



**HAL**  
open science

# Modification des propriétés rhéologiques de polyéthylènes branchés par traitement thermomécanique

Christian Peiti, Jean-Marc Haudin, Bruno Vergnes

► **To cite this version:**

Christian Peiti, Jean-Marc Haudin, Bruno Vergnes. Modification des propriétés rhéologiques de polyéthylènes branchés par traitement thermomécanique. *Rhéologie*, 2014, 25, pp.49 - 57. hal-01108909

**HAL Id: hal-01108909**

**<https://minesparis-psl.hal.science/hal-01108909>**

Submitted on 23 Jan 2015

**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.

# Modification des propriétés rhéologiques de polyéthylènes branchés par traitement thermomécanique

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

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

Reçu le 21 août 2013 - Version finale acceptée le 11 mars 2014

-----

**Résumé** : Le phénomène de « shear refinement » a été étudié sur quatre polyéthylènes basse densité (PEBD), caractérisés sur le plan moléculaire et rhéologique. Ils ont été soumis à un pré-cisaillement dans un rhéomètre cône-plan et la diminution de viscosité, associée au désenchevêtrement des macromolécules, a été analysée en fonction de différents paramètres mécaniques : taux de cisaillement, déformation, contrainte, énergie spécifique. Il apparaît que les mécanismes de désenchevêtrement sont complexes et ne sont pas explicables par un seul paramètre moléculaire, comme par exemple la masse molaire entre enchevêtrements.

**Mots-clé** : Polyéthylène basse densité, structure moléculaire, enchevêtrements, rhéologie, « shear refinement »

[Abridged English version on last page]

## 1. Introduction

Le terme anglais de « shear refinement » désigne la modification des propriétés d'écoulement d'un polymère à la suite d'un traitement thermomécanique appliqué au polymère fondu. Ce phénomène est habituellement interprété en termes de modification des enchevêtrements. Il ne faut pas le confondre avec la transition brutale enchevêtrement/désenchevêtrement des polymères linéaires, responsable par exemple du défaut de « stick-slip » [1]. Il s'agit ici au contraire d'un phénomène très progressif.

Les polyéthylènes basse densité radicalaires (PEBD) possèdent une structure moléculaire complexe, caractérisée par la présence de branchements longs, qui dépend du type de réacteur utilisé (tubulaire ou autoclave) et des conditions de polymérisation. Du fait de leur architecture moléculaire, les propriétés rhéologiques des PEBD sont très sensibles à un cisaillement préalable : diminution souvent modérée de la viscosité [2-5], diminution du gonflement [2, 3, 5, 6], variations substantielles des propriétés en élongation (par exemple, diminution du « melt strength » [7]). Ces polymères ont donc été retenus ici pour une analyse approfondie du « shear refinement » en termes de désenchevêtrement progressif des macromolécules.

Les enchevêtrements n'étant pas observables directement, on ne peut mesurer que leurs effets sur les propriétés mécaniques et thermiques. Nous allons donc quantifier ces enchevêtrements à partir de mesures rhéologiques. La mesure de la variation de la viscosité sous l'effet d'un pré-cisaillement sera interprétée par la modification de ces enchevêtrements. L'objectif de cet article est d'étudier les critères d'apparition du désenchevêtrement dans une géométrie cône-plan, de mettre en avant la complexité des phénomènes mis en jeu et de montrer qu'une approche trop simpliste est totalement insuffisante pour rendre compte des observations expérimentales.

## 2. Caractérisation moléculaire et rhéologique des matériaux de l'étude

### 2.1 Matériaux de l'étude

Les matériaux que nous allons utiliser sont des PEBD obtenus par polymérisation radicalaire. Tous sont des polymères commerciaux. Trois d'entre eux sont produits par la société Total et le quatrième est fourni par la société LyondellBasell. Nous les désignerons par les lettres A, B, C et D, par ordre de viscosité croissante. Deux d'entre eux, B et C, sont obtenus par procédé tubulaire et les deux autres, A et D, par procédé autoclave. Les caractéristiques tech-

Noms commerciaux	Fournisseur	Appellation	Melt index (g/10min)	Densité à 20°C	Température de fusion (°C)	Type de synthèse
LD 0304	Total	A	4	0,924	111	Autoclave
1840 H	LyondellBasell	B	1,5	0,919	108	Tubulaire
1008 FE 24	Total	C	0,8	0,924	111	Tubulaire
FE 8000	Total	D	0,8	0,924	111	Autoclave

Tableau 1. Caractéristiques techniques des matériaux de l'étude.

niques données par les producteurs sont indiquées dans le Tableau 1.

