

# Caractérisation de la formation de copolymères diblocs promoteurs d'adhésion aux interfaces polyamide 6 – polypropylène des films co-extrudés

Thomas Barraud, Costantino Creton\*, Liliane Léger

Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502 CNRS – Université Paris Sud, Bâtiment 510, 91405 Orsay Cedex, France

\* Laboratoire Physicochimie des Polymères et des Milieux Dispersés, UMR 7615 CNRS – ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, FRANCE

*Résumé :*

## Introduction :

Des assemblages Polyamide 6 – polypropylène (PA6 / PP) sont couramment formés en co-extrusion. L'interface est alors renforcée par des copolymères diblocs PP/PA6, formés in situ, durant les phases de la co-extrusion où les nappes fluides des deux polymères sont en contact, avant cristallisation. Une étude récente [1] a mis en évidence que dans ce cas la quantité de copolymère formée à l'interface était peu sensible aux conditions d'extrusion, et nettement inférieure à la densité de surface de saturation de cette interface, densité à saturation qui ne dépend que de la masse molaire de chacun des deux blocs. Cette non saturation de l'interface n'est pas due à un temps ouvert à la réaction trop bref (bien que celui-ci, en condition de co-extrusion soit beaucoup plus court que pour des assemblages formés en laboratoire par moulage sous compression[2-6]), mais résulte d'une compétition entre formation du copolymère à l'interface par réaction chimique entre les deux partenaires (extrémité NH<sub>2</sub> du PA6 et fonction anhydride maléique porté par le PP) et dilution des copolymères déjà formés lorsque l'aire d'interface augmente sous l'effets des différentes sollicitation mécaniques du film (zones d'écoulement élongationnel).

Afin de mieux cerner cette compétition et de disposer de données fiables pour modéliser le procédé, nous avons entrepris une étude systématique des cinétiques de formation du copolymère à l'interface entre deux films fins de PP et de PA6 à l'équilibre puis en présence d'écoulement conduisant à une augmentation de l'aire d'interface. Nous présentons ici les premiers résultats de cette étude.

## Expérience :

Dans la perspective d'étudier les cinétiques de greffage à l'interface liant/PA6, sur des échelles de temps comparables aux temps de contact entre polymères fluides lors d'une co-extrusion, nous avons mis au point un dispositif expérimental permettant de porter rapidement à des températures supérieures aux températures de fusion du PP et du PA6 des assemblages de films minces PP liant et PA6. Pour cela, les films sont mis au contact et enserrés entre deux pastilles de silicium de très faible inertie thermique. Pour éviter l'adhésion entre le PA6 et le silicium, on intercale un film barrière en Upilex (qui ne fond pas aux températures de l'étude et adhère peu aux deux polymères étudiés). Une pression est appliquée au moyen de plots de ruban adhésif tenant à haute température, afin d'assurer un bon contact entre les films. L'ensemble est alors introduit dans un four thermostaté à 250°C. Dans un premier temps les cinétiques de montée en température ont été enregistrées à l'aide d'un thermocouple cuivre

constantan glissé dans les assemblages. Cette première étude permet de repérer les temps au bout desquels les températures de fusion du PP et du PA6 sont atteintes, respectivement 5 et 18 secondes, pour une température de four de 250°C.

Des échantillons ont alors été réalisés à partir de films de liant ( mélanges PP et PP portant des fonctions anhydride maléique) de 50µm et de films de PA6 de 25µm. Le dispositif expérimental est présenté schématiquement en figure 1, où on a noté « échantillon » l'assemblage liant/PA6.

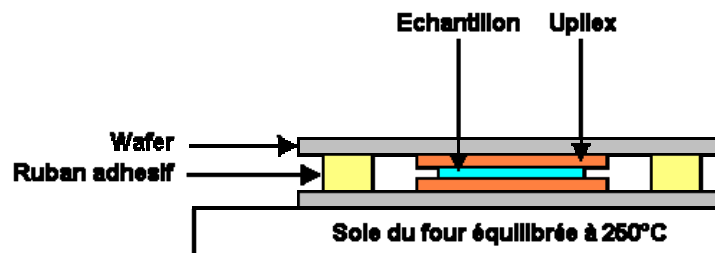


Figure 1 : représentation schématique du dispositif expérimental permettant une montée en température rapide et un recuit à temps court de sandwich PP/PA6.

Pour caractériser la quantité de copolymère PP-PA6 formé à l'interface par réaction des groupements anhydride maléique portés par les molécules de PP sur l'extrémité NH<sub>2</sub> des molécules de PA6, nous avons suivi la méthode proposée par E. Boucher [2] : après dissolution sélective du PA6 dans l'acide formique, le PA6 restant sur la surface du PP (et qui provient donc uniquement de PA6 lié au PP) a été dosé par XPS. Les premiers essais de dosage XPS ont été réalisés au Cemef avec l'aide de Robert Combarieu.

La figure 2 présente une première série de résultats obtenus avec deux liants PP différents et de l'Ultramid B3 pour le PA6.

