



HAL
open science

Conditions d'apparition du phénomène de désenchevêtrement dans le cas de polyéthylènes branchés

Christian Peiti, Jean-Marc Haudin, Bruno Vergnes

► To cite this version:

Christian Peiti, Jean-Marc Haudin, Bruno Vergnes. Conditions d'apparition du phénomène de désenchevêtrement dans le cas de polyéthylènes branchés. 46ème Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Oct 2011, Nancy, France. 3 p. hal-00675595

HAL Id: hal-00675595

<https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00675595>

Submitted on 1 Mar 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Conditions d'apparition du phénomène de désenchevêtrement dans le cas de polyéthylènes branchés

C. Peiti, J. M. Haudin et B. Vergnes

*MINES ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux, UMR CNRS 7635
BP 207, 06904, Sophia Antipolis*

Résumé : Le phénomène de désenchevêtrement s'observe sur les polyéthylènes branchés obtenus par procédés radicalaires lorsqu'on leur applique un écoulement de cisaillement. Il se manifeste par la modification des propriétés viscoélastiques et par la diminution de la viscosité en écoulement permanent. Selon le dispositif utilisé, les taux de cisaillement appliqués peuvent varier dans une large gamme, de $0,01 \text{ s}^{-1}$ à 1 s^{-1} en écoulement entre cône et plan à quelques s^{-1} dans une géométrie de Couette. Nous ne présentons ici que le cas de la géométrie cône plan. Le protocole de mesure consiste à faire subir au matériau, préalablement recuit et stabilisé, un saut de vitesse de déformation pendant un temps très long, pour observer la décroissance du couple qui suit la phase d'établissement de l'écoulement permanent. Notre travail va consister à déterminer le taux de cisaillement minimum à appliquer pour observer la diminution du couple, sur quatre matériaux de différente architecture moléculaire. Une interprétation de l'existence de ce taux de cisaillement minimum sera proposée à partir des travaux publiés sur l'influence des conditions de mise en œuvre sur la cristallinité.

Mots-clé : Rhéologie, cisaillement, enchevêtrements

1. Introduction

Les polyéthylènes obtenus par procédés radicalaires sont toujours largement utilisés pour l'obtention de films rétractables, mais aussi très souvent en mélange avec d'autres polyoléfines présentant de meilleures propriétés mécaniques et optiques pour des applications en emballage. L'excellente processabilité de ces produits branchés a été mise en évidence dans de nombreux travaux publiés dans les années 1980 [1]. Sous l'effet d'un écoulement de cisaillement, les propriétés viscoélastiques sont modifiées et la viscosité diminue, ce qui constitue un avantage pour la mise en œuvre. Ce phénomène, désigné par le terme anglais de « shear refinement », est attribué à la modification des enchevêtrements. Il n'est pas possible d'observer directement les enchevêtrements dans l'écoulement, ainsi toutes les méthodes proposées consistent à mesurer les propriétés après un écoulement de cisaillement et à les comparer à celles d'un échantillon témoin ayant subi un recuit pour effacer tous les effets de mémoire antérieurs au traitement. Pour établir la comparaison, il faut refroidir l'échantillon traité, puis le refondre à nouveau. Cette étape fondamentale du traitement n'est que rarement décrite. Par contre, il existe de nombreux travaux ayant trait à l'influence du taux de cisaillement sur la cristallisation du matériau. Les théories proposées sur le mécanisme de cristallisation font état d'un taux de cisaillement minimum pour atteindre un régime permettant l'orientation des macromolécules.

Notre travail va consister à mettre en évidence ce taux de cisaillement sur des matériaux de différentes architectures moléculaires, obtenus par procédé tubulaire et autoclave.

2. Matériaux et méthodes

Les matériaux utilisés sont des polymères commerciaux fabriqués par la société Total pour trois d'entre eux et la société LyondellBasell pour le quatrième. Nous les nommerons par les lettres A, B, C et D, par ordre de viscosité croissante. Les mesures rhéologiques ont été effectuées sur un rhéomètre Arès standard (TA Instruments) à des températures comprises entre 140 et 180°C . Nous avons déterminé, pour chacun d'entre eux, l'énergie d'activation de la viscosité ainsi que différents temps de relaxation à une température de référence de 140°C . Ces mesures ont également permis d'évaluer le module au plateau caoutchoutique en utilisant une méthode proposée par Liu et al. [2] fondée sur le maximum de G'' .

Les mesures en saut de vitesse de déformation ont été effectuées à 160°C sur des échantillons préalablement stabilisés par adjonction de 0,5% d'Irganox 1010. Des mesures en fonction du temps montrent que les modules mesurés sont stables sur une durée de 10h et qu'il est nécessaire d'effectuer un recuit d'au moins 2h pour effacer tout effet d'un traitement thermomécanique antérieur. Ce dernier phénomène se manifeste par une croissance des

modules au cours des deux premières heures, due au réenchevêtrement des macromolécules.

