

ÉTUDE DE LA COMPATIBILITÉ D'UN SYSTÈME POLYAMIDE/PHASE CAOUTCHOUTIQUE MODIFIÉE PAR L'ANHYDRIDE MALÉIQUE—I

ÉTUDE DE LA MODIFICATION DE LA PHASE CAOUTCHOUTIQUE PAR L'ANHYDRIDE MALÉIQUE

A. CRESPIY,^{1,3} B. JONCOUR,¹ J. P. PREVOST,¹ J. P. CAVROT² et C. CAZE³

¹Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles, 2, place des Martyrs de la Résistance, 59100 Roubaix, ²Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide, U.A. CNRS 234 et ³Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, U.A. CNRS 351, Université de Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

(Reçu le 22 juillet 1985)

Résumé—Nous nous sommes intéressés aux variations des propriétés physiques, induites par la modification chimique (greffage d'anhydride maléique), d'un polymère (mélange 50/50 de polyéthylène et d'un terpolymère éthylène propylène diène monomère). Ce composé est couramment utilisé comme phase caoutchoutique dans des matrices polyamide. La modification chimique a pour effet de créer des pontages entre les chaînes de polymère. Cet effet est confirmé par l'évolution du module d'élasticité et de la déformation résiduelle après décharge, en fonction du taux de greffage de l'anhydride maléique. Une étude thermique nous a permis, également, de mettre en évidence une variation du taux de cristallinité du polyéthylène qui pourrait être liée à une augmentation de la miscibilité des deux constituants aidée par l'apport d'anhydride maléique.

INTRODUCTION

Les composites fibres de verre/matrice polyamide présentent une assez bonne résilience qui peut être améliorée par l'adjonction d'une polyoléfine dans la matrice [1, 2]. Cette polyoléfine est généralement un copolymère éthylène-propylène (EPM). Des études récentes ont montré que la modification chimique de la polyoléfine par l'anhydride maléique (AM) améliore, de manière très significative, certaines propriétés physiques du matériau et plus particulièrement l'impact Izod [3, 4]. La modification de la phase caoutchoutique a pour effet de créer des pontages entre cette phase et la matrice [5].

L'objet de ce travail est de déterminer la variation de la résilience d'un polyamide-66 en fonction du taux de modification de la phase caoutchoutique. La phase caoutchoutique retenue ici est un mélange de polyéthylène et d'un terpolymère éthylène propylène diène monomère (EPDM). Ce type de phase conduit à une amélioration des propriétés supérieure à celle due aux phases polyoléfines [3]. Dans un premier temps nous nous sommes attachés à déterminer l'influence du taux de modification sur les propriétés de la phase caoutchoutique, que nous noterons PgxAM. Où, x , représente la masse d'anhydride maléique introduite dans le réacteur par rapport à une masse de 5 g de polymère.

Les propriétés étudiées sont, d'une part, des propriétés mécaniques (module d'élasticité, déformation

résiduelle) et, d'autre part, des propriétés thermiques (température de transition vitreuse T_g , température de fusion T_f et enthalpie de fusion ΔH_f).

PARTIE EXPERIMENTALE

Composés

Le polymère de base utilisé est composé d'un mélange 50/50 de polyéthylène (PE) et d'un terpolymère éthylène propylène diène monomère (EPDM). Le greffage de l'anhydride maléique s'effectue dans les conditions suivantes:

—à 5 g de polymère dissous dans 100 cm³ de xylène, à 137°C, sous azote, on ajoute sous agitation 1,5 g de peroxyde de benzoyle (POB),

—l'anhydride maléique est ensuite introduit dans des proportions comprises entre 0 et 600%.

Ces conditions expérimentales de concentration sont déduites de l'étude de Cimmino *et al.* [6] portant sur la modification chimique d'un copolymère éthylène-propylène par l'anhydride maléique. En effet un taux maximum de greffage était obtenu pour des quantités relatives d'anhydride voisines de 250%.

La réaction dure 1 heure. Le polymère est précipité dans l'acétone sous vive agitation, filtré sur buchner et lavé à l'acétone de manière à éliminer le POB et l'anhydride en excès.

—spectrophotométrie infrarouge: les échantillons sont étudiés sous forme de films sur un appareil Beckman IR 33.