## 2.2 Caractérisation moléculaire

Les masses molaires moyennes en nombre  $M_n$ , en masse  $M_w$  et en  $z$   $M_z$  ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique au Groupement de Recherche de Lacq, de la société Arkema (Tableau 2). La distribution des masses molaires est quantifiée par les indices de polydispersité  $M_w/M_n$  et  $M_z/M_w$ .

Matériau	$M_n$ (kg/mol)	$M_w$ (kg/mol)	$M_z$ (kg/mol)	$M_w/M_n$ (-)	$M_z/M_w$ (-)
A	14,40	106,5	532,5	7,4	5,0
B	15,55	111,6	1 182,96	7,5	10,6
C	13,40	70	210	7,8	3,0
D	12,25	95	242,25	5,2	2,5

Tableau 2. Valeurs des différentes masses molaires et des indices de polydispersité pour les quatre matériaux.

Le Tableau 3 fournit les taux de branchements courts, obtenus par RMN à l'université de Pau et des pays de l'Adour, et de branchements longs, déduits des mesures de chromatographie d'exclusion stérique. Ils sont exprimés en branches par 1000 C. Le taux de branchements courts intègre les branchements méthyles, éthyles et butyles. Il apparaît que le polymère A a la densité de branchements longs la plus élevée et la densité de branchements courts la plus faible. En revanche, B a la densité de branchements longs la plus faible et la densité de branchements courts la plus élevée. C et D sont assez proches. Ainsi, la polymérisation en autoclave favorise la formation de branchements longs et la polymérisation tubulaire favorise les branchements courts, mais de façon moins marquée.

Matériau	Total courts	Longs
A	11	2,4
B	15	0,6
C	12	1,4
D	14	1,6

Tableau 3. Taux de branchements courts et longs en branches/1000 C.

## 2.3 Caractérisation rhéologique

La rhéométrie classique, en fréquence et en écoulement, donne accès à différents temps de relaxation (Tableau 4) :

- le temps le plus long  $t_l$  est mesuré lors d'expériences de fluage : c'est le produit de la viscosité limite par la complaisance élastique limite.

- le temps moyen de Cole-Cole  $t_{CC}$  est déterminé à partir de mesures en fréquence, en traçant la composante élastique de la viscosité complexe en fonction de la composante visqueuse. La courbe obtenue est un arc de cercle dont le maximum correspond à une pulsation qui est l'inverse du temps de Cole-Cole.

- le temps de relaxation moyen  $t_r$  est défini par le rapport de la viscosité limite à fréquence nulle  $\eta_0$  au module au plateau caoutchoutique.

- le temps caractéristique  $\lambda$  de la loi de Carreau-Yasuda est défini à partir de mesures en écoulement :

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (1)$$

où  $\eta_0$  représente la viscosité limite ;  $a$  et  $m$  sont deux coefficients rendant compte du comportement rhéofluidifiant.

La distribution des temps de relaxation sera quantifiée par le rapport du temps de relaxation le plus long au temps de relaxation moyen.

	$t_l$ (s)	$t_{CC}$ (s)	$\lambda$ (s)	$t_r$ (s)	$t_l/t_r$ (-)
A	40	22	5,6	0,036	1111
B	50	30	9,5	0,15	333
C	144	37	30	0,41	351
D	284	64	45	0,46	617

Tableau 4. Temps caractéristiques obtenus en rhéologie classique à 140°C pour les quatre matériaux.

Pour avoir une idée de la masse entre enchevêtrements, nous avons utilisé l'expression classique :

$$M_e \approx \frac{\rho RT}{G_N^0} \quad (2)$$

où  $\rho$  est la masse volumique,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue et  $G_N^0$  le module au plateau caoutchoutique. La difficulté majeure consiste ici à définir la valeur de ce module. Il existe dans la bibliographie de nombreuses méthodes, qui ont été passées en revue par Liu et al. [8]. En raison de sa simplicité, nous avons choisi la méthode de Marvin et Oser [9], qui définit  $G_N^0$  à partir de la valeur du maximum de  $G''$  en fonction de la fréquence :

$$G_N^0 = 4.83 G''_{max} \quad (3)$$

Comme on peut le voir sur le Tableau 5, les valeurs de module obtenues (de 0,42 à 0,68 MPa) sont faibles par rapport à ce qui est généralement reporté pour des PE linéaires (1,6 à 2,7 MPa). En conséquence, les masses entre enchevêtrements calculées à partir de l'équation (2) sont plus élevées que celles couramment admises (1800 g/mol, toujours pour des PE linéaires). A partir de la masse entre enchevêtrements, on peut ensuite déterminer le nombre d'enchevêtrements par macromolécule  $N_e$ .

