

Modification de Polyéthylène Haute Densité par Greffage Radicalaire de L'anhydride Maléique

Tabet habiba^{#1}, benmesli samia^{##2}

[#]Department De Petrochimie Et Genie Des Procédés ; Faculte De Technologie ; Université 20 Aout 1955-Skikda ,algerie

habiba_tabet@yahoo.fr

*Laboratoire Des Matériaux Polymériques Multiphasiques (LMPMP) ,Département De Génie Des Procédés ,Faculté De Technologie, Université Ferhat-Abbas-Sétif- Algérie

samiabenmesli@yahoo.fr

Résumé--Les procédés actuels de modification chimique des polyoléfines, à l'état fondu, basés sur l'utilisation des réactifs radicalaires de type peroxyde, présentent certains avantages économiques et environnementaux.

Le travail présenté est une contribution à l'étude de la modification chimique du polymère. La réaction de greffage a été conduite dans un mélangeur interne et dans une extrudeuse pour confirmer la réaction de greffage oné été envisagées une technique basée sur l'indentification des groupements fonctionnels par IRTF.

L'étude des propriétés rhéologiques montres par melangeur inetrne a permis d'observer une augmentation de la viscosité lorsque le taux de greffage augmente, ceci due au les fortes d'interactions améliorées par le greffage de l'anhydride maléique.

Les mots clés : Greffage / anhydride maléique / polyéthylène haute densité / peroxyde

I. INTRODUCTION

Depuis quelques années, les producteurs de matières plastiques proposent des gammes de polymères greffés de plus en plus diversifiées, en termes de taux de greffage ou de structure des chaînes macromoléculaires,

Si l'intérêt porte aux polyoléfines greffées est si grand, c'est que la fonctionnalisation des chaînes par des groupements polaires permet l'élargissement du domaine d'application de ces matériaux. Le polyéthylène et le polypropylène présentent de multiples utilisations, du fait de leurs nombreux avantages (faible cout, densité basse, bonnes propriétés mécaniques et physiques. . .). Cependant, leur faible niveau d'interaction avec des composes plus polaires, liée à leur polarité basse et à leur forte cristallinité, limite parfois les applications. L'ajout d'une petite proportion de polyoléfines greffées dans une phase pure est l'une des voies les plus efficaces d'amélioration des propriétés d'adhésion [1].

Le greffage des polyoléfines est une modification chimique, au cours de laquelle un monomère fonctionnel hydrophile est fixé sur la chaîne macromoléculaire hydrophobe du polymère. Cette opération est moyen efficace qui introduit quelques propriétés désirables dans le polymère. En effet la polyoléfine modifiée obtenue est une

substance qui présente deux parties de polarités différentes, une tête hydrophile (polaire) qui est le monomère réactif et une queue hydrophobe (apolaire) qui n'est que la chaîne macromoléculaire du polymère.

Le greffage d'une fonction polaire sur une chaîne polymère peut se faire :

- **À l'état solide** : par l'intermédiaire d'une irradiation ultraviolette ;
- **En solution**: dans un solvant aromatique approprié et en présence d'un initiateur de radicaux libres ;
- **À l'état fondu** : dans une extrudeuse ou dans un mélangeur interne et en présence d'un initiateur radicalaire [2,3].

L'emploi des peroxydes permet de faire apparaitre sur une chaîne macromoléculaire des sites radicalaires permettant d'amorcer des polymérisations vinyliques donnant naissance à des chaînes latérales. Le choix de peroxyde est basé sur des raisons techno-économiques. En pratique le générateur des radicaux et malaxé avec les mélanges, sa décomposition doit donc rester lente au voisinage de la température de ramollissement du polymère, cette condition limite les choix possibles des peroxydes et la molécule la plus commune utilisée est le peroxyde de dicumyle [4].

Les polyoléfines tels que le **PP** et le **PE** présentent de faibles interactions avec les charges minérales dues au manque de groupements fonctionnels réactifs.

C'est pour cette raison qu'il est souhaitable de créer des sites actifs au niveau du polymère, afin d'améliorer l'adhésion interracial entre les différents constituants.

En général l'addition du peroxyde a pour effet une domination du module d'élasticité et une augmentation de la contrainte à la rupture avec l'augmentation de la concentration en peroxyde. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des temps de séjour réduit avec l'augmentation de la concentration du peroxyde [5].

L'objectif de notre travail consiste alors à élaborer un nouveau matériau **PE-g-MA** qui permet certes d'améliorer les propriétés mécaniques et la stabilité thermique du **PE**

mais qui présente aussi un intérêt pour l'économie nationale.