—analyse chimique: le taux de greffage a été déterminé par dosage acido-basique des fonctions acides obtenues par hydrolyse des échantillons [6]. Le dosage est conduit en milieu mixte *o*-dichlorobenzène-éthanol (9/1) à 80°C; l'agent titrant étant la potasse 0,1 N dans le même solvant. Le taux de greffage est exprimé comme le rapport de la masse d'anhydride succinique greffé sur la masse de polymère greffé.

Étude mécanique

A partir des films de polyoléfine, à taux d'anhydride succinique variable, des haltères de traction de dimensions utiles $20 \times 5 \times 0,35$ mm ont été découpés. Des taux d'étirement de 70% ont été réalisés sur une machine de traction T 22K de JJ Loyd Instrument, à température ambiante pour une vitesse $\dot{\epsilon} = 1,66 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$.

Pour tenir compte des imperfections des films, trois éprouvettes de même type ont été systématiquement déformées, dans les conditions précédentes, de façon à définir une valeur moyenne \bar{E} du module de Young. Après décharge, les longueurs L des échantillons ont été mesurées.

On en déduit: $\epsilon_r = L - L_0/L_0$, où L_0 est la longueur initiale de l'éprouvette et où ϵ_r représente la part de déformation non élastique.

Analyse enthalpique différentielle

Des échantillons d'une masse de 6,5 mg ont été analysés à une vitesse de $40^\circ\text{K}.\text{mn}^{-1}$ sur un appareillage DSC II de Perkin-Elmer, étalonné par l'indium. Etant donnée la largeur de la zone de fusion, les énergies ont été déterminées à partir d'une ligne de base moyenne joignant les températures extrêmes. Les taux de cristallinité X du polyéthylène ont été calculés en supposant une chaleur latente de fusion du cristal égale à 80 cal.g^{-1} [7].

RESULTATS ET DISCUSSION

Lorsque l'on porte le taux de greffage en fonction de la quantité d'anhydride maléique introduite dans le réacteur, on obtient une courbe (Fig. 1) qui présente une asymptote. On constate que le taux de greffage maximum est égal à 32% et qu'il est atteint pour une masse initiale d'anhydride maléique de 12,5 g. Cet optimum est assez élevé et il peut être relié à la présence d'insaturations dans l'EPDM, ainsi qu'à l'utilisation d'une masse importante d'amorceur. Le peroxyde de benzoyle, après sa décomposition, peut venir créer des radicaux libres sur les doubles liaisons pendantes mais aussi sur d'autres sites de la chaîne.

Différents mécanismes réactionnels sont envisageables [1, 6], on peut représenter les plus probables de la façon suivante (Fig. 2):

Des ruptures de chaîne entraînant d'autres recombinaisons sont également possibles. On peut noter que l'anhydride maléique fixé se retrouve sous forme d'anhydride succinique.

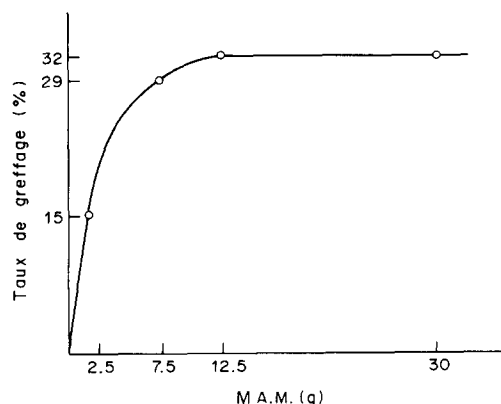


Fig. 1. Evolution du taux de greffage en fonction de la quantité d'anhydride maléique introduite dans le réacteur. (solvant: xylène; température: 137°C ; masse de POB: 1,5 g; masse de polymère: 5 g).