	$\eta_0$ (Pa.s)	$G_N^0$ (MPa)	$M_e$ (g/mol)	$N_e$ (-)
A	25 000	0,68	3924	27
B	65 000	0,42	6346	18
C	180 000	0,44	6112	11
D	200 000	0,43	6112	16

Tableau 5. Caractéristiques rhéologiques à 140°C et nombre d'enchevêtrements par macromolécule pour chacun des matériaux (méthode de Marvin et Oser [9]).

Une méthode alternative de détermination de  $G_N^0$  repose sur la valeur du module de croisement  $G_x$  (point où  $G' = G''$ ) et les valeurs des indices de polymolécularité [10] :

$$\log\left(\frac{G_N^0}{G_x}\right) = \frac{0,524 - 0,341 \log \frac{M_w}{M_n} + 1,843 \log \frac{M_z}{M_w}}{1 - 0,599 \log \frac{M_w}{M_n} + 0,841 \log \frac{M_z}{M_w}} \quad (4)$$

Les valeurs obtenues par cette deuxième méthode diffèrent quelque peu des précédentes (Tableau 6), mais les ordres de grandeur demeurent similaires. Par contre, le classement des produits n'est plus le

	$G_N^0$ (MPa)	$M_e$ (g/mol)	$N_e$ (-)
A	0,27	9925	11
B	0,29	9330	12
C	0,15	17760	4
D	0,11	25350	4

Tableau 6. Caractéristiques rhéologiques à 140°C et nombre d'enchevêtrements par macromolécule pour chacun des matériaux (méthode de Nobile et Cocchini [10]).

même et certaines valeurs du deuxième dépouillement semblent peu réalistes.

On voit donc toute la difficulté qu'il peut y avoir pour caractériser le niveau d'enchevêtrement de ces matériaux. Pour la suite, on retiendra principalement que les matériaux A à D se classent par ordre de viscosité et d'élasticité croissantes. A possède le plus de branchements longs et B en possède le moins. A et B sont globalement plus enchevêtrés que C et D. Toutes ces caractéristiques devraient jouer un rôle sur l'influence du cisaillement que nous allons aborder au paragraphe suivant.

### 3. Effet d'un écoulement de cisaillement sur le comportement rhéologique

#### 3.1 Mise au point du protocole de mesure en géométrie cône-plan

Les mesures ont été effectuées à 160°C en géométrie cône-plan. Le protocole retenu consiste à mettre d'abord le matériau dans un état totalement enchevêtré. Pour cela, les échantillons devront être stabilisés (0,5% d'Irganox) et recuits. La stabilisation des échantillons par un antioxydant permet d'imposer des temps d'essais très longs, pouvant atteindre  $10^5$  s. Le temps de recuit imposé est de 7200 s à 160 °C. Après ce recuit, on soumet le matériau à une vitesse de cisaillement continue dans le domaine non-linéaire. La mesure du couple en fonction du temps permet d'observer les différentes phases de l'écoulement :

- la phase d'établissement de la contrainte, qui se traduit par une croissance du couple, suivie d'un pic, puis d'une décroissance ;

- la phase de stabilisation, correspondant à un écoulement établi, qui se manifeste par un palier. La valeur du couple obtenu à ce palier correspond à la viscosité établie : c'est cette valeur qui sera retenue comme étant la viscosité initiale  $\eta(0)$  ;

- la phase de décroissance du couple en fonction du temps, qui traduit l'apparition du phénomène de désenchevêtrement.