Les caractérisations moléculaires ont été effectuées au Groupement de Recherche de Lacq par chromatographie d'exclusion stérique, afin de déterminer la répartition des masses molaires et d'en déduire le taux des branchements longs. Des mesures par résonance magnétique nucléaire ont été effectuées au Laboratoire des Polymères et Matériaux Industriels à l'Université de Pau, afin de déterminer le taux des branchements courts.

2. Caractérisation rhéologique et moléculaire

Les Tableaux 1 et 2 résument les principales caractéristiques obtenues.

Matériau	Temps long (s)	Temps de Cole Cole (s)	Temps de Carreau (s)	Temps moyen (s)
A	16	9	2,3	0,15
B	20	12	3,8	0,62
C	57	15	11,2	1,65
D	110	25	17,2	1,80

Tableau 1. Temps caractéristiques des différents matériaux pour la température de 160°C.

Matériau	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	g' (-)	I_p (-)	N_B (-)
A	14 400	106 500	0,40	7,4	2,4
B	15 550	111 600	0,65	7,5	0,6
C	13 400	70 000	0,60	7,8	1,4
D	12 250	95 000	0,50	5,2	1,6

Tableau 2. Caractérisations moléculaires des différents matériaux : M_n = masse molaire en nombre ; M_w = masse molaire en poids ; g' = facteur de branchement, I_p = indice de polymolécularité ; N_B = nombre de branchements/1000 C.

3. Résultats obtenus en saut de vitesse de déformation

Le protocole retenu est le suivant : le matériau stabilisé est pressé entre deux plaques chauffées à 180°C, puis trempé (40°C/min) jusqu'à 150°C et ensuite refroidi plus lentement (1°C/min). Les éprouvettes ainsi obtenues sont placées entre les outils du rhéomètre (cône et plan) et maintenues pendant deux heures avant de lancer la mesure. L'objectif recherché est de déterminer le taux de

cisaillement minimum en deçà duquel on n'observe pas de variation de viscosité. Le critère que nous avons retenu est que la viscosité est constante si elle ne varie pas de plus de 2% pendant un temps de 2h. La Figure 1 montre l'évolution de la viscosité en fonction du temps pour le matériau A soumis à trois cisaillements différents.

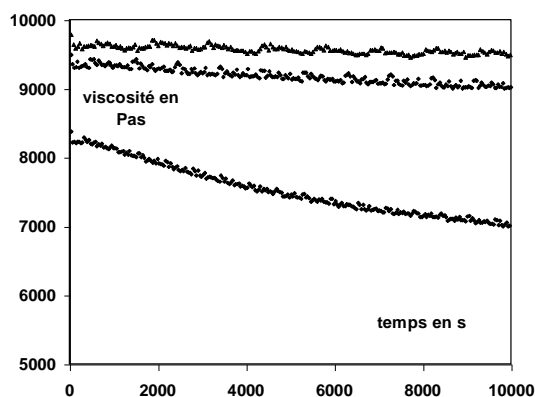


Figure 1. Représentation de la viscosité en fonction du temps pour des taux de cisaillement de 0,125, 0,16 et 0,25 s⁻¹.

On constate que la viscosité décroît en fonction du temps pour les vitesses de 0,16 et 0,25 s⁻¹ et qu'elle reste quasiment constante pour le taux de cisaillement de 0,125 s⁻¹. Le même protocole a été utilisé sur les quatre matériaux et a permis d'obtenir ce taux de cisaillement minimum. La Figure 2 montre l'évolution de ce taux en fonction de la viscosité du produit, calculée pour cette valeur. On constate que ce taux de cisaillement minimum est d'autant plus élevé que le matériau est fluide.

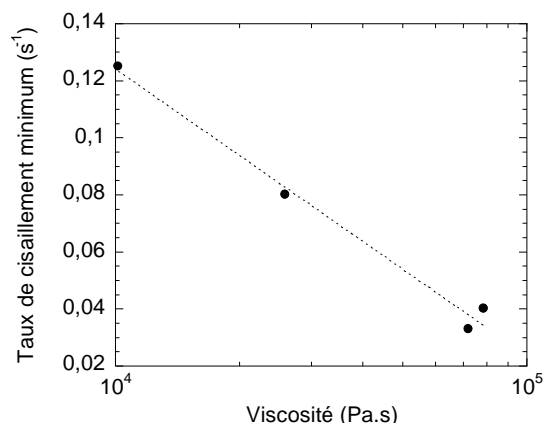


Figure 2. Représentation du taux de cisaillement minimum en fonction de la viscosité calculée à ce même taux.

Une autre représentation consiste à tracer le taux de cisaillement minimum en fonction du nombre d'enchevêtrements, obtenu à partir des mesures au plateau caoutchoutique (Fig. 3).

