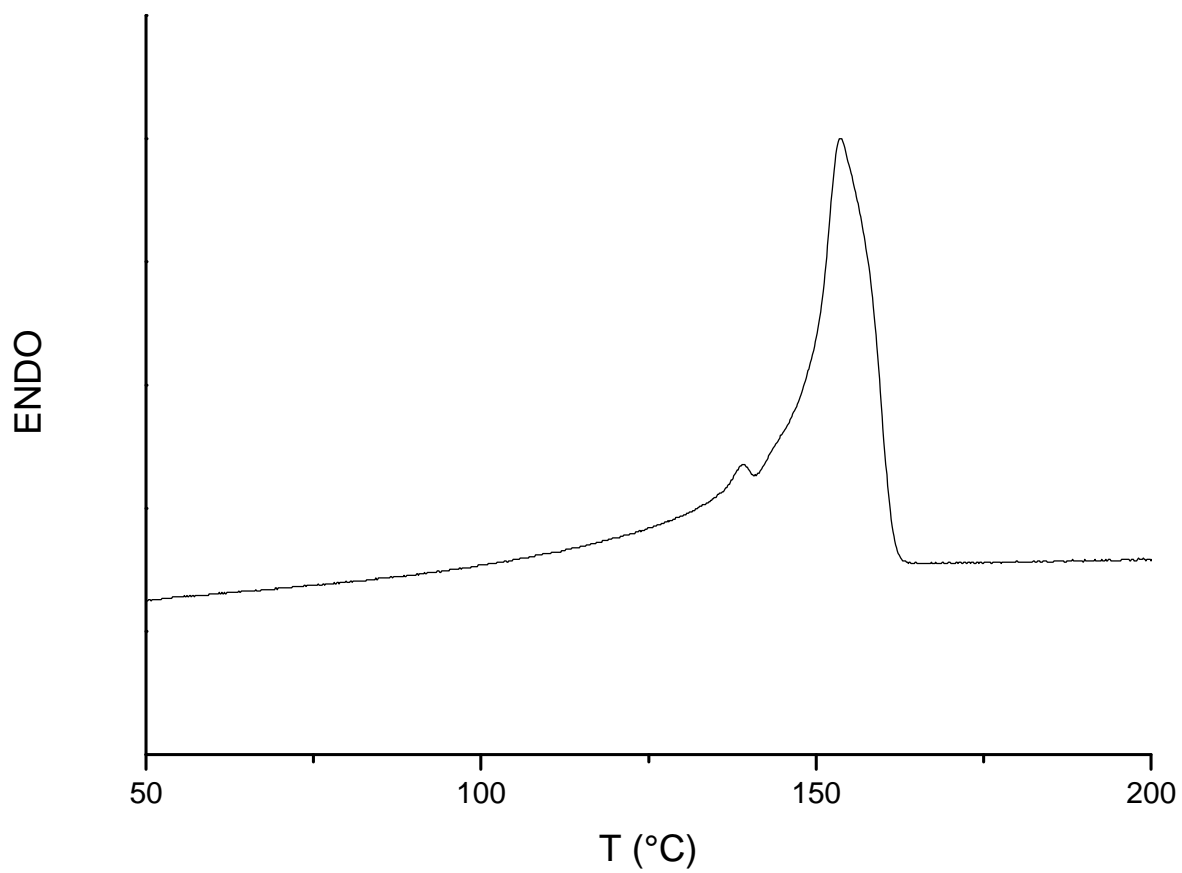


Figure B-3 : Thermogramme de l'XiPP2

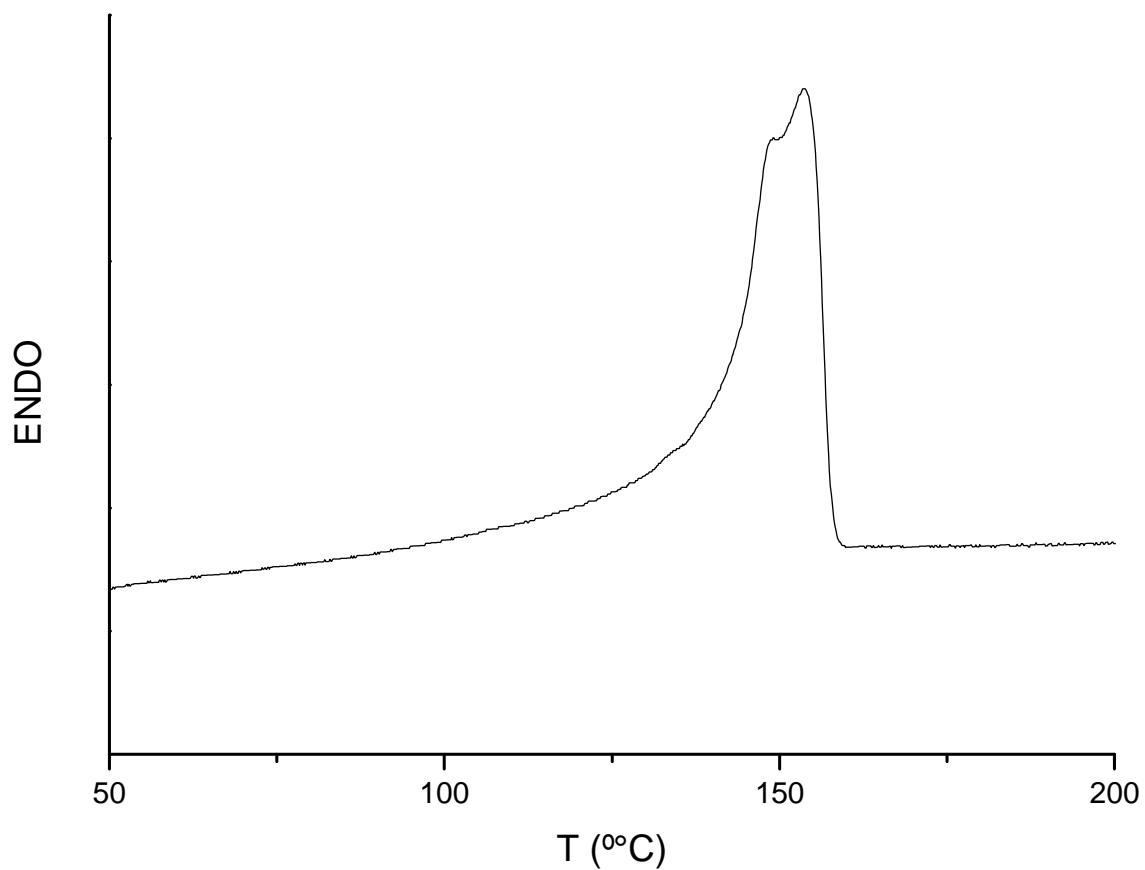


Figure B-4 : Thermogramme de l'XiPP3

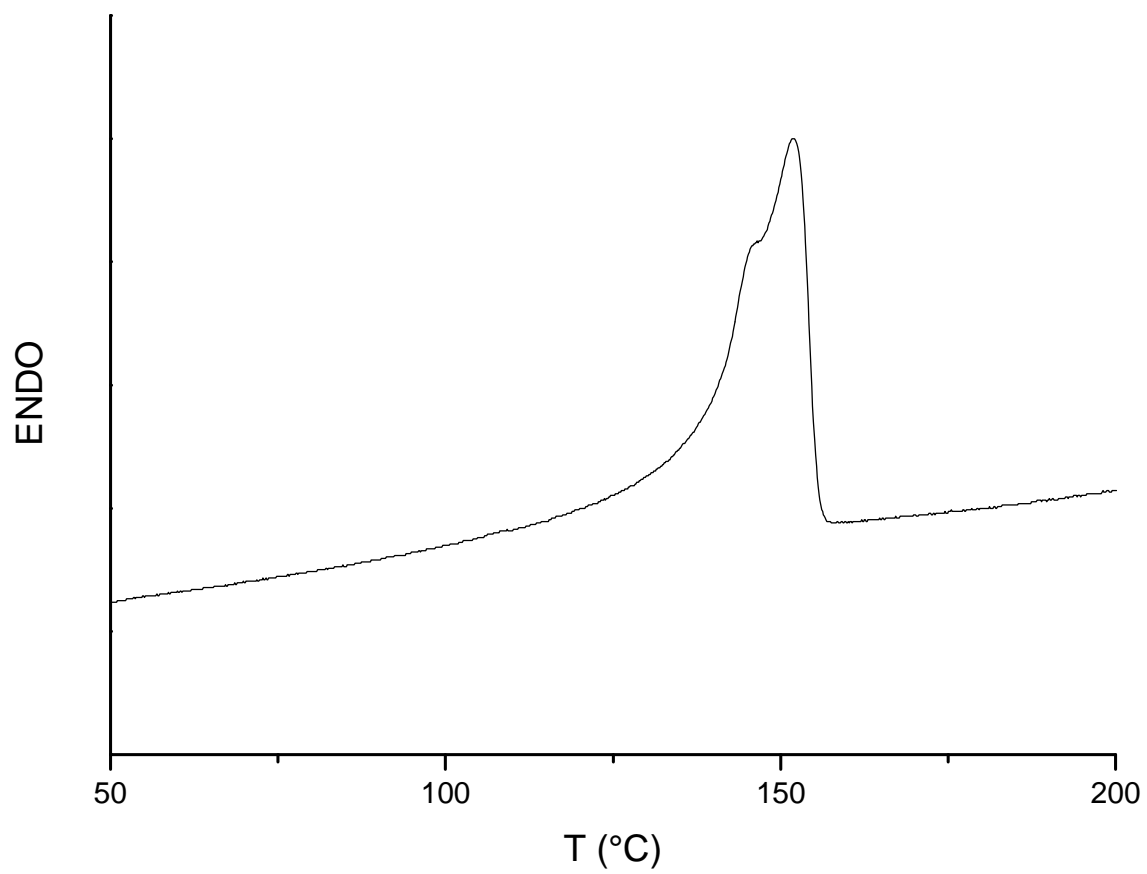


Figure B-5 : Thermogramme de l'XiPP4

C : ANNEXE DES SPECTRES RMN

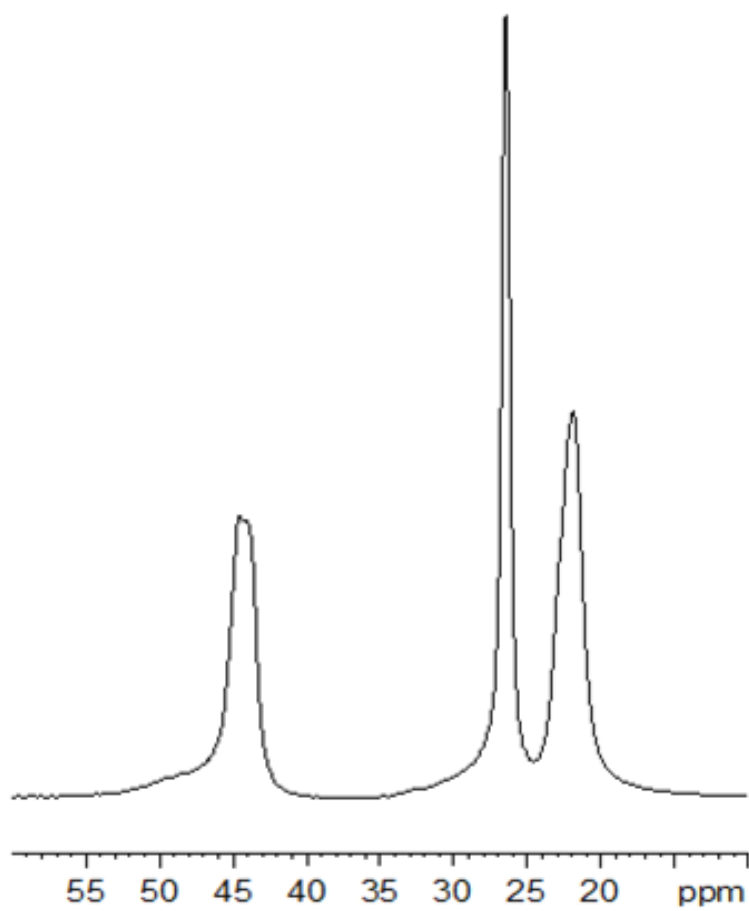


Figure C-1 : Spectre RMN de l'iPP

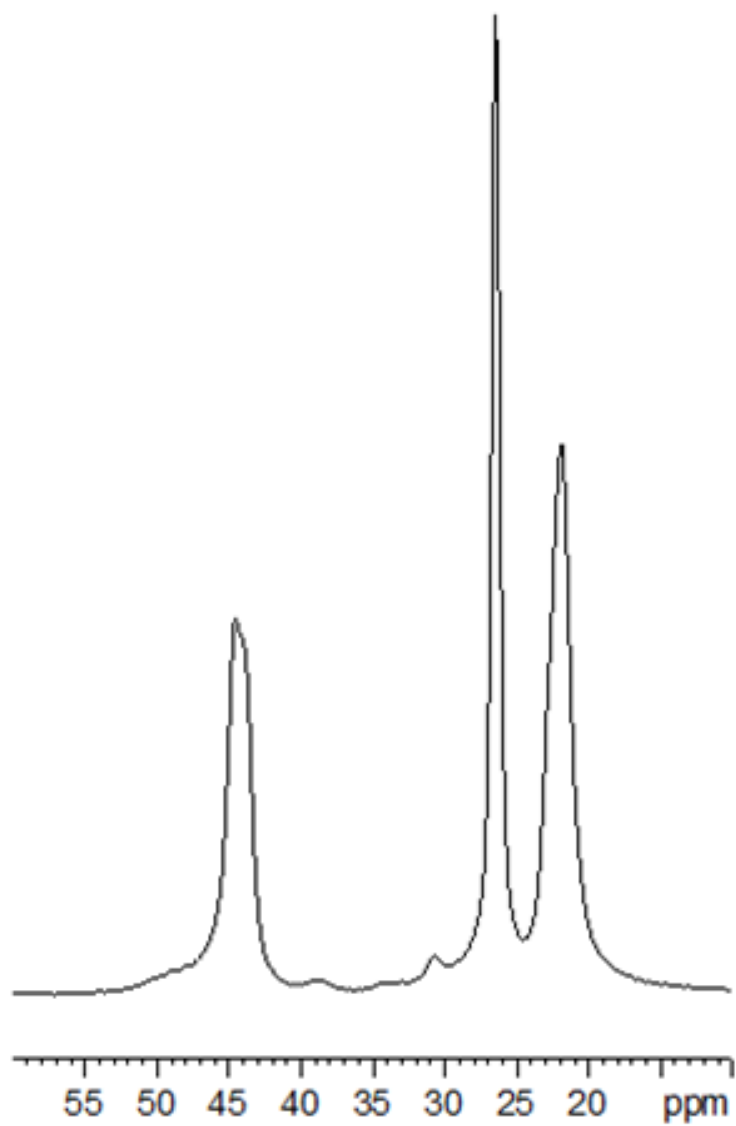


Figure C-2 : Spectre RMN de l'XiPP1

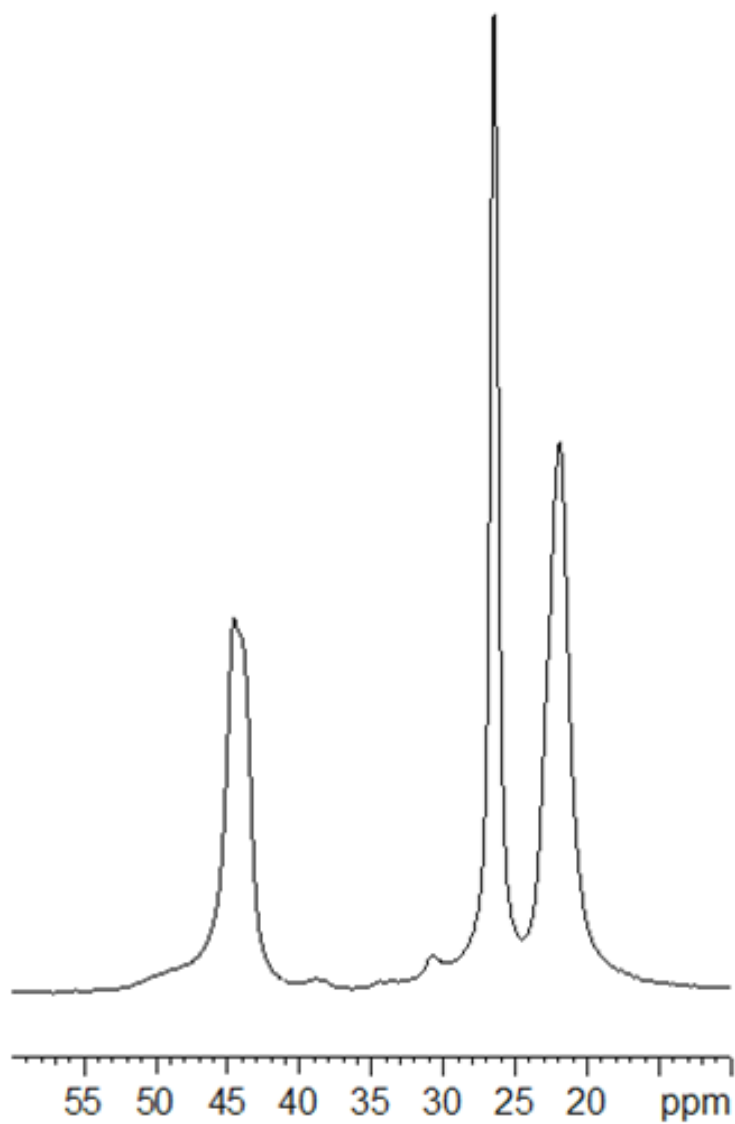


Figure C-3 : Spectre RMN de l'XiPP2

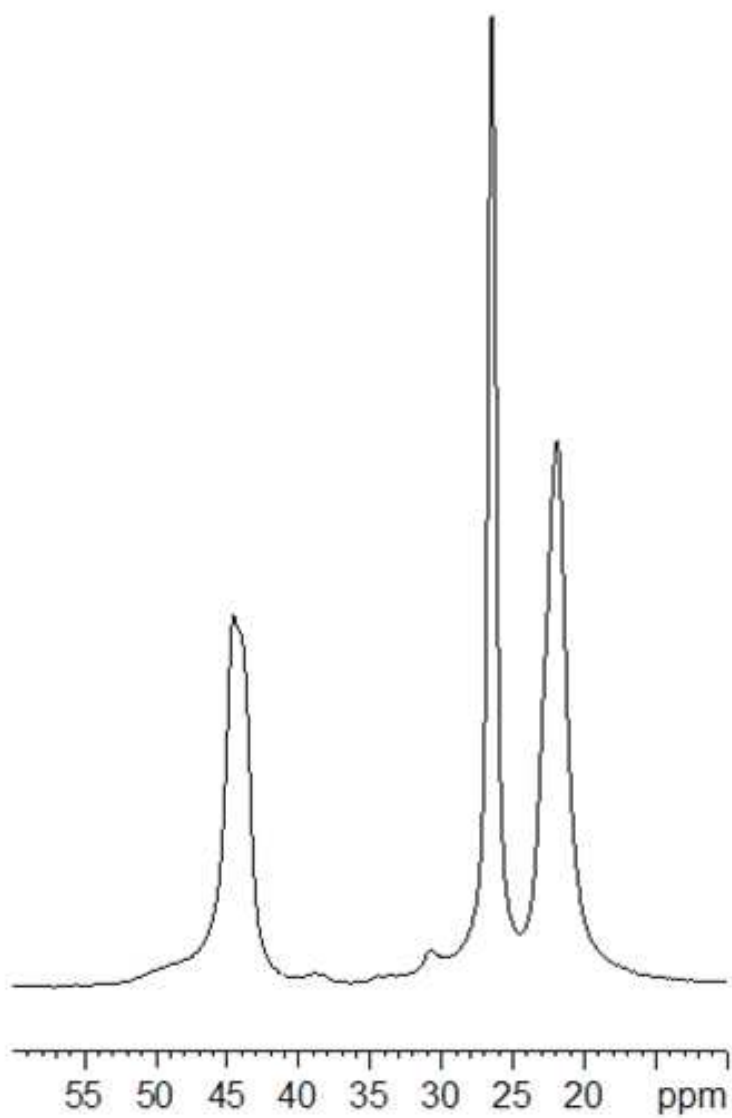


Figure C-4 : Spectre RMN de l'XiPP3

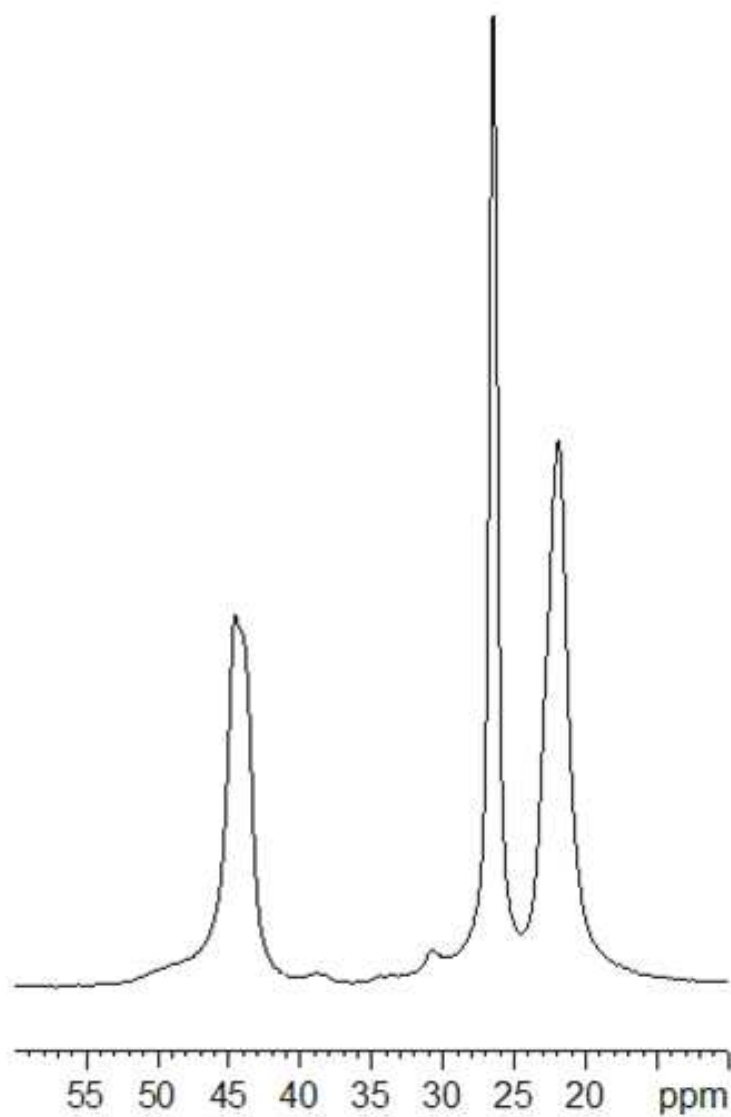


Figure C-5 : Spectre RMN de l'XiPP4

D : ANNEXE DE DMTA

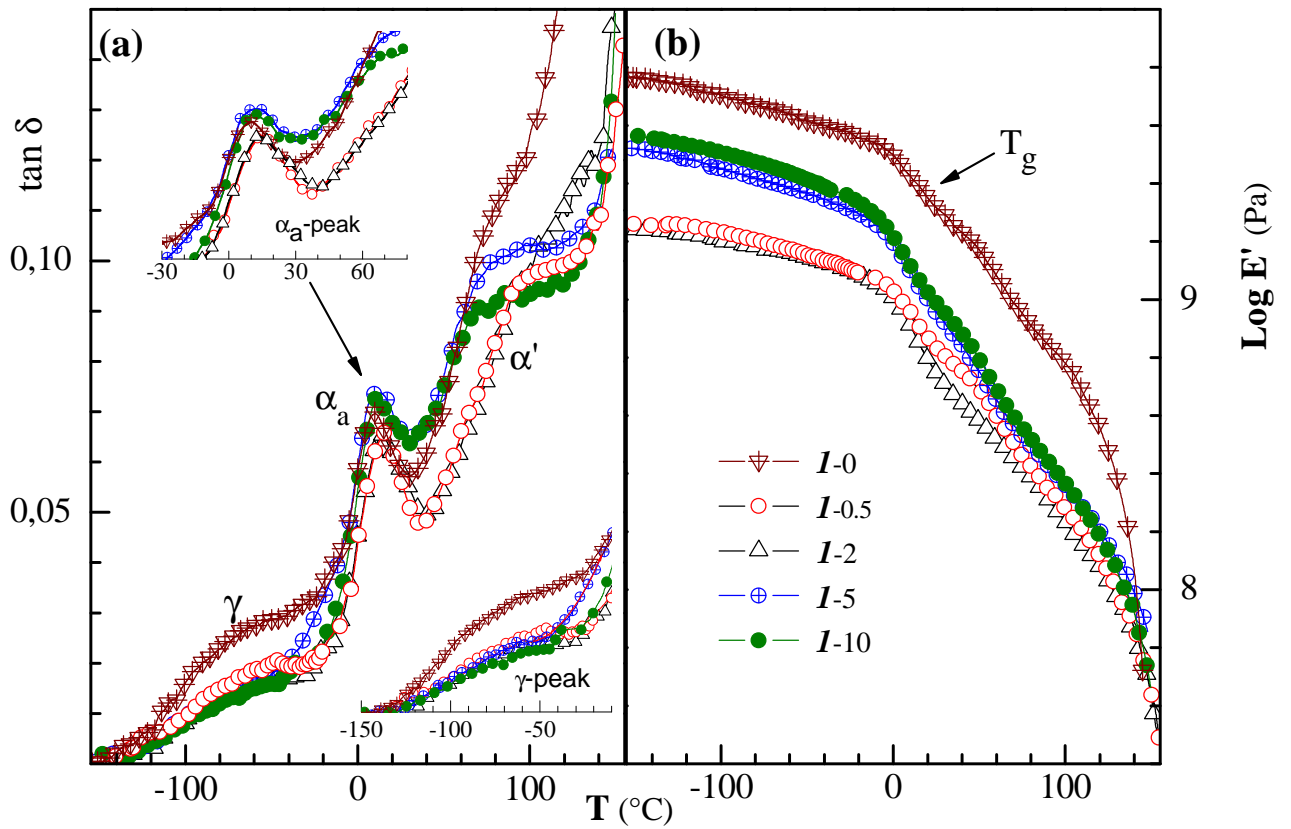


Figure D-1 : Evolution du module E' et de l'angle de perte $\tan \delta$ en fonction de la température de l'iPP et des matériaux XiPP