A titre d'exemple, la Figure 1 montre l'évolution de la viscosité en fonction du temps sur 2 000 s pour le produit D, cisailé à  $0,16 \text{ s}^{-1}$ . Après un temps d'établissement de l'ordre de 20 s, la viscosité atteint une valeur de plateau à  $29\,000 \text{ Pa.s}$ . Nous observons ensuite, après 520 s environ, une décroissance de cette viscosité en fonction du temps. Au bout de 2 000 s, elle ne vaut plus que  $25\,000 \text{ Pa.s}$ , soit une chute de près de 14 %. Cette chute de viscosité n'est pas due à une perte de matière ou une quelconque instabilité de l'écoulement. D'une part, elle est réversible : si, après la phase de cisaillement, on laisse l'échantillon au repos un certain temps, on va retrouver ensuite ses propriétés d'origine [11]. Il n'y a donc pas de perte de matière. D'autre part, les observations visuelles pendant l'expérience ne montrent pas non plus de fractures de bord.

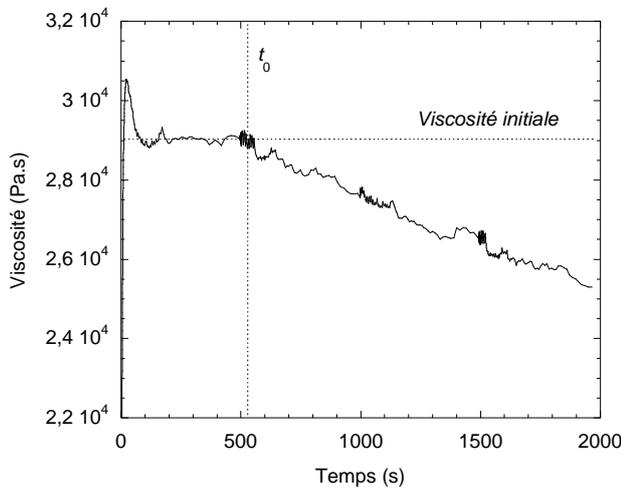


Figure 1. Evolution de la viscosité en fonction du temps pour la vitesse de cisaillement de  $0,16 \text{ s}^{-1}$  pendant un temps de 2000 s (Polymère D,  $160^\circ\text{C}$ ).

### 3.2 Influence du taux de cisaillement et de la déformation

La Figure 2 montre les courbes de viscosité obtenues pour le matériau A en faisant varier le taux de cisaillement entre  $0,16 \text{ s}^{-1}$  et  $0,4 \text{ s}^{-1}$ , pendant un temps de 10 000 s. La chute de viscosité se produit d'autant plus tôt et est d'autant plus importante que le taux de cisaillement est élevé. Ce comportement est rencontré sur les quatre matériaux [11].

Pour s'affranchir de l'effet du taux de cisaillement sur la viscosité initiale, on normalisera dans la suite la viscosité mesurée par cette valeur  $\eta(0)$  et l'on s'intéressera à l'évolution temporelle de la viscosité normée  $\eta/\eta(0)$ . Si l'on trace l'évolution de la viscosité normée en fonction de la déformation  $\dot{\gamma}t$ , on constate qu'il n'y a pas de courbe unique en fonction de la déformation (Figure 3). Ce point a pu

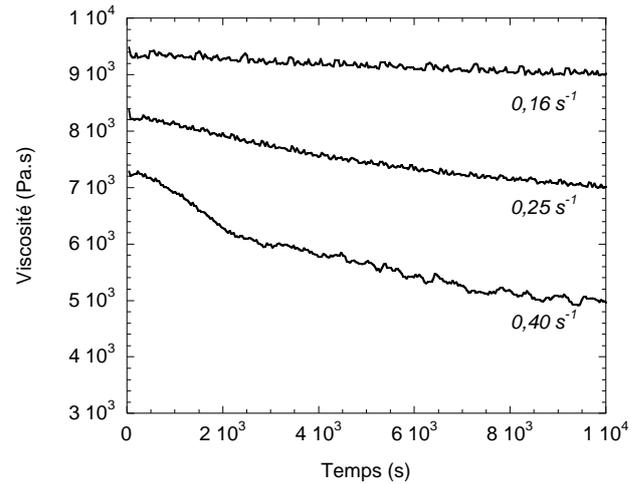


Figure 2. Evolution de la viscosité avec le temps à différents taux de cisaillement (Polymère A,  $160^\circ\text{C}$ ).

être vérifié pour les différents matériaux [11]. Nous en déduisons que la variation de viscosité dépend à la fois de la déformation et de la vitesse de déformation.