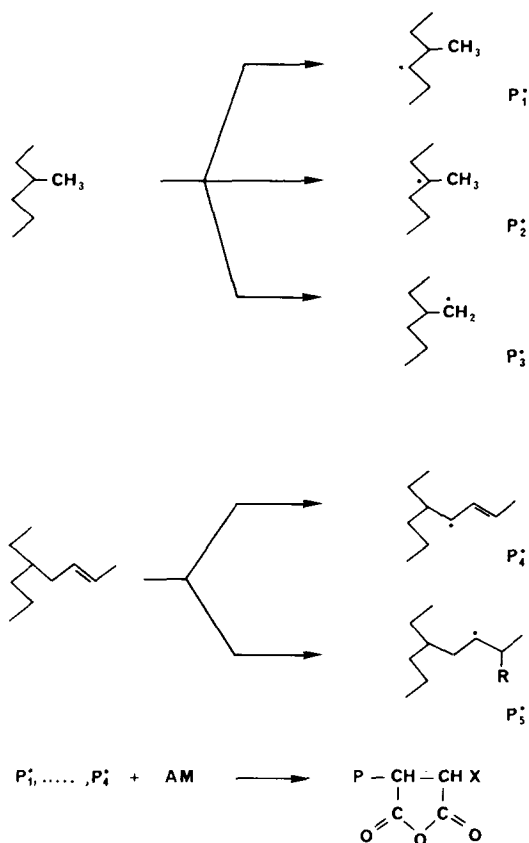


Fig. 2. Différentes possibilités d'action du POB sur le polymère.

Cette hypothèse est confortée par le fait que les spectres infrarouge des polymères modifiés présentent deux zones d'absorption à 1860 et 1785 cm^{-1} , dues aux bandes $\bar{\nu}_s$ et $\bar{\nu}_{as}$ de la fonction carbonyle [8, 9], alors que les bandes d'absorption de l'anhydride maléique se situent à 1852 et 1783 cm^{-1} . Cette augmentation du nombre d'onde d'absorption de la bande $\bar{\nu}_s$ est à relier à la disparition de l'insaturation.

Enfin, l'anhydride maléique qui a réagi peut jouer le rôle de pont entre deux chaînes ou celui de simple greffon (Fig. 3). Ces deux formes ne peuvent pas être différenciées lors du dosage.

En revanche, en supposant que la réponse mécanique des échantillons corresponde à celle d'un réticulat, on peut espérer appréhender la part relative de pontage. Si nous retenons, tout d'abord,

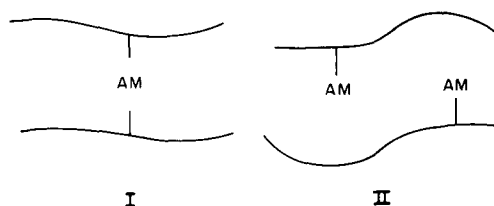


Fig. 3. Représentation schématique du mode d'incorporation de l'anhydride maléique.

Tableau 1. Evolution des propriétés mécaniques (module d'élasticité E , déformation résiduelle $\bar{\epsilon}_r$) et de la masse entre deux noeuds de réticulation (\bar{M}_c) en fonction de la quantité d'anhydride maléique

Echantillon	Taux de greffage (%)	E (MPa) $\pm(5\%)$	\bar{M}_c (g.mol^{-1})	$\bar{\epsilon}_r$ (%) $\pm(5\%)$
Pg0AM	0	5,8	1150	15,0
Pg2,5AM	15,0	6,7	990	7,5
Pg7,5AM	29,5	15,2	440	6,3
Pg12,5AM	32,2	17,4	385	3,1
Pg30AM	32,2	16,0	420	4,1

l'hypothèse que l'évolution du module de Young est essentiellement liée à la modification de la phase caoutchoutique du polymère étudié, une augmentation du module peut être attribuée à la formation d'un réseau aux noeuds de plus en plus nombreux.

Les valeurs de E rassemblées, dans le Tableau 1, montrent bien que le pontage entre chaînes augmente avec la quantité d'anhydride maléique de façon analogue au taux de greffage. De plus, la saturation en anhydride greffé, observée sur la Fig. 1, se retrouve bien au travers du comportement mécanique. L'augmentation de points de pontage peut, également, être mise en évidence en calculant la masse moyenne entre noeuds de réticulation \bar{M}_c . En effet, en négligeant l'influence de la phase cristalline ainsi que celle des défauts de réseau, tels que chaînes pendantes ou libres, on peut écrire:

$\bar{M}_c = 3 \rho RT/E$ (10) avec, ρ = masse volumique de l'échantillon, R = constante des gaz parfaits, E = module de Young, T = température ambiante en Kelvin.