E : ANNEXE DES SPECTRES FTIR

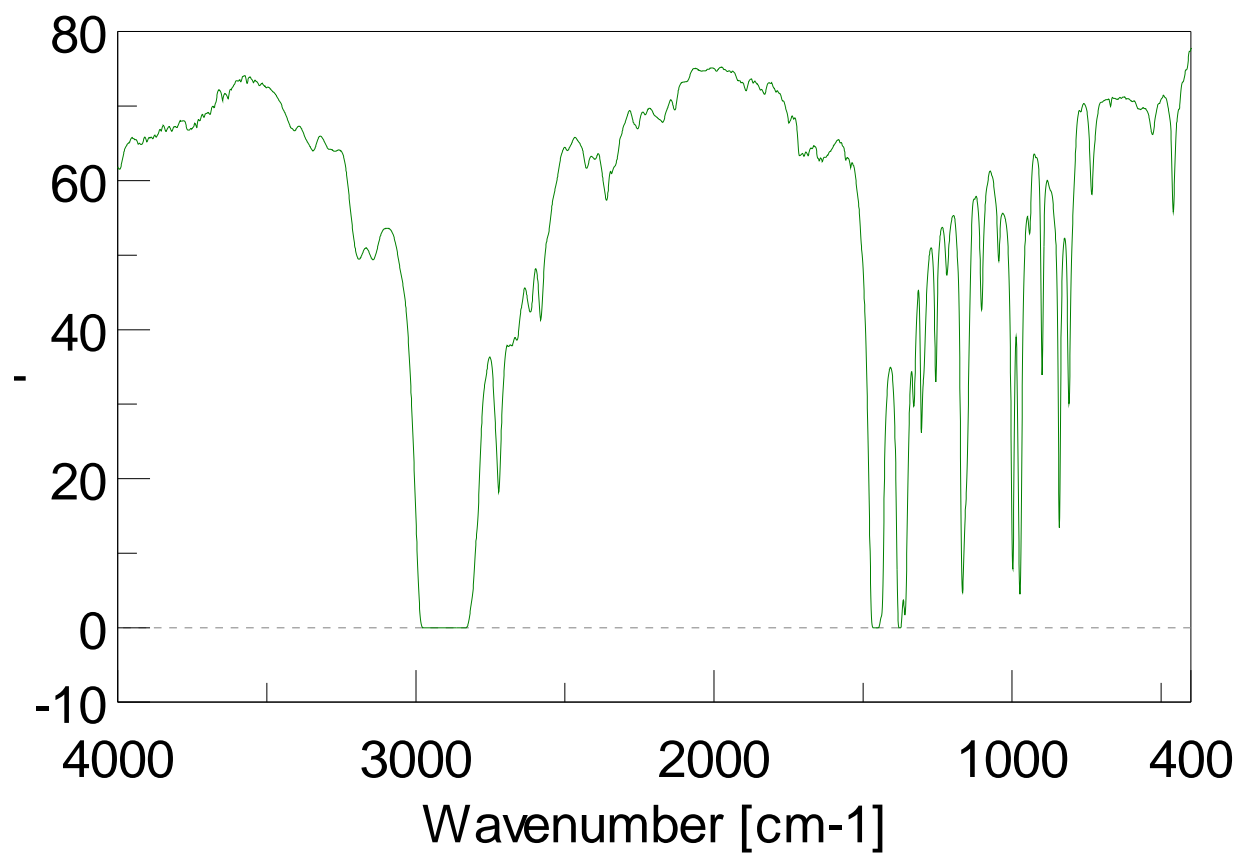


Figure F-1 : Spectre infrarouge de l'iPP

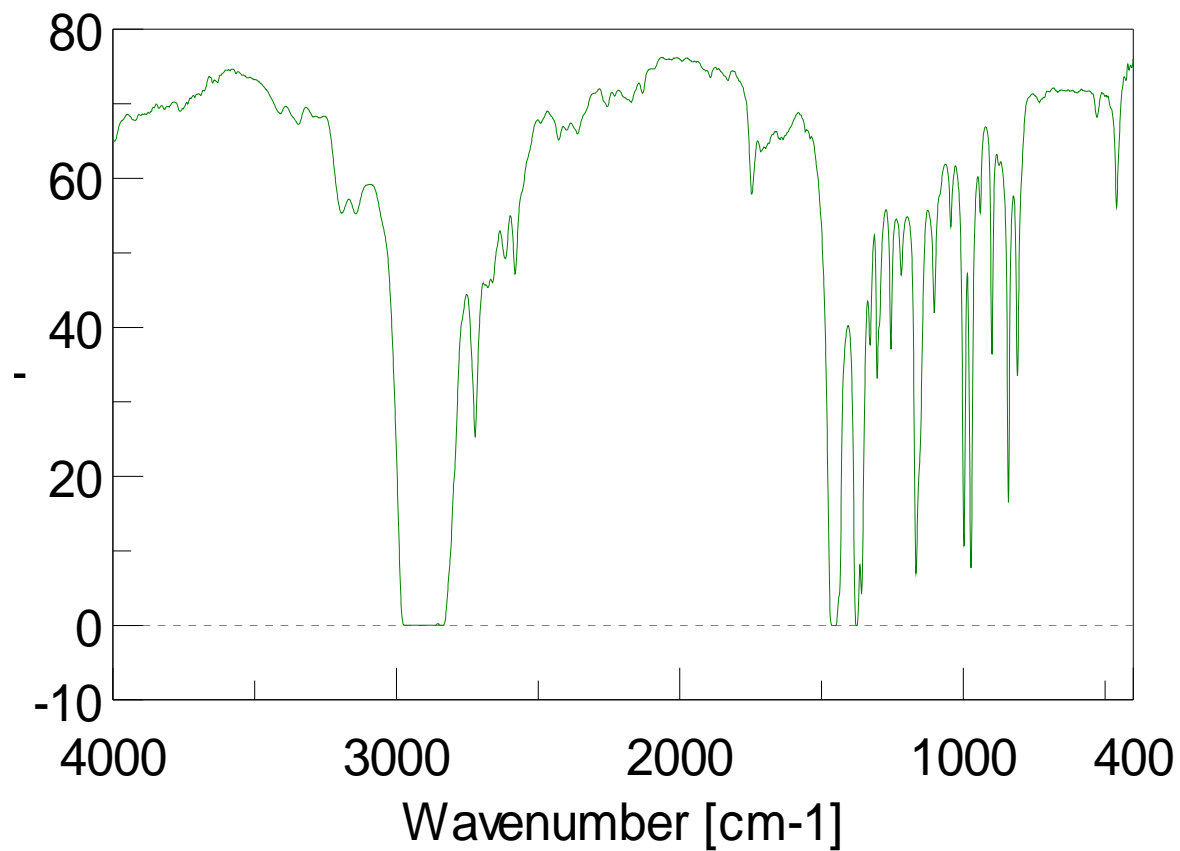


Figure F-2 : Spectre infrarouge de l'XiPP1

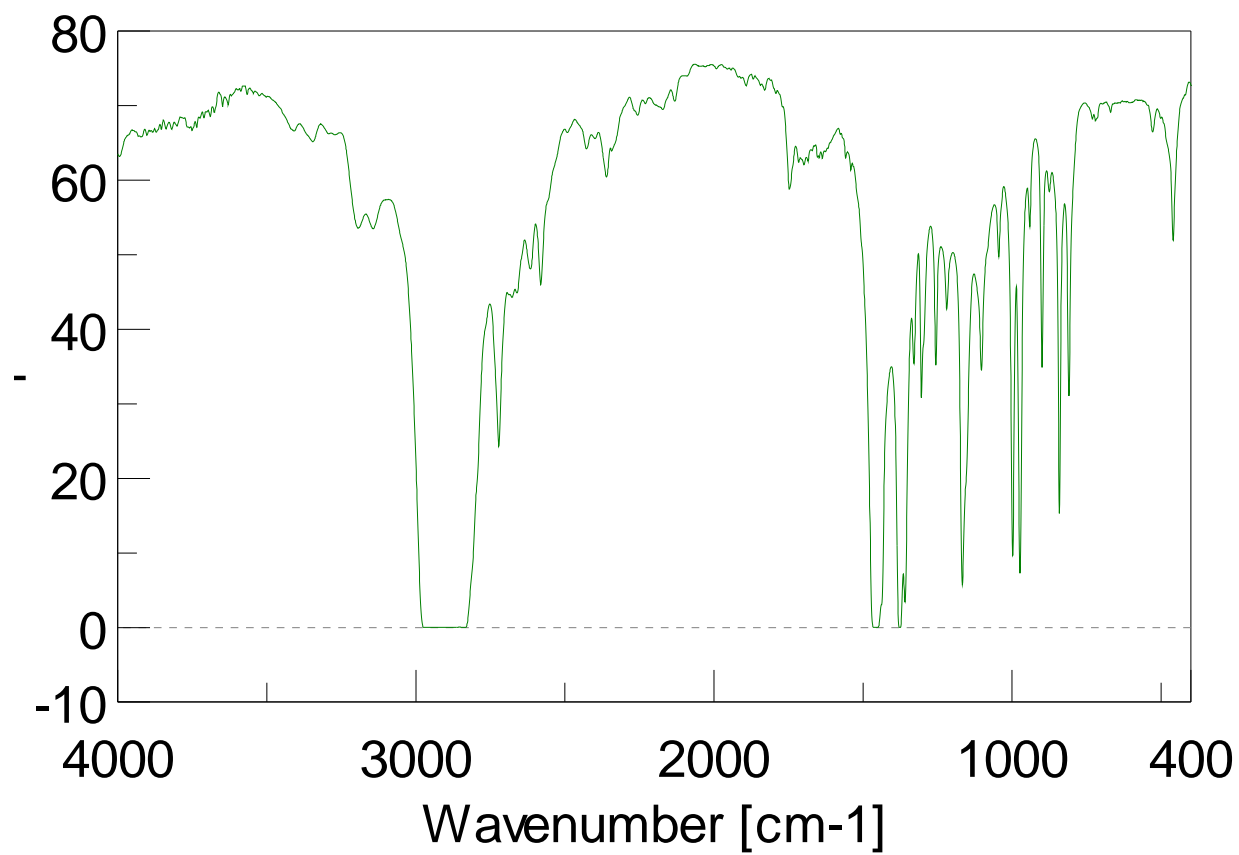


Figure F-3 : Spectre infrarouge de l'XiPP2

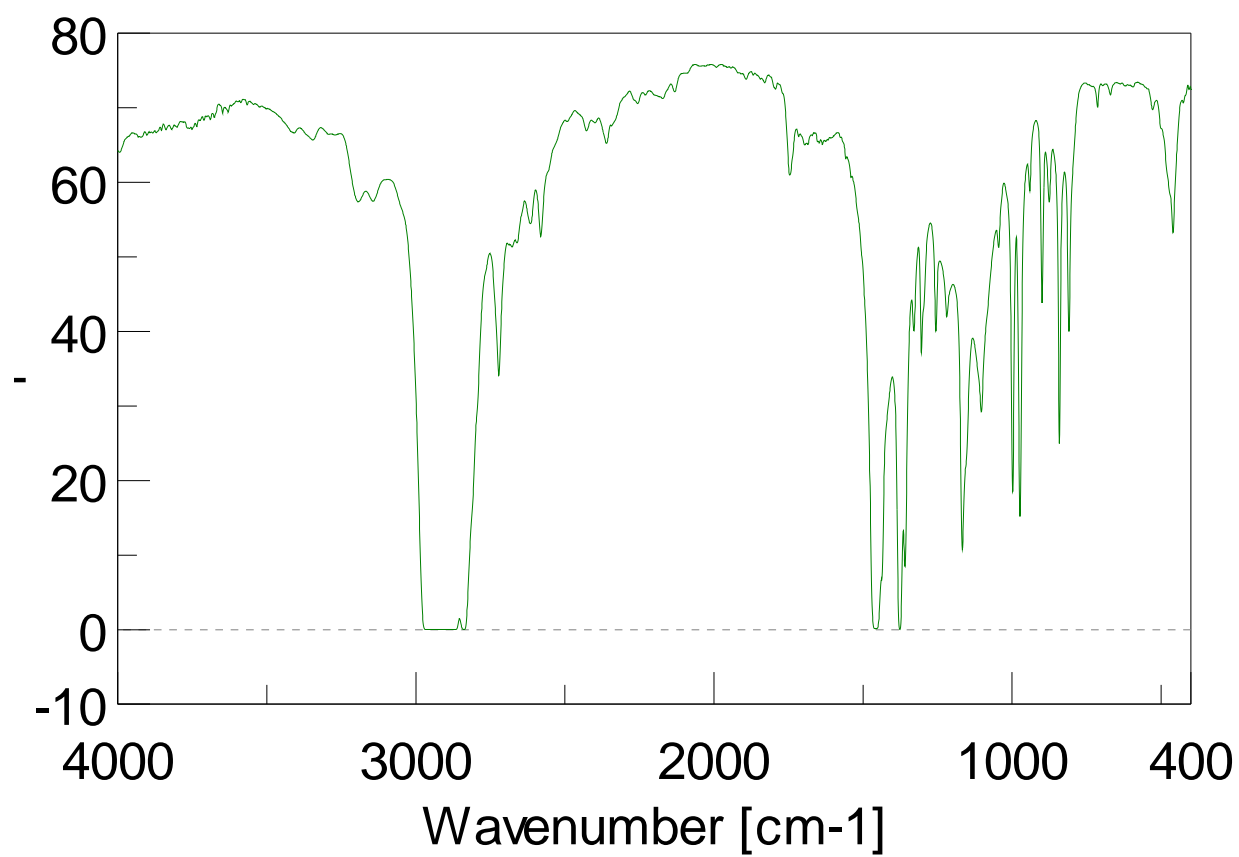


Figure F-4 : Spectre infrarouge de l'XiPP3

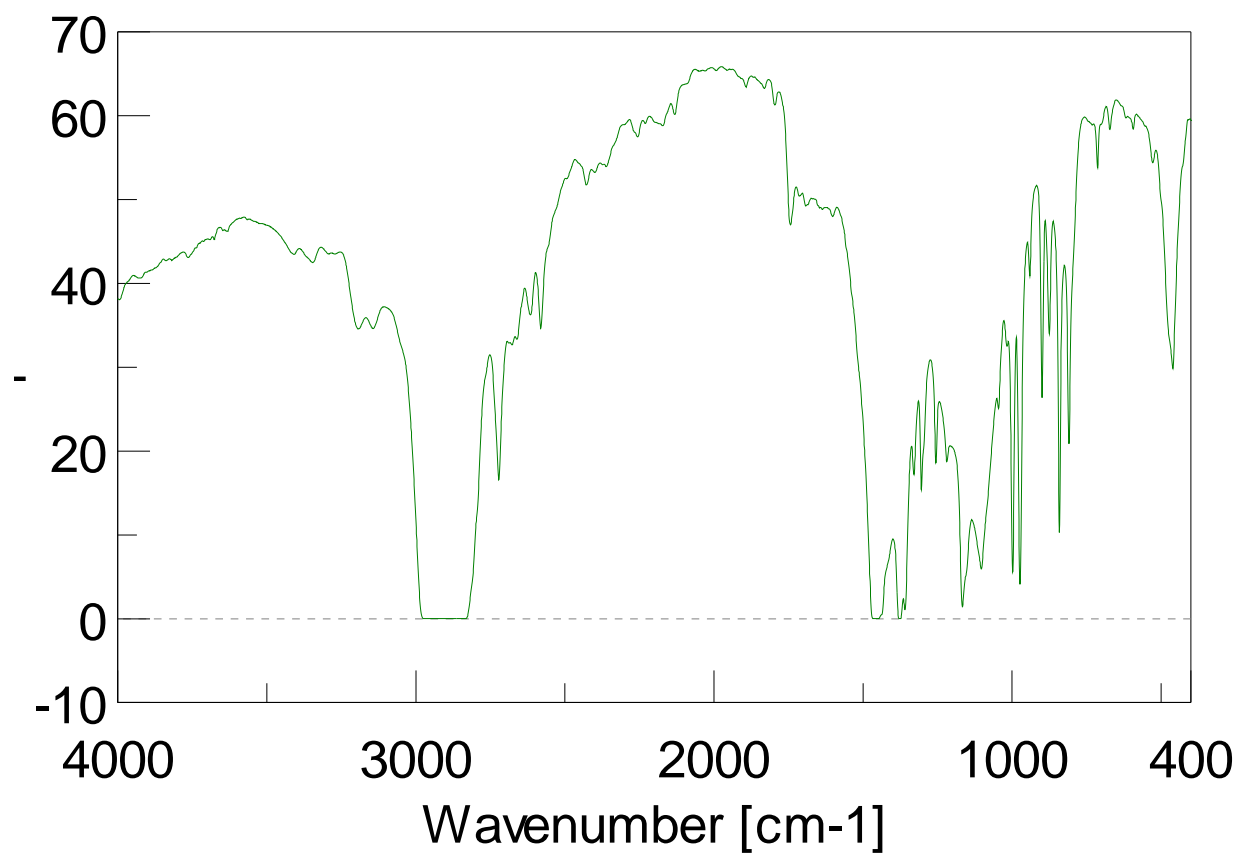


Figure F-5 : Spectre infrarouge de l'XiPP4

**G- ANNENE DE LA
RHEOLOGIE
DYNAMIQUE**

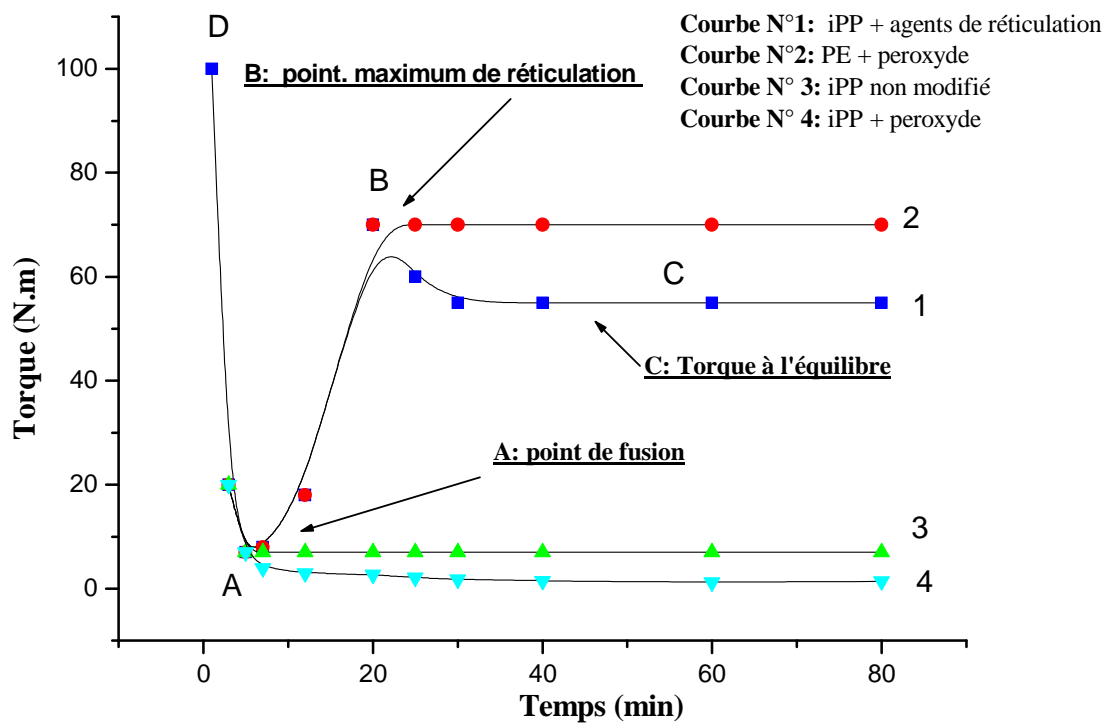


Figure G-1 : comportement rhéologique de la réticulation de l'iPP et du PE

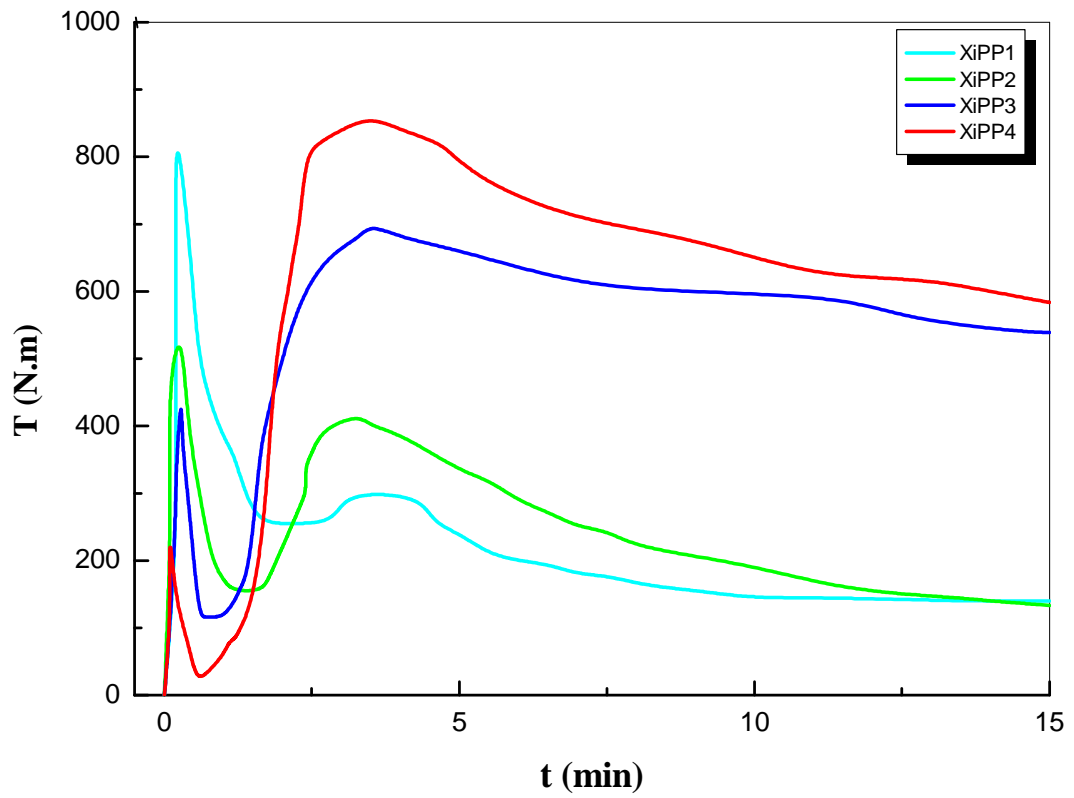


Figure G-2: Evolution Torque - temps des différents matériaux

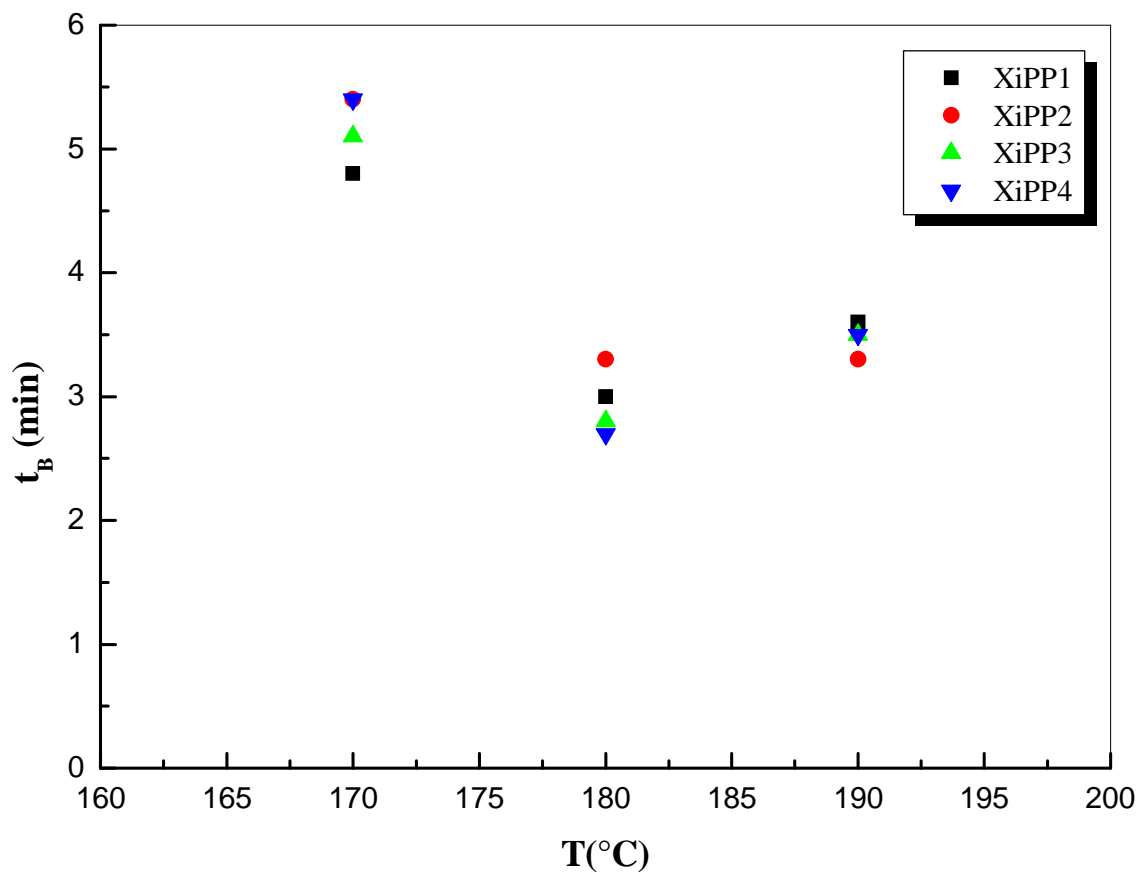


Figure IV-3: Temps maximum de réticulation t_B en fonction de la température pour les différents matériaux

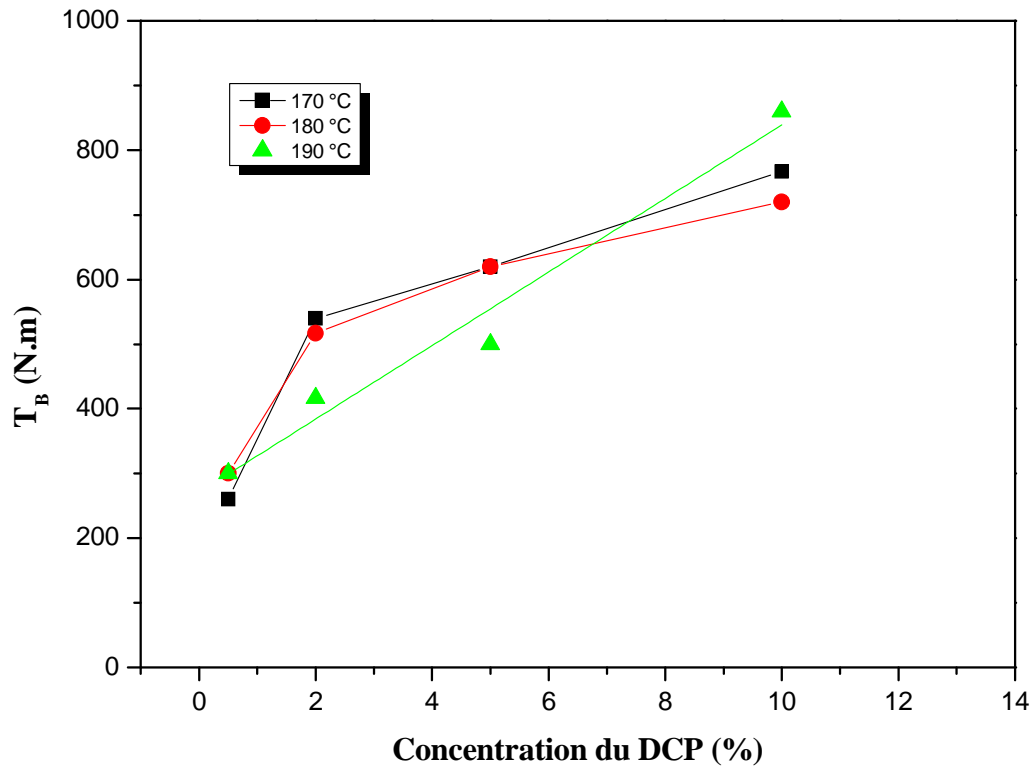


Figure G-4: Valeur maximum du torque de réticulation T_B en fonction de la quantité de peroxyde pour différentes températures de transformation.

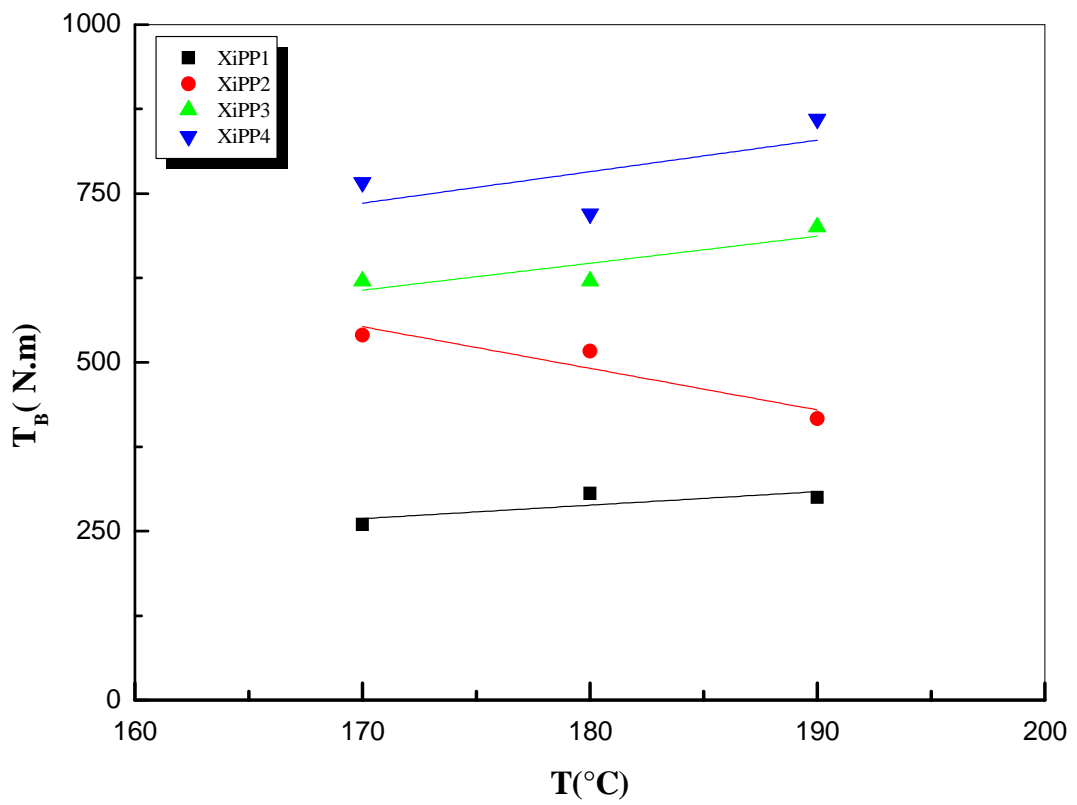


Figure G- 5 : Valeur maximale du torque de réticulation T_B en fonction de la température pour les différents matériaux

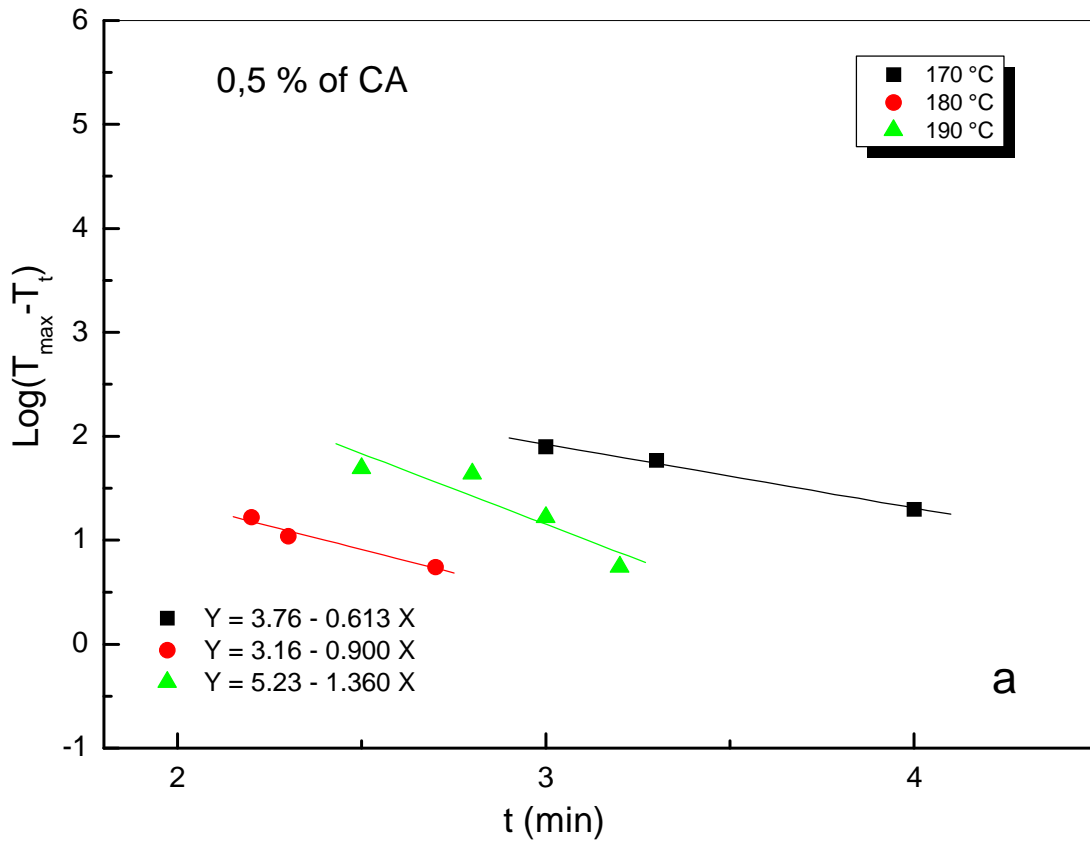


Figure G-6- a: Log [T_{max} - T_l] en fonction du temps de réticulation et de la température pour XiPP1

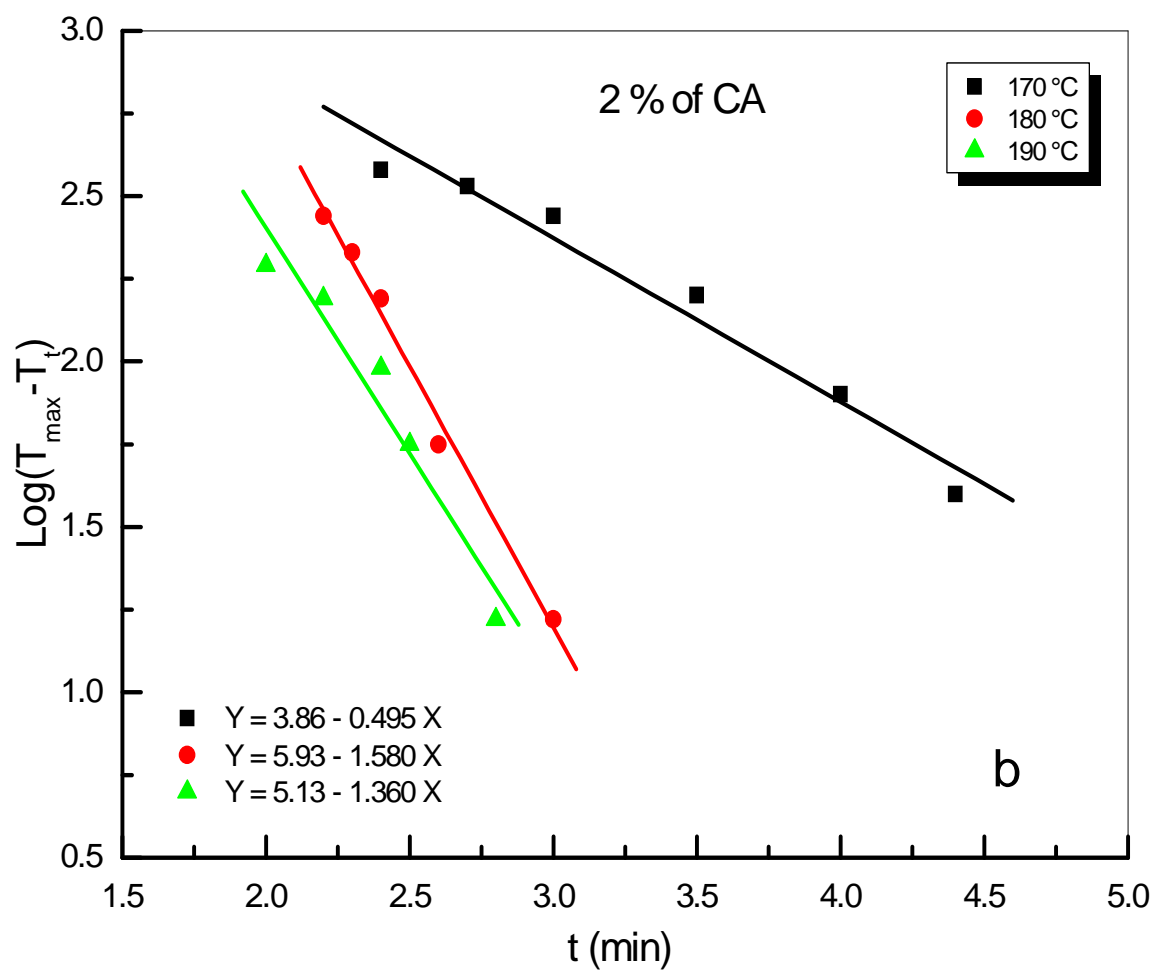


Figure G-6- b: Log [$T_{\max} - T_i$] en fonction du temps de réticulation et de la température pour XiPP2

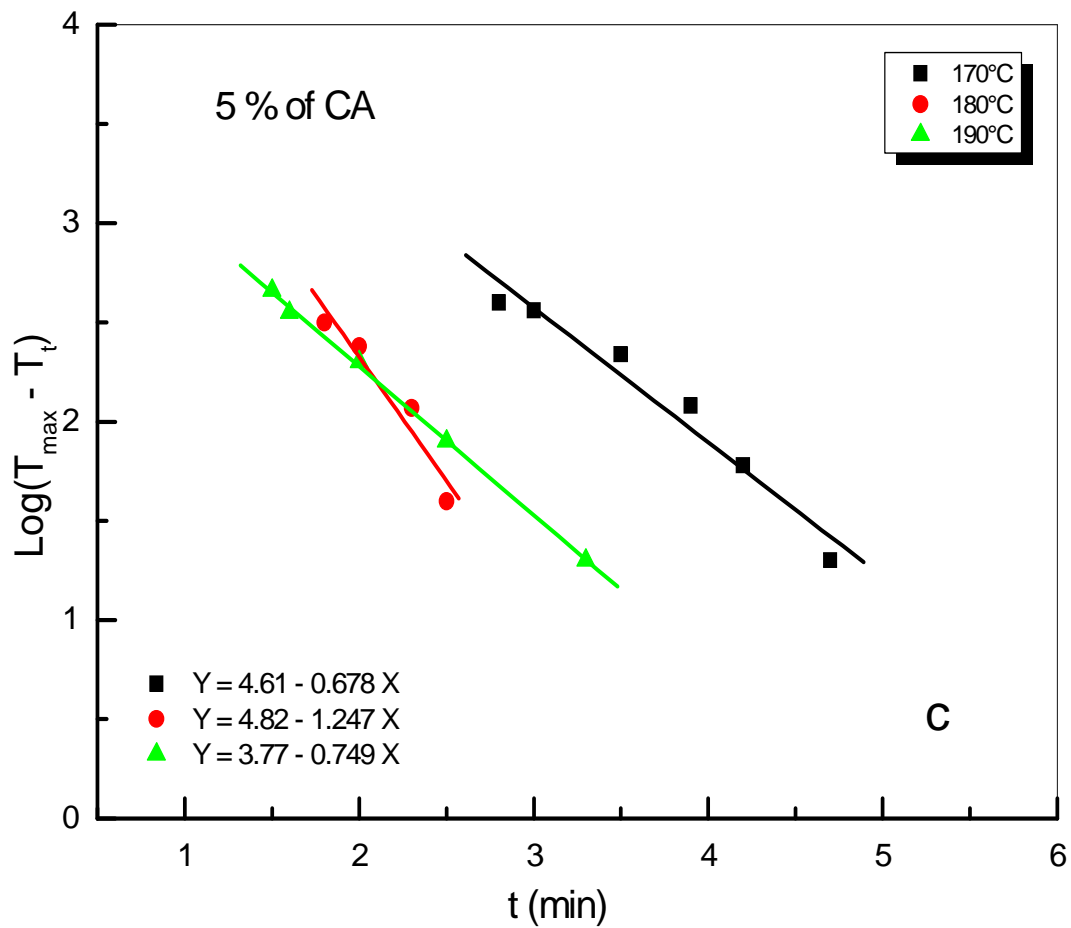


Figure G-6- c: $\text{Log} [T_{\text{max}} - T_t]$ en fonction du temps de réticulation et de la température pour XiPP3

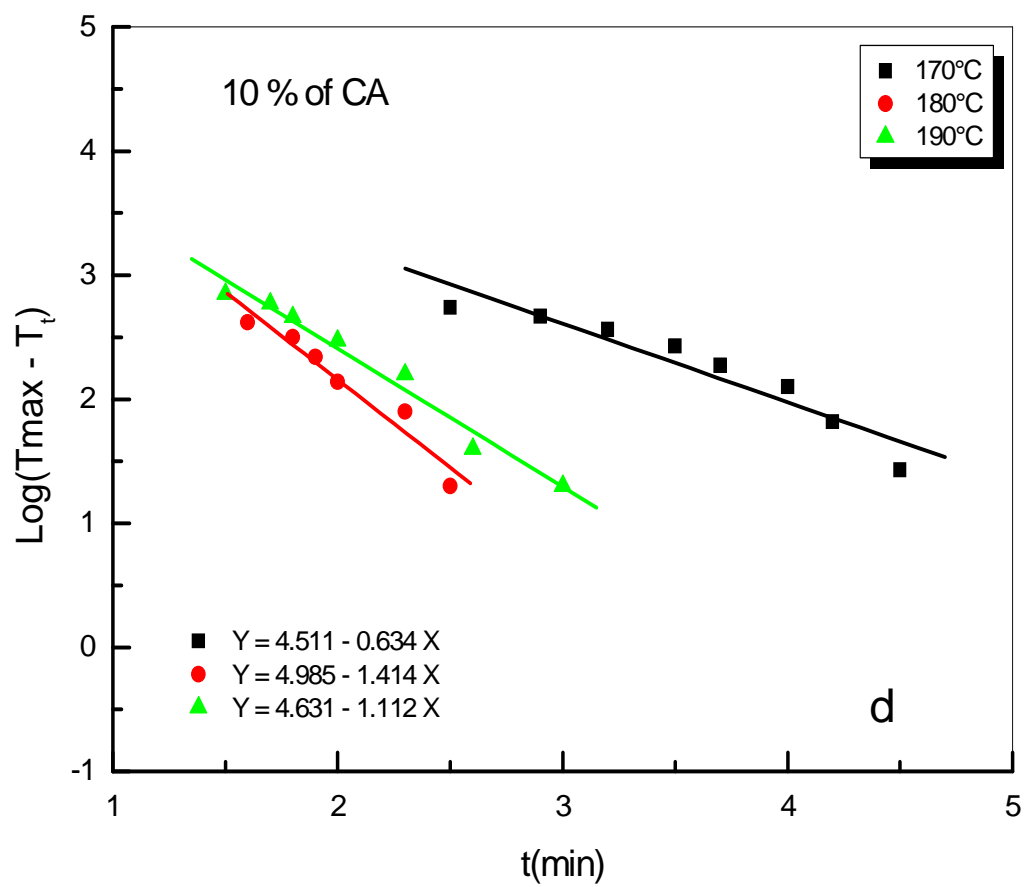


Figure G-6- d: Log [T_{max} - T_t] en fonction du temps de réticulation et de la température pour XiPP4

H- A NNEXE DE LA RHEOLOGIE STATIQUE

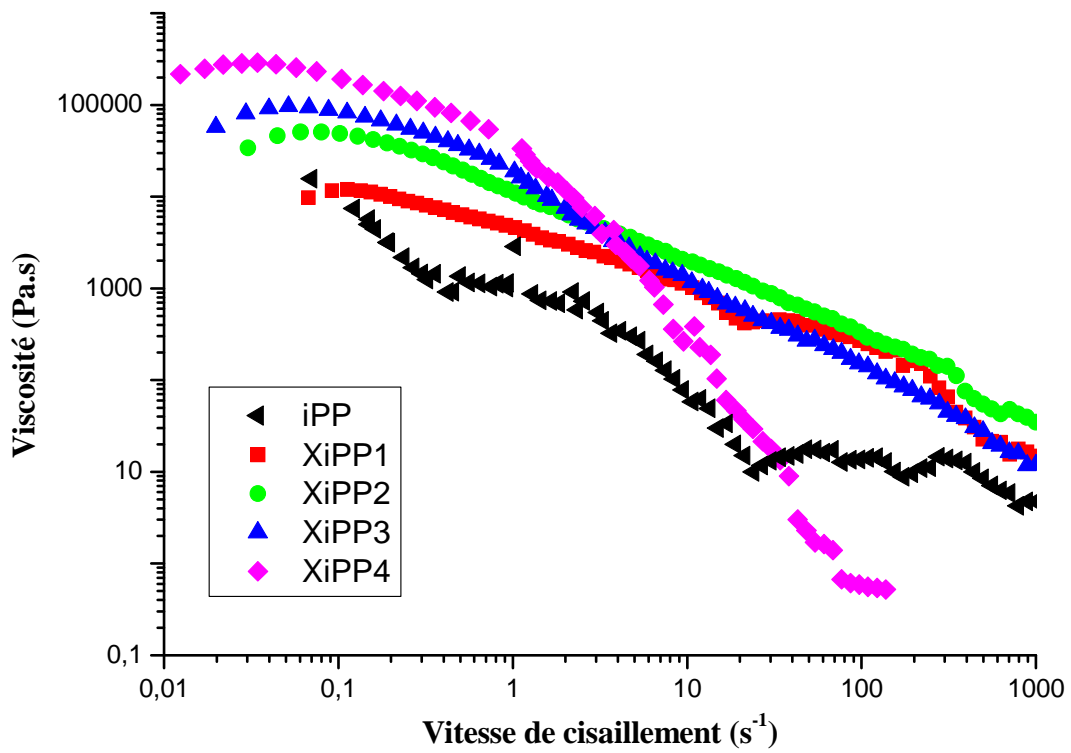


Figure H-31: Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour les différents matériaux à T = 200 °C

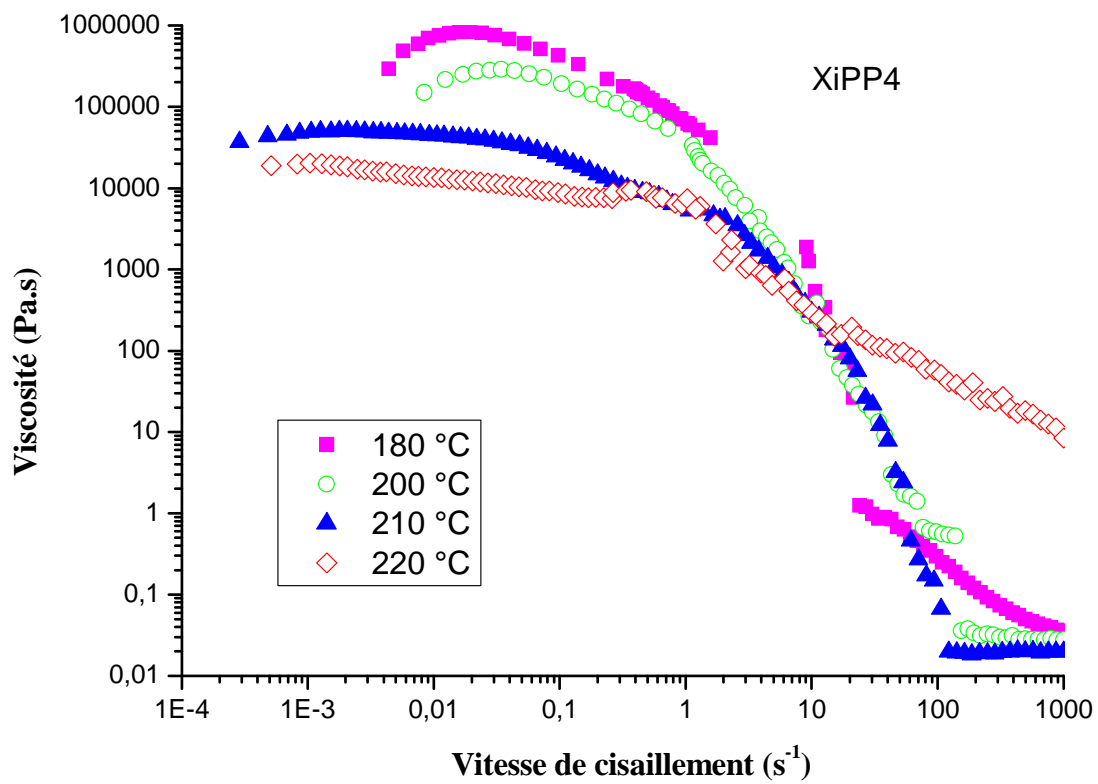


Figure H-32: Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour XiPP4 à différentes températures

**F- ANNEXE DES
DIFFRACTOGRAMMES
DES RAYONS X**

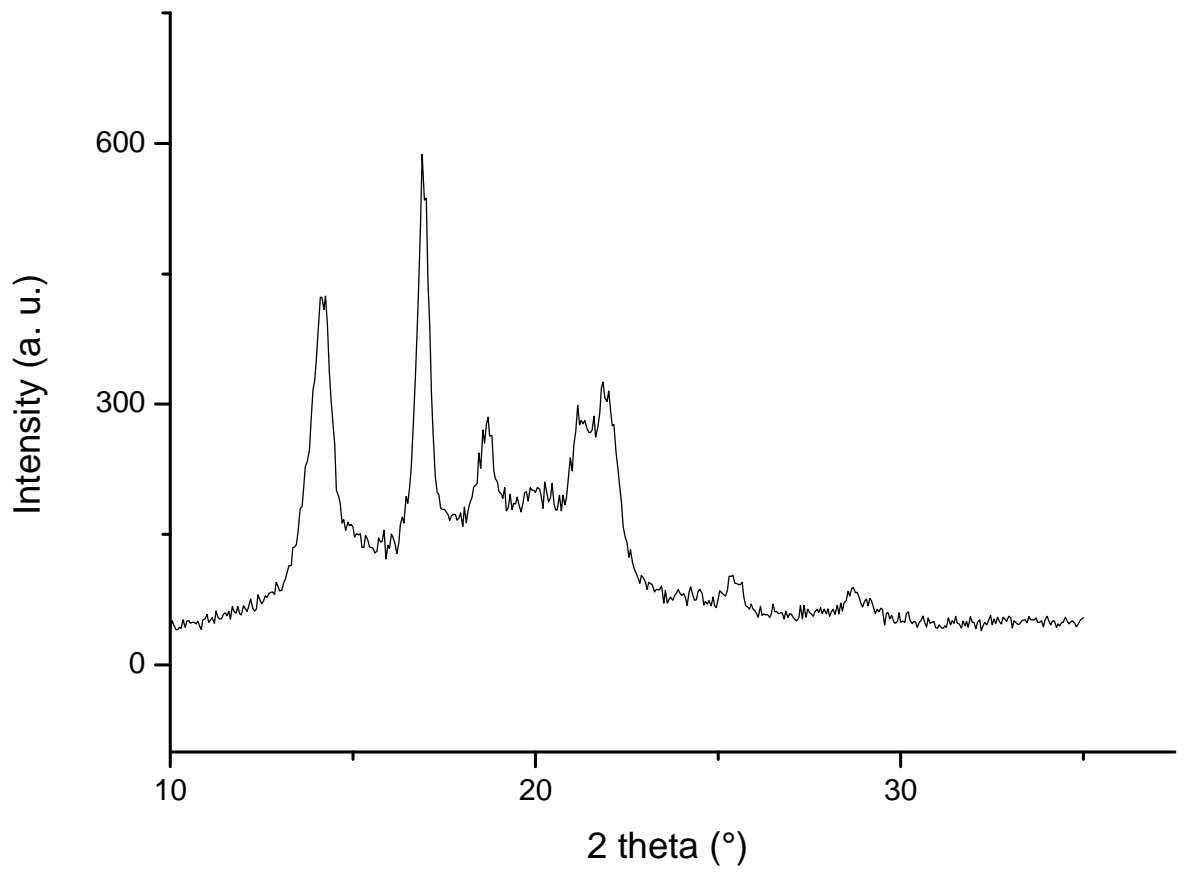


Fig. F-1 : Diffractogramme de l'iPP

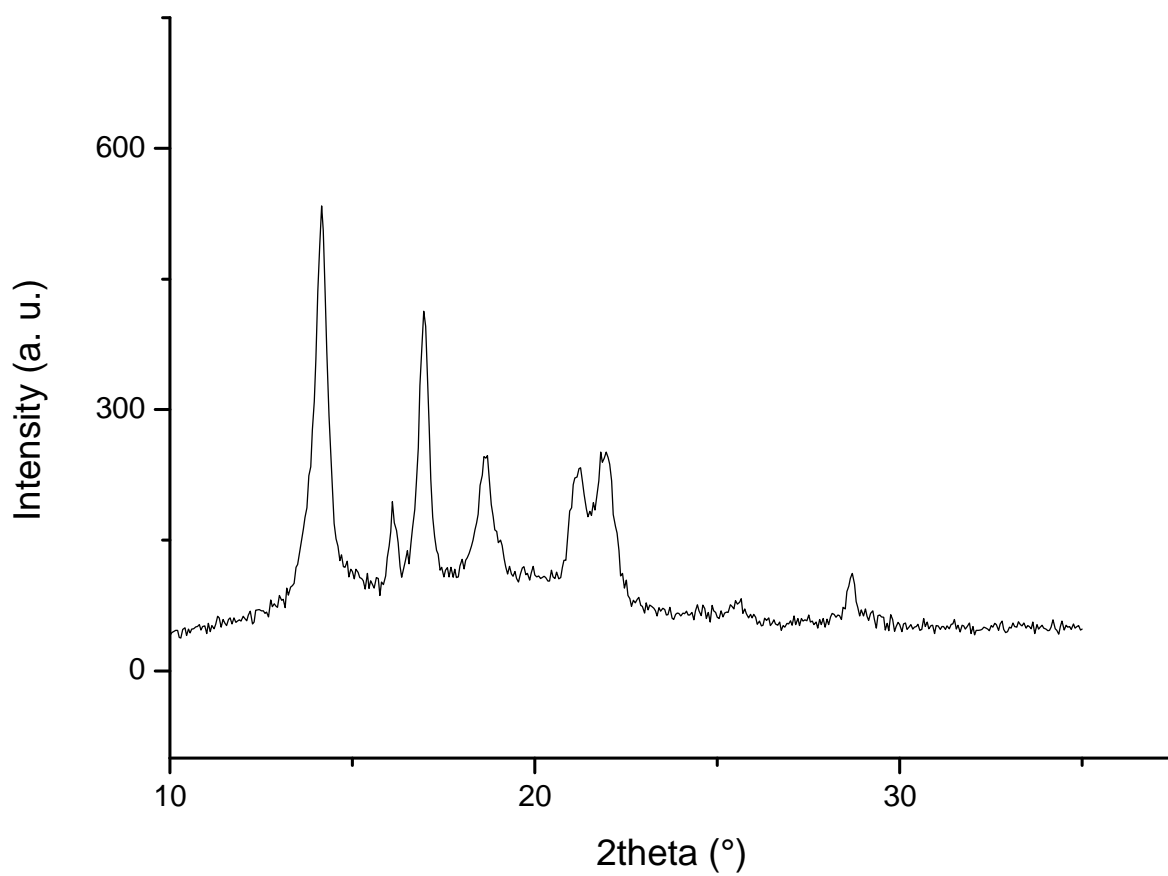


Fig. F-2 : Diffractogramme de l'XiPP1.