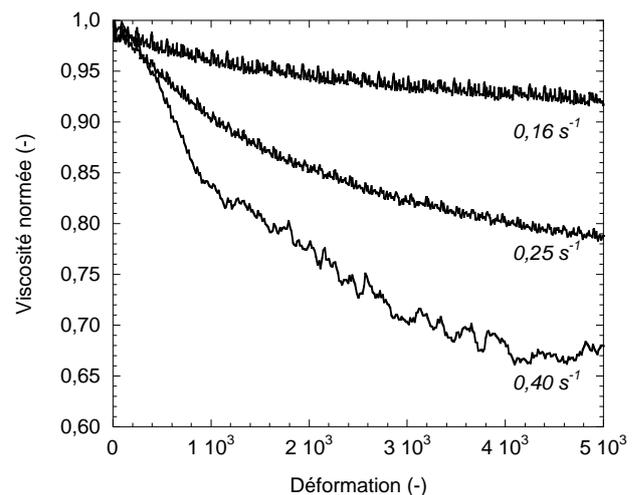


Figure 3. Evolution de la viscosité normée  $\eta(t)/\eta(0)$  en fonction de la déformation (Polymère A,  $160^\circ\text{C}$ ).

### 3.3 Comparaison des différents matériaux

Pour chaque essai, nous pouvons estimer le temps  $t_0$  à partir duquel la viscosité commence à chuter, qui nous permet de calculer la déformation correspondante :  $\gamma_0 = \dot{\gamma}_0 t_0$ . A partir de la viscosité initiale  $\eta(0)$ , on peut aussi calculer la contrainte  $\sigma_0$  appliquée au matériau  $\sigma_0 = \eta(0)\dot{\gamma}_0$  et l'énergie spécifique reçue par celui-ci avant la baisse de viscosité :  $ES_0 = \sigma_0 \dot{\gamma}_0 t_0 = \sigma_0 \gamma_0$ . Les valeurs de ces paramètres pour les produits A à D sont données en Annexe.

La Figure 4 montre l'évolution du temps de début de désenchevêtrement  $t_0$  en fonction du taux de cisaillement appliqué pour les quatre produits. Dans tous

les cas, ce temps décroît très rapidement dès les faibles taux de cisaillement, pour sembler se stabiliser aux valeurs plus élevées. On constate que les produits A et B ont des comportements semblables, de même que les produits C et D. A taux de cisaillement donné, les matériaux se classent donc de la façon suivante en termes de rapidité à se désenchevêtrer :  $D \approx C < B \approx A$ . Nous pouvons rappeler ici que les produits A et B sont a priori plus enchevêtrés que les produits C et D.

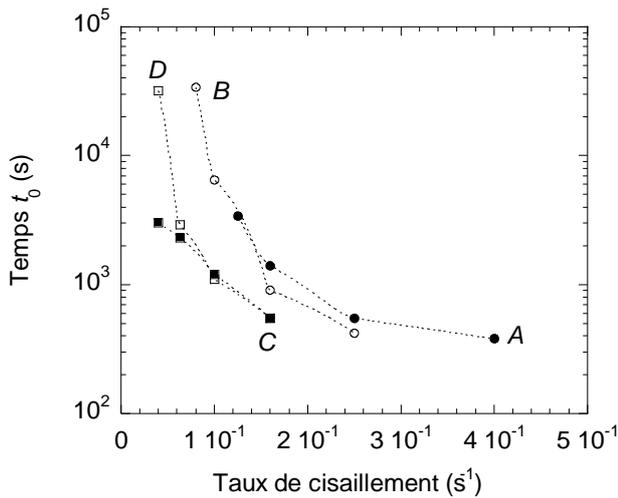


Figure 4. Temps de début de désenchevêtrement en fonction du taux de cisaillement pour les quatre matériaux (160°C).

Les quatre matériaux ont des niveaux de viscosité très différents. Pour un même taux de cisaillement, on peut donc avoir des états de contrainte très variables d'un matériau à l'autre. Si l'on trace maintenant le temps de début de désenchevêtrement  $t_0$  en fonction de la contrainte (Figure 5), on obtient un classement différent :  $A < B \approx D \approx C$ .