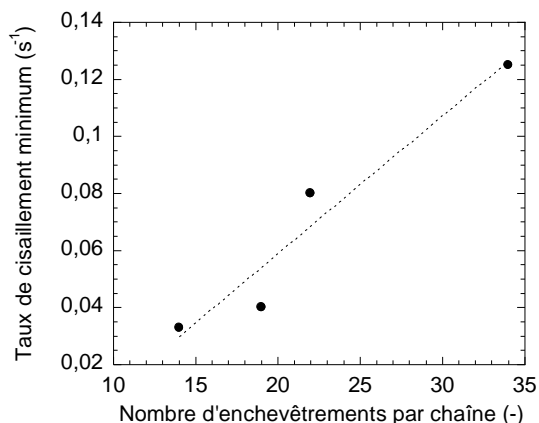


Figure 3. Représentation du taux de cisaillement minimum en fonction du nombre d'enchevêtrements par chaîne.

Cette figure nous montre qu'il faut exercer un taux de cisaillement d'autant plus élevé que le nombre d'enchevêtrements augmente.

4. Interprétation

L'existence d'un taux de cisaillement minimum à imposer pour observer la modification des enchevêtrements a été mise en évidence pour différents polyéthylènes branchés. On peut relier ce taux de cisaillement au nombre d'enchevêtrements. Pour donner une interprétation physique de ce phénomène, on peut se référer à différents travaux ayant trait à l'influence des conditions de mise en œuvre sur la cristallisation de polymères, notamment le polybutène. Lagasse et Maxwell [3] ont mis en évidence l'existence d'un taux de cisaillement critique en deçà duquel on n'observe aucun effet sur la cinétique de cristallisation. La raison du couplage entre écoulement et cristallisation est attribué à la modification des enchevêtrements, selon Baert [4] entre autres. La plupart des études de ce phénomène ont été effectuées sur des rhéomètres rotatifs et à cylindres coaxiaux. Les platines de cisaillement de type Linkam ont aussi été largement utilisées.

Acierno et al. [5], qui ont effectué des observations couplées rhéologiques et optiques sur des polybutènes de différentes masses molaires, ont proposé de relier au nombre de Weissenberg critique, $We_{crit} = \dot{\gamma}_{crit} \lambda_{max}$, produit du taux de cisaillement critique et du temps de relaxation le plus long, un nombre $\theta = t(\dot{\gamma}) / t(stat)$, rapport du temps de cristallisation sous cisaillement et du temps de cristallisation statique. Une courbe unique relie We_{crit} à θ pour différents polybutènes. Ils trouvent que, pour un nombre de Weissenberg inférieur à 1,

on n'observe aucun effet. Les effets d'écoulement entraînent un changement de la morphologie obtenue. Pour les basses vitesses de cisaillement, on obtient des structures de type sphérolitique. Pour les plus hautes vitesses de cisaillement, on obtient des structures orientées, de type shish-kebab. Le nombre de Weissenberg associé est de 500 [5]. Les nombres de Weissenberg obtenus pour nos matériaux en utilisant la définition proposée par Acierno et al. [5] sont compris entre 2 et 4. Nous n'avons toutefois pas pu mettre en évidence de relation claire entre ces nombres de Weissenberg et les différents temps caractéristiques présentés au Tableau 1.

3. Conclusions

Nous avons mis en évidence que la modification des enchevêtrements de polymères branchés, qui se manifeste par la diminution de la viscosité, n'apparaît qu'au dessus d'un taux de cisaillement critique et que ce taux varie avec le nombre d'enchevêtrements par chaîne, déterminé à partir de mesures au plateau caoutchoutique. L'existence d'un taux de cisaillement critique a déjà été mentionnée dans des études se rapportant à l'influence des conditions de mise en œuvre sur les structures cristallines obtenues. Pour quantifier ce taux de cisaillement critique, il a été proposé de définir un nombre de Weissenberg critique, qui pourrait être relié à différents temps de relaxation.

Références

- [1] Peiti C. *Mise en évidence des effets d'un traitement thermomécanique sur le comportement rhéologique du polyéthylène basse densité*, Mémoire bibliographique, Ecole des Mines de Paris (2008).
- [2] Liu C., He J., Van Ruymbeke E., Keunings R., Bailly C., Evaluation of different methods for the determination of the plateau modulus and the entanglement molecular weight, *Polymer*, 47, 4461-4479 (2006).
- [3] Lagasse R.R., Maxwell B., Experimental study of kinetics of polymer crystallization during shear-flow, *Polym. Eng. Sci.*, 16, 189-199 (1976).
- [4] Baert J., *Flow induced crystallization of poly-1-butène*, Thèse de Doctorat, Université catholique de Louvain (2009).
- [5] Acierno S., Palomba B., Winter H.H., Grizzuti N., Effect of molecular weight on the flow-induced crystallization of isotacticpoly(1-butene), *Rheol. Acta*, 42, 243-250 (2003).