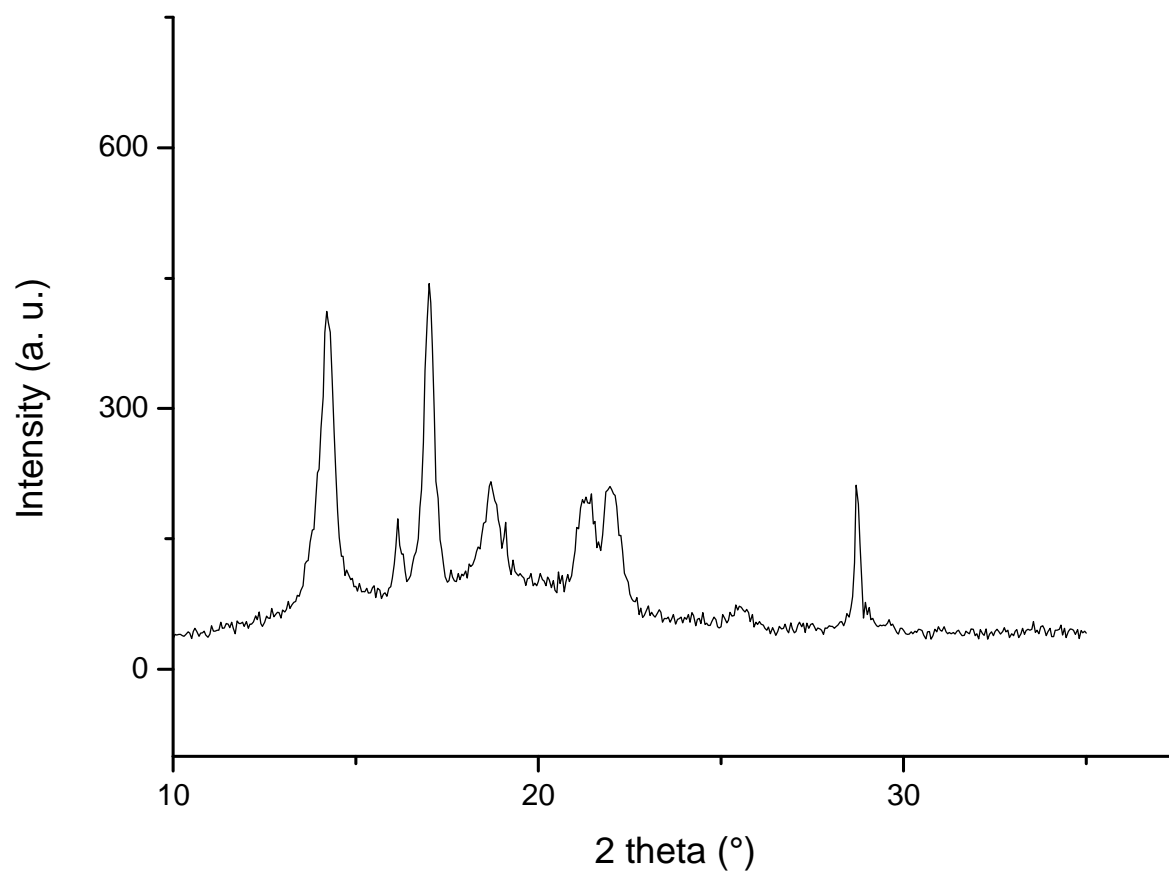


Fig. F-3 : Diffractogramme de l'XiPP5.

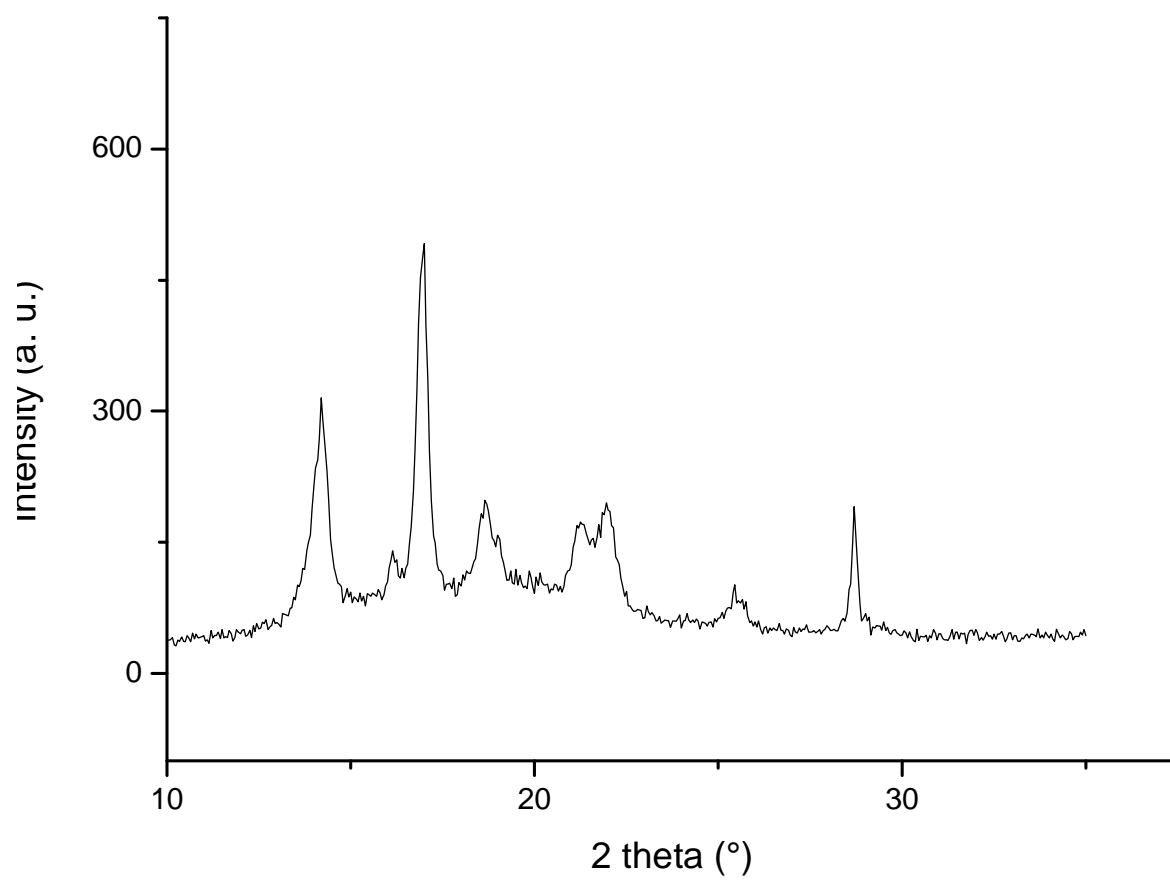


Fig. F-4 : Diffractogramme de l'XiPP6.

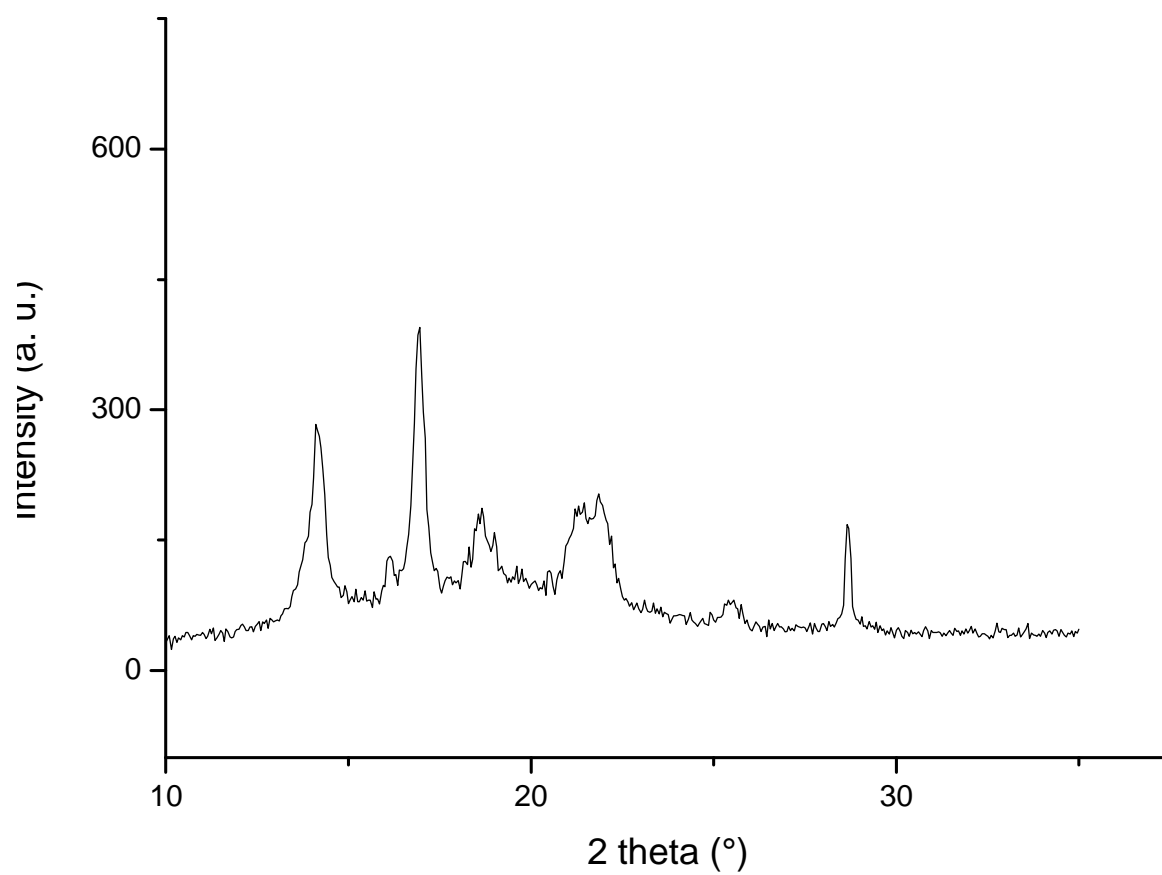


Fig. F-5 : Diffractogramme de l'XiPP7

**G- ANNEXE DES
THERMOGRAMMES DE
DSC**

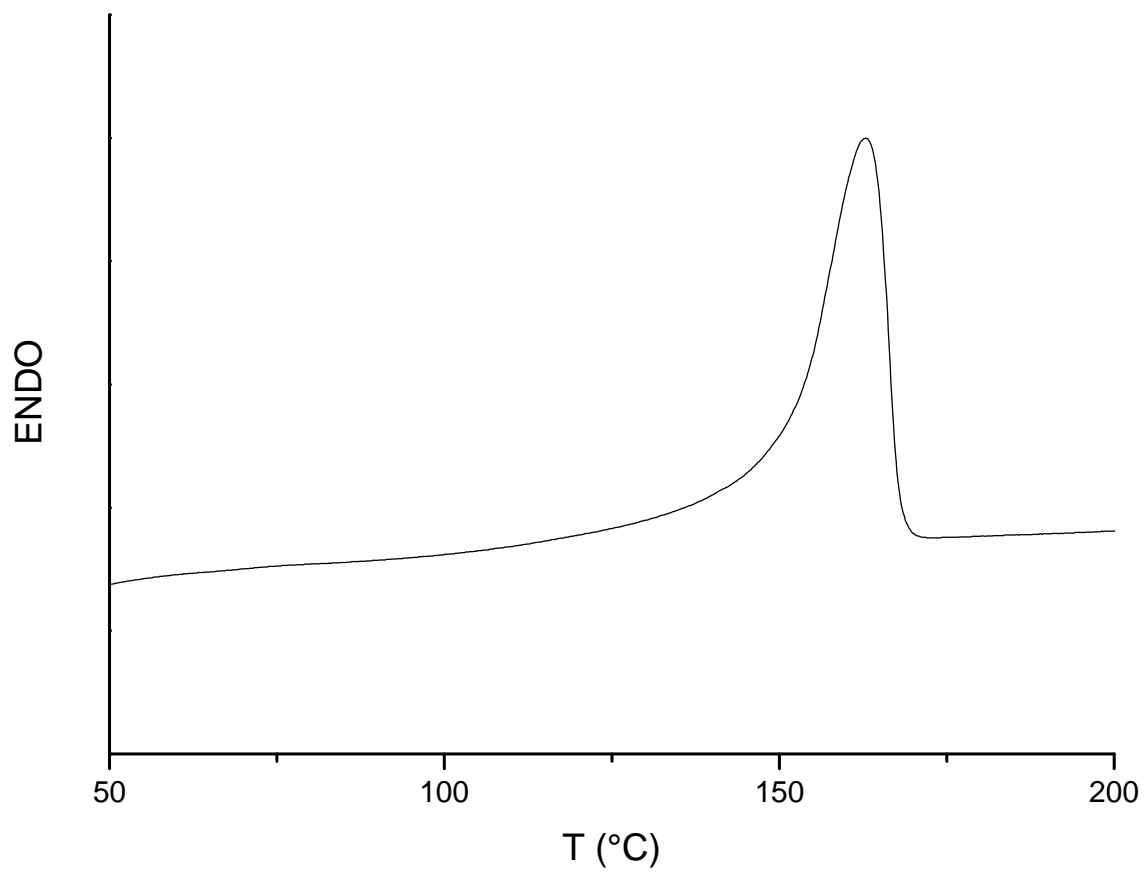


Fig. G-1 : Thermogramme de l'iPP

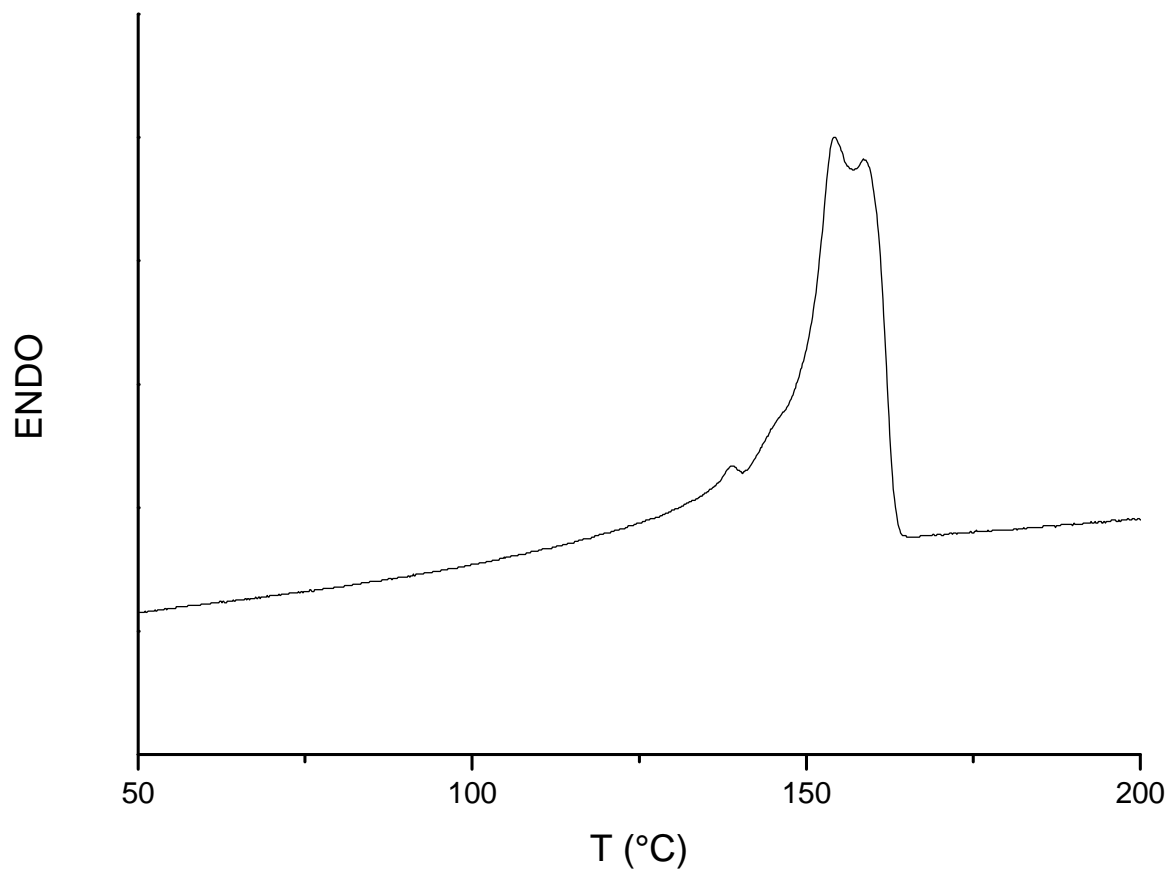


Figure-G-2 : Thermogramme de l'XiPP1

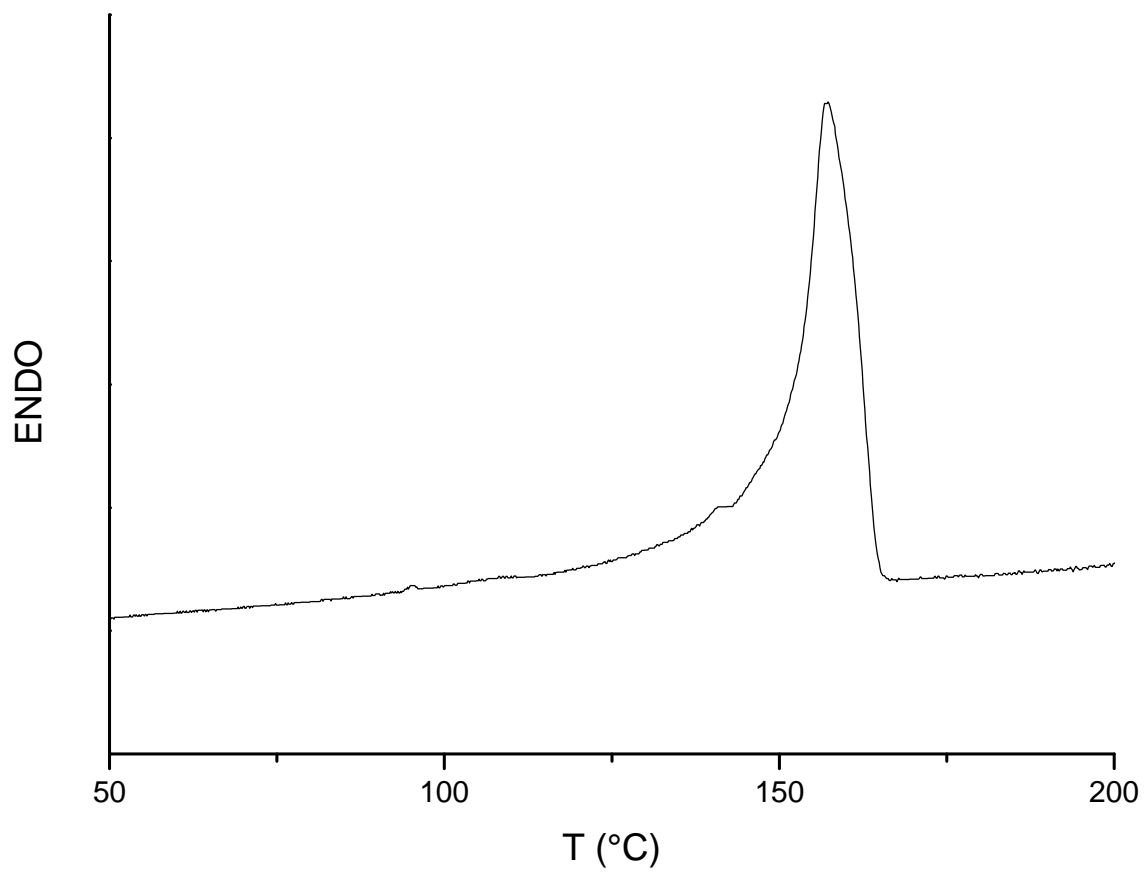


Fig. G-3 : Thermogramme de l'XiPP5

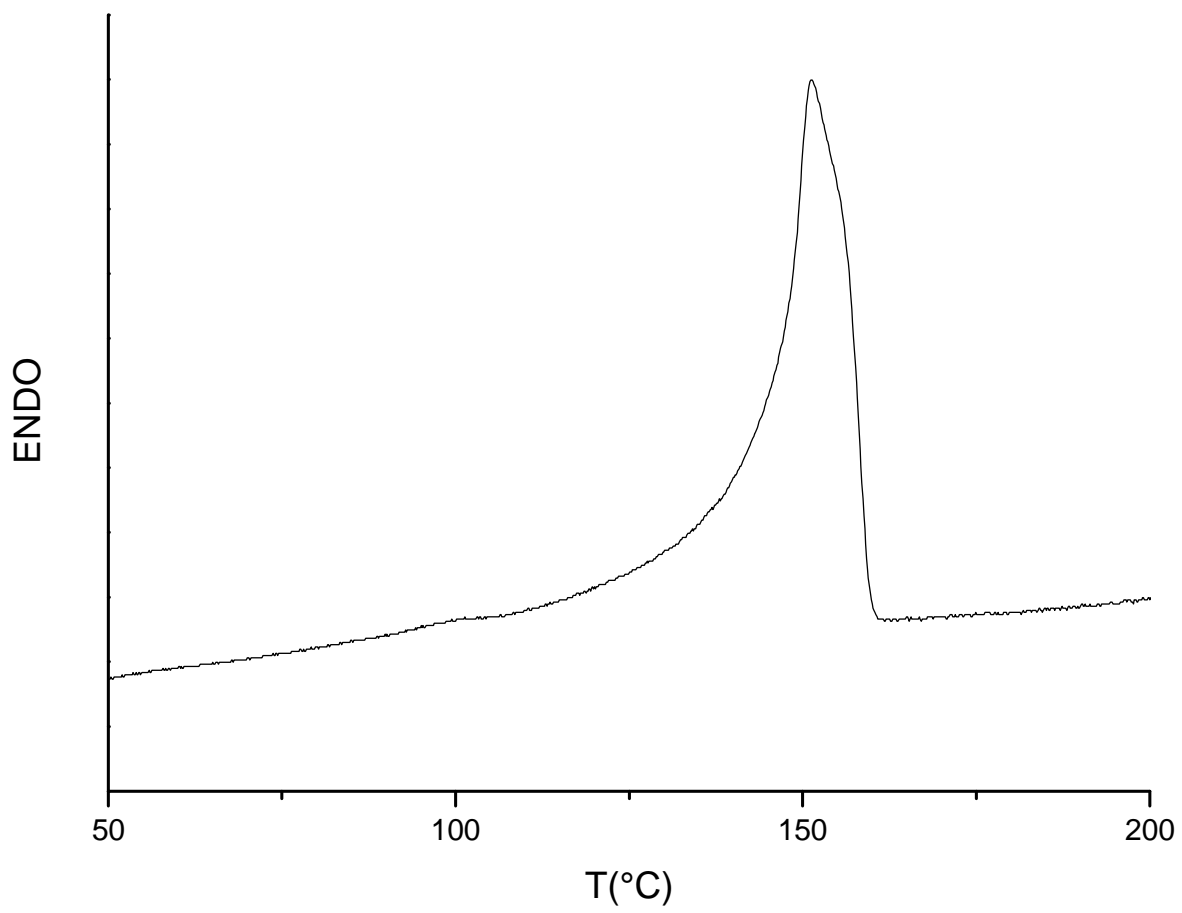


Fig. G-4 : Thermogramme de l'XiPP6

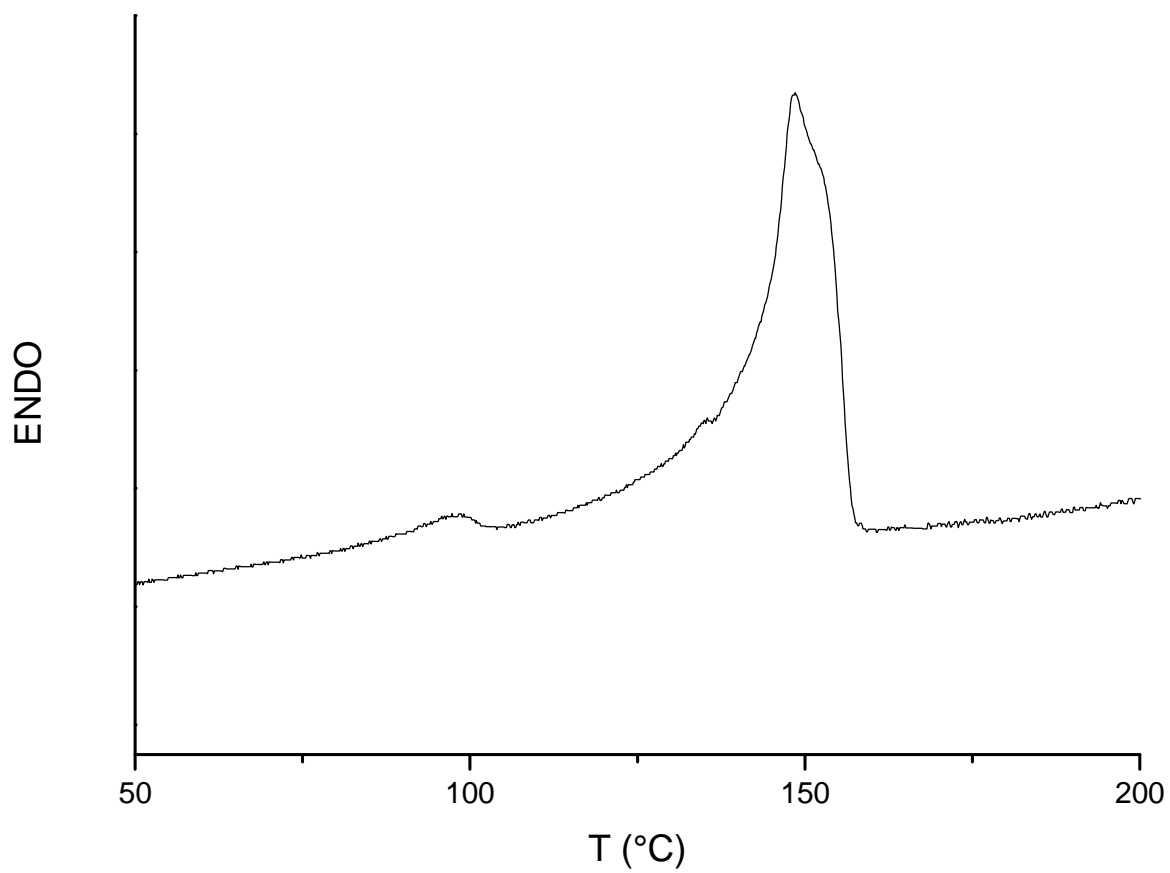


Fig. G-5 : Thermogramme de l'XiPP7

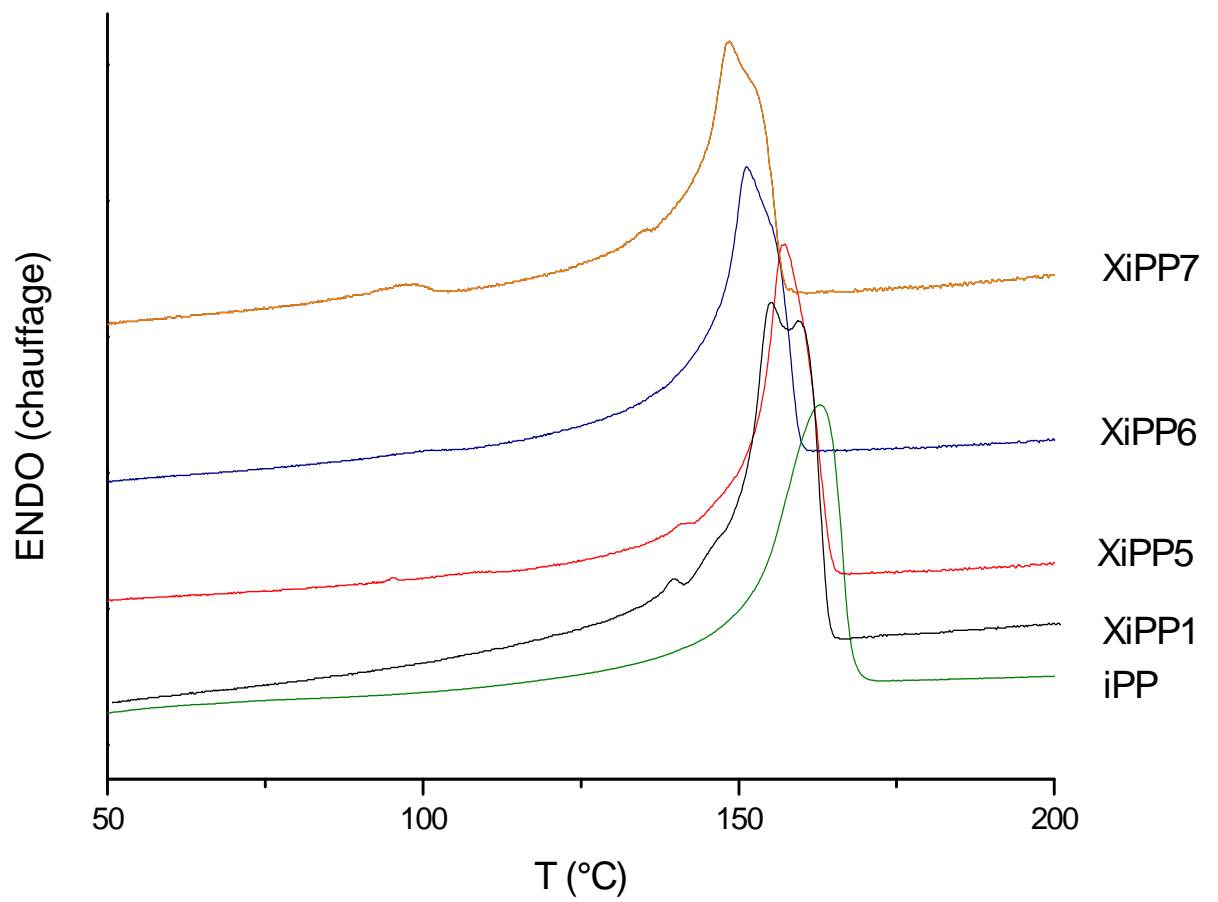


Fig. G-5 : Superposition des Thermogrammes de l'iPP et des matériaux XiPP

H- ANNEXE DES SPECTRES RMN

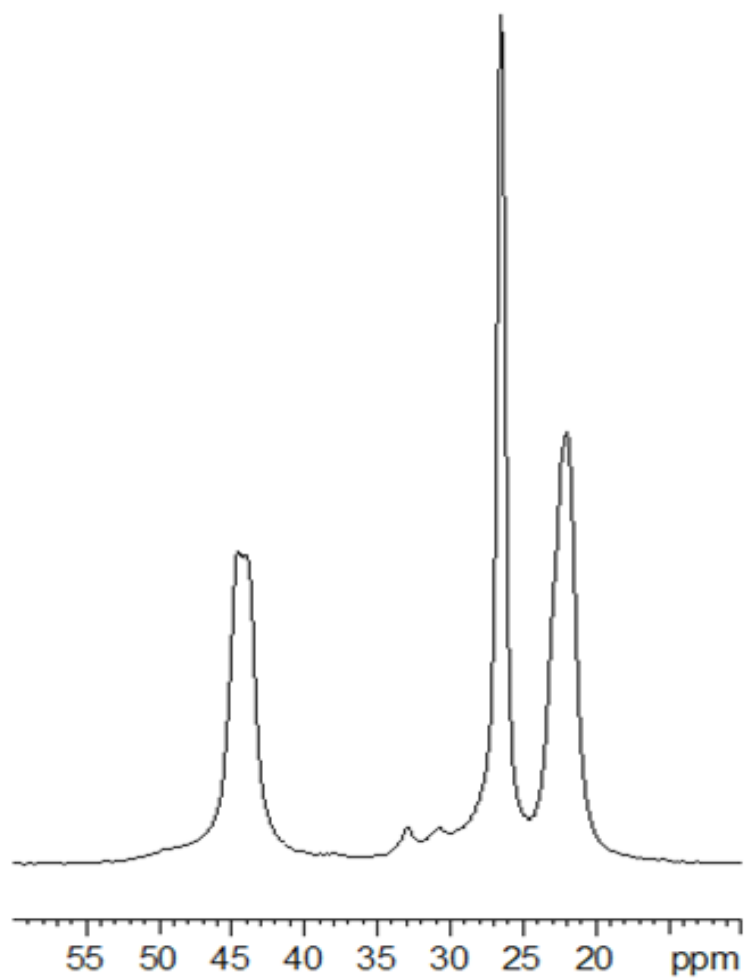


Fig. H-1 : Spectre RMN de l'XiPP5

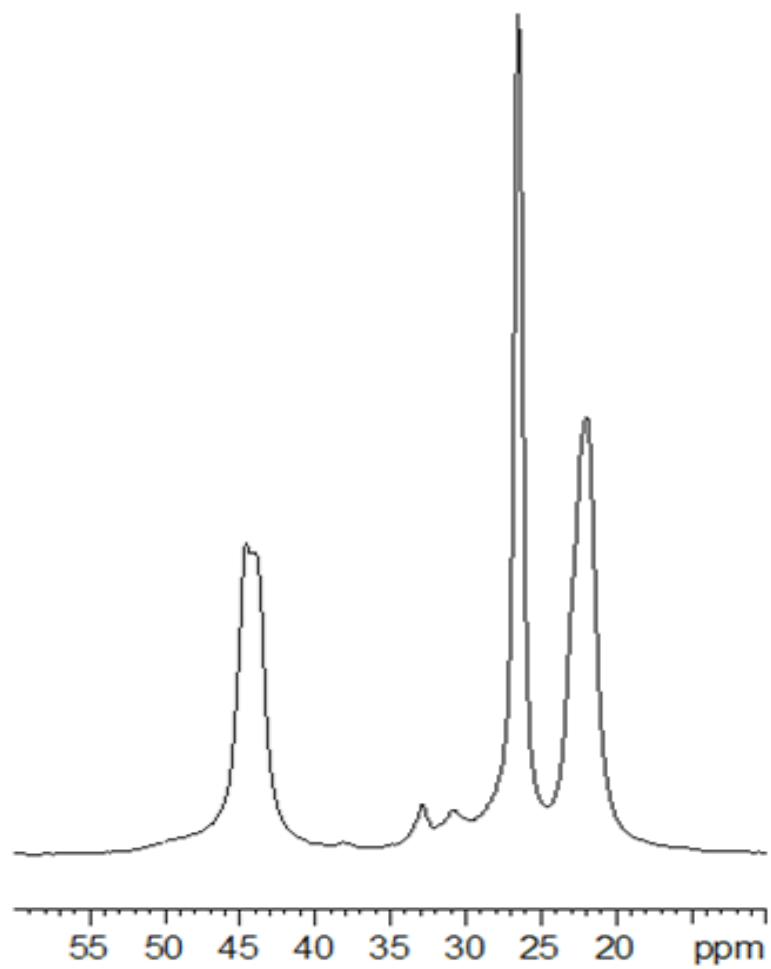


Fig. H-2 : Spectre RMN de l'XiPP6

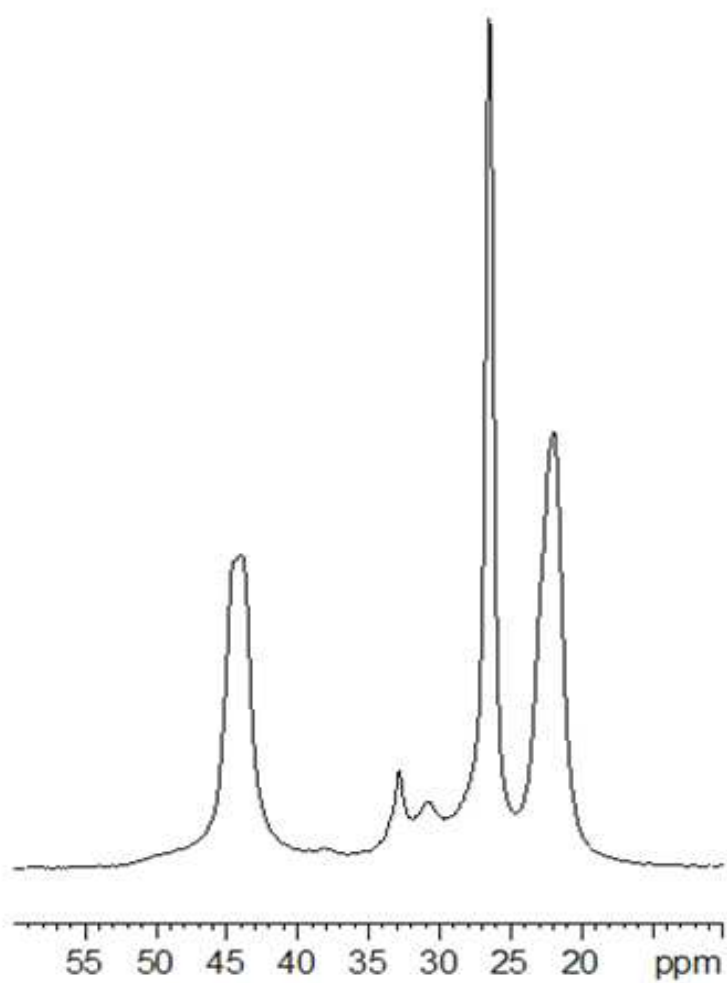


Fig. H-4 : Spectre RMN de l'XiPP7

I- ANNEXE DE DMTA

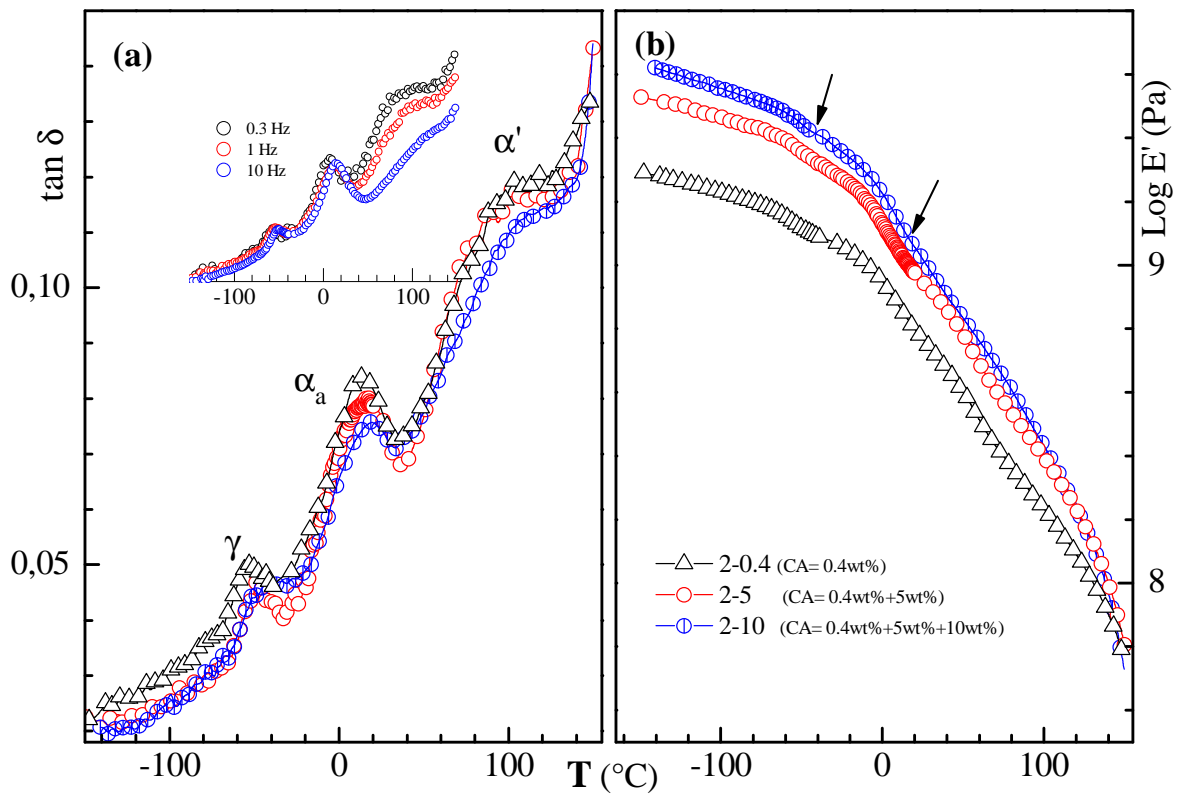


Fig. I-1 : Evolution du module E' et de l'angle de perte $\tan \delta$ en fonction de la température de l'iPP et des matériaux XiPP