L'étude des propriétés rhéologique, et l'évaluation des différents échantillons ont été effectuée par des essais faisant intervenir différentes techniques expérimentales : la spectroscopie infrarouge, et la densité

II. MATERIAUX et METHODES

A. Matériaux Utilisé

Le polyéthylène utilisé dans cette étude est un **PEHD** 5502 (de l'unité Polymède CP2k sise à la zone industrielle de Skikda). Ce **PEHD** est obtenu par voie radicalaire selon le procédé de Philips utilisant des basses pressions.

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. 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 [6]. Le peroxyde de décumyle (**DCP**) vendu par la société « MERCK ».

L'anhydride maléique (**MA**) est le monomère le plus utilisé dans la fonctionnalisation des polyoléfines, **MA** vendu par « ALDRICH CHEMICAL COMPANY INCORPORATION »

B. Greffage du Polyéthylène

L'anhydride maléique **MA** (0.2%, 0.4%, 0.6% en poids) et le polyéthylène haute densité **PEHD** sont mélangés dans un mélangeur interne avec et sans peroxyde. Les différents mélanges sont malaxés et homogénéisés à 170 °C pendant 10 minutes. Un broyage de la matière est nécessaire pour la préparation des échantillons destinés aux analyses spectroscopiques.

Pour simplifier l'écriture, le mélange **PEHD/PEHD-g-MA** sera notée par la lettre *f*, les divers mélanges seront alors désignées par la nomenclature f_1 , f_2 et f_3 pour les **PEHD** modifiés sans peroxyde par la nomenclature f_4 , f_5 et f_6 pour les **PEHD** modifiés en présence de **DCP** et f_0 désignée le polyéthylène vierge

C. Préparation Des Eprouvtes

Les éprouvettes destinées à l'analyse spectroscopique (FTIR) ont été préparées par moulage par compression en utilisant un moule d'épaisseur inférieur à 1 mm. La compression est réalisée à 180°C et sous une pression de 150 kg/cm² pendant un temps total égal à 5 minutes. On obtient des films. A l'aide d'une découpeuse, on découpe les films pour réaliser l'analyse.

D. . Analyse Rhéologique

Un plastographe **BRABENDER** est un mélangeur interne qui permet de suivre le couple de rotation en fonction du temps. On obtient en général une courbe sur laquelle on peut déterminer le temps de fusion de la matière, le couple maximal lors de l'introduction de la

matière (encore solide) et le couple minimal (fusion totale) suivi d'un palier de stabilité qui est une indication directe de la viscosité et qui sera pris en considération pour toutes les compositions afin d'optimiser la concentration des extenseurs..

E. Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier (IRTF)

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'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Les échantillons préparés du polymère vierge (**PEHD**) et du polymère greffé par l'anhydride maléique (**PEHD-g-MA**) sont soumis aussi à une caractérisation spectrale. L'analyse est effectuée sur des films fins (100-200 µm). Les spectres infrarouges sont enregistrés à partir des échantillons réalisés avec un nombre d'accumulations égales à 120.

III. RESULTATS et DISCUSSIONS

A. Analyse Spectroscopique Infrarouge A Transformé De Fourier (IRTF) Du PEHD-G-MA

A fin d'améliorer la finesse de la dispersion de l'amorceur, du monomère de greffage nous avons réalisée la modification **PEHD** par de modes de malaxage ; par mélangeur interne et l'extrudeuse réactive ;

Les Figures .1 et 2: illustre les spectres infrarouges enregistrés entre 2000 et 500cm du Polyéthylène haute densité (**PEHD**) vierge, Polyéthylène greffé avec l'anhydride maléique (**PEHD-g-AM**) sans peroxyde de dicumyle (**DCP**) et Polyéthylène greffé avec l'anhydride maléique (**PEHD-g-AM**) avec **DCP** réalisés par les deux modes de malaxage

Fig .1 correspond au spectre infrarouge enregistré entre 2000 et 500cm du **PEHD** et les **PEHD** modifiées dans mélangeur interne ; les spectres (f_1 , f_2 et f_3) de le polyéthylène greffé par anhydride maléique seul ne présentent aucun changement quelque soit le taux d'incorporation de l'AM. Par contre dans le spectre .2 (f_4 , f_5 et f_6) de le polyéthylène greffé par anhydride maléique avec peroxyde on distingue des bandes d'absorption vers 1790 cm⁻¹ est liée aux vibrations d'élongation du groupe carbonyle de l'anhydride maléique.