Ceci conduit, à saturation, à une valeur limite de \bar{M}_c correspondant à environ 17 motifs éthylène. De même, la valeur de $\bar{\epsilon}_r$, qui mesure la déformation irréversible imposée à l'éprouvette, passe de 15% en l'absence d'anhydride maléique à 4%, environ, à saturation. Ceci traduit un phénomène d'élasticité caoutchoutique, de plus en plus marqué, quand le taux de greffage augmente. Cependant, la détermination de \bar{M}_c , qui ne tient compte ni de la cristallisation partielle des constituants du mélange, ni des défauts de réseau, reste qualitative.

Il est également important de connaître le degré de dispersion d'une phase dans l'autre et son influence sur la cristallisation. Des études ont déjà été con-

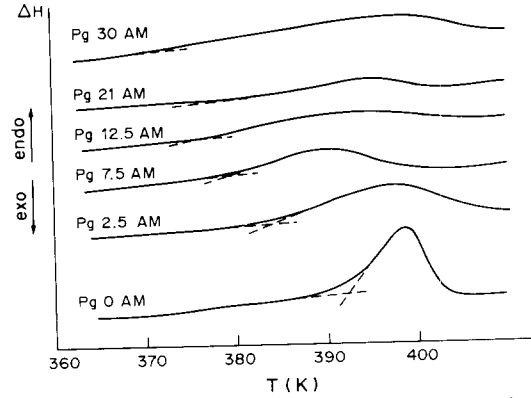


Fig. 5. Evolution des thermogrammes en fonction de la quantité d'anhydride maléique.

duites sur ce point [11, 12]. Elles font apparaître que l'analyse thermique de mélanges, à pourcentage variable d'EPDM et de PE, révèle trois transitions distinctes, correspondant respectivement à la température de transition vitreuse de l'EPDM et du polyéthylène, cette dernière étant inférieure à celle du PE pur. Cette observation a conduit à utiliser la diminution du taux de cristallinité, de la température de fusion et l'élargissement du pic de fusion comme critères de miscibilité partielle des deux constituants.

Dans notre étude, cette situation est confirmée par le thermogramme de l'échantillon PgOAM représenté sur la Fig. 4, où l'on peut noter: T_g (EPDM) = 220 K, T_f (EPDM) = 351 K ainsi que T_f (PE) = 400 K.

Après ajout d'anhydride maléique, la fusion du polyéthylène est affectée à la fois en énergie et en température comme le montrent les thermogrammes de la Fig. 5.

Les résultats, consignés dans le Tableau 2, mettent

Tableau 2. Evolutions de la température de début de fusion, de la chaleur latente de fusion et de la cristallinité du polyéthylène en fonction de la quantité d'anhydride maléique

Echantillon	Taux de greffage (%)	ΔH_f (cal.g^{-1})	X (%)	T_f (K)
Pg0AM	0	7,8	19,5	392
Pg2,5AM	15,0	4,8	12,0	384
Pg7,5AM	29,5	3,0	7,5	377
Pg12,5AM	32,2	1,8	4,5	372
Pg30AM	32,2	2,6	6,5	371

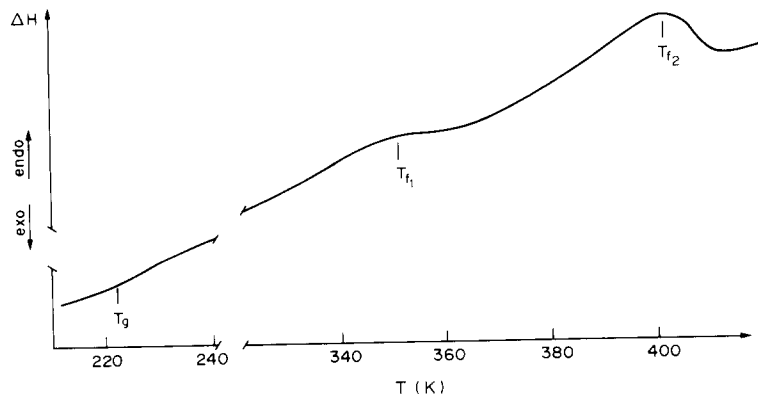


Fig. 4. Thermogramme d'un mélange 50/50 de PE/EPDM.

en évidence une diminution du taux de cristallinité et de la température de début de fusion du PE avec le taux d'anhydride maléique. On observe, simultanément, un élargissement de la zone de fusion. Ce comportement peut être attribué à un accroissement du degré de dispersion des deux constituants, favorisé par l'apport d'anhydride maléique, ceci diminuant, à la fois, la taille et le nombre des cristallites pouvant se développer dans le polyéthylène. De même, l'augmentation du taux de pontage, mise en relief dans l'étude des propriétés mécaniques, peut, en diminuant la mobilité des chaînes, aux températures supérieures au T_g , gêner la recristallisation du polyéthylène, et conduire à des taux de cristallinité peu élevés.