J- ANNEXE DES SPECTRES FTIR

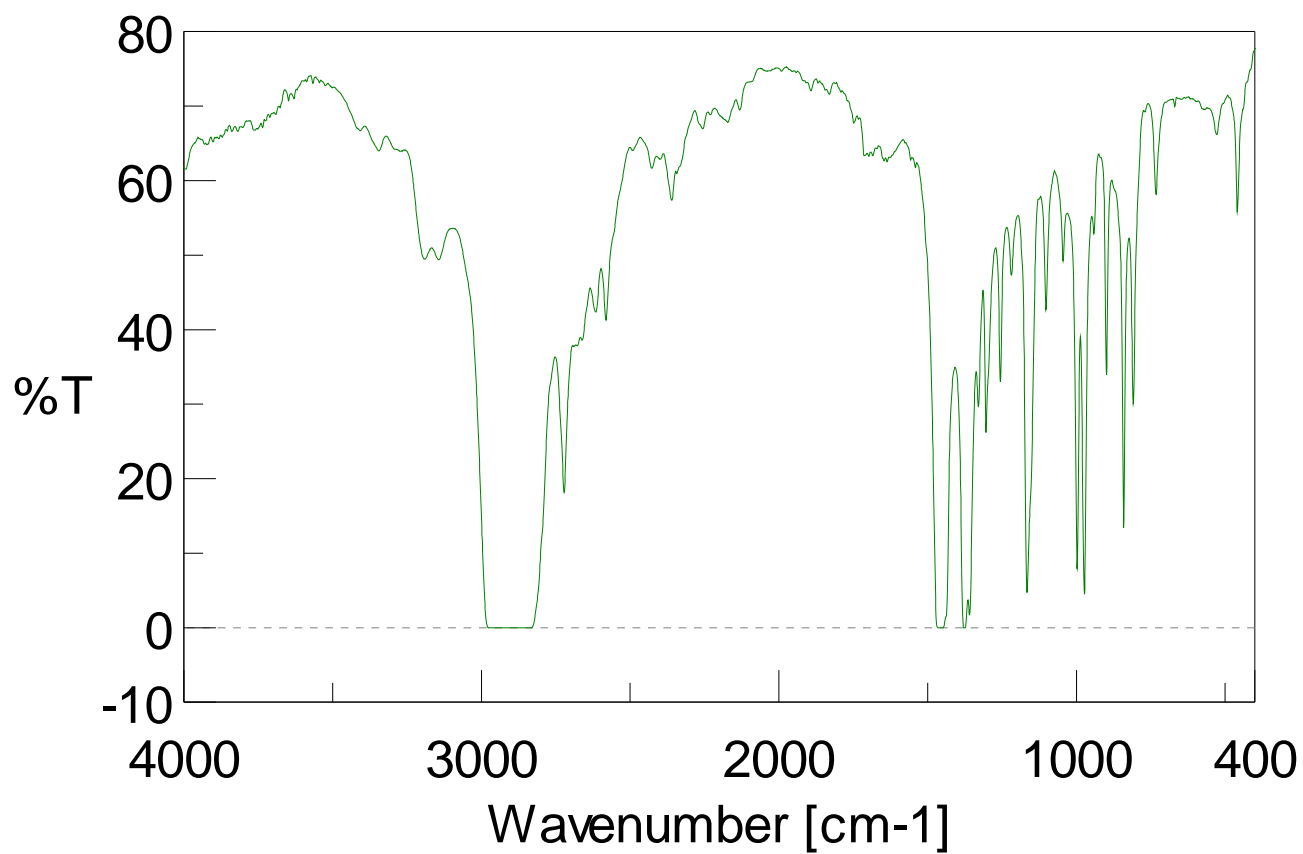


Fig. F-1 : Spectre infrarouge de l'iPP

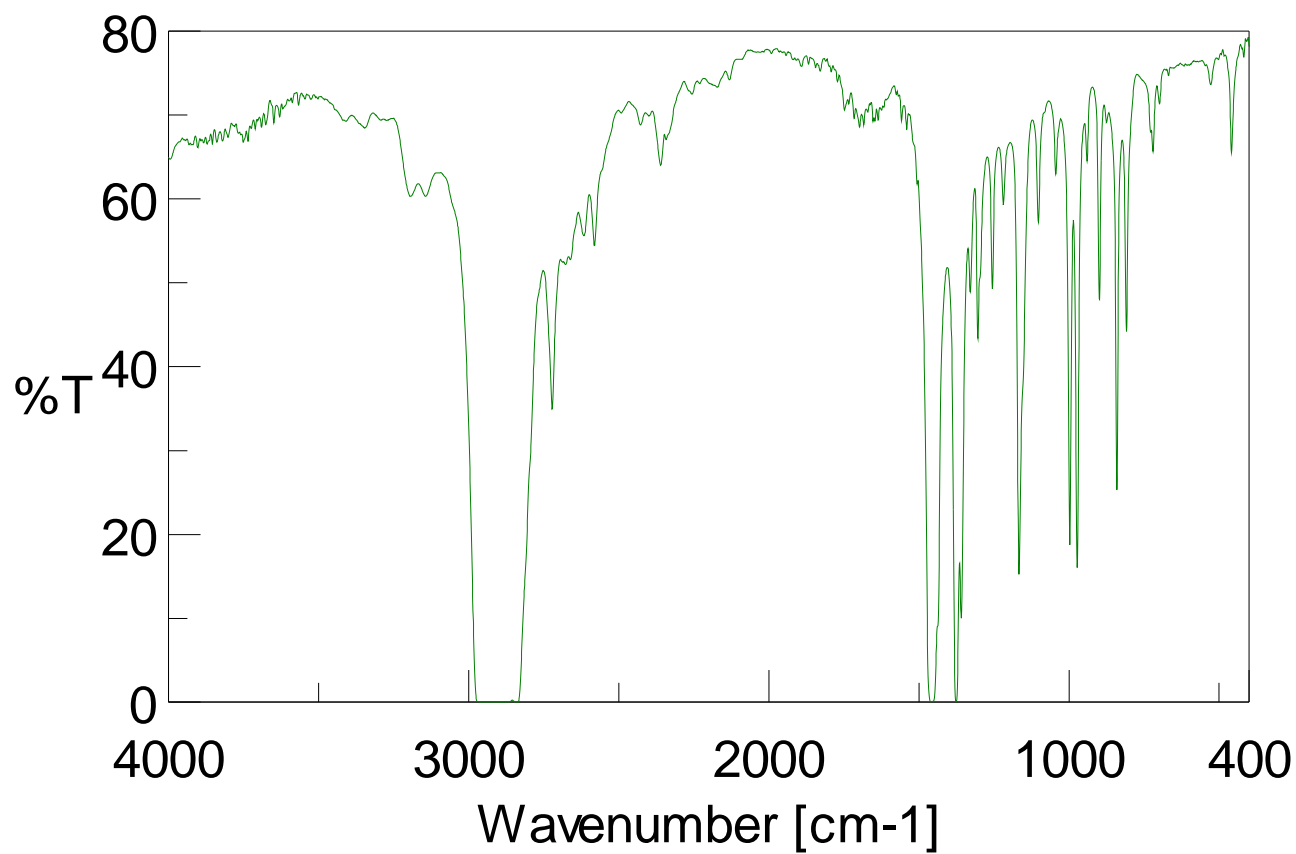


Fig. F-2: Spectre infrarouge de l'XiPP5

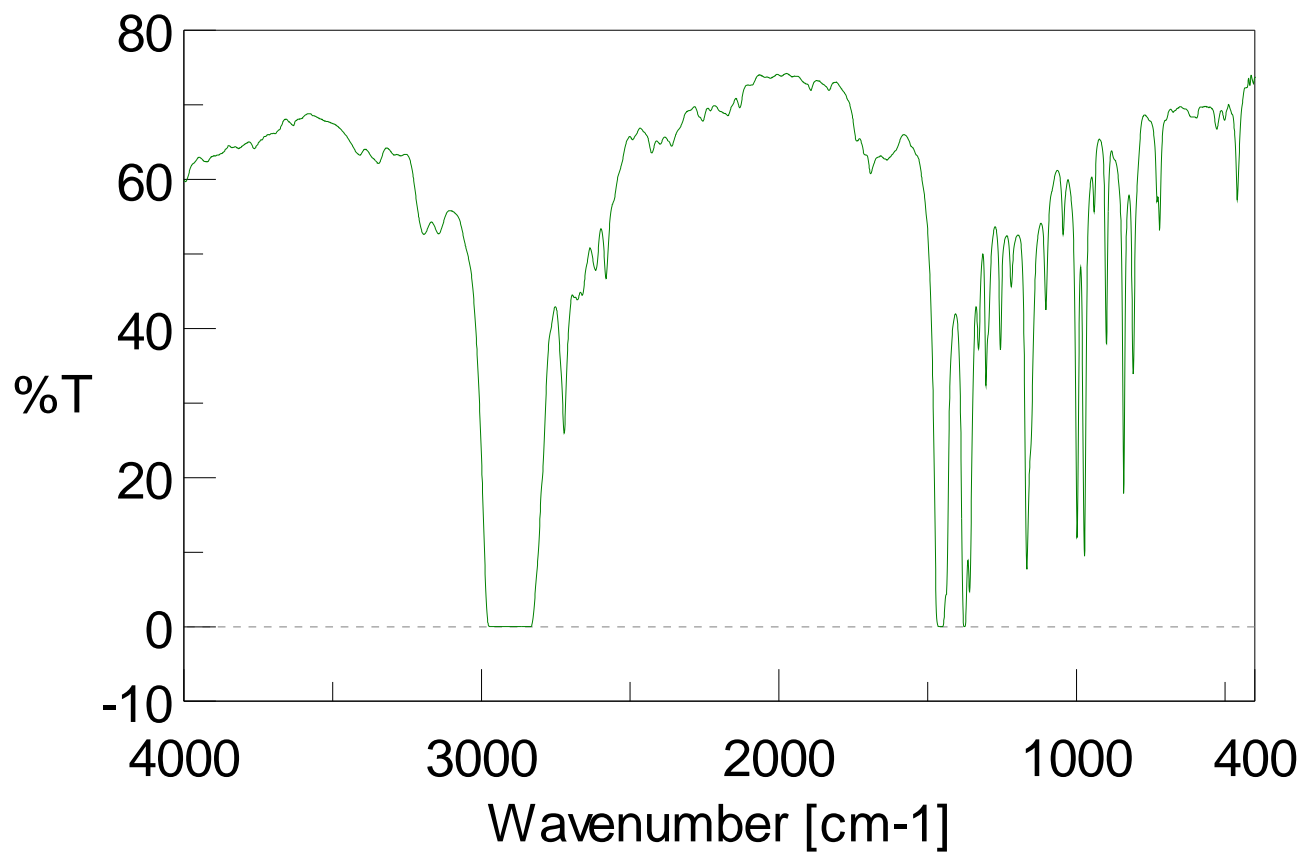


Fig. F-3: Spectre infrarouge de l'XiPP6

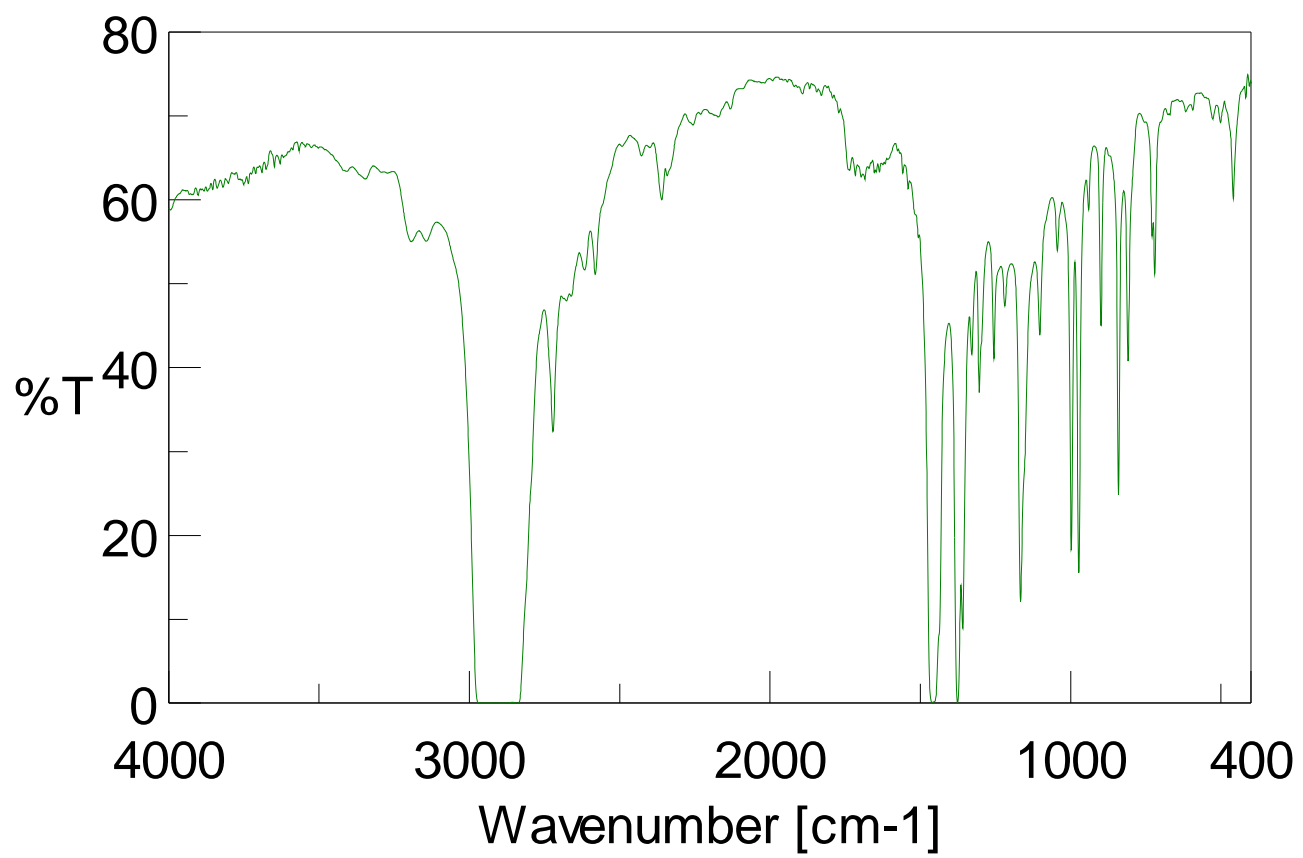


Fig. F-4: Spectre infrarouge de l'XiPP7

Study of iPP Crosslinking by Means of Dynamic and Steady Rheology Measurements

S. Khellaf,¹ F. Khoffi,² H. Tabet,¹ A. Lallam,² S. Bouhelal,¹ M. E. Cagiao,³
D. Benachour,¹ F. J. BaltáCalleja³

¹LMPMP, Faculty of Engineering, Ferhat Abbas University, Sétif, Algeria

²Laboratoire de Physique et Mécanique textiles, EAC 7189 CNRS-UHA, ENSISA of Mulhouse, France

³Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, 28006 Madrid, Spain

Received 10 December 2010; accepted 27 May 2011

DOI 10.1002/app.34996

Published online 4 November 2011 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

ABSTRACT: The crosslinking of isotactic polypropylene (iPP) using crosslinking agents (CAs) based on a peroxide/sulfur/accelerator system is a very attractive new method that has been reported recently. The present work deals with the study of the dynamic rheological behavior of iPP during and after the crosslinking process. The influence of the CA concentration and the processing temperature T on the rheological behavior of the iPP was analyzed. The kinetics of the crosslinking reaction was established using the technique described by G. A. Harpell and D. H. Walrod. This reaction is found to be of order one. At $T = 180^\circ\text{C}$, the crosslinking reac-

tion was faster. By varying the crosslinking agent content, different crosslinking degrees of iPP, expressed by the corresponding gel content, are achieved. On the other hand, the modified polypropylene exhibits an unexpected viscosity-shear rate pattern, which describes the reverse crosslinking reaction mainly occurring by the opening of the bridges of the new interpenetrating network (IPN) formed. © 2011 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 124: 3184–3191, 2012

Key words: reactive extrusion; crosslinking; isotactic, poly(propylene) (PP); Diels–Alder polymers

INTRODUCTION

The procedures developed in the past for the crosslinking of polyolefins (POs) were mainly focused on polyethylene (PE).^{1,2} Indeed, crosslinked PE is widely used in industrial scale (manufacture of wire and cable coatings, heat shrinkable films, etc.). Nowadays, the attention is shifting to the crosslinking of polypropylene (PP). This could generate modified PP with new and interesting morphologies, and thus fulfill the requirements for newer applications. This shift towards PP-based materials is explained for two reasons: (a) the market of this polymer is still expanding and (b) new procedures to successfully prepare branched and crosslinked PP, as well as its blends,^{3–9} have been developed during the last years. In some of these new methods, a peroxide, together with a furan or bismaleimide-based coagent, is used as crosslinking promoter.⁸ Other authors use polyfunctional monomers, as tri-

methylolpropane triacrylate (TMPTA),^{4,6} trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA),^{5,7} triallyl cyanurate (TAC),⁶ or others as crosslinking agents.⁹

It is well known that isotactic polypropylene (iPP) cannot be crosslinked neither by the classical irradiation methods nor by the use of oxy radicals of peroxides. This is due to the fact that when iPP is either irradiated or subjected to the action of any oxy radical of peroxide, the β -scission degradation process predominates over the crosslinking mechanism.

On the other hand, other PO materials (such as PE, isotactic polybutene (iPB), etc) exhibit a limiting crosslinking degree. To overcome this limit, a new generation of thermoplastic elastomers (TPEs) and thermoplastic olefin (TPO) materials have been obtained by blending the POs with elastomers such as ethylene-propylene rubber (EPR), ethylene-propylene-diene monomer (EPDM), styrene-butadiene rubber (SBR), etc, sometimes in the presence of peroxides.¹⁰ The properties thus obtained are considerably improved and these blends could meet new applications.

A new method for reversibly crosslinking the iPP has been recently developed in our laboratory.^{11–14} This method opens up a very practical way for obtaining modified iPP materials that could exhibit TPE and TPO behavior. The basis of this innovative method is to create very active macroradicals through the homolytic reaction of a peroxide and, then, transform them to less active complex

Correspondence to: F. J. BaltáCalleja (embalta@iem.cfmac.csic.es).

Contract grant sponsor: MICINN, Spain; contract grant number: FIS2010-18069.

Contract grant sponsor: AECID (Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo); contract grant number: A/027399/09.

macroradicals based on the sulfur component, to develop some coupling instead of scission reactions. The first relevant point of this crosslinking process is that it can be achieved in an easy way with all types of thermoplastics processing techniques (such as extrusion, injection molding, or calendaring). The second aspect is that this process is performed very quickly, in one step, involving no significant extra expenses. This method could be considered as a new tool for controlling the melt strength of iPP. At the same time, it offers the possibility to overcome the restrictions for using the iPP in some industrial processes, such as the vertical blow molding (as applied to PE materials), or the fabrication of hot water pipes, or some types of tubes and pipes using spiral dies.^{15,17}

Using this method, the crosslinking degree of iPP can be controlled by adjusting the crosslinking agent content.^{11,12} Our crosslinking agents consist of the combination of dicumyl peroxide (DCP), sulfur, and tetramethyl thiuram disulfide (TMTD) as accelerator/inhibitor. The action of the three components to achieve the crosslinking reaction is complementary. Peroxide contents as high as 10% (w/w) can be used, while the crosslinking process is still carried out successfully.

All the reactions take place simultaneously, mainly in the molten state and under high shearing rates. They need short working times to be completed, i.e., only 3 min in case of the slowest kinetic rate. These working conditions are considered to be very relevant for industrial applications. It is evident that the composition of the crosslinking complex is very important, since each component has not only specific characteristics, but also plays a specific role, depending on its content and its type (this is more clearly observable for the peroxide component). Given compositions of the crosslinking complex have to be set to balance between the two active components, i.e., peroxide and sulfur, and to result in higher crosslinking degrees.¹²

On the other hand, the performance of the processing equipments and the shearing involved on them are also important factors to consider. However, in all cases the crosslinking can be achieved. In addition, for the same formulation and concentration, the crosslinking degree will be higher in the case of using a twin screw extruder than with a single screw extruder due to the high shear involved. Therefore, the life time of the macro radicals is a crucial step. The reaction mechanism is very complex. Nevertheless, in what follows we will try to give a brief description of it.

As it was previously explained,^{11,12} the crosslinking process takes place by a homolytic chemical reaction. After the attack of oxy radicals produced by the DCP decomposition to form the macroradi-

icals, the active tertiary carbon sites of the iPP chains will react with the complex of the sulfur component to transfer the radicals into a less reactive component (macroradical-sulfur complex). The role of the accelerator (TMTD) is to increase the sulfur activation rate. The reaction is statistical and in random manner, and depends on the weight fraction and the ratio of the components, and on the shearing and thermodynamical conditions involved. All those different parameters and factors govern the final chemical and architectural structure. In addition to that, the continuous shearing will maintain the macro radicals in life and the crosslinking reaction will take place as far as the material is still in the molten state, but the partial destruction will replace the combination reaction for longer shearing times, and finally the overall long bridges between the long chains of iPP will be formed.

A similar morphological structure description is offered in.¹⁸ The modular connection of the bridged units may finally lead to multiple-bridged three-dimensional structures with larger cavities surrounded by bridges. Our system of reversible crosslinking reaction could fulfill properly the 3-dimensional structures mentioned by other authors.^{3,19} Thus, it could include some of the following well known binding types: reversible covalent bonds, e.g., disulfide bonds; coordinative bonds; hydrogen bonds; electrostatic bonds between permanent dipoles; charge-transfer interactions; and Van der Waals interactions, etc.

In fact, we are dealing with a very complex system that includes, among others, the oxy radicals of the peroxide and the sulfur/accelerator system; thus, different reactions take place, as, i.e., the sulfur-based vulcanization and the reversible crosslinking reaction, which affects the tertiary, secondary, and primary carbon of the macromolecular chains. The complex structures generated in our process could be considered as similar to the ones originated in the reversible diamine crosslinking of polyimide membranes.²⁰ Also, the structures originated by the Diels-Alder reaction behave in a similar way,²¹ i.e., formation of labile covalent bonds, which are stable at low temperature (in the solid state), but disappears at high temperature (in the molten state).

Improved rheological characteristics are among the enhanced properties obtained by the crosslinking of the iPP. In the present article, we present the results obtained in the dynamic and steady rheological study of the new crosslinking process applied to iPP.

Therefore, the aims of this work are as follows:

1. To apply the dynamic rheological analysis (DRA) and the steady-state rheological technique to the study of the crosslinked iPP.

TABLE I
Sample Composition for Different Peroxide, Sulfur, and Accelerator Content

Sample code	iPP (%)	DCP content (%)	S content (%)	TMTD content (%)
PP0	100	–	–	–
PP1	100	0.5	0.5	0.125
PP2	100	2	2	0.5
PP3	100	5	5	1.25
PP4	100	10	10	2.5

- To investigate the influence of the crosslinking agent content and the processing temperature T on the rheological properties of the cross-linked iPP.
- To evaluate the crosslinking degree achieved for each composition and processing temperature.

EXPERIMENTAL

Materials

The materials used in this investigation were the following:

- Isotactic polypropylene (iPP) Sabic-Vestolen 9000-67404: supplied by Chemische Werke Hüls, Germany.
- DCP (99% activity): supplied by Acros, Belgium.
- Sulfur (S) (vulcanizing agent for rubber): supplied by Wuxi Huasbeng Chemical Additives Factory, China.
- The accelerator used was: "Super accelerator 501. (TMTD); supplied by Rhodia., France.
- The peroxide, the sulfur, and the accelerator constitute the "crosslinking agent" (CA).

In all the compositions, the sulfur concentration was always equal to that of the peroxide. The accelerator was [1/4] of the sulfur and peroxide concentration. The sample composition is indicated in Table I.

Techniques

Dynamic rheological analysis

The crosslinking reaction is evaluated by using DRA in a Brabender plasticorder. The method developed by Harpell and Walrod¹⁷ was used to determine the kinetics of the crosslinking reaction. The processability of the iPP blends was evaluated by measuring the torque (torque = moment of force) required to mix the molten components in a heated chamber under fixed conditions, i.e., temperature, time, and rotor speed. This is a very useful equipment to distinguish the crosslinking behavior of iPP from that

of other PO materials. iPP presents particular torque–time curves at constant rotating rotors speed, at least compared to those of the most popular PO material: PE.

Figure 1 (torque variation as a function of time) reports the different rheological behavior of cross-linked PE and iPP in the presence of crosslinking agents and peroxide. Here, t_A and t_B are the times corresponding to the polymer melting point and the maximum crosslinking degree, respectively. In this plot, curve 4 illustrates the scission degradation behavior of iPP in the presence of the peroxide. The torque decreases to a slightly lower value than the corresponding to the melting point A (T_A) for long rotating times. As a reference, the crosslinked behavior of PE in the presence of peroxide is shown (curve 2). Here, it is observed that the curve reaches a maximum crosslinking torque value T_B and thereafter remains constant. This is due to the fact that the primary and secondary carbon atoms of the backbone of most of the PO materials prevent the scission degradation reaction, and the crosslinking reaction is favored. On the other hand, curve 3 characterizes the behavior of the unmodified iPP. Finally, curve 1 shows the particular torque variation of iPP in the presence of crosslinking agents. This behavior can be described as follows:

At the beginning, the iPP melts and the torque decreases to a minimum value T_A (point A) which describes the transformation from the solid to the molten state. At this point, the iPP and the crosslinking agents start to interact and the crosslinking reaction begins, while the torque increases until it reaches the maximum value T_B (point B). After that, a partial decrease of the torque is observed. This slight decrease, which is specific for the iPP, is attributed to the partial destruction of the network formed. Then, a leveling off takes place with an almost constant torque T_C value at the point C, usually higher than T_A . The T_C value depends on the crosslinking agents' content and efficiency.

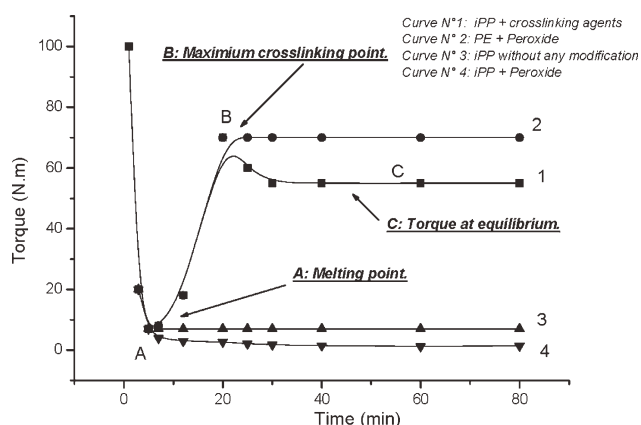


Figure 1 Crosslinking rheological behavior of iPP and PE.

From the above curves, it is clear that the crosslinking of the iPP shows an original and new torque–time behavior, which characterizes a particular rheological behavior.

The experimental protocol used consists on testing four crosslinking concentrations with the iPP at three different processing temperatures, and at a constant rotating rotors speed. The CAs are composed of sulfur and peroxide in the same weight percent, plus the accelerator (in [1/4] of the sulfur or peroxide percent). The composition of the samples is indicated in Table I. The total mass of CA is added in different weight percents (from 0.5 to 10 wt % of sulfur and peroxide) to the iPP in the solid state before to be mixed onto the closed chamber of a Brabender mixer at 170, 180, and 190°C for a continuous rotating time equal to 20 min at 60 turns/min.

Gel content measurement

Since no normalized procedure for the gel content measurement in crosslinked iPP is found in the literature, we used the ASTM D 2765 norm by analogy to the crosslinked PE, though working at a temperature of 130°C. We consider this norm as a very useful starting point to set the working conditions described above. However, in using this alternative method, it should be mentioned that the values obtained may be different from those obtained by a normalized method. The temperature of the immersed polymer is above the crystallization temperature and below the melting point of iPP. In addition, we have taken into account the period necessary to achieve first, the complete dissolution and then, the gel formation in the iPP samples. Before the gel content measurements were performed, the specimens were cut into small pieces with the surface-to-volume ratio as large as possible. Then, 0.2–0.5 g of crosslinked iPP were weighed and then immersed in the extracting solvent (xylene) at a constant temperature $T = 130^\circ\text{C}$ for 4 h. After the extraction, the samples were removed and weighed after drying. These working conditions are similar to the ones used by other researchers.^{5,8} By following this procedure, the gel content^{5,8} as well as the swelling ratio²² of the crosslinked iPP can be determined.

Steady-state study

This rheological study was performed with a rheometer MCR500 from PHYSICA (frequency from 10^{-4} to 10^2 Hz) using plate–plate geometry with two diameters: 25 and 50 mm. This instrument is controlled by a computer through software US2000 to process and analyze the results. A variety of frequency range and temperature control systems can be changed easily at any level, in no time with this

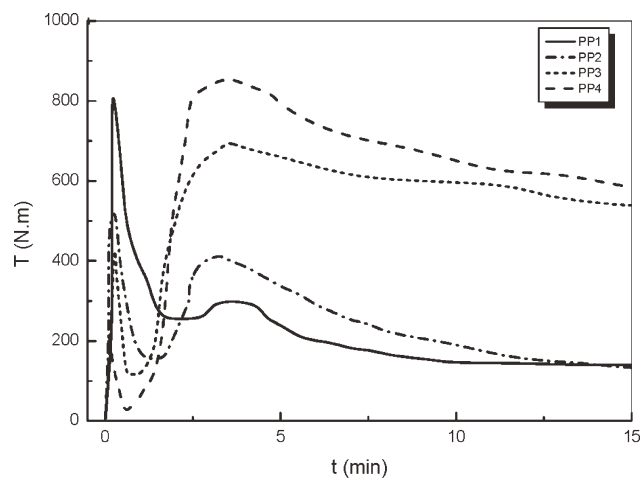


Figure 2 Torque–time evolution for the different samples at $T = 190^\circ\text{C}$. For sample composition, see Table I.

rheometer. The measurements (permanent regime, rotation mode) were performed at a shear rate from 10^{-3} to 10^3 s^{-1} in the temperature range $180\text{--}220^\circ\text{C}$.

RESULTS AND DISCUSSION

Influence of crosslinking time

The kinetics of the crosslinking reaction was established using the Harpell and Walrod technique.¹⁷

Figure 2 clearly illustrates the crosslinking step from T_A to T_B for the different samples at a temperature $T = 190^\circ\text{C}$. All the torque–time curves shown in Figure 2 are similar to the curve 1 described in Figure 1. Figure 2 also shows that this crosslinking step is strongly dependant on the composition. As the weight percent increases, the T_B torque value increases, and the crosslinking time t_B necessary to reach the point B is shorter. Thus, one can conclude that the viscosity increases with the crosslinking degree, thus giving rise to an increase in the T_B torque value.

Figure 3 illustrates the influence of the temperature on the crosslinking time t_B for the different compositions studied. It is shown that, for all the compositions, the crosslinking time is shorter at $T = 180^\circ\text{C}$, i.e., the intermediate temperature. Based on these results, it seems that the processing temperature governs the crosslinking time t_B , and the sample composition has only a little influence on it. However, there is a nonlinear dependence between the working temperature and the crosslinking time. For this reason, it is not possible to determine the activation energies by using this method. It should be also mentioned that any other system compared to the present formulations could show a different behavior. This depends, to some extent, on the accelerator used. This uncertainty is due to the complexity of our crosslinking reaction. The kinetics of this

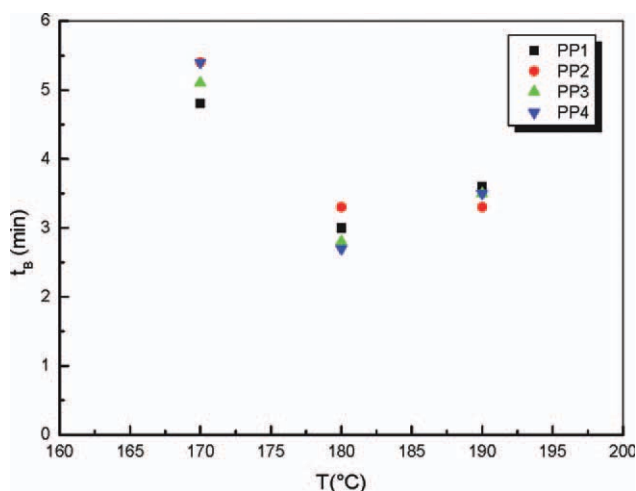


Figure 3 Maximum crosslinking time t_B as a function of temperature for the different samples. For sample composition, see Table I. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

reaction is strongly related to the amount of active macro radicals involved, thus depending somehow on the accelerator used.

Figure 4 shows the evolution of the torque T_B value as a function of the peroxide content for the three temperatures studied. At $T = 170^\circ\text{C}$ and $T = 180^\circ\text{C}$ the crosslinking behavior for the different peroxide contents is similar. Therefore, the crosslinking kinetic process is identical, but the T_B is somewhat delayed at the lower processing temperature $T = 170^\circ\text{C}$. Concerning the behavior of the different formulations at $T = 190^\circ\text{C}$, the curve is nearly linear as compared to the two other working temperatures. This could be related to the increasing reaction kinetics or to a transition of the crosslinking mechanism. Another reason could be the competition between the crosslinking

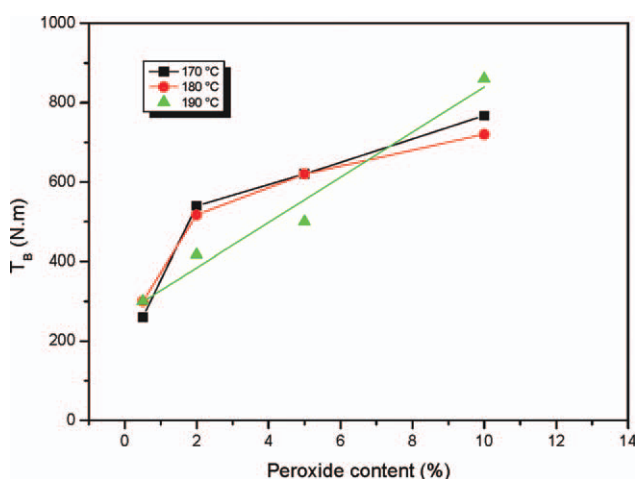


Figure 4 Maximum crosslinking torque value T_B as a function of the peroxide content for different working temperatures. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

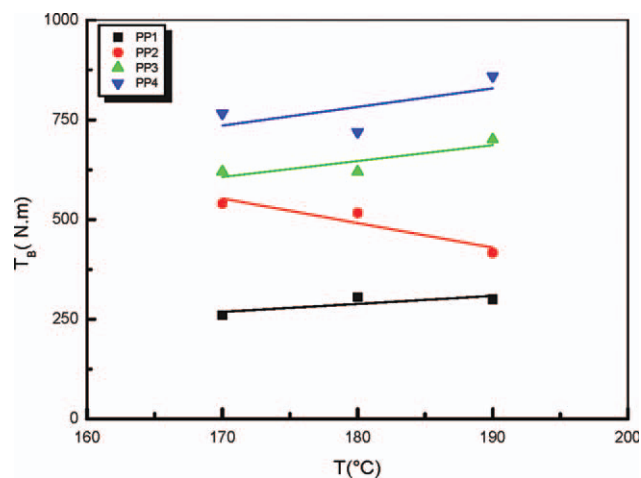


Figure 5 Maximum crosslinking torque value T_B as a function of temperature for the different samples. Sample composition is indicated in Table I. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

and the scission reactions, as indicated in Ref. ²³. At the equilibrium, the system shows the predominant crosslinking reaction. This is more evident for the two working temperatures of 170 and 180°C.