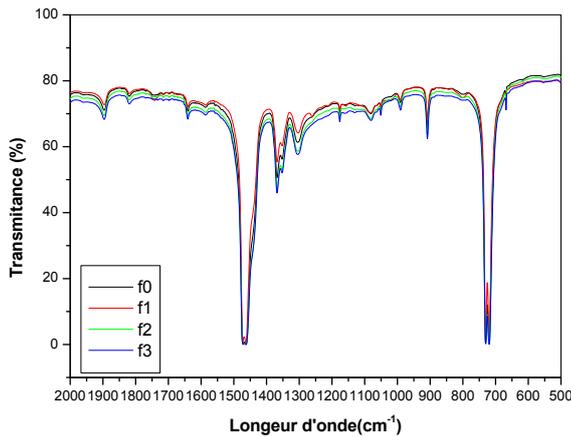


Fig.1: Spectres IRFT enregistré entre 2000 et 500 cm (f_0) Polyéthylène haute densité (PEHD) et (f_1, f_2, f_3) Polyéthylène greffé avec l'anhydride maléique (PEHD-g-AM) sans DCP dans mélangeur.

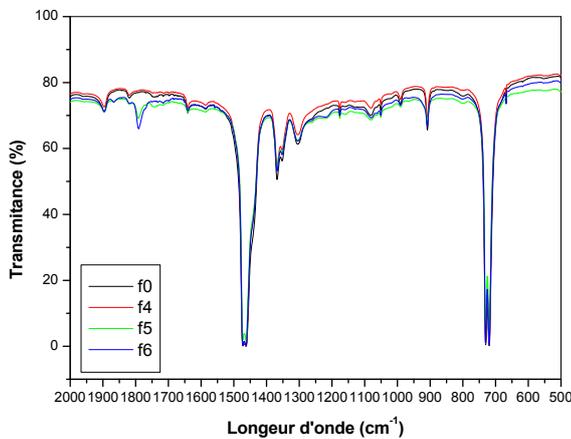


Fig.2: Spectres IRFT enregistré entre 2000 et 500 cm (f_0) Polyéthylène haute densité (PEHD) et (f_4, f_5, f_6) Polyéthylène greffé avec l'anhydride maléique (PEHD-g-AM) sans DCP dans mélangeur

B. Analyse rhéologique

Les figures .6 et 7 présentent l'évolution du couple de résistant avec le temps permet donc de suivre indirectement une réaction chimique se déroulant dans la cellule du mélangeur interne. L'évolution de torque en fonction de temps et le taux d'anhydride maléique introduise dans PEHD sans DCP est reportée dans la figure 7 celle-ci peut être commentée en disant que le torque dans tous les systèmes sans augmentes avec l'incorporation de AM ce ci peut être du au l'augmentation de la viscosité de PEHD modifiée par l'anhydride maléique puis le torque n'évolue pas avec la concentration en AM ce comportement s'explique d'un part la réaction de greffage n'est pas terminée (il faut plus de temps) et d'autre part les interactions formées entre PEHD et AM sans physique n'est pas chimique(ce qui confirme FTIR)

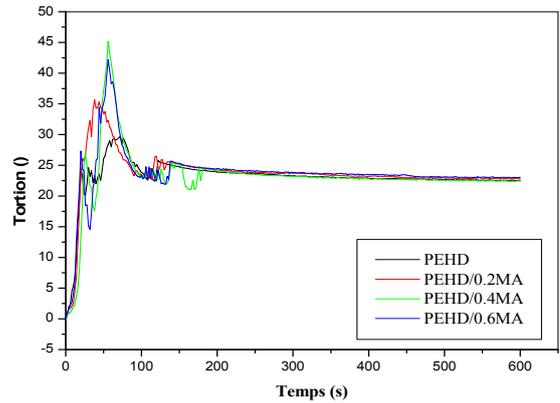


Fig.6 : évolution du couple de résistant en fonction du temps de malaxage et taux d'incorporation de AM pour le système PEHD /AM sans peroxyde

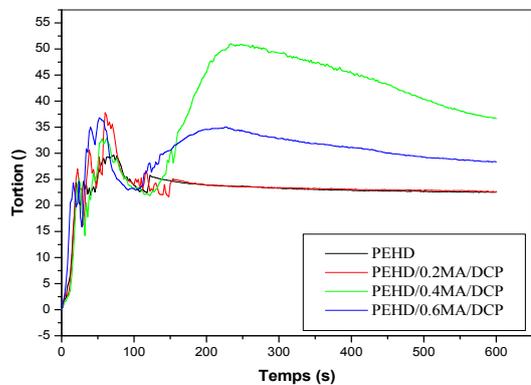


Fig.7: évolution du couple de résistant en fonction du temps de malaxage et taux d'incorporation de AM pour les systèmes PEHD /AM avec peroxyde