CONCLUSION

Cette étude montre qu'il existe un taux limite de fixation d'anhydride maléique, pour un mélange 50/50 d'EPDM/PE, de l'ordre de 32% en masse, ce qui nécessite, dans la pratique, la mise en oeuvre de quantités d'anhydride maléique et de peroxyde importantes devant celle de polymère.

L'évolution de ce taux est vérifiée, à la fois, par analyse chimique et par les comportements mécanique et thermique des échantillons. L'augmentation simultanée du module de Young et de la quantité d'anhydride maléique fixée peut être interprétée par la formation d'un réseau caoutchoutique à nombre de noeuds croissant. De même, l'analyse thermique met en évidence un élargissement du pic de fusion et une diminution du taux de cristallinité du PE. Ce fait, d'une part conforte l'observation précédente et d'autre part illustre un accroissement de la dispersion entre les deux phases.

A partir de ces observations, on peut envisager de déterminer un ordre de grandeur du rapport AM pontant/AM greffé pour un taux de fixation correspondant à la saturation. Sans anhydride et en prés-

ence de peroxyde seul, on a formation d'un réseau pour lequel $\bar{M}_c = 1150$. Lors de la saturation, \bar{M}_c passe à 400. Dans ces conditions, le rapport défini précédemment est voisin de 1,25. Le rôle de l'anhydride maléique, dans ce type d'utilisation est double, car il accroît, d'une part, le pontage entre les chaînes et d'autre part, il va permettre de créer des liaisons entre la matrice polyamide et la phase caoutchoutique. Ce dernier aspect est actuellement en cours d'étude.

REFERENCES

1. F. Ide and A. Hasegawa. *J. appl. Polym. Sci.* **18**, 963 (1974).
2. G. Illing. *Polymer Blends: Processing, Morphology and Properties* (Edited by E. Martuscelli, R. Palumbo and M. Kryszewski), p. 167. Plenum Press, New York (1980).
3. H. Miquel, M. Mourier, S. Nuzière and H. Sautereau. IUPAC Macro 83, abstracts, Section VI, p. 18. Bucharest, September (1983).
4. E. H. Andrews. *Developments in Polymer Fracture—1* (Edited by E. H. Andrews). Applied Science, London (1979).
5. S. Cimmino, L. D'orazio, R. Greco, G. Maglio, M. Malinconico, C. Mancarella, E. Martuscelli, P. Musto, R. Palumbo and G. Racosta. *Polym. Engng Sci.* **25**, 193 (1985).
6. S. Cimmino, L. D'orazio, R. Greco, G. Maglio, M. Malinconico, C. Mancarella, E. Martuscelli, R. Palumbo and G. Racosta. *Polym. Engng. Sci.* **24**, 48 (1984).
7. D. W. Vankrevelen. *Properties of Polymers*, 2nd Edn, p. 91. Elsevier, Amsterdam (1976).
8. Masson. *Monographies de Chimie Organique*, Vol. 9, p. 129. Paris (1974).
9. B. Tizianel, C. Caze and C. Loucheux. *J. Macromolec. Sci.* In press.
10. L. R. G. Treloar. *The Physics of Rubber Elasticity*, 2nd Edn, p. 64. Clarendon Press, Oxford (1967).
11. G. A. Lindsay, C. J. Singleton, C. J. Carman, R. W. Smith. *Adv. Chem. Ser.* **176**, 367 (1979).
12. W. Howard and J. R. Starkweather. *J. appl. Polym. Sci.* **25**, 139 (1980).

Abstract—The study deals with the variation of physical properties of a blend (50/50 polyethylene/terpolymer ethylene-propylene-diene monomer) due to chemical modification by maleic anhydride. This compound is generally used as a rubbery domain in polyamide resins. The chemical modification induces cross-linking the amount of which is clearly revealed by the variation of the elastic modulus and the residual deformation of the samples. The crystallization ratio of the polyethylene, measured by differential scanning calorimetry, is also related to the chemical modification. This effect may be due to an increase in the miscibility of the two constituents of the blend.