Figure 5 illustrates the maximum torque values T_B as a function of the working temperature T for the different samples. The sample PP1 represents the most common case, whereas in case of sample PP2 a negative deviation is shown. A positive deviation is also shown for the other two formulations. In all cases the variation is quite small according to the slope of the curves, and the effect is relative, though sensitive.

The torque–time curves obtained from the thermographs have been analyzed by using the Monsanto method, developed by Harpell and Walrod.¹⁷ The variation of $\log(T_B - T_t)$ as a function of time is used to calculate the crosslinking reaction constant K . Figure 6(a–d) shows the evolution of $\log(T_B - T_t)$ as a function of the crosslinking time and temperature for each sample. From this figure it can be seen that this evolution is linear in all cases. The behavior of all the compositions is quite similar for the three working temperatures. The different slopes mean that all of them follow a first order exponential law having different kinetics. On the other hand, it is noticed that the PP1 sample presents lower torque T_B values and longer t_B times. This is due to the fact that when the crosslinking agent content is lower, the number of macroradicals involved is smaller, and the crosslinking reaction step is slower.

Gel content

In the frame of this study, the gel content was measured using xylene as a solvent. This was done to determine the corresponding crosslinking degree for

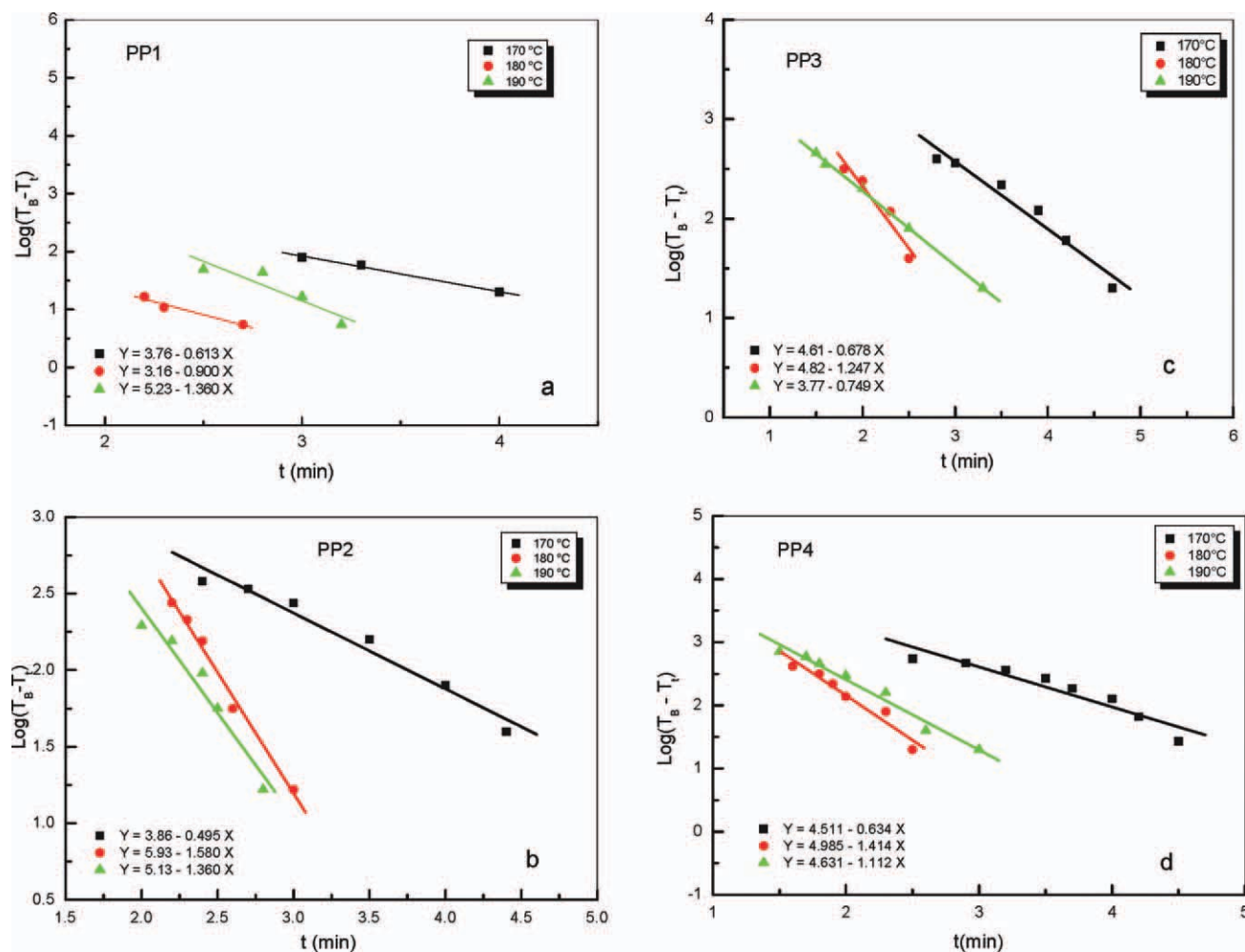


Figure 6 $\text{Log}[T_{\max} - T_i]$ as a function of the crosslinking time and temperature for the different samples: (a) PP1; (b) PP2; (c) PP3; (d) PP4. See Table I for composition. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

the different compositions. As it was indicated above, this test was performed according to the ASTM norm D 2765. The obtained results listed in Table II clearly show that as the CA content increases, the gel content values also increase up to a value of 75%. For CA contents higher than 5% wt, no significant change in the gel content values was observed. We should point out that such results are in good agreement with those obtained by the DRA method.

Steady-state study

To have a better idea about the rheological behavior of the new material formed, steady-state viscosity measurements were performed using the parallel plates rheometer. Figure 7 shows the variation of the viscosity as a function of the shear rate for the different samples at $T = 200^\circ\text{C}$. It is clearly seen that the viscosity decreases as the shear rate does increase; this variation follows a power-law. It is also noticed that there is a slow viscosity decrease at low shear rates

($0.01\text{--}1\text{ s}^{-1}$); this decrease is accentuated for intermediate shear rates (from 1 to 100 s^{-1}). At higher shear rates ($\geq 100\text{ s}^{-1}$) the viscosity decreases again in a slower way. Thus, one can distinguish three phases of decreasing viscosity that are better observed for the higher crosslinking agent contents (samples PP3 and PP4). Table III shows the viscosity values found at two different working temperatures (180 and 200°C) for the four materials investigated. From these values, the activation energy E_a can be derived, through the Arrhenius equation, at zero gradient viscosity (η_0)^{17,24}:

TABLE II
Gel Content Values for the Different Samples

Sample code	Gel content w/w (%)
PP1	17.36
PP2	41.03
PP3	74.44
PP4	75.1

See Table I for sample composition.

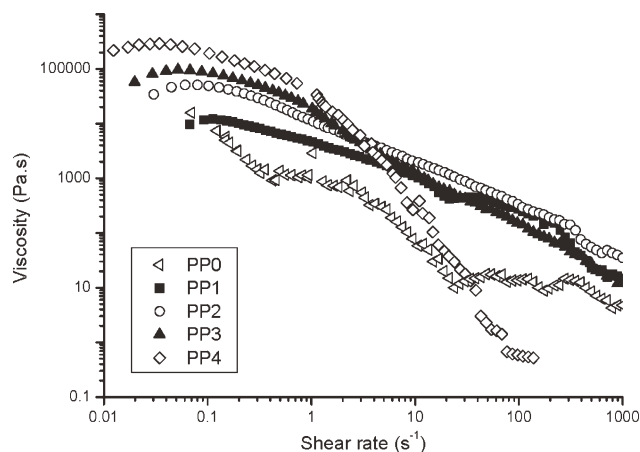


Figure 7 Variation of the viscosity as a function of the shear rate for the different samples at $T = 200^\circ\text{C}$. See Table I for composition.

$$\eta_0 = Ae^{(-E_a/RT)}$$

where $A = \text{constant}$; $E_a = \text{activation energy, in kJ mol}^{-1}$; $T = \text{temperature, in K}$; $R = \text{gas constant, equal to } 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Table IV lists these E_a values for the different compositions. Here again, sample PP2 is the one that behaves in a particular way, showing the highest E_a value. It is observed that for a given proportion of crosslinking agent the viscosity increases with temperature. This unusual behavior could be explained by the fact that crosslinking is favored by an increase of temperature, thus overcoming the effect of temperature on the sample viscosity. On the other hand, the sample PP4 presents a negative value of the activation energy, due to the fact that the viscosity of this sample decreases as the temperature increases, in agreement with the usual behavior. This may be attributed to the partial destruction of the highly crosslinked structure of this sample which shows the highest gel content.

Figure 8 shows the effect of temperature on the viscosity-shear rate behavior. In this case, the material prepared with the highest crosslinking agent content (sample PP4) is analyzed: a phase transition is observed first at the intermediate shear rates; this transition is less pronounced at higher processing temperatures, and also, the range of shear rate in which this transition appears is shorter. Thus, we can conclude that, in this case, the viscosity evolution is very sensitive to the temperature. Let us compare, for

TABLE IV
Activation Energies for the Different Samples

Sample code	E_a (kcal mol ⁻¹)
PP1	4.332
PP2	37.135
PP3	13.397
PP4	-17.01

For sample composition, see Table I.

instance, the two extreme curves corresponding to $T = 180$ and 220°C in Figure 8. In the former case, the crosslinking reaction predominates, but, in the latter, there is a continuous equilibrium between the crosslinking reaction (formation of the long-chain bridges), and their opening. The two other curves represent intermediate states. This finding is of importance, and shows that the crosslinked material undergoes an opening of the crosslinked part at high temperatures and intermediate shear rates (laminar flow). This phenomenon is more apparent for higher crosslinking degrees. This is due to the fact that the links between the different bridges are covalent bonds. Covalent bonds are known to be very strong at low temperatures in the solid state, as well as at low shear rates in the molten state. However, these bonds become weaker at high temperatures at intermediate and high shear rates, i.e., in the molten state (220°C in our case, see Fig. 8). This behavior is, in a certain way, similar to the one characteristic for the Diels–Alder reaction^{20,21} that occurs in a “Sol–Gel” system. It has been noticed that, even for high crosslinking degrees (i.e., for high crosslinking agent contents), the viscosity values obtained at high shear rates are very low for all compositions, and quite similar to those of virgin iPP (see Fig. 7).

We consider such a result to be extremely interesting from the processing point of view. In fact, this crosslinking method could be used as a new chemical tool to obtain a new iPP type with good and controllable melt strength characteristics.^{15,16}

CONCLUSIONS

1. From the various rheological studies performed, we conclude that the crosslinking reaction follows an exponential law. This is correlated by the Monsanto technique and, as

TABLE III
Newtonian Viscosity at Different Temperatures for the Different Samples

Sample code	PP1		PP2		PP3		PP4	
Temperature ($^\circ\text{C}$)	180	200	180	200	180	200	180	200
η_0 (Pa s)	9790	12,000	7960	48,900	43,800	82,200	427,000	19,2000

See Table I for sample composition.

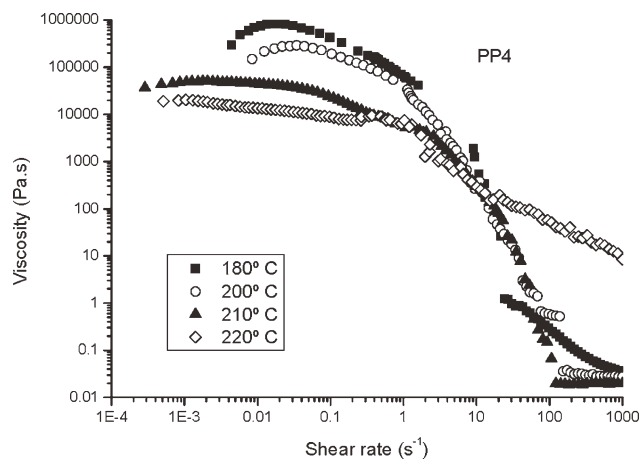


Figure 8 Variation of the viscosity as a function of the shear rate for sample PP4 (see Table I) measured at various temperatures ranging from 180 to 220°C.

expected, the crosslinking degree is strongly dependent on the crosslinking agent content.

- The crosslinking time t_B is mainly influenced by the temperature. However, this dependence is nonlinear.
- The crosslinked sample PP2 presents a particular behavior: its decreasing T_B dependence with the temperature (DRA study) is different with respect to the T_B increasing one shown by the other compositions. In addition, from the steady-state study, it is found that this material shows a higher energy of activation.
- The steady-state rheological analysis shows that the effects of temperature and shear rate are closely interrelated: the rheological behavior, as well as the reverse crosslinking reaction that takes place, are detected through a sharp decrease of the viscosity at intermediate shearings. All the viscosity values are similar at high shear rates, and not very different from that of pristine iPP.

References

- Sen, A. K.; Mukherjee, B.; Bhattacharyya, A. S.; De, P. P.; Bhowmick, A. K. *J Appl Polym Sci* 1992, 44, 1153.
- Shah, G. B.; Fuzail, M.; Anwar, J. *J Appl Polym Sci* 2004, 92, 3796.
- Graebing, D. *Macromolecules* 2002, 35, 4602.
- An, Y.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Qiu, J.; Tang, T. *J Appl Polym Sci* 2010, 116, 1739.
- Ali, Z. I.; Youssef, H. A.; Said, H. M.; Saleh, H. H. *Adv Polym Technol* 2006, 25, 208.
- Han, D. H.; Shin, S. H.; Petrov, S. *Radiat Phys Chem* 2004, 69, 239.
- Shukushima, S.; Hayami, H.; Ito, T.; Nishimoto, S. *Radiat Phys Chem* 2001, 60, 489.
- Romani, F.; Corrieri, R.; Braga, V.; Ciardelli, F. *Polymer* 2002, 43, 1115.
- Kim, B. K. *Korea Polym J* 1996, 4, 215–226.
- Li, Z.; Kontopoulou, M. *Polym Eng Sci* 2009, 49, 34.
- Bouhelal, S. U.S. Pat. 6,987,149 B2 (2006).
- Bouhelal, S.; Cagiao, M. E.; Benachour, D.; Baltá Calleja, F. J. *J Appl Polym Sci* 2007, 103, 2968.
- Bouhelal, S.; Cagiao, M. E.; Khellaf, S.; Benachour, D.; Baltá Calleja, F. J. *J Appl Polym Sci* 2008, 109, 795.
- Bouhelal, S. U.S. Pat. 7,517,542 B1 (2009).
- Bouhelal, S.; Cagiao, M. E.; Benachour, D.; Djellouli, B.; Rong, L.; Hsiao, B. S.; Baltá Calleja, F. J. *J Appl Polym Sci* 2010, 117, 3262.
- Bouhelal, S. U.S. Pat. 7,550,526 (2009).
- Harpell, G. A.; Walrod, D. H. In *Plastics Additives Handbook*, 4th ed.; Gachter, R.; Muller, H.; Klemchuk, P. P., Eds.; Hanser: Munich, 1993; Chapter 17.
- Köhler, M.; Fritzsche, W. *Nanotechnology: An Introduction to Nanostructuring Techniques*, 2nd ed., Completely Revised Edition, Chapter 5.6.5: Synthetic Supramolecules; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2007, p. 192.
- Drooghaag, X.; Rousseaux, D. D. J.; Henry, G. R. P.; Slavovs, M.; Carlier, V.; Marchand-Brynaert, J. *Polym Degrad Stab* 2010, 95, 342.
- Powell, C. E.; Duthie, X. J.; Kentish, S. E.; Qiao, C. G.; Stevens, G. W. *J Membr Sci* 2007, 291, 199.
- Liu, Y.-L.; Hsieh, Ch.-Y.; Chem, Y.-W. *Polymer* 2006, 47, 2581.
- Gul, V. E.; Lyubeshkina, E. G.; Shargorodskii, A. M. *Polym Mech* 1965, 1, 3.
- Parmar, H. B.; Gupta, R. K.; Bhattacharya, S. N. *Polym Eng Sci* 2009, 49, 1806.
- Laidler, K. J. *Chemical Kinetics*, 3rd ed.; Benjamin-Cummings: San Francisco, 1997.

Structure and Properties of New Reversibly Crosslinked iPP/LDPE Blends

S. Bouhelal,¹ M. E. Cagiao,² S. Khellaf,¹ D. Benachour,¹ F. J. Baltá Calleja²

¹LMPMP, Faculty of Engineering, Ferhat Abbas University, Sétif, Algeria

²Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, Serrano 119, 28006 Madrid, Spain

Received 25 October 2007; accepted 25 November 2007

DOI 10.1002/app.28194

Published online 8 April 2008 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

ABSTRACT: Reversibly crosslinked blends of isotactic polypropylene and low density polyethylene (iPP/LDPE) were prepared in the presence of crosslinking agents using reactive extrusion. The structure and properties of the modified blends were investigated by means of wide-angle X-ray scattering (WAXS), differential scanning calorimetry (DSC), and macro- and micro-mechanical measurements. The crystallinity of the modified samples (LDPE, iPP, and their blends) does not seem to be so much affected by the crosslinking process. Results show that the microhardness of the iPP/LDPE blends notably increases with the iPP content. The micromechanical properties of the modified

blends only improve slightly as a consequence of the crosslinking process. In the iPP samples, and also in the iPP/LDPE blends, this process gives rise to the appearance of new, crystalline ethylenic chains, as evidenced by the calorimetric measurements. Furthermore, the impact strength of the modified materials is improved as compared with that of the original ones, while some of the crosslinked blends show a ductile fracture behavior. © 2008 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 109: 795–804, 2008

Key words: reactive extrusion; reversible crosslinking; microhardness of blends

INTRODUCTION

Polymer properties and applications are strongly affected by crosslinking. Crosslinked polymers are especially adequate for the preparation of high processability fibers, or blow molding films.¹ A particular example is crosslinked polyethylene (PE) very useful in the wire coating and in the preparation of materials capable of shrink under the action of heat.^{2,3} Crosslinked polyolefins can be obtained, either chemically, by means of an organic peroxide that can decompose, thus creating radicals that react with the polymer chains,^{2,4} either by direct irradiation of the polymer with a high energy radiation, i.e., electron beams,^{3,4} or by γ -rays.⁵ Both methods give rise to the formation of macroradicals capable to produce bonds between the chains by a recombination process.¹

While PE is a polymer easily crosslinked by the above cited methods,^{4,6} they fail off when applied to isotactic polypropylene (iPP). If iPP is either irradiated, or treated with a peroxide, the β -scission degradation process predominates over the crosslinking reaction.^{5,7} This is due to the low stability of the tertiary hydrogen atoms of the macroradicals.⁸ In fact,

the β -scission degradation originated by the peroxides has been applied to control the molecular weight and the molecular weight distribution in the iPP produced in industrial processes.^{9,10} For this reason, iPP has been considered, until the last decade or so, as a noncrosslinkable polymer. However, in recent years new methods have been developed that allow the preparation of crosslinked iPP.^{1,7}

In a previous study,¹¹ we reported a new method developed for the reversible crosslinking of iPP.¹² We investigated as well the properties of the modified materials obtained by using several crosslinking agents. This method is also susceptible to be applied to blends of iPP with high or low density PE, iPP copolymers, their blends with elastomers, etc.¹³ Moreover, the starting polymers do not need to be only freshly prepared, but can also be recycled, restored, etc.^{11–13} As polyolefins are among the polymers most used worldwide, the possibility of solving the problems related with their recovery and recycling is indeed very attractive.

Consequently, we have extended our reversible crosslinking method^{11–13} to low density polyethylene (LDPE) samples, and also, to several iPP/LDPE blends with different composition. The present article deals with the preparation and characterization of these reversibly crosslinked materials.

As it was indicated,¹¹ the materials to be used in the crosslinking process are: iPP and/or LDPE, an organic peroxide, sulfur S, an accelerator, and potassium persulfate. The “crosslinking agent” is consti-

Correspondence to: F. J. Baltá Calleja (embalta@iem.cfmac.csic.es).

Contract grant sponsor: MEC, Spain; contract grant number: FIS2004-01331.

tuted by the peroxide, sulfur, and the accelerator. All these materials have been mixed by extrusion. However, any other transformation process currently used in the thermoplastics industry can be used, as, for instance, blow, injection, or compression molding. Therefore, the modified polymers can be used to manufacture a number of articles.

The principle of the crosslinking reaction has been already explained.¹¹ Basically, it creates macroradicals at such a rate that they can act immediately on sulfur, before the termination reaction takes place. The crosslinking process is a chemical reaction of homolytic type. As a first step, the peroxide decomposition (initiation reaction) gives rise to the formation of macroradicals with a very short lifetime. Then, the sulfur atoms link the chains (coupling reaction) by forming a tridimensional network. The bridges linking the chains can be: single sulfur atoms, polysulfides, i.e., $-(S)_x-$, or even cyclic S-compounds. Accelerators increase the sulfur activation rate, in such a way that the macroradicals' creation and their coupling reaction with the sulfur take place simultaneously. Thus, it is possible to achieve an optimum crosslinking degree for each formulation. The potassium persulfate makes possible to regulate, in a more efficient way, the macroradicals' lifetime. More details concerning the experimental procedure are given in Refs. 12 and 13.

From the foregoing, it is clear that blend composition has to be adjusted taking into account the crosslinking degree to be obtained. This, in turn, is closely related to the radical peroxide efficiency, and its activation rate. For this reason, in every experiment it is necessary to take into consideration both the transformation temperature, and the specific characteristics of the extrusion equipment to be used.¹¹

The aims of the present work are two-fold:

1. the preparation of crosslinked iPP, LDPE, and their blends in different proportions.

2. to examine the influence of the crosslinking process in the structure and properties of the modified materials.

EXPERIMENTAL

Materials

The materials used in this investigation were the following:

iPP Sabc-Vestolen 9000-67404: supplied by Chemische Werke Hüls, Germany. LDPE B21 sak: supplied by ENIP, Skikda, Algeria.

Dicumyl peroxide (DCP) (96% activity): supplied by NORAX. Sulfur, (S) (vulcanizing agent for rubber): supplied by Wuxi Huasbeng Chemical Additives Factory, China. Potassium persulfate: supplied by Innochem, Belgium.

The three accelerators used were: Super accelerator 500" (tetramethyl thiuram monosulphide, TMTM); Super accelerator 501" (tetramethyl thiuram disulphide TMTD); and Quick accelerator 200" (mercaptobenzothiazole disulphide, MBTS). They were supplied by Rhône-Poulenc, France.

The peroxide, the sulfur, and the accelerators constitute the "crosslinking agents."

Blend preparation

For the preparation of the blends, the sulfur concentration was always equal to that of the peroxide. The amount of sulfur and peroxide was 0.2 or 0.4 wt %. In all cases, the accelerator was [1/4] of the sulfur and peroxide concentration. The composition of the samples discussed in the present study is indicated in Tables I and II.

The iPP and/or the LDPE samples, the crosslinking agent and potassium persulfate were first mixed

TABLE I
Composition of iPP and LDPE Samples

Sample	Polymer	Peroxide content (%)	Sulfur content (%)	Accelerator content (%)
iPP	iPP	–	–	–
1	iPP	0.2	0.2	0.05 (TMTM)
2	iPP	0.4	0.4	0.1 (TMTM)
3	iPP	0.2	0.2	0.05 (TMTD)
4	iPP	0.4	0.4	0.1 (TMTD)
5	iPP	0.2	0.2	0.05 (MBTS)
6	iPP	0.4	0.4	0.1 (MBTS)
LDPE	LDPE	–	–	–
X1	LDPE	0.2	0.2	0.05 (TMTM)
X2	LDPE	0.4	0.4	0.1 (TMTM)
X3	LDPE	0.2	0.2	0.05 (TMTD)
X4	LDPE	0.4	0.4	0.1 (TMTD)
X5	LDPE	0.2	0.2	0.05 (MBTS)
X6	LDPE	0.4	0.4	0.1 (MBTS)

TABLE II
Composition of iPP/LDPE Blends

Sample	Polymer	Peroxide content (%)	Sulfur content (%)	Accelerator content (%)
iPP/LDPE 30/70	iPP/LDPE 30/70	–	–	–
VI1	iPP/LDPE 30/70	0.2	0.2	0.05 (TMTM)
VI2	iPP/LDPE 30/70	0.4	0.4	0.1 (TMTM)
VI3	iPP/LDPE 30/70	0.2	0.2	0.05 (TMTD)
VI4	iPP/LDPE 30/70	0.4	0.4	0.1 (TMTD)
VI5	iPP/LDPE 30/70	0.2	0.2	0.05 (MBTS)
VI6	iPP/LDPE 30/70	0.4	0.4	0.1 (MBTS)
iPP/LDPE 50/50	iPP/LDPE 50/50	–	–	–
IIA	iPP/LDPE 50/50	0.2	0.2	0.05 (TMTM)
IIB	iPP/LDPE 50/50	0.4	0.4	0.1 (TMTM)
IIC	iPP/LDPE 50/50	0.2	0.2	0.05 (TMTD)
IID	iPP/LDPE 50/50	0.4	0.4	0.1 (TMTD)
IIE	iPP/LDPE 50/50	0.2	0.2	0.05 (MBTS)
IIF	iPP/LDPE 50/50	0.4	0.4	0.1 (MBTS)
iPP/LDPE 70/30	iPP/LDPE 70/30	–	–	–
IV1	iPP/LDPE 70/30	0.2	0.2	0.05 (TMTM)
IV2	iPP/LDPE 70/30	0.4	0.4	0.1 (TMTM)
IV3	iPP/LDPE 70/30	0.2	0.2	0.05 (TMTD)
IV4	iPP/LDPE 70/30	0.4	0.4	0.1 (TMTD)
IV5	iPP/LDPE 70/30	0.2	0.2	0.05 (MBTS)
IV6	iPP/LDPE 70/30	0.4	0.4	0.1 (MBTS)

in the solid state, using a small quantity of vegetal oil, to wet and improve the dispersion of the fine powder of the different components within the granules of, both, iPP and LDPE. Thereafter, the obtained mixture was inserted into a single screw laboratory extruder (Prolabo 1989) with the following characteristics: $L/D = 20$; screw diameter = 25 mm; screw speed = 60 turns/min. The residence time was about 3 min. The temperature profile used for the three stages was:

Feed zone = 155°C; compression zone = 180°C; homogenization zone = 200°C. Every extrusion cycle was repeated twice, to achieve a homogeneous blend.

Techniques

The samples were characterized by using wide-angle X-ray scattering (WAXS), differential scanning calorimetry (DSC), microhardness measurement, tensile stress–strain experiments, and impact strength tests.

The WAXS study was performed using a Seifert diffractometer (reflection mode). The working conditions were as follows: voltage: 40 kV; intensity: 35 mA; angular range: 5–30° (2θ); scan rate: 0.01°/s; slits: 0.3, 0.2. The crystallinity α_{rX} of every sample was calculated from the ratio of the area corresponding to the crystalline peaks to the total area of the diffractogram.

Thermal analysis was performed in a Perkin-Elmer differential scanning calorimeter DSC-4, in an inert N₂ atmosphere. The temperature range studied

was 45–220°C. The heating rate was 20°C/min. Typical sample weights were 5–10 mg. The crystallinity measured by calorimetry, α_{DSC} , was derived from the melting enthalpy obtained by DSC using the expression: $\alpha_{DSC} = \Delta H_m / \Delta H_m^{\infty}$; here, ΔH_m and ΔH_m^{∞} are the experimental melting enthalpy and the melting enthalpy for an infinitely thick crystal, respectively.

Microhardness H was measured at room temperature using a Leitz tester, adapted with a square-based diamond indenter.¹⁴ The H -value was derived from the residual projected area of indentation according to the expression: $H = kP/d^2$, where d is the length of the impression diagonal in meters, P the contact load applied in N and k is a geometrical factor equal to 1.854. Loads of 0.25, 0.5, and 1N were used. The loading cycle was 0.1 min. The H -value was derived from the average of 8–10 indentations.

Tensile stress–strain experiments were performed in dumb-bell samples prepared in a nonisotropic ASTM mold, according to the ASTM norm D 638. The crosshead speed used in the tensile experiments was 5 mm/min.

The impact strength test was carried out in a device equipped with a control of absorption energy. Specimens were prepared by compression molding. Notched (1/10 deep) specimens were tested by the Izod strength method. Measurements were carried at room temperature according to the ASTM D 180 norm., being the specimen thickness and width 3 and 9 mm, respectively. Resiliences a_k (J/m²) and energies of absorption (J) were obtained using a hammer of 7 J.

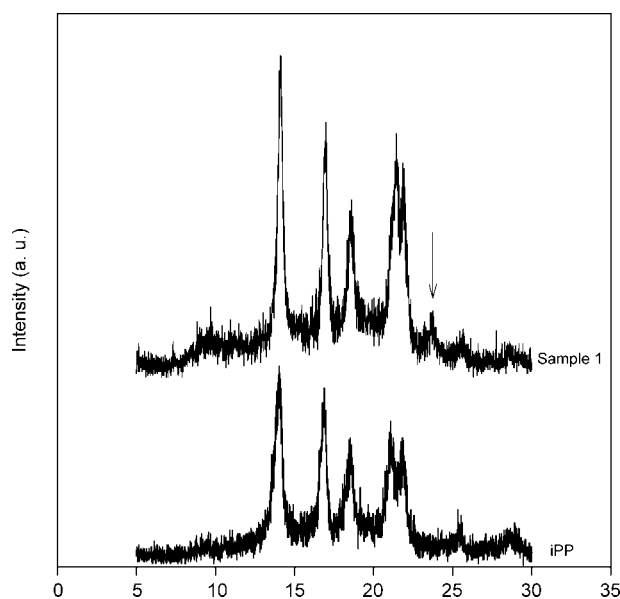


Figure 1 Diffractograms of iPP: original, and crosslinked sample 1. The composition is indicated in Table I.

RESULTS

Wide-angle X-ray diffraction

WAXS patterns taken on the LDPE samples before and after crosslinking, not shown here, are typical for the orthorhombic form of PE (see Fig. 3.3 in Ref. 15). In addition, the crystallinity α_{rX} values remain practically constant ($\alpha_{rX} = 0.36\text{--}0.40$). These results indicate that the crosslinking process does not affect the crystalline structure of the material.

We present here a brief summary of the behavior of the crosslinked iPP samples, previously described,¹¹ to compare their properties with those exhibited by the LDPE samples, and by the blends of both polymers, crosslinked by using the same agents.

The WAXS diagrams of all iPP samples are characteristic of the monoclinic α -form of iPP.¹⁶ Figure 1 shows the diffractograms of the pristine iPP and one

of the crosslinked iPP samples (the composition is shown in Table I). All the crosslinked samples have crystallinity values α_{rX} that are slightly lower than that of the nonmodified iPP (see Table III in Ref. 11). In addition, the WAXS patterns of the crosslinked iPP samples exhibit a new, small intensity reflection at about 23.8° (2θ)¹¹ (see Fig. 1). This reflection, indicated by an arrow, can be related to the (200) planes in PE.¹⁵ Moreover, the (111) reflection, appearing at about 21° (2θ) in the nonmodified iPP, is slightly shifted to higher angles, nearly coinciding with the (110) reflection of PE, at 21.55° (2θ).¹⁵ All the crosslinked iPP samples (not shown here for the sake of clarity) behave in the same way as sample 1. Their WAXS patterns only differ in the relative intensity of some diffraction peaks.

Figure 2 illustrates the WAXS patterns of the original and one of the crosslinked iPP/LDPE 50/50 blends (sample IIA, the composition is given in Table II). It can be seen that the diffractograms of the as-prepared and the crosslinked blend exhibit the characteristic reflections of, both, LDPE and iPP. The other crosslinked iPP/LDPE 50/50 blends (not shown here) look quite similar to the one depicted in Figure 2. Indeed, the crosslinking process seems mainly to affect the relative intensity of some reflections. The same behavior can be observed in the WAXS patterns of the crosslinked blends with compositions iPP/LDPE 30/70 and 70/30. It is interesting to note that, whereas the nonmodified blends iPP/LDPE 50/50 (see Fig. 2) and 70/30 exhibit a small reflection at 16.1° (2θ), characteristic of the β -form of the iPP, this reflection does not appear in the corresponding crosslinked blends.

On the other hand, the crystallinity values α_{rX} of the crosslinked material remain very close to that of the original iPP/LDPE 50/50 blend (see Table III). This also applies to the other PP/LDPE blends with compositions 30/70 and 70/30. The crystallinity data α_{rX} derived for these blends are listed in Tables IV and V, respectively.

TABLE III
iPP/PE 50/50 Blends

Sample	T_{mPE} ($^\circ\text{C}$)	l_{cPE} (nm)	ΔH_{PE} (J/g)	α_{PE}	T_{mPP} ($^\circ\text{C}$)	l_{cPP} (nm)	ΔH_{PP} (J/g)	α_{PP}	α_{DSC} (total)	α_{rX}	H (MPa)	I.S. (kJ/m ²)
iPP/LDPE 50/50	108.8	6.8	50.3	0.17	157.7	15.6	49.7	0.24	0.41	0.44	33	4.42
IIA	112.3	7.6	79.6	0.27	158.8	16.3	36.7	0.18	0.45	0.43	39	7.32
IIB	111.9	7.5	72.2	0.25	159.0	16.4	36.2	0.17	0.42	0.45	37	6.67
IIC	112.4	7.6	74.8	0.25	159.6	16.7	35.7	0.17	0.43	0.46	40	–
IID	111.9	7.5	71.2	0.24	157.3	15.5	35.2	0.17	0.41	0.43	34	5.36
III	112.5	7.6	73.4	0.25	160.2	17.1	37.3	0.18	0.43	0.43	41	5.90
IIIF	111.5	7.4	82.6	0.28	158.2	15.9	37.3	0.18	0.46	0.42	34	7.19

Melting points T_{mPE} and T_{mPP} from DSC; crystal thickness values l_{cPE} and l_{cPP} derived from the melting points; melting enthalpies ΔH_{PE} and ΔH_{PP} ; crystallinity values α_{PE} , α_{PP} , and α_{DSC} (total) derived from DSC; crystallinity α_{rX} derived from WAXS, microhardness H , and impact strength I.S. Samples are as in Table II.

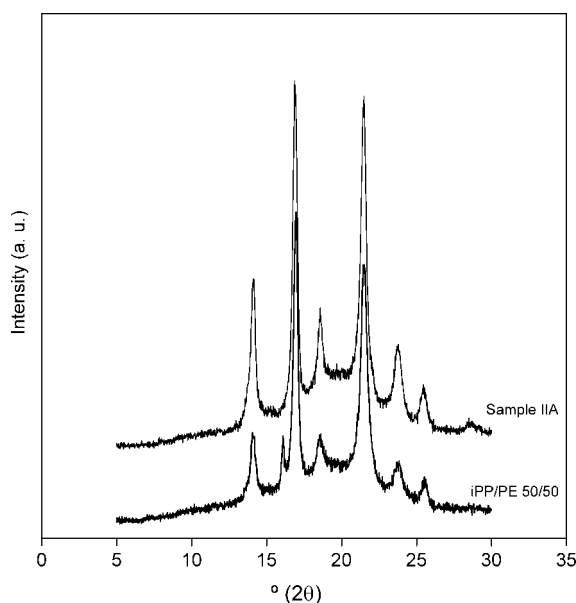


Figure 2 Diffractograms of blends iPP/LDPE 50/50: original, and crosslinked blend IIA. The composition is given in Table II.

Differential scanning calorimetry

The thermograms of the original and the crosslinked LDPE samples, not shown here, are identical. The crystallinity values α_{DSC} derived from them remain practically constant after the crosslinking process (0.38–0.40). The crystal thickness l_c , derived from the melting point T_m by using the Thomson–Gibbs equation, remains also constant ($l_c = 7.7$ – 8.1 nm).

Figure 3 shows the thermograms of the original iPP, and those of two crosslinked iPP samples (1 and 4). The composition is indicated in Table I. Here, one observes a new, low temperature melting peak (indicated by an arrow), appearing in the crosslinked iPP samples. The rest of crosslinked iPP samples show similar thermograms. The appearance of a low T_m peak, as pointed out in Ref. 11, may be due to the presence of PE chains, eventually originated by the reaction of, both, the peroxide and the potas-

sium persulfate on some of the tertiary carbon atoms of the iPP. Table III in Ref. 11 collects the melting temperatures T_m corresponding to the different peaks for each sample.

The thermodynamic crystal size l_c has been derived for each maximum by means of the well known Thomson–Gibbs equation:

$$T_m = T_m^0 [1 - (2\sigma_e / \Delta H_m^\infty l_c)] \quad (1)$$

where σ_e is the surface free energy and T_m^0 is the equilibrium melting point of each component. Table III in Ref. 11 lists, besides the l_c values, the melting enthalpies ΔH_m and the crystallinities α_{DSC} for, both, iPP and PE. We have used the following values for this calculation: (a) for the iPP component, we have taken $\Delta H_m^\infty = 207.33$ J/g,¹⁷ $T_m^0 = 460.7$ K,¹⁷ and $\sigma_e = 100$ erg/cm²;¹⁸ (b) for the PE component, we have used $\Delta H_m^\infty = 293.86$ J/g¹⁷ and $T_m^0 = 414.6$ K¹⁷; in addition, for the surface free energy σ_e of the PE, we have taken the value of 79 erg/cm².¹⁹ This value probably represents an upper limit. In fact, according to our results, σ_e on linear PE samples depends on the molecular weight. Thus, for the PE samples studied in Ref. 19, the surface free energy varies between 79 and 91 erg/cm². In addition, the melting temperature obtained in our work for the first maximum appearing in the thermograms of the crosslinked iPP samples is 117–118°C. This relatively low value suggests that the PE originated during the crosslinking process is not linear, but branched, and/or has a low molecular weight.

Figures 4 and 5 show the scans corresponding to the DSC study of the iPP and LDPE blends with compositions 50/50 and 70/30. For the sake of clarity, in both figures only the thermograms of the original blends and two crosslinked samples are shown. The specific compositions are shown in Table II. It is worth noting that, in the thermograms of the crosslinked blends, the melting peak of the LDPE is wider than in the nonmodified ones (Figs. 4 and 5). The 30/70 iPP/LDPE blends, not shown here,

TABLE IV
iPP/LDPE 30/70 Blends

Sample	$T_{m\text{PE}}$ (°C)	$l_{c\text{PE}}$ (nm)	ΔH_{PE} (J/g)	α_{PE}	$T_{m\text{PP}}$ (°C)	$l_{c\text{PP}}$ (nm)	ΔH_{PP} (J/g)	α_{PP}	α_{DSC} (total)	α_{rX}	H (MPa)	I.S. (kJ/m ²)
iPP/LDPE 30/70	109.5	6.9	72.0	0.24	160.6	17.3	21.0	0.10	0.35	0.39	30	3.45
VI1	112.8	7.7	89.4	0.30	159.1	16.4	20.9	0.10	0.40	0.40	29	24.04
VI2	112.9	7.8	98.1	0.33	159.3	16.5	23.2	0.11	0.45	0.41	30	19.09
VI3	112.7	7.7	94.9	0.32	159.2	16.5	23.1	0.11	0.43	0.41	30	15.36
VI4	114.1	7.7	100.9	0.34	159.8	16.8	23.7	0.11	0.46	0.39	28	11.86
VI5	112.2	7.6	102.2	0.35	160.7	17.4	26.7	0.13	0.48	0.37	32	34.12
VI6	112.4	7.6	103.6	0.35	158.8	16.2	24.1	0.11	0.47	0.40	29	31.81

Melting points $T_{m\text{PE}}$ and $T_{m\text{PP}}$ from DSC; crystal thickness values $l_{c\text{PE}}$ and $l_{c\text{PP}}$ derived from the melting points; melting enthalpies ΔH_{PE} and ΔH_{PP} ; crystallinity values α_{PE} , α_{PP} , and α_{DSC} (total) derived from DSC; crystallinity α_{rX} derived from WAXS, microhardness H and impact strength, I.S. Samples are as in Table II.