D'après les courbes on observe que le torque augmente avec l'augmentation de taux de AM jusqu'à un seuil puis diminue pour atteindre définitivement un palataux constante est identique à celle du PEHD c'est le cas du PEHD 0.2 AM et 0.2 DCP

Par contre les autres PEHD modifiées montrent une augmentation de torque puis une diminution mais il reste toujours supérieur au plateau de PEHD ce ci est dû au greffage chimique de AM sur les chaînes polymériques et par conséquent augmente la viscosité du PEHD modifiée

La chute remarquée pourrait être attribuée à un effet dit de « plastification interne » de la masse fondue due certainement à une diminution corrélative des interactions entre les chaînes,

En effet tous les mélanges ont été préparés dans les conditions vitesse et de température pendant 10 min et on peut considérer que ce temps de chauffage est suffisant pour que tout le peroxyde soit décomposé et que l'état de fusion de la masse est plus ou moins homogène

D'après les figures l'effet de peroxyde sur taux de greffage est plus remarquable ; il engage la réaction d'initiation pour génère des radicaux libres ; les radicaux ainsi formes initieront le mécanisme de greffage, De manière assez générale, il semblerait qu'une augmentation de la concentration en amorceur soit susceptible d'augmenter le taux et l'efficacité du greffage [7],[8].

IV. CONCLUSION

Le présent travail avait pour but d'établir des corrélations entre les propriétés rhéologiques et physiques d'une matrice thermoplastique ; d'un monomère de greffage et d'un amorceur organique.

Cependant pour que la modification soit assurée entre la résine et l'AM, nous avons eu recours à réaliser la modification l'état fondu par deux modes de malaxage et à l'incorporation d'un tiers agent. Il s'agit du DCP à taux égal 0.2 % .

Le greffage a été mis en évidence par l'existence des bandes d'absorption à 1790 cm^{-1} et 1713 cm^{-1} du groupement carbonyle au moyen de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

L'étude des propriétés rhéologiques en régime statistique a permis de connaître les lois d'écoulement sous diverses conditions de température et de cisaillement. Elle a montré que le torque dans tous les systèmes sont augmentés avec l'incorporation de AM ce qui peut être dû à l'augmentation de la viscosité de PEHD et que l'effet de peroxyde sur taux de greffage est plus remarquable sur tout pour 0.4% de AM

V. LES REFERENCES

- [1] J'arvel'a P., Schucaï L. et J'arvel'a P., Dynamic Mechanical Properties and Morphology of Polypropylene/Maleated Polypropylene Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, vol. 62, p. 813–826.
- [2] Dean Shi, Jinghui Yang, Zhanhai Yao, Yong Wang, Hongliang Huang, Wu Jing, Jinghua Yin, Giovanna Costa, Fonctionnalisation of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion : Mechanism of melt grafting, *POLYMER*, Elsevier Science Ltd, 42, (2001), 5549-5557.
- [3] R.M. Ho, A. C. Su, CH. Wu and S.I. Chen, Fictionalisation of polypropylene via melt mixing, *POLYMER*, Vol. 34, (1993), 3264-3269.
- [4] N.Gaylord, et M.Mehta.« Role of Homopolymerization in the Peroxide-Catalyzed Reaction of Maleic Anhydride and Polyethylene in the Absence of Solvent», *J. Polym.Sci.: Polymer Letters*, Vol.20, 1982, P.481.
- [5] A.Colbeaux.« Comptabilisation de Mélanges Polypropylène/Polyéthylène par Extrusion Réactive». Thèse de Doctorat, INSA, Lyon, 2001, p.340,
- [6] [A.Deffieux.« Nouvelles tendances en chimie des polymères», Cours GFP,Ed. GFP, 111V), 195 (1996).
- [7] R.Hettema, J.Van Tol, and L.P.B.M.Janssen. "In-situ reactive blending of polyethylene and polypropylene in co-rotating and counter-rotating extruders", *Polym.Eng.Sci.*, 1999, 39 (9), 1628-1641.
- [8] J.B.Wong Shing, W.E.Baker, and K.E.Russell. "The effect of reaction conditions on the grafting of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate onto squalane.", *Polym.Prep.*, 1993, 34 (2), 364-369