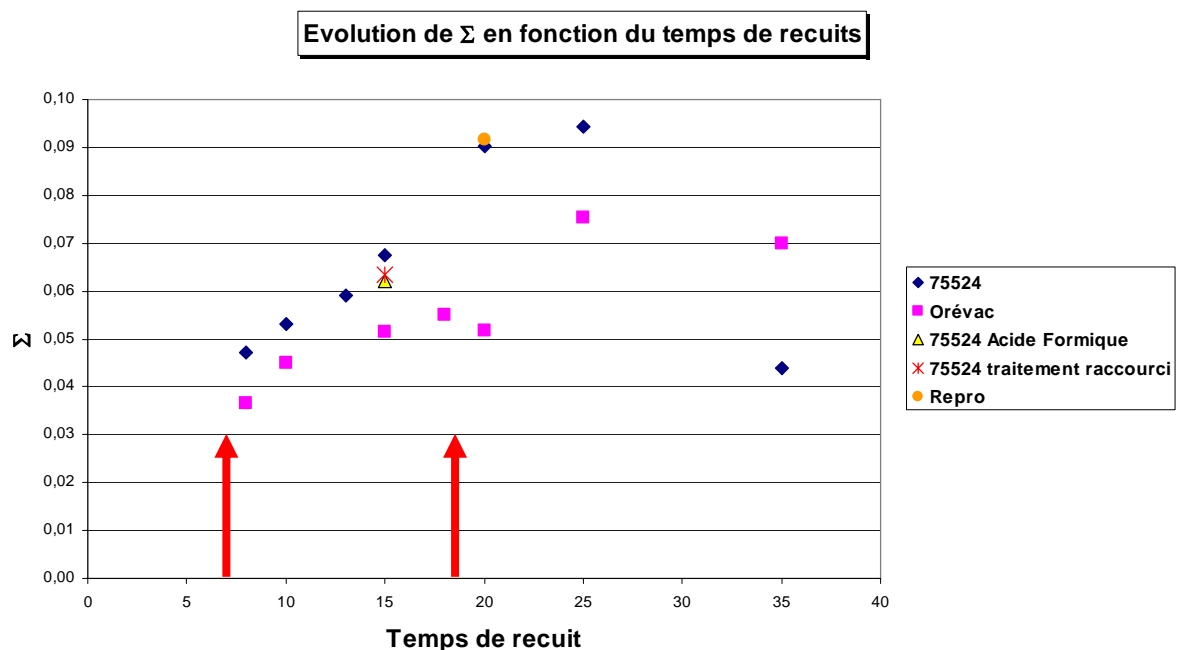


Figure 2 : Evolution de la densité de surface de copolymères formés avec le temps de recuit pour deux liants PP assemblées à de l'Ultramid B3. Les flèches indiquent les temps de passage à la température de fusion respectivement du PP et du PA6.

On peut nettement observer des tendances montrant que plus le temps de recuit est grand et plus la densité de copolymères formés à l'interface est importante. Il est intéressant de noter que lors de la fusion du PA6, une accélération de la cinétique de greffage apparaît, significative d'une augmentation de la mobilité des chaînes de PA6 permettant de relancer et donc d'augmenter la cinétique de greffage.

### **Conclusion :**

Nous avons montré la faisabilité de la fabrication d'assemblages PP/PA6 à partir de films pressés en contact et porté rapidement à des températures supérieures aux températures de fusion du PP et du PA6, avec des cinétiques de montée en température comparables aux temps caractéristiques des procédés de co-extrusion. Nous avons alors commencé d'étudier de façon systématique les cinétiques de formation de ces copolymères promoteurs d'adhésion PP-PA6 en l'absence de tout écoulement (greffage résultant uniquement de la diffusion des espèces réactives vers l'interface) dans des conditions significativement proches des conditions de la co-extrusion. L'étape suivante sera de provoquer un écoulement dans les mêmes conditions de température (par exemple en écrasant le sandwich sous forte pression) afin de quantifier l'effet d'un écoulement augmentant l'aire d'interface sur la formation des copolymères. Des temps rapides des échantillons formés avec et sans écoulement permettront alors de caractériser le rôle de l'étirage de l'interface sur l'efficacité des copolymères à promouvoir l'adhésion à ces interfaces.

[1] H. Bondil , Thèse Université Paris VI, 2006

[2] E. Boucher, J.P. Folkers, H. Herve, L. Léger, C. Creton, *Macromolecules*, **1996**, 29, p.774

[3] E. Boucher, J.P. Folkers, C. Creton, H. Herve, L. Léger, *Macromolecules*, **1997**, 30, p.2102

[4] F. Kalb, L. Léger, C. Creton, C. J. G. Plummer, P. Marcus, A. Magalhaes, *Macromolecules*, **2001**, 34, p.2702

[5] C. Laurens, R. Ober, C. Creton, L. Léger, *Macromolecules*, **2004**, 37, p.6806

[6] C. Laurens, C. Creton, L. Léger, *Macromolecules*, **2004**, 37, p.6814

Les auteurs remercient ARKEMA pour son soutien financier et pour avoir fourni les matériaux.