TABLE V
iPP/PE 70/30 Blends

Sample	T_{mPE} (°C)	l_{cPE} (nm)	ΔH_{PE} (J/g)	α_{PE}	T_{mPP} (°C)	l_{cPP} (nm)	ΔH_{PP} (J/g)	α_{PP}	α_{DSC} (total)	α_{rX}	H (MPa)	I.S. (kJ/m ²)
iPP/LDPE 70/30	109.2	6.9	40.1	0.14	158.7	16.2	61.4	0.30	0.43	0.43	45	2.58
IV1	111.4	7.4	73.6	0.25	158.6	16.2	54.1	0.26	0.51	0.44	49	5.91
IV2	111.2	7.3	56.4	0.19	161.0	17.6	59.9	0.29	0.48	0.45	51	6.09
IV3	110.8	7.2	63.0	0.21	159.7	16.8	53.9	0.26	0.47	0.44	53	4.28
IV4	111.1	7.3	58.0	0.20	159.2	16.5	55.2	0.27	0.46	0.44	52	5.74
IV5	111.3	7.3	65.6	0.22	159.4	16.6	49.2	0.24	0.46	0.49	44	5.60
IV6	110.7	7.2	57.4	0.20	159.5	16.6	57.0	0.27	0.47	0.47	59	7.03

Melting points T_{mPE} and T_{mPP} from DSC; crystal thickness values l_{cPE} and l_{cPP} derived from the melting points; melting enthalpies ΔH_{PE} and ΔH_{PP} ; crystallinity values α_{PE} , α_{PP} , and α_{DSC} (total) derived from DSC; crystallinity α_{rX} derived from WAXS, microhardness H , and impact strength I.S. Samples are as in Table II.

behave similarly. This means that the crystal thickness l_{cPE} distribution is more heterogeneous in the crosslinked materials. In addition, the l_{cPE} average value increases slightly (Tables III to V). On the other hand, the area of the LDPE melting peak notably increases in all the crosslinked samples, as compared with the nonmodified ones. For instance, in the nonmodified iPP/LDPE blends with compositions 30/70, 50/50, and 70/30, the ratio of the area calculated for the LDPE melting peak is 77.4, 49.7, and 39.5%, respectively. However, in the crosslinked iPP/LDPE blends, the area of the LDPE melting peak varies between 79 and 81% (series VI), 66 and 69% (series II), and 49 and 58% (series IV). Moreover, in the thermograms of all the crosslinked iPP/LDPE blends, together with the main melting peak of the LDPE at about 111–113°C, a shoulder appears at about 118–120°C (see Fig. 4, blends iPP/LDPE 50/50, and Fig. 5, blends iPP/LDPE 70/30). Neverthe-

less, the iPP melting peak in the crosslinked samples looks quite similar to the one in the nonmodified ones (Figs. 4 and 5).

The crystallinity α_{PE} derived from the DSC study increases in all the crosslinked blends, independently of the composition, in relation to the nonmodified ones (see Tables III to V). On the contrary, α_{PP} does not vary (blends iPP/LDPE 30/70, see Table IV), or shows only a small decrease (blends 50/50 and 70/30, see Tables III and V). Total crystallinities α_{rX} and α_{DSC} , derived from both methods, show quite similar values.

Mechanical properties

The crosslinking process does not seem to influence the microhardness, H , of the LDPE samples, being $H = 20$ – 21 MPa for all samples. However, cross-

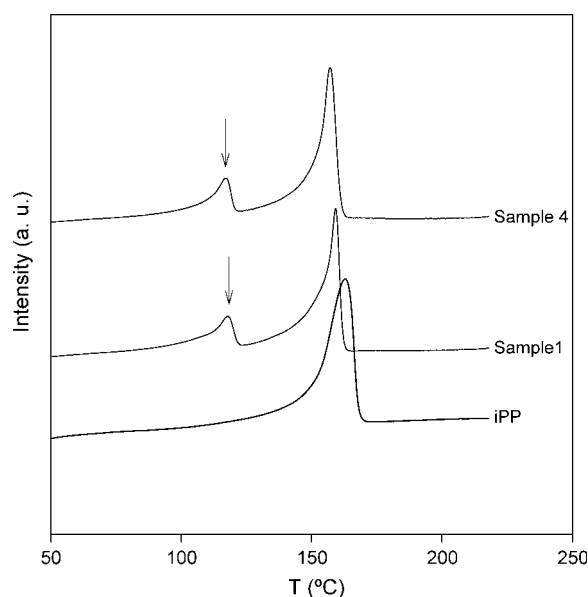


Figure 3 Thermograms of iPP: original, and crosslinked samples 1 and 4. See the composition in Table I.

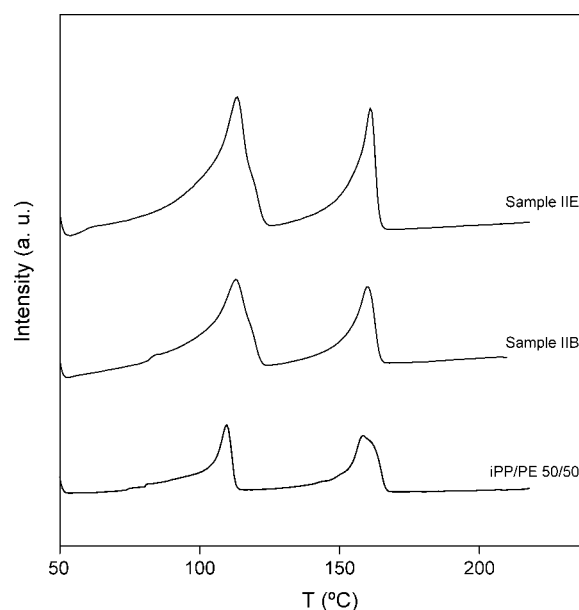


Figure 4 Thermograms of blends iPP/LDPE 50/50: original, and crosslinked blends IIB and IIE. The composition is shown in Table II.

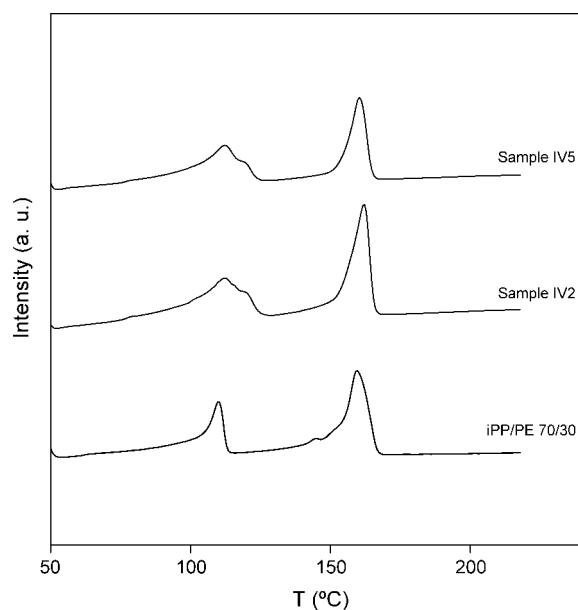


Figure 5 Thermograms of blends iPP/LDPE 70/30: original, and crosslinked blends IV2 and IV5. See the composition in Table II.

linked iPP samples show hardness values lower than the nonmodified material, except for sample 5, in which hardness slightly increases (see Table III in Ref. 11).

Tables III to V include the microhardness H values measured for all the blends studied. It can be seen that the crosslinked iPP/PE blends present H values that are identical (blends iPP/PE 30/70, Table IV) or even higher (blends iPP/LDPE 50/50 or 70/30, see Tables III and V) than those shown by the nonmodified material.

The microhardness of the blends as a function of iPP content is plotted in Figure 6. Here, the black symbols represent the data of the unmodified material, and the white ones, those of the crosslinked blends. As it was above told, most of the modified blends have higher H -values than their original counterparts. Two straight lines showing the additivity behavior of samples are drawn in Figure 6: the straight line 1 corresponds to the unmodified materials, and the straight line 2, to the crosslinked blends. Similarly, curve 3 indicates the real behavior of the original blends, and curve 4, that of the modified samples. From the plot, it is clear that neither the unmodified nor the crosslinked blends obey the additivity law¹⁴:

$$H_{\text{blend}} = H_{\text{PE}}\Phi + H_{\text{PP}}(1 - \Phi) \quad (2)$$

where Φ and $(1 - \Phi)$ are the weight fractions of LDPE and iPP, respectively.

On the other hand, the macroscopic mechanical properties obtained from the tensile stress-strain study are listed in Table VI. They include the elastic

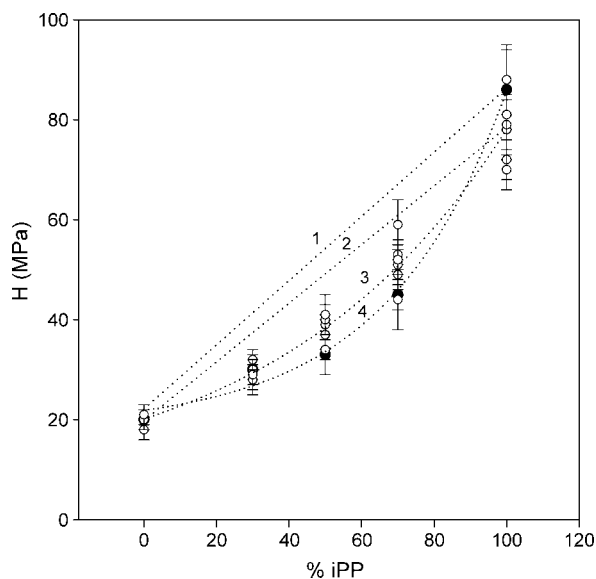


Figure 6 Dependence of the microhardness with the iPP content in the samples studied. Compositions are indicated in Tables I and II. Straight lines 1 and 2: additivity law in unmodified and crosslinked blends. Curves 3 and 5: lines fitted to the hardness behavior shown by the unmodified and crosslinked blends as a function of the iPP content.

modulus, and the stress, strain and energy at break for all the crosslinked blends.

The impact strength of the crosslinked LDPE samples, not shown here, is improved about 1.5–2.4 times as compared to that the original material (except in sample X4, compositions indicated in Table I). The same effect, but much stronger, is also

TABLE VI
Mechanical Properties of the Crosslinked Blends
(tensile stress-strain study)

Sample	Elastic modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)	Energy at break (J)
VI1	355	16.55	10.3	5.1
VI2	375	17.2	8.8	4.4
VI3	332	12.9	13.5	7.0
VI4	458	17.6	13.2	7.6
VI5	390	17.5	15.9	9.8
VI6	490	18.0	14.8	9.2
IIA	603	22.3	9.5	6.2
IIB	690	22.5	12.5	10.5
IIC	614	21.0	7.9	4.8
IID	650	22.6	10.6	7.5
IIE	667	22.0	9.4	6.1
IIF	976	26.4	9.4	8.0
IV1	1050	27.0	8.3	6.8
IV2	966	56.6	10.7	9.3
IV3	845	25.4	10.1	8.4
IV4	3638	105.8	8.4	7.1
IV5	960	25.9	9.4	7.8
IV6	976	26.4	9.4	8.0

Samples are as in Table II.

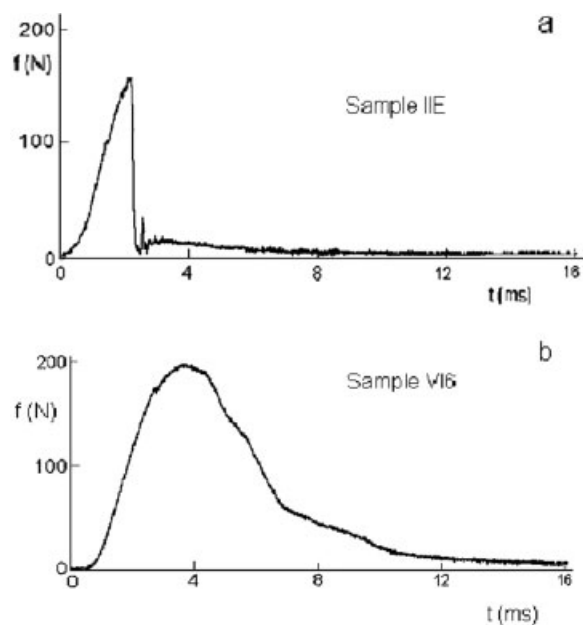


Figure 7 Plot showing the fracture behavior of: (a) iPP/LDPE 50/50 crosslinked blend IIE; (b) iPP/LDPE 30/70 crosslinked blend VI6 (See Table II).

observed for the crosslinked iPP/LDPE 30/70 blends. From Table IV, it can be deduced that the crosslinking process increases the impact strength of these samples until 10 times (see, for instance, sample VI5), as compared to the untreated material. However, in the iPP/LDPE 50/50 and 70/30 blends the crosslinking effect upon the impact strength is much smaller, crosslinked samples having impact strength values between 1.3 and 2.7 times higher than the nonmodified counterparts (see Table III and V). The type of fracture shown by the crosslinked blends is ductile in some cases, i.e., samples VI5 and VI6 (see Fig. 7b), but brittle in others, i.e., samples IV5, IV6, IIE (see Fig. 7a) and IIF (compositions are indicated in Table II). The crosslinked blends that present higher impact strength values are, at least in some cases, those showing a ductile fracture.

DISCUSSION

LDPE and iPP samples

The above WAXS and DSC results indicate that the melting point T_m , the crystallinity α (derived by both methods, DSC and WAXS), the crystal thickness l_c and the microhardness H values remain practically the same for all the LDPE samples before and after crosslinking. However, the impact strength of the crosslinked samples is improved (until 2.4 times in sample X1, compositions are indicated in Table I) as compared to that of the original material. The character of ductile fracture of the samples also increases in the crosslinked LDPE.

On the contrary, from Table III in Ref. 11, it is clear that the crosslinking affects the iPP samples, the crosslinked samples showing α and H values slightly lower than the nonmodified counterpart. Most interesting, however, is the fact that the crosslinking process gives rise to the appearance of a certain amount of PE. This is why, in the diffractograms of the crosslinked iPP samples (Fig. 1), a new reflection can be seen at 21° (2θ), which is related to the (200) planes of PE.¹⁵ The ethylenic chains are also responsible for the appearance of a low temperature peak, indicated by an arrow, in the thermograms of the crosslinked iPP (Fig. 3). The area of this new peak represents from 25 to 29% of the total area of each thermogram, depending on the sample.¹¹ FTIR studies performed on these samples,²⁰ but not shown here, confirm the presence of ethylenic chains in the crosslinked iPP. The two bands appearing at 720 and 730 cm^{-1} in the crosslinked iPP are attributed to the ethylenic chains created during the crosslinking process. These bands are characteristic of the rocking mode of the $(-\text{CH}_2-)_n$ sequences when $n \geq 4$.²¹ In addition, the ratio of the intensities between the bands at 2920 and 2950 cm^{-1} , attributed to the CH_2 and CH_3 antisymmetric stretching modes,²² respectively, increases in the all crosslinked iPP as compared to the original one.²⁰ Moreover, in the modified iPP a band appears at 2849 cm^{-1} , related to the CH_2 symmetric stretching mode,²² which is not visible in the pristine iPP.²⁰

The modified samples have impact strength values considerably higher than the original iPP, showing a ductile fracture instead of the brittle one characteristic of the nonmodified material (see Ref. 11).

iPP/LDPE blends

The crystallinity values (both α_x and α_{DSC}) of the iPP/LDPE blends remain practically identical to the values shown by the nonmodified materials (see Tables III to V). The Hardness H is slightly improved in the crosslinked blends, especially in those with iPP/LDPE 50/50 and 70/30 composition (See Tables III to V).

As we have shown in the preceding section, none of the blends included in this study obey the additivity law. It is well known that the hardness of a semicrystalline polymer can be expressed as: $H = H_c\alpha + H_a(1 - \alpha)$.¹⁴ Here, H_c and H_a are the hardness values of the crystalline and amorphous phase, respectively. On the other hand, the crystalline hardness H_c can be expressed as¹⁴:

$$H_c = H_0 / (1 + b/l_c) \quad (3)$$

In this equation, H_0 represents the hardness of an infinitely thick crystal, l_c the crystal thickness, and b

is a parameter relating the surface free energy, σ_e , of the crystals, and the energy necessary to deform the crystals plastically, being $b = \sigma_e/\Delta h$. As it can be seen from Tables III to V, after the crosslinking process, the crystal thickness l_c of, both, iPP and LDPE, remains practically the same as compared to the original LDPE and iPP material. Hence, the deviation of the hardness of the blends from the values predicted by the additivity law could be originated by an increase of the b -parameter, indicating that the surface free energy σ_e of the crystals increases in the blends; in other words, that the crystal surface in the blends is more disordered than in the homopolymers iPP and LDPE, as it has been shown to occur in PE/iPP gel blends.²³

The largest difference between the as-prepared and the crosslinked materials arise from their thermal behavior. As mentioned above, whereas in the crosslinked blends the iPP melting peak retains more or less its shape, as compared to the noncrosslinked ones, the LDPE peak seems to be more affected. Indeed its width increases, and also, it shows a shoulder at 118–120°C, together with the LDPE melting peak at 111–113°C. In addition, the area of the LDPE melting peak increases in all the crosslinked blends, as compared to the nonmodified ones. Probably, these effects are related to the crosslinking process of the iPP component, which, as it happens in case of crosslinked pure iPP samples, gives rise to the formation of a certain amount of PE that would add to the LDPE initially present in the blends. The generation of the ethylenic chains during the crosslinking process of the iPP has been already explained in some detail.¹¹ The oxy-radicals of the peroxide could eventually attack the tertiary carbons of the iPP, which, through the formation of a double bond, might react with the H atom of the methyl side groups. The process would finally give rise to the formation of branched ethylenic chains, which should be responsible for the melting peak visible at 117–118°C in the thermograms of the modified iPP.¹¹

In a similar way, in the crosslinked iPP/LDPE blends, the shoulder appearing on the high temperature side of the PE melting peak and the increase in the proportion of the area of the same melting peak are probably due to the newly created PE chains. These chains are thought to be responsible for the improvement of the impact strength in all the modified samples, this effect being much stronger in the PP/LDPE 30/70 blends. This improvement is accompanied by a ductile behavior in some of the sampled studied.

The mechanical properties of the crosslinked blends are listed in Table VI, including the values found for the elastic modulus E , and the stress, strain and energy at break for the three series.

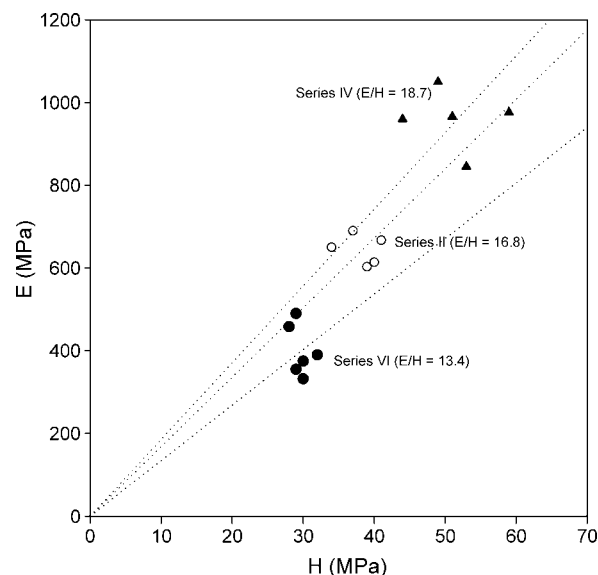


Figure 8 Relationship between the elastic modulus and the microhardness in the crosslinked blends. Compositions are indicated in Table II.

Figure 8 shows the plot of the elastic modulus, E (see Table VI), as a function of the microhardness H (see Tables III to V) for the crosslinked blends. One can derive the relation E/H for every series of crosslinked blends. Thus, for the blends with composition iPP/LDPE 30/70, is $E/H = 13$, a value close to that derived by Struik²⁴ and Flores et al.,²⁵ which found $E/H = 10$ for PE samples with different morphologies. However, in iPP/LDPE 50/50 and 70/30 blends, we find $E/H = 17$ – 19 . It appears that the relation between the elastic modulus and the microhardness increases with the proportion of the iPP in the blends.

Final remarks

In conclusion, the method initially developed to reversibly crosslink the iPP has been shown to be also applicable to iPP/LDPE blends having different composition by using a reactive extrusion method. The modified materials retain their level of crystallinity. However, their micromechanical characteristics slightly improve. The hardness of the blends increases with their iPP content. As a consequence of the crosslinking process, a certain amount of PE chains are formed at expenses of the iPP initially present in the blends, as it has been demonstrated from the DSC analysis. These PE chains are probably originated by a process similar to the one explained for the case of pure iPP samples, being responsible for the improved impact strength found in the crosslinked samples, and for the ductile behavior shown by some of them.

Thanks are due to the Drs. A. Bartolotta and G. Di Marco, from the "Istituto per i Processi Chimico-Fisici," Sez. Messina (CNR, Messina, Italy), who have performed the FTIR study.

References

1. Romani, F.; Corrieri, R.; Braga, V.; Ciardelli, F. *Polymer* 2002, 43, 115.
2. Khonakdar, H. A.; Morshedian, J.; Mehrabzadeh, M.; Wagenknecht, U.; Jafari, S. H. *Eur Polym J* 2002, 39, 1729.
3. Khonakdar, H. A.; Jafari, S. H.; Wagenknecht, U.; Jehnichen, D. *Radiat Phys Chem* 2006, 75, 78.
4. Khonakdar, H. A.; Jafari, S. H.; Taheri, M.; Wagenknecht, U.; Jehnichen, D.; Häussler, L. *J Appl Polym Sci* 2006, 100, 3264.
5. Busfield, W. K. *Eur Polym J* 1981, 17, 333.
6. Mercier, J. P.; Maréchal, E. *Chimie des Polymères (Traité des Matériaux, Vol. 13)*; Presses Polytechniques Romandes: Lausanne, 1996; Chapter 9, p 353.
7. Kubo, J.; Otsuhata, K.; Ikeda, S.; Seguchi, T. *J Appl Polym Sci* 1997, 64, 311.
8. Fritz, H.-G.; Stöhrer, B. *Int Polym Proc* 1986, 1, 31.
9. Berzin, F.; Vergnes, B.; Canevarolo, S. V.; Machado, A. V.; Covas, J. A. *J Appl Polym Sci* 2006, 99, 2082.
10. Berzin, F.; Vergnes, B.; Delamare, L. *J Appl Polym Sci* 2001, 80, 1243.
11. Bouhelal, S.; Cagiao, M. E.; Benachour, D.; Baltá Calleja, F. J. *J Appl Polym Sci* 2007, 103, 2968.
12. Bouhelal, S. U. S. Patent No. 6,987,149.
13. Bouhelal, S. U. S. Patent No. 7,241,844.
14. Baltá Calleja, F. J.; S.Fakirov. *Microhardness of Polymers (Solid State Science Series)*; Cambridge University Press: Cambridge, 2000; p 11.
15. Baltá Calleja, F. J.; Vonk, C. G. In *X-ray Scattering of Synthetic Polymers (Polymer Science Library 8)*; Jenkins, A. D., Ed. Elsevier: Amsterdam, 1989; Chapter 3, p 94.
16. Karger-Kocsis, J., Ed. *Polypropylene (Vol. 1: Structure, Blends and Composites)*; Chapman and Hall: London, 1995.
17. Wunderlich, B. *Macromolecular Physics (Vol. 3: Crystal Melting)*; Academic Press: New York, 1980; p 48.
18. Flores, A.; Aurrekoechea, J.; Gensler, R.; Kausch, H. H.; Baltá Calleja, F. J. *Colloid Polym Sci* 1998, 276, 786.
19. Baltá Calleja, F. J.; Santa Cruz, C.; Bayer, R. K.; Kilian, H. G. *Colloid Polym Sci* 1990, 268, 440.
20. A. Bartolotta; Di Marco, G. (unpublished results).
21. Bellamy, L. J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Methuen: London/Wiley: New York, 1964; Chapter 2, p 27.
22. Bellamy, L. J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Methuen: London/Wiley: New York, 1964; Chapter 2, p 14.
23. Baltá Calleja, F. J.; Santa Cruz, C.; Sawatari, C.; Asano, T. *Macromolecules* 1990, 23, 5352.
24. Struik, L. C. E. *J Non-Cryst Solids* 1991, 131, 395.
25. Flores, A.; Baltá Calleja, F. J.; Attenburrow, G. E.; Bassett, D. C. *Polymer* 2000, 41, 5431.

Nanostructure and Micromechanical Properties of Reversibly Crosslinked Isotactic Polypropylene/Clay Composites

S. Bouhelal,¹ M. E. Cagiao,² S. Khellaf,¹ H. Tabet,¹ B. Djellouli,³ D. Benachour,¹ F. J. Baltá Calleja²

¹Laboratoire des Matériaux polymériques multiphasiques (LMPMP), Faculty of Engineering, Ferhat Abbas University, Sétif, Algeria

²Department of Macromolecular Physics, Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, 28006 Madrid, Spain

³Laboratoire de génie des procédés chimiques (LGPC), Faculty of Engineering, Ferhat Abbas University, Sétif, Algeria

Received 19 June 2008; accepted 2 November 2008

DOI 10.1002/app.29682

Published online 26 October 2009 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

ABSTRACT: Recent developments concerning the methodology used to prepare composites of iPP and nanoclays are reported. Conventional (reactive melt mixing) and *in situ* preparations were performed, and the structural properties exhibited by the composites are discussed. Results suggest that the nanoclay could exhibit partial and, maybe, total exfoliation within the composites. Adhesion between the polymeric matrix and the nanoclay layers is similar to that obtained after grafting. The experimental procedure used and the analysis performed by means of the wide-angle X-ray scattering and differ-

ential scanning calorimetry techniques permit to describe, at nanoscale level, the contribution of the nanoclay to the polymer composite system. The microhardness values of the iPP–clay composites depend on the clay content and on the preparation method, and linearly correlate, according to the additivity law, with the degree of crystallinity. © 2009 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 115: 2654–2662, 2010

Key words: nanocomposites; reactive extrusion; reversible crosslinking; polymorphism; microhardness

INTRODUCTION

The emerging nanocomposite technologies are among the most promising areas of the plastics industry to be developed during the next decades.¹ These technologies are applicable to a broad variety of polymers: polyamides and engineering thermoplastics, polycarbonates, acrylics, polyesters, polyolefins, elastomers, adhesives, and thermosetting resins. In particular, polymer–clay nanocomposites have received an increasing attention.^{2–4} It is worth mentioning the outstanding contribution of Okada and Usuki in this field, both in the synthesis and development.⁵ By using appropriate methods, it is possible to obtain nanocomposites with intercalated and/or exfoliated phases. This special morphology often confers peculiar characteristics to the materials, such as conductivity,⁶ microporosity, enhanced gas barrier properties,^{7,8} etc. These effects, usually obtained with low clay concentrations (5 wt % or less), are achieved because of the enormous interfacial adhe-

sion region characteristics of nanocomposites. Many types of clay can be used for these preparations, montmorillonite being one of the most popular ones. It belongs to the family of so-called 2 : 1 layered or phyllosilicates. Its crystal structure consists of two tetrahedral layers of silica fused to an edge-shared octahedral sheet of either aluminum or magnesium hydroxide.^{5,9} The layers stack in such a way that leave a regular Van der Waals gap between them, i.e., the interlayer space or gallery. In the pristine silicates, the interlayer spaces are usually occupied by hydrated Na⁺, Ca²⁺, or K⁺ cations.⁹

In recent years, various contributions that review the different methods developed for the preparation of polymer–clay nanocomposites appeared.^{5,10} One of the methods most frequently used consists in melt mixing the polymer with the clay.^{4,10–14} However, to obtain a homogeneous dispersion of silicate particles in a nonpolar polymer matrix, i.e., isotactic polypropylene, iPP, is a difficult process. This is due to the fact that clay is incompatible with iPP, and the clay particles tend to agglomerate, giving rise to poorer physical properties. To avoid the agglomeration of nanoparticles, a first step that consists in pre-modifying the nanoclay surfaces with some organophilic agents is necessary. The resulting material is called organophilic nanoclay or organosilicate.

Correspondence to: F. J. Baltá Calleja (embalta@iem.cfmac.csic.es).

Contract grant sponsor: MEC, Spain; contract grant number: FIS2004-01331.

This process lowers the surface energy of the silicate surface, improving the wetting with the polymer matrix.⁹ Thus, organosilicates are more compatible with most engineering plastics than the pristine material. The second step is to perform the melt compounding of the organosilicate either with iPP alone,^{2,13} with iPP containing a small amount of functionalized monomers,¹⁰ or with iPP and additional coupling agents, i.e., polypropylene oligomers or maleic anhydride-grafted polypropylene.^{4,11,12,14} The melt compounding is made by using a polymer mixer or extruder under shear conditions. Using this method, exfoliated or intercalated polymer-clay nanocomposites can be obtained.^{4,10-14} Another efficient way to break down the nanoparticle agglomerates consists in preparing the nanocomposites by means of the reactive melt mixing. Generally, a peroxide is used as the source of oxy radicals,¹⁵ the peroxide decomposing under the appropriate processing conditions. However, this method still needs the use of clay previously organophilized.

The aims of this work are as follows:

1. To report a new approach, consisting in a rapid and easy synthesis of the new product using untreated nanoclay. Only a previous purification step is necessary (see the detailed description later). This makes the method more attractive and competitive from the industrial point of view.
2. To use the combination of peroxide, sulfur, and accelerator, which is a reactive crosslinking agent that can be used on iPP.¹⁶⁻¹⁸ In this method, the reaction of the active organic part takes place outside the clay nanolayers, leading to the grafting of the polymer chains onto them.
3. To characterize the obtained composites by wide-angle X-ray scattering (WAXS) and differential scanning calorimetry (DSC).
4. To investigate the micromechanical properties of the composites and correlate them with the degree of crystallinity.

EXPERIMENTAL

Materials

The materials used in this investigation were as follows:

- Isotactic polypropylene, iPP 05-RF03-0577 C-2807; supplied by Oriental Petrochemicals, Saudi Arabia.
- Dicumyl peroxide (DCP), 96 wt % activity; supplied by NORAX (Germany).
- Sulfur (S) (vulcanizing agent for rubber); supplied by Wuxi Huasbeng Chemical Additives Factory (China).

- Potassium persulfate; supplied by Innochem, Belgium.
- The accelerator used was "Super accelerator 501" (tetramethyl thiuram disulfide TMTD); supplied by Rhône-Poulenc, France.
- The peroxide, the sulfur, and the accelerator constitute the "crosslinking agent."
- The clay that we have used is an untreated montmorillonite called Maghnite, which was obtained from the Algerian region of Maghnia; supplied by ENOF, Algeria.

Composite preparation

We have studied a set of composites consisting of a mixture of crosslinked iPP with clay in different amounts. The clay content of the composites varies from 2 to 50 wt %. These composites have been prepared by two methods: (a) conventional and (b) *in situ*. It is noteworthy that, according to both methods, the nanoclay only needs to be previously separated from the rest of the minerals, naturally occurring metals, or impurities by washing the raw material with distilled water followed by centrifugation (no other purification process or chemical treatment of the nanoclay is necessary). Finally, the nanoclay is dried at 100°C for 24 h and screened through sieves. The preferred granular size is 63 μm or less. This granular size ensures fast miscibility and diffusion with the other components.

Conventional method

It basically consists of mixing the components (the iPP, the crosslinking agents, the potassium persulfate, and the dried and sieved nanoclay) in the corresponding weight percentage.¹⁶⁻²⁰ In the first step, the obtained compound by the crosslinking agent, the nanoclay, and potassium persulfate were mixed with the iPP in the solid state. At this stage, a small amount of vegetable oil was used to wet and facilitate the dispersion of the powder of the different components within the iPP granules. Thereafter, the so-obtained mixture was introduced into a single-screw laboratory extruder (Prolabo 1989). The extruder characteristics were as follows: $L/D = 20$; screw diameter = 25 mm; screw speed: 60 turns/min. The residence time was about 3 min. For the three stages (feed, compression, and homogenization), temperatures of 155, 180, and 200°C, respectively, were used. Composites containing 2, 4, 8, and 12 wt % of clay were prepared in one extrusion step. To prepare the composite with 16 wt % of clay, 4 wt % of clay was added to the composite with 12 wt % of clay in a second extrusion step. The same procedure was adopted to obtain composites with higher clay content (from 20 to 40 wt %). Thus, to prepare

TABLE I
iPP/Clay Composition and Preparation Method
of Composites

Samples	Clay content (wt %)	Preparation method
Unmodified iPP	0	–
Crosslinked iPP	0	–
Crosslinked iPP	2	Conventional
Crosslinked iPP	4	Conventional
Crosslinked iPP	8	Conventional
Crosslinked iPP	12	Conventional
Crosslinked iPP	16	Conventional
Crosslinked iPP	20	Conventional
Crosslinked iPP	30	Conventional
Crosslinked iPP	40	Conventional
Crosslinked iPP	10	<i>In situ</i>
Crosslinked iPP	50	<i>In situ</i>

the 20 wt % composite, 4 wt % of clay was added to the 16 wt % composite in a third extrusion step, and so on. This was the only method that allowed us to incorporate up to 40 wt % of clay. The composition of the eight samples prepared by this method is shown in Table I.

In situ method

The first step is the addition of acetone to the crosslinking agent. The volume of acetone used is equal to three times the volume of the solid, taking into account that the solid is the sum of the crosslinking agent plus the clay. Then, the dried and sieved clay is added to the mixture. After few minutes, two separate phases appear, the solid phase of the functionalized clay and the liquid phase consisting of acetone plus some impurities. We also added an extra acetone quantity, just to ensure that in the upper part of the closed vessel there is only liquid. Now, after 1 day of mixing, the solid phase is ready to be blended with the iPP in the requested amount. After adding the iPP, the mixture is dried again. The drying can be performed by any conventional method, such as placing the nanocomposite in an oven for 24 h at 100°C.

The reason for thoroughly mixing the acetone, the crosslinking agent, and the clay for 1 day is to improve the penetration and diffusion of the agents between the interlayer spaces of the nanoclay. As mentioned earlier, the crosslinking agent includes the DCP and the accelerator. Both components decompose during the crosslinking reaction. However, in addition, the DCP provides the nanoclay with an ionic charge, and also swells it, creating spaces between the nanoclay layers, thus allowing the polymer chains to enter and adhere to the nanoclay layers via ionic attraction. Thus, the nanoclay is directly functionalized by means of the DCP. This

means that there is an attack of the peroxide radicals on the clay nanolayers. Also, the presence of cations of different metals on the Maghnite has to be considered. In this way, an oxyreduction reaction takes place that finally grafts the macroradicals onto the clay nanolayers.

On the other hand, the acetone plays several interesting roles: (1) it enhances the dispersion of the grains before evaporation (the acetone boiling point is 56.4°C); (2) it tends to occupy the initial water spaces and absorbs the rest of the free water inside the clay; (3) the miscibility of acetone with both the peroxide and the accelerator allows a better diffusion of these agents in the interlayer clay spaces; (4) the acetone does not permit the water to be absorbed again by the functionalized clay after the preparation; for this reason, it could be considered as a conservator.

The most relevant point to be mentioned here is that by using the *in situ* method, iPP nanocomposites with clay content as high as 50 wt % have been successfully prepared in only one step. This is the most important advantage of the *in situ* method when compared with the conventional one. Only two samples prepared by this new method are included in this study (see Table I for composition). The preparation of samples with other compositions, to cover the same range as those prepared by the conventional method, is presently in progress.

For the preparation of the blends, the sulfur concentration in weight percentage was always equal to that of the peroxide. The accelerator was 1/4 of the sulfur and peroxide concentration. Finally, the weight percentage of the crosslinking agent was 1/10 of the nanoclay concentration. Table I summarizes the composition and preparation methods of the different blends.

Techniques

The samples were characterized by means of WAXS, DSC, and microindentation hardness measurements.

For the WAXS study, a Seifert diffractometer (reflection mode) was used. The following conditions were employed: 40 kV; 35 mA; angular range: 2°–35° (2 θ); scan rate: 0.02°/s; slits: 0.3 and 0.2. The degree of crystallinity α_{WAXS} of all sample was derived from the ratio of the area corresponding to the crystalline peaks to the total area of the diffractogram.

The thermal analysis was performed using a Perkin-Elmer DSC-4, in an inert N₂ atmosphere. Typical sample weights were 5–10 mg. The temperature range studied was 40–200°C.

The samples were subjected to the following thermal treatment:

TABLE II
iPP/Clay Composites

Clay content	T_m^α (°C)	l_c^α (nm)	T_m^β (°C)	l_c^β (nm)	ΔH_m (J/g)	α_{DSC}	α_{WAXS}	H (MPa)
Unmodified iPP	159.6	16.7	–	–	96.4	0.47	0.47	85
0	161.7	18.1	–	–	99.2	0.48	0.55	92
2	158.9	16.3	–	–	88.0	0.42	0.47	100
4	150.7	12.7	–	–	81.2	0.40	0.45	68
8	159.2	16.5	–	–	82.6	0.40	0.47	96
12	160.5	17.3	–	–	89.8	0.43	0.51	103
16	158.5	16.1	145.2	18.2	87.3	0.43	0.51	89
20	159.4	16.6	145.4	18.3	82.9	0.41	0.53	88
30	159.9	16.9	146.2	18.7	75.0	0.37	0.46	83
40	159.0	16.4	142.5	16.9	78.8	0.38	0.48	86
10	161.4	17.9	–	–	88.6	0.43	0.49	94
50	159.1	16.4	145.5	18.3	84.3	0.41	0.43	102

Melting points, T_m^α and T_m^β from DSC; crystal thickness values, l_c^α and l_c^β derived from the melting points; total melting enthalpy ΔH_m ; crystallinity values α_{DSC} and α_{WAXS} and microhardness H .

1. Heating from 40 up to 200°C, at 20°C/min.
2. Fast cooling down to 40°C.
3. Heating from 40 to 200°C, at 10°C/min.
4. Five minutes at 200°C.
5. Slow cooling down from 200 to 40°C, at 5°C/min.

The crystal thickness corresponding to the different melting peaks appearing in the thermograms were estimated using the Thomson-Gibbs equation²¹:

$$T_m = T_m^0 [1 - (2\sigma_e / \Delta H_m^\infty l_c)] \quad (1)$$

where σ_e is the surface free energy, T_m^0 is the equilibrium melting point of each component, and ΔH_m^∞ is the melting enthalpy for an infinitely thick crystal.

Microhardness, H , was determined at room temperature using a Leitz microindentation tester, adapted with a square-based diamond indenter.²² The H -value was derived from the residual projected area of indentation according to the expression: $H = kP/d^2$, where d is the length of the impression diagonal in meters, P is the contact load applied in N, and k is a geometrical factor equal to 1.854. Loads of 0.25, 0.5, and 1 N were used. The loading cycle was 0.1 min. The hardness measurements were averaged over 8–10 indentations on each sample.

RESULTS

The melting point, crystal thickness, melting enthalpy, degree of crystallinity, and microhardness values for the crosslinked iPP/clay samples are listed in Table II.

Wide-angle X-ray scattering

Figure 1(a) and (b) shows the diffractograms of the blends of iPP with 8 and 10 wt % of clay, respectively. The first composition was prepared by the

conventional method, and the second one by the *in situ* method. The X-ray diffraction pattern of all the clay-containing samples (except the one with a 4 wt % of clay) exhibits, besides the typical reflections of the α -form of iPP,²³ two additional peaks at 6.9° and 26.7° (2 θ); the first one is characteristic of the d_{001} spacing of clay; the second one, much less intense, is ascribed to the quartz that usually accompanies the clay. On the other hand, in almost all the crosslinked iPP samples, two maxima at 16.2° and 20.1° (2 θ) appear. The first reflection corresponds to the β crystalline modification of iPP,²³ and the second one to the γ -form.²³ The γ -form is already present in the diffractogram of the crosslinked sample with no clay (data not shown here). However, in the sample with 12 wt % of clay and in the two samples prepared by the *in situ* method, only the reflection at 20.1° (2 θ) (γ -form)²³ appears [compare, for instance, Fig. 1(a,b)]. In Figure 1, the reflections corresponding to the clay, the quartz, and the β - and γ -forms of iPP are indicated by small arrows.

In all the crosslinked samples, the intensity of the second reflection (at about 16.7° of 2 θ) is higher than that of nonmodified iPP. This could be explained by the appearance of the γ -form in the modified material (both α and γ crystalline forms show a reflection in this position).²³ In addition, in the sample with a 20 wt % of clay, the contribution to the β -form reaches the highest value, representing ~8% of the total diffracted intensity or 13% over the crystalline material.

The α_{WAXS} values are also listed in Table II. This table also includes the values found on the unmodified iPP. Figure 2 illustrates the variation of the degree of crystallinity α_{WAXS} (after subtraction of the clay and quartz contribution) as a function of clay content. It shows, in addition, the scattered intensity of the clay maximum [at about 6.9° (2 θ)] to the WAXS patterns for the different compositions.

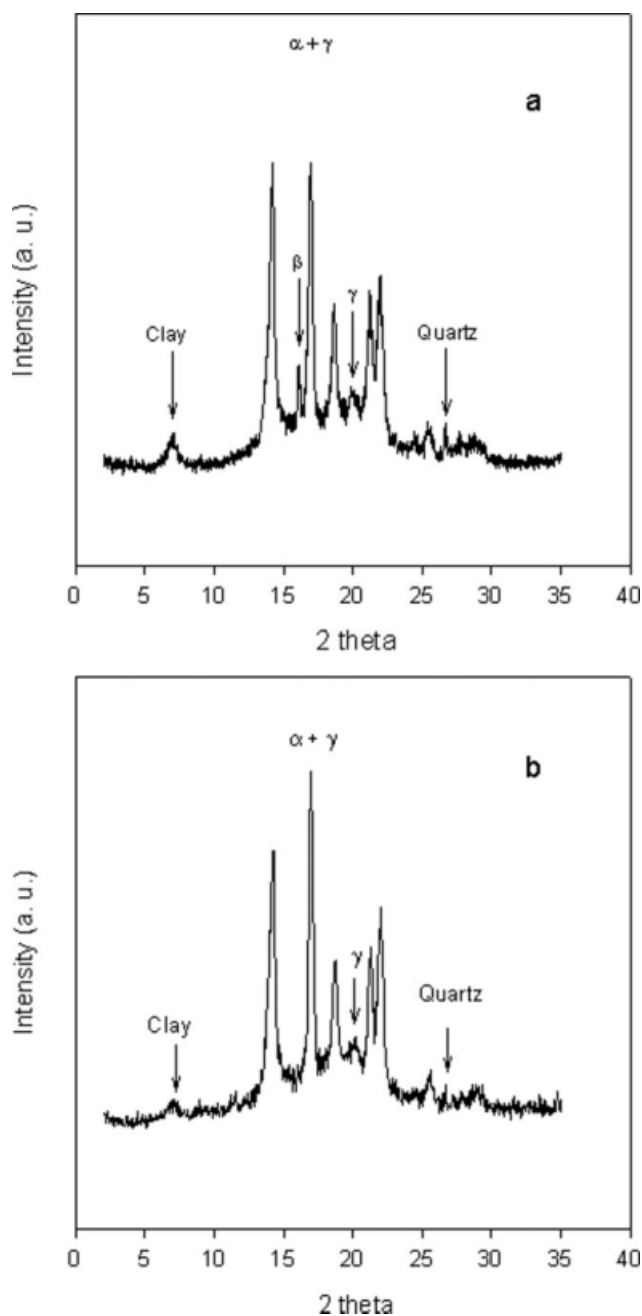


Figure 1 Diffraction patterns of crosslinked iPP nanocomposites with (a) 8 wt % and (b) 10 wt % of clay. The first composite was prepared by the conventional method, and the second one by the *in situ* method.

Differential scanning calorimetry

The first run of the thermograms for all samples [see Fig. 3(a)] shows one melting peak that corresponds to the α -form of the iPP. In samples with clay content equal or higher than 16 wt %, a lower temperature melting peak also appears. This low temperature peak is related to the β -form of iPP. The thermograms obtained in the second run [see Fig. 3(b)]

are similar to those shown in the first heating, although they are more complex. Here, the main melting peak appears at temperatures 3–4°C lower than in the first run. The sample with 4 wt % of clay does not seem to show any difference between the first and second heating. In the thermograms obtained during the cooling process (data not shown here), only one crystallization peak appears at a temperature about 20°C lower than the corresponding to the main melting peak. In all the crosslinked samples, even the one with no clay, the crystallization temperature exceeds from 7 to 12°C the corresponding to the unmodified iPP.

From the thermograms, we have calculated the total degree of crystallinity, α_{DSC} , and the crystal thickness l_c^α derived from the position of the main melting peak T_m^α (Table II). Table II also lists the second melting peak T_m^β found for the compositions with clay content from 16 wt % onward, together with their corresponding crystal thickness l_c^β . We have used the following values for these calculations: (a) for the α -form of iPP, we have taken $\Delta H_m^\infty = 207.33$ J/g,²¹ $T_m^0 = 460.7$ K,²¹ and $\sigma_e = 100$ erg/cm² (Ref. 24); (b) for the β -form, we have used $\Delta H_m^\infty = 168.5$ J/g,²⁵ $T_m^0 = 456$ K,²⁶ and $\sigma_e = 119$ erg/cm².²⁷

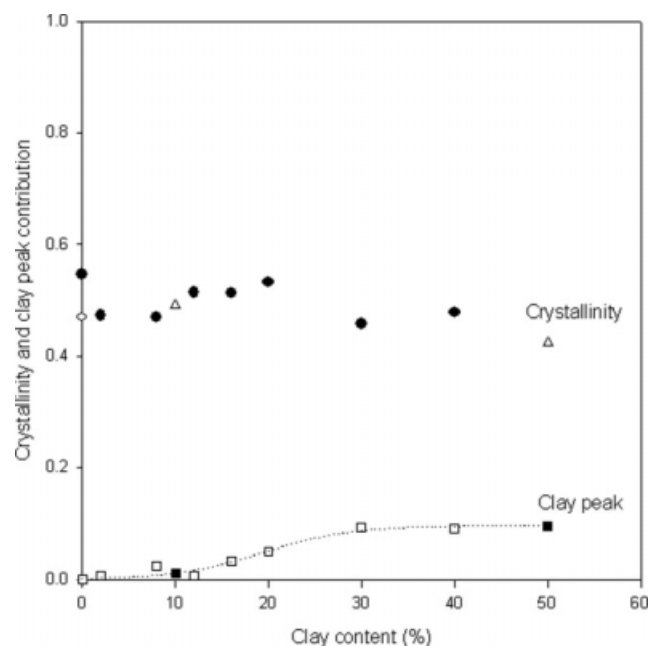


Figure 2 WAXS crystallinity and clay peak contribution of the crosslinked iPP/clay nanocomposites as a function of the clay content. Symbols are as follows: Crystallinity: (○) noncrosslinked iPP sample; (●) blends iPP/clay prepared by the conventional method; (Δ) blends iPP/clay prepared by the *in situ* method. Clay peak contribution: (□) blends iPP/clay prepared by the conventional method; (■) blends iPP/clay prepared by the *in situ* method.

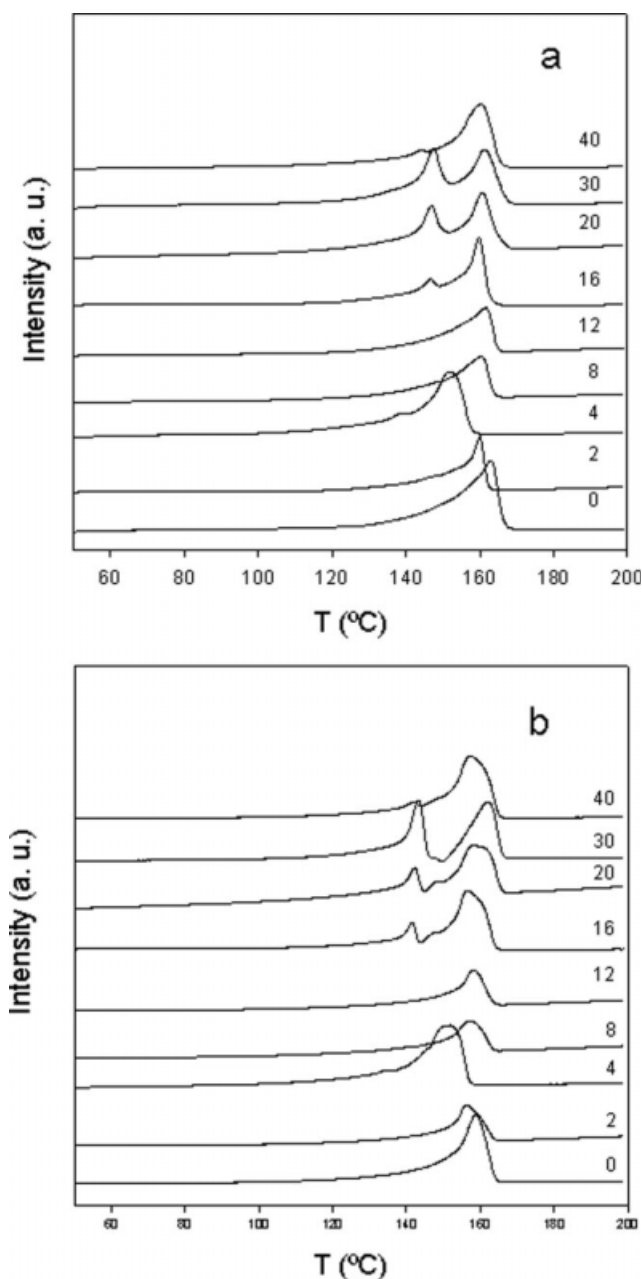


Figure 3 DSC thermograms of the crosslinked iPP-clay nanocomposites: (a) first heating run and (b) second heating run. Clay content is indicated on each curve.

Microhardness

The variation of microhardness H with clay content is illustrated in Figure 4. A slight depression of the H values for the compositions ranging from 16 to 40 wt % of clay is clearly visible here. The H values of all the samples are also collected in Table II. From this table, it can be seen that the composite with 4 wt % of clay, not included in Figure 4, shows a H value notably lower than those exhibited by the rest of compositions.

DISCUSSION

Dependence of crystallinity on clay content

As mentioned earlier, the diffractograms of almost all the clay-containing samples show two characteristic reflections at 6.9° and 26.7° (2θ). The first one, that is characteristic of clay, is the most intense. The second one is related to the quartz that usually appears together with the clay. The diffractogram of the dry clay, not shown here, exhibits the first maximum (001 planes) at 6.23° (2θ). This means that, in the blends with iPP, the corresponding clay spacing becomes smaller. As it was indicated earlier, Figure 2 shows the crystallinity α_{WAXS} dependence on the clay content for all the samples investigated. These data have been obtained from the WAXS patterns of the samples, after subtraction of the clay and quartz contribution. It is noteworthy that samples with a clay content of 10 and 50 wt %, which were prepared by a different method, i.e., *in situ* method, fit well in the plot. It can be seen that α_{WAXS} slowly decreases for samples with clay content higher than 20%. This effect can be explained by the presence of increasing amounts of clay, which can restrict the growing rate and therefore the mobility of the iPP chains. On the other hand, the clay also is a nucleating agent and enhances the iPP nucleation rate. Hence, its crystallization capability will be restricted.

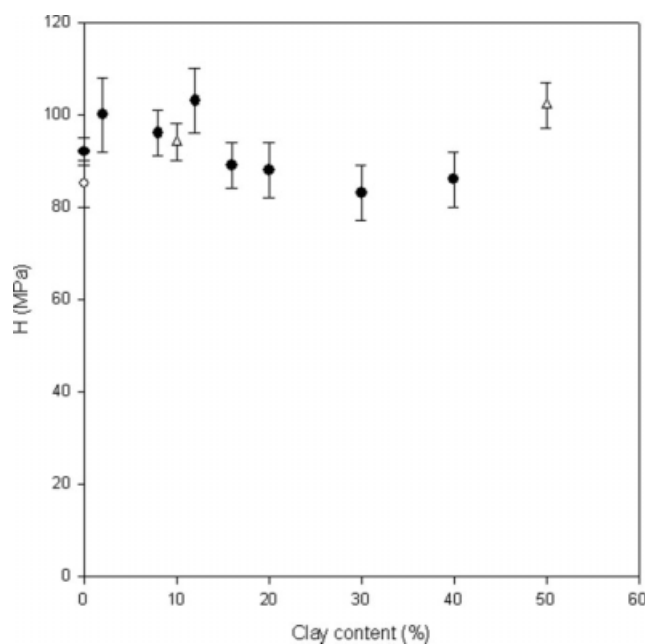


Figure 4 Hardness dependence of the crosslinked iPP-clay nanocomposites on the clay content. Symbols are as follows: (○) noncrosslinked iPP sample; (●) blends iPP/clay prepared by the conventional method; (△) blends iPP/clay prepared by the *in situ* method.

Figure 2 (bottom) also shows the contribution of the clay peak to the total diffracted intensity as a function of clay content. For samples containing up to 12 wt % clay, this contribution is very small (lower than 2%), slowly increasing until 9.5% for clay content equal or higher than 30 wt %. This could be an indication that, for the majority of compositions studied, a certain intercalation or a partial exfoliation of clay may be achieved. Nevertheless, the fact that the (001) clay peak appears in nanocomposites at higher scattering angles than in the pristine clay suggests that the corresponding d -spacing is smaller. In addition, a fraction more or less important of the original clay particles remains unmodified.¹²

In Table II, it is seen that the blend with 4 wt % of clay, not included in the plots, shows minimum values for α_{WAXS} , α_{DSC} , and H . In addition, the first and second thermograms obtained on this sample [see Fig. 3(a,b)] are practically identical. Moreover, as mentioned earlier, the diffractogram of this composition does not show any clay or quartz reflections. This could be due to the fact that, for this composition, a nanocomposite structure is obtained, i.e., a complete exfoliation process of the clay has occurred. However, this assumption should be supported by SAXS experiments and/or AFM observations.¹³ In fact, it is known that extensive intercalation could separate clay layers to such an extent that WAXS could not detect them, but still they could be detected by SAXS and TEM.²⁸ We are preparing the SAXS and/or AFM study of some blends to clarify this aspect.

Polymorphism

The crystallinity values α_{DSC} , derived from the thermograms of the different compositions studied are listed in Table II. They are lower than the α_{WAXS} obtained from the crystallographic study, differences being between 2 and 10% as a maximum.

As it was mentioned earlier, the low-temperature melting peak appearing in the thermograms of some compositions, in particular, those with 16, 20, 30, and 40 wt % of clay [see Fig. 3(a,b)] is due to the contribution of the β -form. As indicated in the preceding section, β - and γ -forms appear in the X-ray diffraction patterns of almost all the crosslinked iPP/clay samples. However, the amount of the β -form (calculated from the WAXS patterns) in samples with clay content below 16% is very small (less than 1% of the total diffracted intensity). Probably for this reason, it cannot be detected in the thermograms. Furthermore, the lower melting peak intensity gradually increases when passing from the sample with a clay content of 16 wt % to the one with 30 wt %, its contribution being small again in

the sample with a 40 wt % of clay. The observation of the second T_m^β in the composites ranging from 16 wt % up to 40 wt % of clay is related to the fact that, as indicated in the "Experimental" section under "Conventional method," these samples were subjected to repeated extrusion cycles, thus having experienced a more intense shearing. Such a high shearing is responsible for the partial exfoliation of the nanoclay remaining in each repeated cycle, and also, for the appearance of the β -crystalline form in higher amounts. According to Marigo et al.²⁹ and Moitzi and Skalicky,³⁰ it is to be noted that, when molten iPP is subjected to shear, the formation of the β -type crystals is favored. On the other hand, the repeated extrusion cycles do not significantly change the properties of the material. This is in favor of the reversibility of the process used to prepare the cross-linked iPP/clay samples.

The polymorphism shown by the samples with clay content between 16 and 40 wt % is more pronounced in the second run [Fig. 3(b)]. In fact, according to preceding data,^{29,30} for a clay content of 16 or 20 wt %, the first two peaks are related to the melting of the original β_1 -form that recrystallizes, during the heating process, in the more stable β_2 -form, and its melting. Moreover, the third endotherm is related with the melting of the original α -crystals and the ones recrystallized after the melting of β_2 .^{29,31} The reason for not having found these separate effects in the first run is that both runs have been performed at different heating rates, i.e., 20 and 10°C/min, respectively, and it has been demonstrated^{29,31} that the amount of the β_1 - β_2 recrystallization decreases and the intensity of the β melting endotherm²⁹ increases when the heating rate increases. In addition, at the lower heating rate (10°C/min), a shoulder in the higher temperature region can be observed, indicative of the double melting behavior of the α -form.^{29,32}

Correlation of microhardness and level of crystallinity

The depression of the hardness values found in samples from 16 to 40 wt % of clay [see Fig. 4] could be explained by a combination of several effects: (a) the lower crystallinities shown by these samples when compared with the rest of compositions [see Fig. 2 and Table II]; (b) the coexistence for these compositions of two crystalline forms with two average lamellar thicknesses; and (c) the influence that the repeated extrusion cycles may have on the surface free energy σ_e value of the crystals.

As it is known, the hardness H of a polymer can be expressed in terms of its crystalline H_c and amorphous H_a components, according to the additivity law³³:

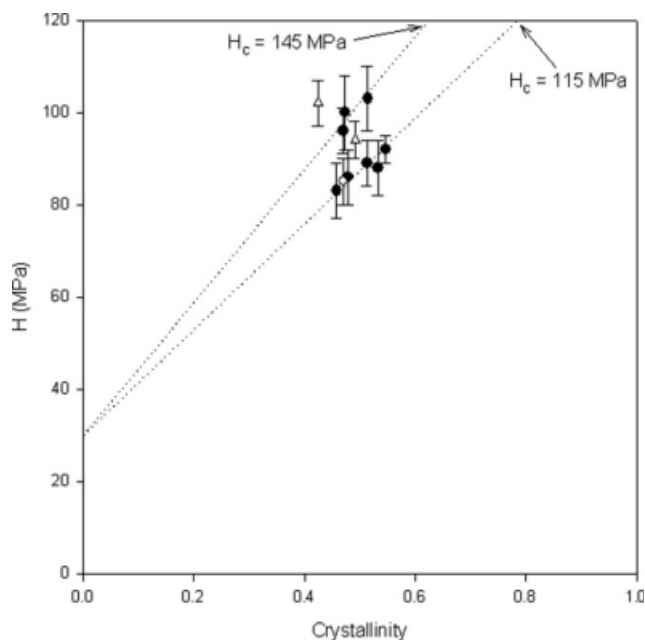


Figure 5 Hardness–crystallinity relationship on cross-linked iPP–clay nanocomposites. Symbols are as indicated in Figure 4.

$$H = H_c \alpha + H_a (1 - \alpha) \quad (2)$$

where α stands for the degree of crystallinity of the polymer. On the other hand, the crystal hardness H_c is related to the crystal thickness l_c through the expression³⁴:

$$H_c = H_c^\infty / (1 + b/l_c) \quad (3)$$

in which H_c^∞ is the hardness of an infinitely thick crystal, and the b -parameter is defined as: $b = 2\sigma_e / \Delta h$,³⁴ σ_e being the free surface energy and Δh is the energy required for the plastic deformation of the crystals. The data of Table II show that the thickness of the β -crystals is slightly higher than that of the α -crystals. Nevertheless, the crystalline hardness corresponding to the β -form is lower than the one exhibited by the α -crystals, $H_c^\alpha = 143$ MPa and $H_c^\beta = 119$ MPa.²⁷ In any case, the β -crystals represent, as a maximum, only a 13% of the crystalline material in the sample with a 20 wt % of clay. This means that the influence of the β -crystals on the H value is not enough as to take it into account in the hardness depression. On the other hand, the σ_e value is a measure of the degree of order at the crystals surface, which is in turn affected by the blending process.³⁵ Thus, the decrease in hardness for samples with 16 to 40 wt % of clay is thought to be mainly related with the diminution of crystallinity shown by these compositions and also with the increase in the σ_e value originated by the repeated extrusion cycles necessary to prepare the samples with higher

clay contents. Evidently, this last effect is directly related to the selected preparation method.

This behavior is also illustrated in Figure 5, which shows the relationship between the hardness H and the WAXS crystallinity for all the composites. Taking into account that the amorphous hardness of iPP is $H_a = 30$ MPa,³⁶ in Figure 5, two straight lines can be drawn that encompass all our experimental data (except the sample with 50 wt % of clay). From the additivity law [eq. (2)], two H_c values can be derived for the two straight lines, i.e., 145 and 115 MPa. It is interesting to note that the samples with higher H_c values (or lower surface free energy, σ_e) are those that have been extruded only once (see Conventional method under Experimental section). On the contrary, most of the samples that show lower H_c (or higher σ_e values) have been extruded several times.

CONCLUSIONS

1. Composites of reversibly crosslinked iPP with increasing amounts of nanoclay have been prepared by two different methods, conventional and *in situ*. These methods involve the use of a simple procedure to purify the nanoclay before preparing the composites.
2. By using the *in situ* method, both the crosslinking iPP process and the composite preparation are performed in only one step. This method allows the preparation of nanocomposites with clay content as high as 50 wt %, i.e., notably higher than the obtained by the conventional method.
3. Following both methods and depending on the clay concentration, partial or even, total exfoliation of clay may be assumed. However, this point requires further verification.
4. Any kind of industrial equipments can be used to perform the reactive melt processing, i.e., injection molding, calendaring, etc. In each processing method, the effective shearing produced on the composites is different.
5. All the crosslinked samples show polymorphism. The β -form and its transformations during the heating process are responsible for the melting behavior of the samples with 16 to 30 wt % of clay.
6. The nanoclay content seems to affect the nanostructure and consequently the microhardness of the samples in a quite similar way.
7. Results reveal that the microhardness of the samples is also affected by the preparation method, influencing the surface free energy of the crystals.

References

1. Meyers, M. A.; Ritchie, R. O.; Sariyaka, M., Eds. *Nano and Microstructural Design of Advanced Materials*; Elsevier: Oxford, 2003.
2. Yuan, Q.; Awate, S.; Misra, R. D. K. *Eur Polym J* 2006, 42, 1994.
3. Gelfer, M.; Burger, C.; Fadeev, A.; Sics, I.; Chu, B.; Hsiao, B. S.; Heintz, A.; Kojo, K.; Hsu, S.-L.; Si, M.; Rafailovich, M. *Langmuir* 2004, 20, 3746.
4. Kiersnowski, A.; Chamczynska, J.; Trelinska-Wlzlak, M.; Lesniewicz, A.; Pigloski, J. *e-Polymers* 2005, P_008, 1 (Conference paper, International Polymer Seminar, Gliwice-Poland, 2005).
5. Okada, A.; Usuki, A. *Macromol Mater Eng* 2006, 291, 1449.
6. Kurian, M.; Galvin, M. E.; Trapa, P. E.; Sadoway, D. R.; Mayes, A. M. *Electrochim Acta* 2005, 50, 2125.
7. Vladimirov, V.; Betchev, C.; Vassiliou, A.; Papageorgiu, G.; Bikiaris, D. *Compos Sci Technol* 2006, 66, 2935.
8. Frounchi, M.; Dadbin, S.; Salehpour, Z.; Noferesti, M. *J Membr Sci* 2006, 282, 142.
9. Giannelis, E. P. *Adv Mater* 1996, 8, 29.
10. Manias, E.; Touny, A.; Wu, L.; Strawhecker, K.; Lu, B.; Chung, T. C. *Chem Mater* 2001, 13, 3516.
11. Reichert, P.; Nitz, H.; Klinke, S.; Brandtsch, R.; Thomann, R.; Mühlhaupt, R. *Macromol Mater Eng* 2000, 275, 8.
12. Rohlmann, C. O.; Failla, M. D.; Quinzani, L. M. *Polymer* 2006, 47, 7795.
13. Ramos Filho, F. G.; Mélo, T. J. A.; Rabello, M. S.; Silva, S. M. L. *Polym Degrad Stab* 2005, 89, 383.
14. Sirousazar, M.; Yari, M.; Achachlouel, B. F.; Arsalani, J.; Mansoori, Y. *e-Polymers* 2007, 027.
15. Shi, D.; Hu, G.-H.; Li, R. K. Y. *J Chem Eng Sci* 2006, 61, 3780.
16. Bouhelal, S. U.S. Pat. 6,987,149 (2006).
17. Bouhelal, S. U.S. Pat. 7,241,844, (2007).
18. Bouhelal, S. U.S. Pat. 7,309,744, (2007).
19. Bouhelal, S.; Cagiao, M. E.; Benachour, D.; Baltá Calleja, F. J. *J Appl Polym Sci* 2007, 103, 2968.
20. Bouhelal, S.; Cagiao, M. E.; Khellaf, S.; Benachour, D.; Baltá Calleja, F. J. *J Appl Polym Sci* 2008, 109, 795.
21. Wunderlich, B. *Macromolecular Physics*; Academic Press: New York, 1980; Vol. 3: Crystal Melting, p. 48.
22. Baltá Calleja, F. J.; Fakirov, S. *Microhardness of Polymers (Solid State Science Series)*; Cambridge University Press: Cambridge, 2000; Chapter 1, p 3 and Chapter 2, p 16.
23. Karger-Kocsis, J., Ed. *Polypropylene*; Chapman and Hall: London, Vol. 1, 1995.
24. Flores, A.; Aurrekoechea, J.; Gensler, R.; Kausch, H. H.; Baltá Calleja, F. J. *Colloid Polym Sci* 1998, 276, 786.
25. Li, J. X.; Cheung, W. L.; Jia, D. *Polymer* 1999, 40, 1219.
26. Varga, J. *J Therm Anal* 1986, 31, 165.
27. Baltá Calleja, F. J.; Martínez Salazar, J.; Asano, T. *J Mater Sci Lett* 1988, 7, 165.
28. Benetti, E. M.; Causin, V.; Marega, C.; Marigo, A.; Ferrara, G.; Ferraro, A.; Consalvi, M.; Fantinel, F. *Polymer* 2005, 46, 8275.
29. Marigo, A.; Marega, C.; Causin, V.; Ferrari, P. *J Appl Polym Sci* 2004, 91, 1008.
30. Moitzi, J.; Skalicky, P. *Polymer* 1993, 34, 3168.
31. Shi, G.; Zhang, X.; Cao, Y.; Hong, J. *Makromol Chem* 1993, 194, 269.
32. Guerra, G.; Petraccone, V.; Corradini, P.; De Rose, C.; Napolitano, R.; Pirozzi, B.; Giunchi, G. *J Polym Sci Polym Phys Ed* 1984, 22, 1029.
33. Baltá Calleja, F. J.; Fakirov, S. *Microhardness of Polymers (Solid State Science Series)*; Cambridge University Press: Cambridge, 2000; Chapter 4, p. 91.
34. Baltá Calleja, F. J.; Fakirov, S. *Microhardness of Polymers (Solid State Science Series)*; Cambridge University Press: Cambridge, 2000; Chapter 4, p. 95.
35. Baltá Calleja, F. J.; Fakirov, S. *Microhardness of Polymers (Solid State Science Series)*; Cambridge University Press: Cambridge, 2000; Chapter 7, p. 205.
36. Martínez Salazar, J.; García Tijero, J. M.; Baltá Calleja, F. J. *J Mater Sci* 1988, 23, 862.

Study of rheological and mechanical properties of ternary blends of iPP/LDPE/EPDM

Said Bouhelal^{1,2}, M. Esperanza Cagiao³,
Maria Laura Di Lorenzo⁴, Foued Zouai^{1,2},
Souhila Khellaf^{1,2}, Habiba Tabet^{1,2},
Djafer Benachour^{1,2} and Francisco J. Baltá Calleja^{3,*}

¹LMPMP, Faculty of Technology, Ferhat Abbas University, Sétif, Algeria

²Unité de Recherche Matériaux Emergents, Ferhat Abbas University, Sétif, Algeria

³Instituto de Estructura de la Materia, Macromolecular Physics, CSIC, Serrano 119, 28006 Madrid, Spain, e-mail: embalta@iem.cfmac.csic.es

⁴Istituto di Chimica e Tecnologia dei Polimeri, CNR, Via Campi Flegrei, 34, c/o Comprensorio Olivetti, edificio 70, 80078 Pozzuoli (NA), Italy

*Corresponding author

Abstract

Compatible blends of isotactic polypropylene (iPP)/low-density polyethylene (LDPE)/ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) were prepared by reactive blending in the presence of dicumyl peroxide (DCP). The blends were characterized using different techniques: dynamical rheological analysis (DRA), differential scanning calorimetry (DSC), optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM), dynamical mechanical thermal analysis (DMTA), viscosity and impact strength, to evaluate their properties. Results revealed that the presence of the peroxide in LDPE/EPDM blends gives rise to crosslinking reactions, as is the case in iPP/LDPE/EPDM blends. However, in the latter case, scission reactions of the iPP component also take place. As a consequence of the whole process, morphological changes arise mainly in the amorphous regions, without affecting the degree of crystallinity of the components. The mechanical properties of the blends are consequently improved, due to the crosslinked network thus formed in the blends.

Keywords: mechanical properties; reactive blending; rheology; ternary blends.

1. Introduction

Blending of thermoplastic polymers is an effective way to obtain final products with new and special combinations of properties [1–3]. Polyolefins, such as polyethylene (PE) and isotactic polypropylene (iPP), with growing ratios of 2% and 6% per year, respectively, represent a large amount of the

produced and consumed thermoplastic materials nowadays. Several articles devoted to the study of characteristics shown by blends of different types of PE [4], or PP/PE blends [5–7], have been reported. However, PE and iPP, as most thermoplastic polymers, are immiscible with each other. To overcome this problem of immiscibility, and to obtain products with improved characteristics, compatibilizer materials should be added to the blends [8]. Compatibilizers are usually classified as non-reactive (random, graft and block copolymers, varying in nature, which should have polarities similar to the blend component), and reactive [8]. Ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) copolymers are classified as non-reactive compatibilizers, and as such, have been widely used with the iPP/PE systems [9, 10]. Nevertheless, reactive blendings of iPP, PE and EPDM can be obtained in the presence of a peroxide as the radicals' source [11]. Within this context, a study dealing with the reversible crosslinking of iPP/low-density polyethylene (LDPE) blends, prepared by reactive extrusion in the presence of a peroxide, has been recently reported [12].

The peroxide induces radical reactions involving three steps: a) cleavage of the peroxide; b) formation of macroradicals; and c) combination of different macroradicals with chain termination. The final polymer blend will either be a graft, block or random copolymer, or will have an interpenetrating network structure. In any case, the structure and morphology of the blend components are modified, thus affecting the mechanical properties of the resulting materials [1–3]. In preceding articles, we reported the microhardness study of ternary blends of polyolefins, recycled or freshly prepared [13], and also, of binary or ternary blends of polyolefins and polyamide 66 [14]. The preparation of such complex blends demands well understood and properly predicted reactive mechanisms. Hence, a firm control of the processing conditions is required in order to optimize the final properties of the blends. A homogenous and fine dispersion of EPDM in iPP/PE blends leads to advantageous crosslinking, which stabilizes the phase structure of the blend, preventing the demixing during further processing operations or industrial applications.

The aim of the present study is to examine blends of LDPE and iPP, compatibilized with EPDM, in the presence of a peroxide (DCP). The combination of different characterization techniques allowed us to correlate rheological, mechanical, thermal and morphological properties of these blends.

2. Experimental

2.1. Materials

The materials used in this investigation were the following: LDPE: B21 sak, supplied by ENIP, Skikda, Algeria; iPP:

Sabic-Vestolen 9000-67404, supplied by Chemische Werke Hüls, Ruhr, Germany; EPDM: Mordel 2744, hexadiene type, supplied by DuPont de Nemours, Wilmington, Delaware, USA; Peroxide: DCP-40, Vanderbilt Co Inc., Norwalk, Connecticut, USA (mixed with 40% of phthalate).

2.2. Blend preparation

Firstly, the blend components were mixed in the solid state, using a small quantity of vegetable oil, in order to wet and improve the dispersion of the fine powder of peroxide within the granules of LDPE, iPP and EPDM. Thereafter, the mixture was introduced into a single screw extruder. The extrusion cycle was repeated twice in order to achieve a homogeneous blend. Injection and compression molding machines were finally used to prepare samples for the different tests.

2.3. Techniques

2.3.1. Dynamical rheological analysis (DRA) For the dynamic rheological analysis, a Brabender-type plastograph was used. The study of the torque variation (torque=moment of force) as a function of time, reports the rheological behavior of different iPP/LDPE/EPDM reactive blends in the presence of peroxide. Figure 1 illustrates the different steps of the torque-time evolution for a crosslinked polyolefin material. From this figure, it can be seen that initially, the polymer melts and the torque decreases to a minimum value, which describes the transformation from the solid to the molten state (point T_A). As the crosslinking reaction begins, the torque increases until it reaches the maximum value T_B (point B). After that, a partial decrease of the torque is observed. This slight decrease is attributed to the partial destruction of the network formed. Then, a leveling off takes place with an almost constant torque T_C value at the point C, usually higher than T_A . The T_C value depends on the content and efficiency of the crosslinking agents.

The analysis of the torque-time evolution exhibited by ternary blends based on iPP/LDPE matrix and reactive EPDM in the presence of aggressive oxy-radicals, reveals complex

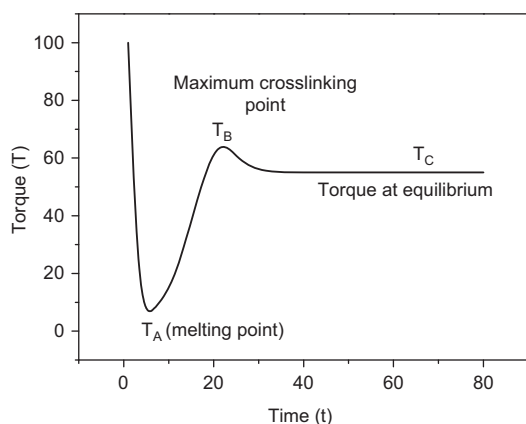


Figure 1 Torque-time evolution for a crosslinked polyolefin material.

crosslinking reactions involving the different components [11]. These reactions occur simultaneously in the molten state. This approach is used to assess the contribution of each component (iPP, LDPE and EPDM), and the way in which it reacts with the others. The co-rotating speed chosen can detect the viscosity change of the blend melt flow.

The torque-time rheometer was used for each component separately, as well as for binary and ternary blends. Using the method developed by Harpell and Walrod [15], i.e., plotting the logarithm of the velocity constant k as function of $1/T$, we found that the crosslinking reaction kinetics follows an Arrhenius law type variation. In the case of the ternary blends, the crosslinking reaction is very complex. The kinetics of this reaction will be significantly influenced by the presence of the different components, i.e., iPP, LDPE, EPDM, and the peroxide. The resulting structure of these ternary blends could be considered rather as that of an interpenetrating network (IPN).

2.3.2. Differential scanning calorimetry (DSC) The calorimetric study was performed in a Mettler Toledo Star System 30 equipment. Sample weight was between 10 and 15 mg.

Two methods were used in order to determine the fusion enthalpy (ΔH_m), the melting temperature (T_m) and the crystallization temperature (T_c) of the blends.

According to the first method, the samples were firstly heated from -120°C up to 200°C (heating rate= $10^\circ\text{C}/\text{min}$), maintained at 200°C for 10 min, and then cooled down from 200°C to -120°C (cooling rate= $-50^\circ\text{C}/\text{min}$). A second heating run was performed with the same conditions as the first one.

In the second method, samples were heated from 25°C up to 200°C (heating rate= $20^\circ\text{C}/\text{min}$), and then cooled down from 200°C to 25°C (cooling rate= $-10^\circ\text{C}/\text{min}$).

The degree of crystallinity was calculated using the theoretical melting enthalpy values for 100% crystalline polymers: for 100% crystalline PE, $\Delta H_m=293.86\text{ J/g}$ and for 100% crystalline iPP, $\Delta H_m=207.33\text{ J/g}$ were used [16].

2.3.3. Optical microscopy (OM) Optical microscopy (OM) was employed using an Olympus apparatus equipped with a hot stage and photography accessories connected to a computer. Specimens were cut from compression molded sheets and squeezed between two glass slides, to obtain very thin films. The specimens were heated from room temperature up to 200°C at a rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$, then kept at that temperature for 10 min, to ensure uniform melting, and finally cooled down to room temperature at a rate of $-10^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.3.4. Scanning electron microscopy (SEM) The scanning electron microscopy (SEM) analysis was performed using a Philips 501 equipment. Specimens were cut from compression molded sheets, and samples of 1 mm thickness were immersed and fractured in liquid nitrogen before being metalized. The fractured surface must not be taught, in order to ensure its correct metallization. This process was carried out at a high rotational speed, in order to fix the golden powder. Following this, the samples were ready for SEM analysis.

2.3.5. Impact strength test The impact strength test was carried out using a device equipped with a temperature control unit varying from -20°C to room temperature. Specimens were prepared by compression molding. Notched (1/3 deep) and unnotched specimens were submitted to Izod strength testing: impact strength a_n (unnotched) and a_k (notched) values, and K values were calculated using a hammer of 4 Joules. Measurements were carried out at -15°C and at room temperature, according to the ISO 190 R norm.

2.3.6. Steady state capillary rheometer The apparatus was a Prolabo capillary rheometer, with the following characteristics:

length/diameter ratio: $L/D=30$; cylinder diameter=10 mm;
die diameter=1 mm.

The apparent and corrected viscosities were measured according to the power law model, applying the Rabinowitch correction to obtain the viscosity values. The die had a conical feeding shape and a flat exit shape. The processing temperature was 200°C .

2.3.7. Dynamical mechanical thermal analysis (DMTA) The tangent δ , the logarithm of the real modulus E' and the glass transition temperature (T_g) of the blends were measured using a DMTA apparatus (Rheometric Scientific MK III). Data were recorded in the tensile mode from -150°C to 200°C using a scanning rate of $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and a frequency of 3 Hz.

3. Results and discussion

3.1. Blends

3.1.1. Binary blends The experimental results of the torque-time evolution at 200°C for the iPP/EPDM blend show that the torque decreases with time, being even lower in the presence of peroxide (see Figure 2). This is due to the attack by the peroxide radicals (particularly at the tertiary

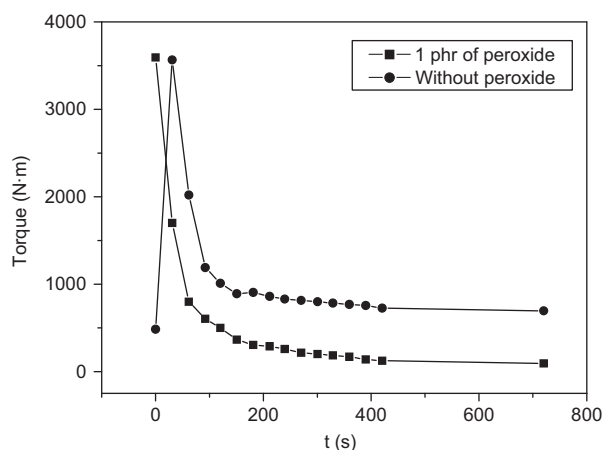


Figure 2 Comparison of the torque as a function of time for blends based on iPP/20 phr of EPDM in presence of peroxide and without peroxide at 200°C .

carbons of iPP, which are the more reactive sites), to form macroradicals by disproportionation or by cyclization of the end groups. The higher the peroxide concentration (P_{conc}), the lower was the torque value; this is attributed mainly to the fact that iPP degradation, in the presence of peroxide, results in shorter chains through scission reactions. This means that the viscosity will diminish, owing to the decrease in the M_w . Such a result has been already reported by Braun et al. on an iPP+peroxide system, in the absence of EPDM [17]. To effectively crosslink the iPP in the presence of a peroxide, it is necessary to use a coagent, i.e., a furan or bismaleimide based one [18]. Moreover, a new method, which allows the reversible crosslinking of the iPP, has been recently developed [19].

On the contrary, in other studies based on LDPE in the presence of peroxide, but without EPDM, an increase in the torque value was observed. This was an indication that crosslinking reactions occurred [20], originating a molecular weight M_w increase. In fact, by using para-xylene as a solvent instead of dissolution, as is the case for iPP, swelling was observed in the case of LDPE.

The experimental results concerning the LDPE/EPDM system at 180°C (Figure 3), show an increase of torque until a maximum value T_B is reached. This is followed by a gradual decrease up to a leveling off value T_C (reached after approx. 940 s). Torque equilibrium will take place at a much longer processing time. From the experimental results, it is seen that the T_B and T_C values increase with peroxide content. At the same time, the difference [$T_B - T_A$] becomes higher. As P_{conc} increases, the propagation rate rises as well. Therefore, a larger number of crosslinks will be formed at shorter times. This fast crosslinking reaction will give rise to a higher degree of crosslinking. In this case, the overall developed network will be more difficult to destroy.

From the results shown in Figures 2 and 3, it can be concluded that the peroxide radicals activate the unsaturated double bonds of EPDM. In addition, it is found that with LDPE, the peroxide acts in a similar way and forms LDPE

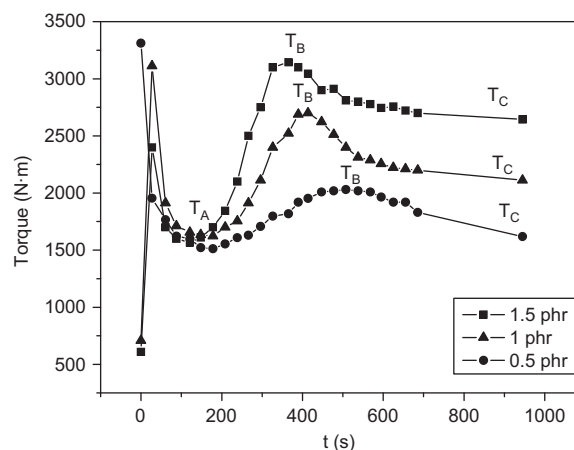


Figure 3 Variation of the torque as a function of time for the blend (LDPE/EPDM) with different peroxide contents at 180°C .

macroradicals by abstraction of hydrogen H atoms from secondary or primary carbon atoms, due to the high branching degree of LDPE. According to the crosslinking speed represented by the $[t_b-t_A]$ value, or by calculation of the reaction constant using the Monsanto method, the results indicate that, as P_{conc} increases, the rate of termination is faster. This result is also observed in the case of EPDM in the presence of peroxide. As mentioned above, the torque-time evolution of binary blends of LDPE/EPDM (Figure 3) shows that, both, T_B and T_C increase to higher values with the peroxide content. This could be due to the junction points of the networks (derived from LDPE macromolecules), the unsaturated double bonds of EPDM and/or the combination of LDPE and EPDM ethylenic macroradicals.

Moreover, from the DMTA analysis, the blend LDPE/EPDM with the composition 100/20 (see Figure 4) shows the formation of a propylenic contribution (with a small maximum appearing at $\approx -10^\circ\text{C}$, i.e., the T_g of iPP) even if iPP is not used. This is due to the β -scission of the propylenic part of EPDM. These propylenic chains have a low M_w according to the ethylenic/propylenic ratio in EPDM. This propylenic contribution interferes in the torque value acting as a lubricant. The amount of PP formed depends on the P_{conc} and on the M_w of iPP content in EPDM, due to the fact that the propylenic chains present a lower M_w and, consequently, more fluidity. At this stage, the torque value does not correspond to the crosslinking involved. The values of T_B and T_C are also closely dependent on the ethylenic/propylenic ratio, rather than on the terpolymer efficiency. This is because there is a competition between crosslinking on one side and scission on the other, thus, a compromise value of the torque is reached, and such a value is an expression, not only of the crosslinking extent, but also of the scission degradation level. One should take into account the effect of each contribution of the EPDM's composition. The torque-time behavior and the T_B and T_C values are very useful in predicting the effect on M_w qualitatively. There is no direct way to evaluate, either the M_w of iPP, or its amount, since the three blend components are soluble in ortho-, para-, and metha-xylene solvents.

The experimental results obtained on the DRA study of iPP/EPDM in the presence of peroxide, show that there is no

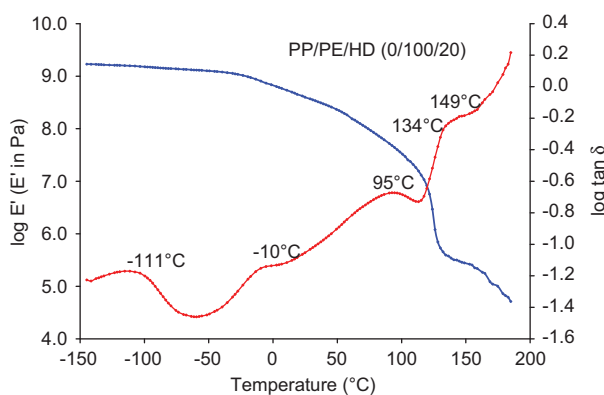


Figure 4 DMTA analysis of the blend iPP/LDPE/EPDM with the composition 0/100/20.

maximum, i.e., the T_B point does not appear (Figure 2). This is mainly due to the high amount of iPP with low M_w generated by the β -scission of iPP and by the propylenic part of EPDM. A rapid solubility test using para-xylene, shows that there is a partial swelling of the blends, mainly due to the reaction of the unsaturated double bonds of hexadiene present in EPDM, and also, to the crosslinking of the ethylenic part of EPDM. Here, it should be mentioned that the anti-oxidant or anti-ozone additives usually added can inhibit the peroxide attack. It is also clear that modified iPP copolymers will react in a different way as iPP homopolymers. In any case, the overall results show that it is preferable that the blend of iPP/EPDM is used without peroxide.

3.1.2. Ternary blends Figure 5 illustrates the torque-time evolution at 200°C for ternary blends iPP/LDPE/20 phr EPDM, having a different LDPE content and a constant peroxide concentration of 0.5 wt%. The evaluation of T_B and T_C at the equilibrium shows that the crosslinking effect starts to be apparent from (50/50) of iPP/LDPE matrix composition and the torque increases when LDPE content is predominant. This positive deviation is proportional to the degree of crosslinking of LDPE and EPDM. As mentioned previously, the formation of a complex network takes place, and the evolution of the torque is affected by the iPP degradation (through β -scission reaction). However, this degradation has no apparent effect on the crosslinking reaction.

3.2. DSC analysis

The melting enthalpy ΔH_m and the melting temperature T_m of each component, and the total degree of crystallinity, derived by the first method, are reported in Table 1 for the different blends. The DSC analysis carried out for different compositions of iPP/LDPE with 20 phr of EPDM, shows that the T_m of LDPE and iPP are almost the same as the characteristic ones for the raw materials; the variation does not exceed 4°C .

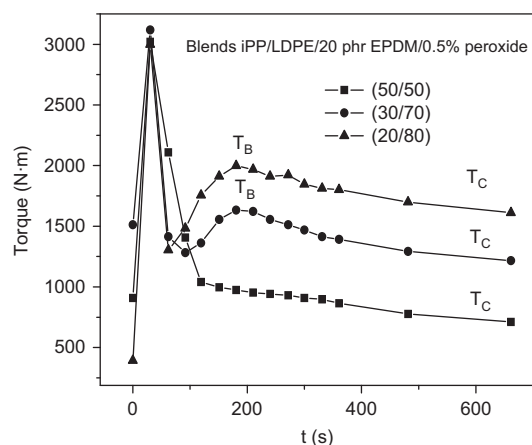


Figure 5 Variation of the torque as a function of time for different blends based on (iPP/LDPE) with 20 phr of EPDM and 0.5 wt% of peroxide at 200°C .

Table 1 Melting temperatures and melting enthalpies obtained for different blends based on iPP/LDPE/20 phr EPDM.

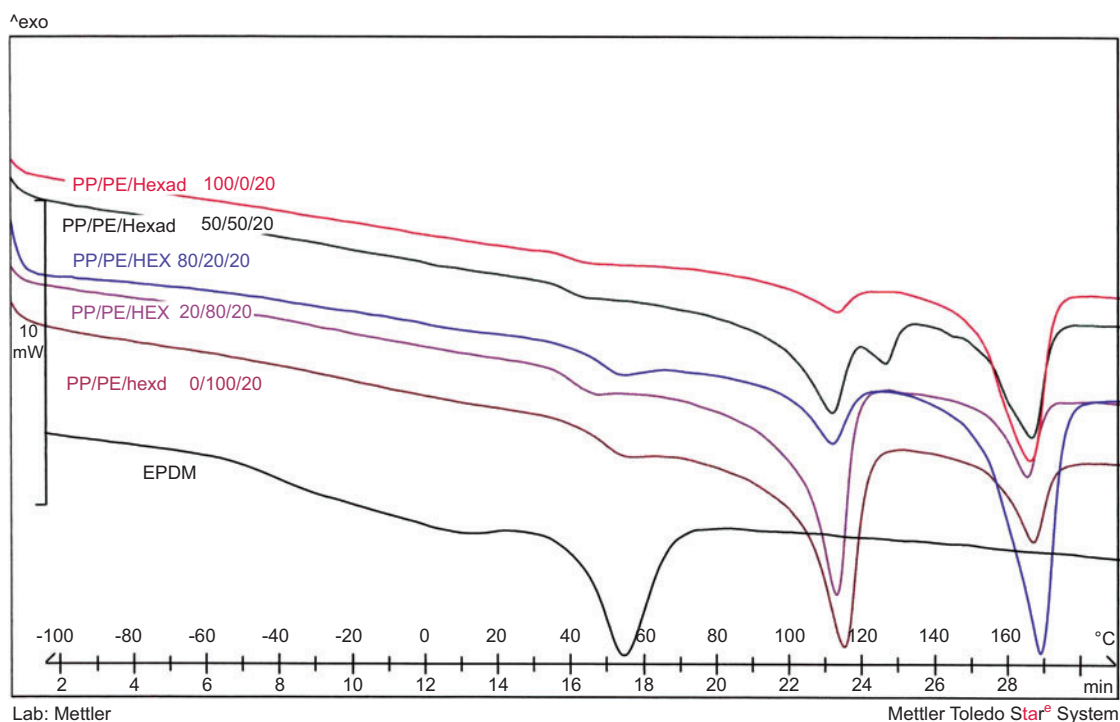
Blend composition: iPP/LDPE+20 phr EPDM	T_m^1 (°C)	T_m^2 (°C)	ΔH_m^1 (J/g)	ΔH_m^2 (J/g)	Crystallinity (%)
100/0+EPDM	113	165	6	44	23
80/20+EPDM	111	167	9	47	26
50/50+EPDM	110	166	28	25	22
20/80+EPDM	112	164	51	15	24
0/100+EPDM	114	166	46	15	23
EPDM	53	–	23	–	–

From Table 1, one also sees that the sample with the matrix composition iPP/LDPE 20/80 shows the highest ΔH_m value ($\Delta H_m = \Delta H_m^1 + \Delta H_m^2$). The enthalpy of fusion of each peak is a function of the iPP or LDPE content in the matrix. The crystallization temperatures T_c , obtained for the different blends by using the second method, are shown in Table 2. In addition, according to the T_c , there is an effect on the mode of crystallization of each crystalline part. This is due to the fact that when iPP starts to crystallize, LDPE is still in the molten state, and this will affect the nucleation rate of the iPP. On the other hand, when LDPE starts to crystallize, the iPP is in a solid state and this will then affect the growing rate of LDPE. Therefore, we end up with smaller spherulites. As a result,

the two modes are related to the chain dispersion. In addition to that, the EPDM improves close contact in the interphase confined space, resulting in a decrease of the interfacial tension. Another point has to be mentioned: the network effect through the crosslinking degree. Thus, some of the macro-radical portions, either of iPP or of PE, could form covalent bonds and will be part of one type of network. Therefore, this complex situation will strongly affect the overall crystallization phases, either the enthalpies of crystallization or the T_c . In the thermogram of the blend iPP/LDPE/EPDM 50/50/20 (see Figure 6), one observes the appearance of a new peak at $T=123^\circ\text{C}$, which corresponds to the HDPE characteristic melting peak. This peak appears only in the first run, and is

Table 2 Temperatures of crystallization obtained for different blends based on iPP/LDPE/20 phr EPDM.

Blend composition: iPP/LDPE+20 phr EPDM	100/0	80/20	50/50	20/80	0/100
T_c^1 (°C)	110	108	100	92	92
T_c^2 (°C)	95	92	92	80	78

**Figure 6** Melting curves of the different reactive blends based on (iPP/LDPE) with 20 phr of EPDM included in this study.

thought to be due to the shear effect involved even in a plasticizer, or in an extruder. In the melt, blends undergo high shear. Then, the melt fracture of the side chains or branching chains of LDPE will result in regular chains, capable of crystallizing differently, as compared to the raw material. This result could be related to the presence of oxyradicals and macroradicals of ethylenic chains, coming from both EPDM and polyethylene present in the ternary blends.

3.3. Optical microscopy and SEM analysis

Optical microscopy observations (see micrographs in Figure 7) illustrate the dependence of the spherulite size on the blend composition. The dimensions are larger for pure iPP and diminish as LDPE content increases, or when the EPDM is used. The iPP spherulite sizes are much larger than the LDPE ones. Therefore, in the blends, the iPP spherulite dimensions will depend on the blend composition. This result should, in turn, affect the overall or the sum of the two crystallinity degrees of the iPP and PE, thus inducing a change in the mechanical properties [21]. However, the total crystallinity of the blends remains practically constant (see Table 1).

The influence of blend composition can be noticed on the micrographs of the different blends (see Figure 8). For blends containing either iPP or LDPE, and EPDM, rough fractured surfaces are observed (Figure 8A and E). This is also the case for the ternary blend iPP/LDPE/EPDM 50/50 (Figure 8C). When the fraction of either iPP or LDPE is the largest one, a smooth surface is observed, suggesting the predominance of ductile fracture as opposed to brittle fracture (Figure 8B and D).

In addition, LDPE and EPDM crosslinking in the presence of peroxide form a complex network; this could be accompanied by further induced crystallization of crystallizable materials within and between spherulites. Based on optical microscopy and SEM results for 80/20/20 EPDM and 20/80/20 EPDM blends (Figure 8B and D), and on the corresponding impact strength results (Figure 9A and B), it was observed that, as the spherulite radius decreases, the fracture surface becomes more apparent. On the other hand, for the 50/50/20 EPDM blend (Figure 8C), the networks formed and further crystalline parts induce rougher fracture surfaces with brittle regions. As a result, it may be concluded that there is a competition between the formation of crystalline regions and crosslinked zones, due to the presence of EPDM, and, in particular, of the double bonds of the diene monomer forming the crosslinked network.

3.4. Impact resistance properties

Figure 9 shows the variation of the impact strength as a function of the LDPE content for notched and unnotched iPP/LDPE/20 phr EPDM specimens, at two different temperatures: at room temperature (Figure 9A), and around -15°C , i.e., close to the T_g of iPP (Figure 9B). In these figures, a_n represents the impact strength value for the unnotched specimens, whereas a_k is the impact strength value for the notched ones. We used this approach to examine the influence of EPDM on the impact strength.

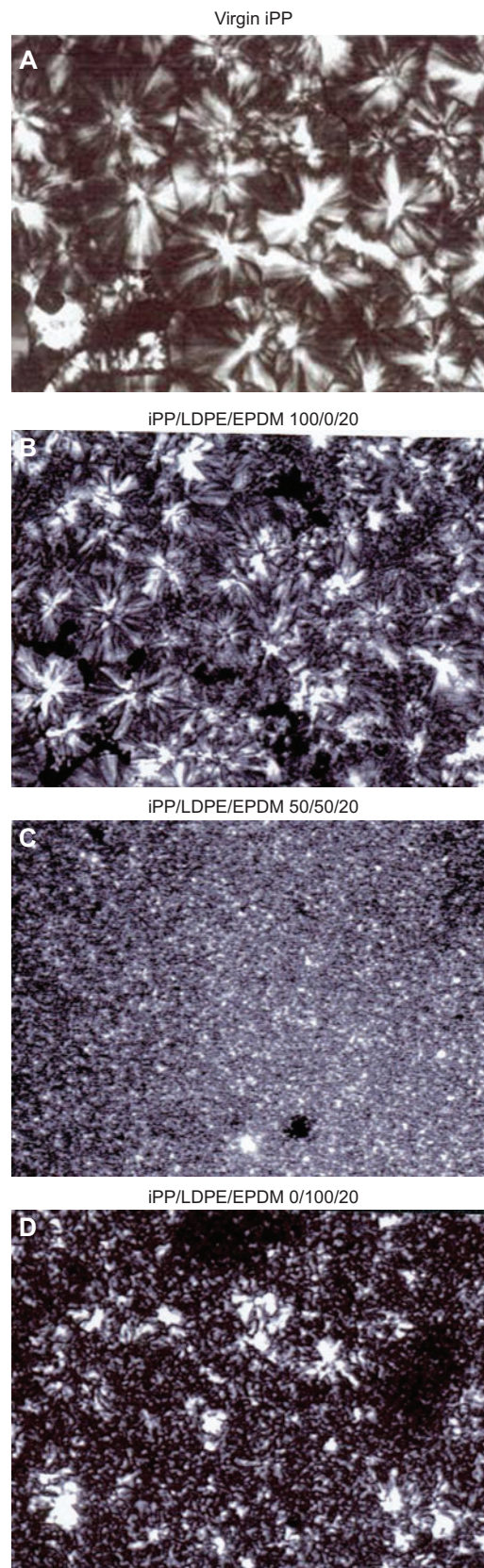


Figure 7 Optical micrographs of different blends based on iPP/LDPE with 20 phr EPDM in the presence of 0.5 wt% of peroxide under crossed polarizers (300 \times).

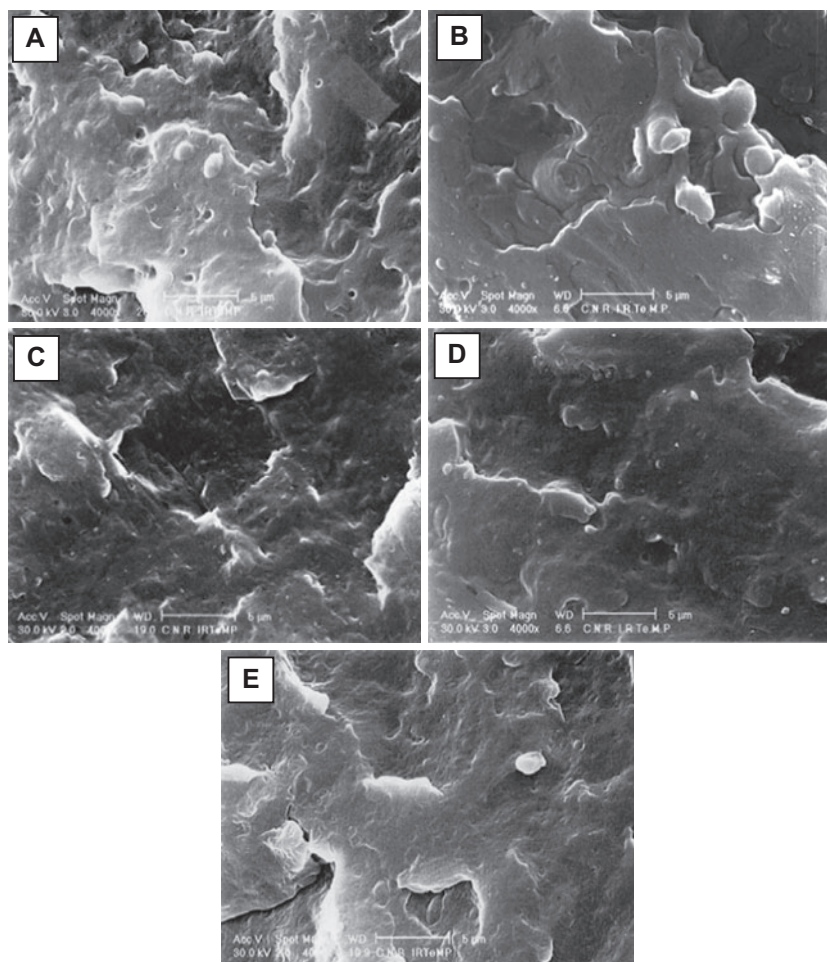


Figure 8 SEM micrographs of brittle fractured surfaces of different reactive blends based on (iPP/LDPE) with 20 phr EPDM: (A) 100/0; (B) 80/20; (C) 50/50; (D) 20/80; (E) 0/100 (4000 \times).

The impact strength variation (with LDPE content) of the unnotched samples does not follow a “regular” path as the one observed for the notched samples. This difference can be explained as follows: in the notched samples, an initiation to the propagation step to fracture is induced by the notch, whereas this is not the case for the unnotched ones. In addition, Figure 9 also illustrates that the impact strength depends strongly on the sample preparation process [22].

The effect of LDPE content on a_k is apparent for concentrations above 50%. The curves show relatively low values of a_n and a_k , notably for LDPE content values below 50%. At room temperature (Figure 9A), the critical proportion 50/50 of iPP/LDPE matrix shows a synergistic effect for a_n . In addition, (Figure 9A), a brittle/ductile transition for a_k from low values ($\approx 3\text{--}4\text{ kJ/m}^2$) to quite high values ($\approx 30\text{--}33\text{ kJ/m}^2$) is observed for the blends with 50–70% of LDPE. This is due to the different modifications which the blend had undergone. The influence of EPDM and reactive blending to form a network, has a direct effect on impact fracture. The mode of dispersion of the different components, and the network architectural structure, are positive factors to get more relaxed blends with less residual stresses. As it is known, the EPDM decreases the

interfacial tensions due to its ethylenic chains. The LDPE and EPDM increase the impact strength due to the chains high mobility. In summary, the above results indicate a semi-brittle fracture type for the blends with high proportion of iPP and a brittle-ductile fracture transition at around 60–70% of LDPE content; the ductile behavior takes place for higher LDPE contents due to a strong interfacial adhesion and high cross-linking degree. This can also be attributed to the simple fact that LDPE exhibits more ductility and, consequently, is more impact resistant than iPP.

3.5. Steady state capillary rheometry

The results obtained with a capillary rheometer, at a constant shear strain of 100 s^{-1} (see Figure 10) indicate that the EPDM content does not affect the viscosity when the LDPE concentration $\leq 50\%$. When the LDPE concentration $> 50\%$, EPDM contents $> 15\text{ phr}$ will result in a decrease of the viscosity of the blend. The increase in viscosity as a function of the LDPE amount is evident from the 50/50 composition onwards, and becomes higher as the LDPE proportion predominates. This result is also observed in the DRA testing;

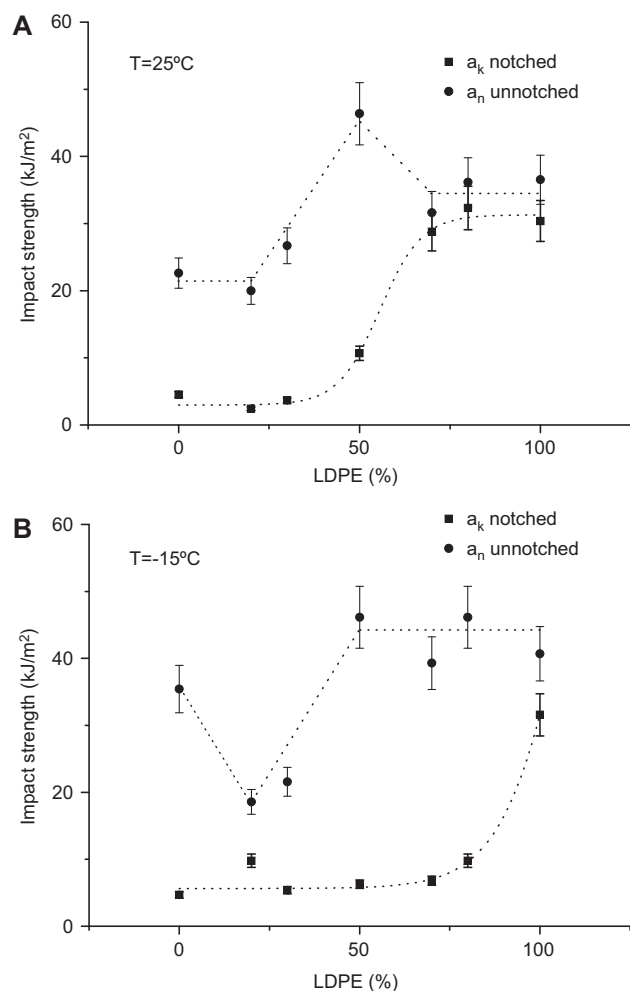


Figure 9 Variation of the impact strength as a function of the LDPE content for iPP/LDPE/20 phr EPDM blends: (A) at room temperature and (B) at -15°C .

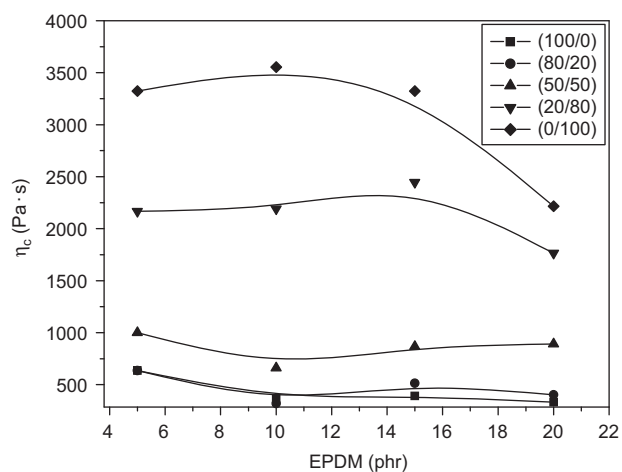


Figure 10 Variation of the corrected viscosity as a function of EPDM phr for different blends based on (iPP/LDPE) matrix at a constant shear strain (100 s^{-1}).

the steady state viscosity shows a good correlation with the torque values at equilibrium T_C . This could be written as follows: $T_C = K\eta$. The increasing viscosity describes an increase of networks being formed. It can be concluded that, when the macroradicals are formed, only a part of them contribute to the network formation. The macroradicals efficiency is closely dependent on different parameters (i.e., processing conditions and peroxide nature). Therefore, network formation is a complex phenomenon, resulting in a viscosity increase.

3.6. DMTA results

The results of the DMTA analysis for the composition iPP/LDPE/EPDM (0/100/20) (Figure 4), indicate the presence of a T_g at $\approx -10^{\circ}\text{C}$, corresponding to the T_g value of iPP, no matter whether iPP is added or not. This is due to the β -scission of the propylenic part of EPDM in the presence of peroxide, which gives rise to the iPP chains. This low M_w iPP will act as an external lubricant due to repulsive intermolecular forces. In addition, the different diagrams allow us to distinguish between some differences in the characteristic peaks. This could be explained by the fact that the chains are more relaxed for the (50/50/20) iPP/LDPE/EPDM composition, as compared to the binary blends. This is mainly due to the EPDM effect and the free volume generated by the complex interpenetrating networks formed.

Figure 11 shows the variation of the viscoelastic modulus E'' for different blend compositions, tested at four different temperatures (22, -16, -60 and -100°C). It is noted that, from the corresponding plots, the E'' value of the neat composition based on iPP/EPDM (100/20), taken at 22°C , is very close to that of the ternary blend iPP/LDPE/EPDM (50/50/20), taken at -16°C . This result illustrates the fact that the reactive blending forms a complex structure, while improving the structure stability of incompatible components such as iPP and LDPE.

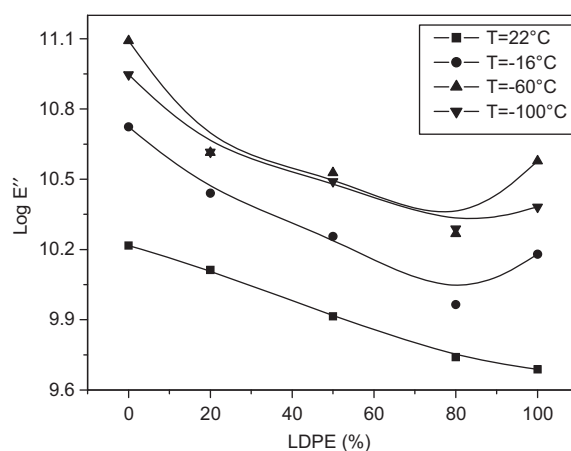


Figure 11 Variation of viscoelastic modulus E'' (in Pa units) as a function of blend composition for iPP/LDPE/20 phr EPDM blends at different testing temperatures.

4. Conclusions

From the above results, it can be concluded that the blends prepared through the reactive blending behave in a different way to the traditional ones:

- (a) DRA results show that binary blends based on LDPE/EPDM present complex crosslinked reactions; at least, there are two separate crosslinking reactions added to the inter-reaction between the two reactive components.
- (b) The ternary blends (iPP/LDPE/EPDM) present complex crosslinking reactions, accompanied with a scission reaction of the iPP. The overall final structure is closely dependant on the peroxide type and concentration, the weight content of the crosslinkable components (LDPE and EPDM) and the iPP scission reaction. These morphological changes occur mainly in the amorphous regions, only slightly affecting the crystalline regions.
- (c) In addition, there is a weight ratio (mass) effect on the thermal properties and the viscoelastic modulus of the blends. Thus, some characteristics, such as T_c of the blend components, are modified.
- (d) The spherulite size reduction does not obey the traditional theory, and the mechanical properties of the blends are improved. It may be suggested that there is a compensatory effect of the decrease in the spherulite size by the new final structure (crosslinked network) due to the reactive effect.
- (e) Summarizing, the novel blends based on iPP/LDPE/EPDM appear as useful materials, both, from the mechanical and viscoelastic point of view.

Acknowledgements

FJBC and MEC gratefully acknowledge the MICINN, Spain (Grants FIS2010-18069 and MAT2009-07789, respectively), for the generous support of this investigation. SB and MEC thank the financial support of the AECID (Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo) (Grant C/032183/10).

References

- [1] Robeson, LM. *Polymer Blends: A Comprehensive Review*, Carl Hanser Verlag: Munich, 2007.
- [2] Paul, DR, Bucknall, CB, Eds. *Polymer Blends. Volumes I and II*. John Wiley & Sons: New York, USA, 1999.
- [3] Deanin, RD, Manion, MA. In *Polymer Blends and Alloys*. Shonaike, GO, Simon, GP, Eds., Marcel Dekker: New York, 1999, Chapter 1, p. 1.
- [4] Hosoda S, Gotoh Y. *Polym. J.* 1988, 20, 17–30.
- [5] Kim BK, Do IH. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 60, 2207–2218.
- [6] Lovinger BJ, Williams ML. *J. Appl. Polym. Sci.* 1980, 25, 1703–1713.
- [7] Blom HP, Teh JW, Rudin A. *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 58, 995–1006.
- [8] Datta, S, Lohse, DJ. *Polymeric Compatibilizers*. Hanser Gardner Publications: Munich, Germany, 1996.
- [9] Hemmati M, Nazokdast H, Shariat Panahi H. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 82, 1138–1146.
- [10] Kim BK, Kim MS, Kim KJ. *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 48, 1271–1278.
- [11] Kim BK, Choi CH. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 60, 2199–2206.
- [12] Bouhelal S, Cagiao ME, Khellaf S, Benachour D, Baltá Calleja FJ. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 109, 795–804.
- [13] Berdjane K, Berdjane Z, Rueda DR, Benachour D, Baltá Calleja FJ. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 89, 2046–2050.
- [14] Krache R, Benachour D, Cagiao ME, Baltá Calleja FJ, Bayer RK, Tschöpe F. *Int. J. Polymer. Mat.* 2003, 59, 939–956.
- [15] Harpell, GA, Walrod, DH. In *Plastics Additives Handbook*, 4th ed., Gachter, R, Muller, H, Klemchuk, PP, Eds., Hanser: Munich, 1993, Chapter 17.
- [16] Wunderlich, B. *Macromolecular Phys. Vol. 3: Crystal Melting*, Academic Press: New York, 1980, p. 48.
- [17] Braun D, Richter S, Hellmann GP, Ratzsch M. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 68, 2019–2028.
- [18] Romani F, Corrieri R, Braga V, Ciardelli F. *Polymer* 2002, 43, 1115–1131.
- [19] Bouhelal S, Cagiao ME, Benachour D, Baltá Calleja FJ. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 103, 2968–2976.
- [20] Kunert KA, Soszynska H, Pislewski N. *Polymer* 1981, 22, 1355–1360.
- [21] Way JL, Atkinson JR, Nutting J. *J. Mater. Sci.* 1974, 9, 293–299.
- [22] Kang GB, Kim MH, Son Y, Park OO. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 111, 3121–3127.

Résumé

Le présent travail porte essentiellement sur l'étude d'une méthode innovante, permettant de modifier chimiquement le polypropylène isotactique (iPP), en lui imposant une nouvelle structure et pouvoir la contrôler. Le polypropylène isotactique réticulé est préparé par malaxage réactif en utilisant des agents de réticulation actifs à base de peroxyde de dicumyl (DCP), de soufre (S) et de disulfure de tétraméthyle thiurame (TMTDS). La préparation et le suivi en temps réel de la réaction de réticulation sont réalisés en utilisant le plastographe, et évaluée par la méthode de Monsanto. Les matériaux modifiés chimiquement sont caractérisés et analysés par différentes techniques à savoir l'IRTF, RMN C¹³, DSC, DRX, DMTA et l'étude rhéologique dynamique et stationnaire.

Les résultats révèlent que nos matériaux sont bien réticulés par la présence de nouvelles liaisons covalentes C-S, C-N, S-S et C-C ainsi que la formation des réseaux bi- et tridimensionnels qui sont interpénétrés. Durant le processus de réticulation, une nouvelle chaîne éthylénique est générée accompagnée d'un changement du comportement rhéologique, de nouvelles formes cristallines β et γ aussi des formes $(\alpha + \beta)$ et $(\alpha + \gamma)$ en convolution, une génération d'une nouvelle transition $T_g \beta$ à -50°C avec une diminution du module de conservation et $\tan \delta$ qui favorise la ductibilité. La synthèse des résultats a permis de proposer un mécanisme réactionnel très proche de la réticulation qui se produit et aussi de la réticulation réversible. Un rigoureux ajustement des combinaisons des agents de réticulation à travers la nature et la teneur de nos différents composants s'avère un outil chimique très efficace pour imposer une structure bien définie ainsi le contrôle de cette structure formée.

Mots clés : Réticulation ; Polypropylène isotactique ; Calorimétrie à balayage différentielle (DSC) ; WAXS ; DMTA.

Abstract

The present work deals essentially with a new method to modify chemically the isotactic Polypropylene (iPP) by introducing and controlling the new structure thus obtained. Crosslinked iPP is prepared via reactive blending using active crosslinking agents based on dicumyl peroxide (DCP), sulfur (S) and tetramethyl thiuram disulfide (TMTDS). A Brabender plastograph is used to follow, in real time, and to evaluate the crosslinking reaction through the Monsanto method. The chemically modified materials are analyzed and characterized by different techniques; i.e. FTIR; RMN C¹³, DSC, DRX, DMTA as well as static and dynamic rheology.

The results obtained revealed that the materials are crosslinked indeed (apparition of new covalent bonds C-S, C-N, S-S and C-C in the IR and NMR spectra) and bi- and tri-dimensional interpenetrating networks are obtained. During the crosslinking process, a new ethylenic chain is generated, inducing a change of the rheological behavior, and new crystalline forms β and γ as well as $(\alpha + \beta)$ and $(\alpha + \gamma)$ appear. This is followed by a new transition temperature $T_g \beta$ at -50°C and a decrease in the storage modulus and $\tan \delta$ which favors ductility. From these results, a reactional mechanism has been proposed; such a mechanism is very close to that of the crosslinking reaction as well as to that of the reversible crosslinking. A rigorous combination (type and concentration) of the different crosslinking agents is a useful chemical tool to impose a given material structure and to control the structure thus obtained.

Key words: Crosslinking; Isotactic Polypropylene; Differential scanning calorimetry (DSC); WAXS; DMTA.

يركز هذا العمل على دراسة طريقة مبتكرة لتعديل كيميائياً مادة البولي بروبيلين الأيزوتاكتيك (PPi)، من خلال فرض هيكل جديد وقادرة على السيطرة عليه. يتم تحضير البولي بروبيلين الأيزوتاكتيك عن طريق مزج النشط باستخدام وكلاء يشابك التفاعل النشط بيروكسيد (DCP)، الكبريت (S) وميثيل ثنائي كبريتيد (TMTDS). يستخدم erplastograph Brabend لمتابعة، في الوقت الحقيقي، وتقييمها من قبل طريقة مونسانتو. وتتميز مواد معدلة كيميائياً وتحليلها بواسطة تقنيات مختلفة وهي FTIR، الرنين المغناطيسي النووي¹³، DSC، XRD، و DMTA الريولوجية دراسة ديناميكية وثابتة. وأظهرت النتائج ان المواد التي تم تعديلها كيميائياً لدينا من وجود الرابطة التساهمية الجديدة C-S، N-C، و تشكيل الشبكات ثنائية ثلاثية الأبعاد التي هي الإختراق. أثناء عملية التشابك يتم إنشاء سلسلة جديدة الاثليلين يرافقه تغيير في سلوك الريولوجية، أشكال بلورية جديدة β و γ أيضاً أشكال $(\beta + \alpha)$ و $(\gamma + \alpha)$ في الإلتواء وأعقب ذلك انتقال الحرارة $T_g \beta$ في -50 درجة مئوية مع انخفاض في معامل التخزين δ nat تعزز الليونة. سمح توليف النتائج إلى اقتراح آلية رد فعل قريب جدا من التشابك الذي تحدث وكذلك التشابك العكسي. تعديل صارم في تركيبات وكلاء التشابك المختلفة من خلال طبيعة ومضمون مختلف مكونات لدينا هو أداة كيميائية مفيدة و فعالة جدا لفرض بنية محددة جيدا، والسيطرة على هيكل تشكيلها.

البولي بروبيلين الأيزوتاكتيك؛ التشابك؛ WAXS؛ DMTA.