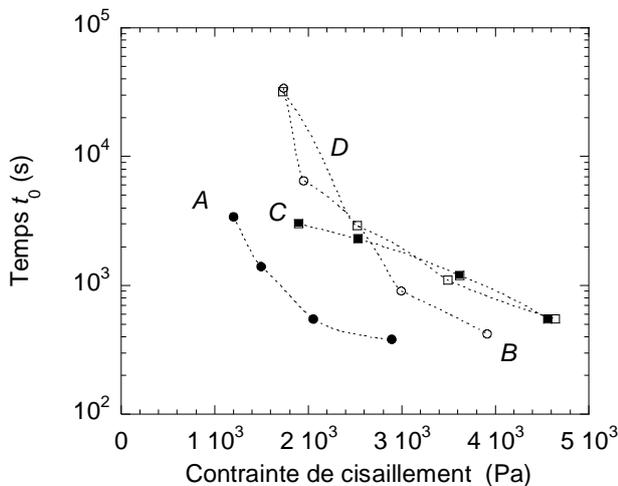


Figure 5. Temps de début de désenchevêtrement en fonction de la contrainte de cisaillement pour les quatre matériaux (160°C).

A la Figure 6, nous avons tracé le temps de désenchevêtrement  $t_0$  en fonction de l'énergie spécifique. A part les points correspondant aux essais à très bas taux de cisaillement, qui présentent des incertitudes de mesure très importantes, en particulier sur le temps de début de désenchevêtrement, tous les matériaux se retrouvent dans la même gamme, entre 300 et 500  $\text{kJ/m}^3$ . On pourrait donc imaginer que c'est l'énergie spécifique qui contrôle le mécanisme de début de désenchevêtrement, mais ce n'est qu'une piste et cette hypothèse demanderait à être validée sur un nombre de cas beaucoup plus large.

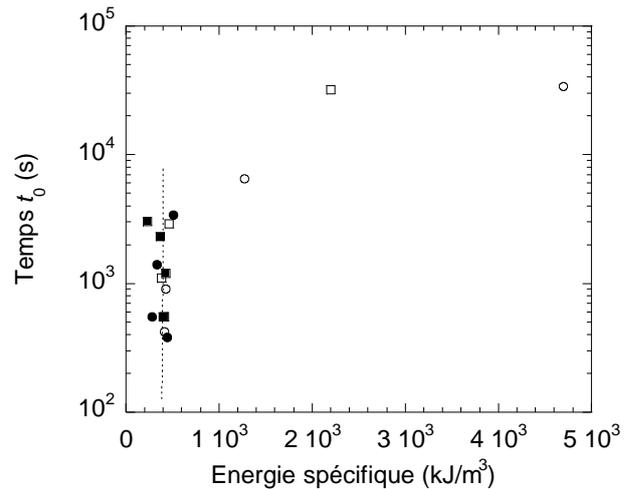


Figure 6. Temps de début de désenchevêtrement en fonction de l'énergie spécifique pour les quatre matériaux (A : ●, B : ○, C : ■, D : □, 160°C).

Si l'on s'intéresse maintenant à la déformation au début du désenchevêtrement  $\gamma_0$ , on constate à la Figure 7 qu'elle évolue avec le taux de cisaillement comme le temps de désenchevêtrement, avec un classement analogue des matériaux, les plus enche-

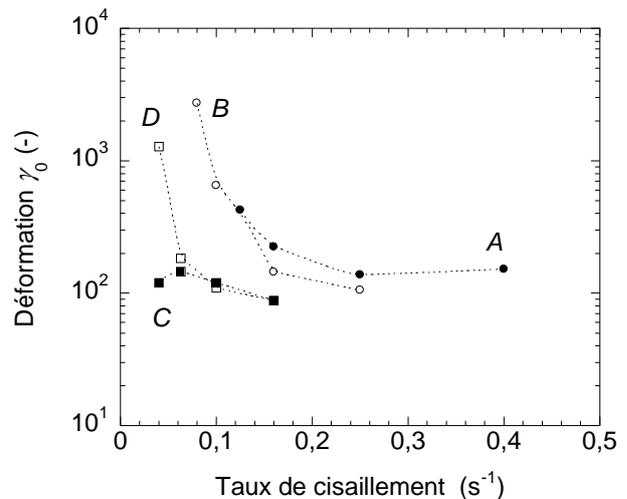


Figure 7. Déformation au début du désenchevêtrement en fonction du taux de cisaillement pour les quatre matériaux (160°C).

vêtrés nécessitant à taux de cisaillement fixé, des déformations plus importantes.

Par contre, si l'on trace cette déformation en fonction de la contrainte, la Figure 8 nous montre un résultat très différent : au-dessus de 3000 Pa, tous les matériaux sont confondus. Par contre, en dessous de ce seuil, ils se regroupent deux à deux, A et C d'un côté, B et D de l'autre.

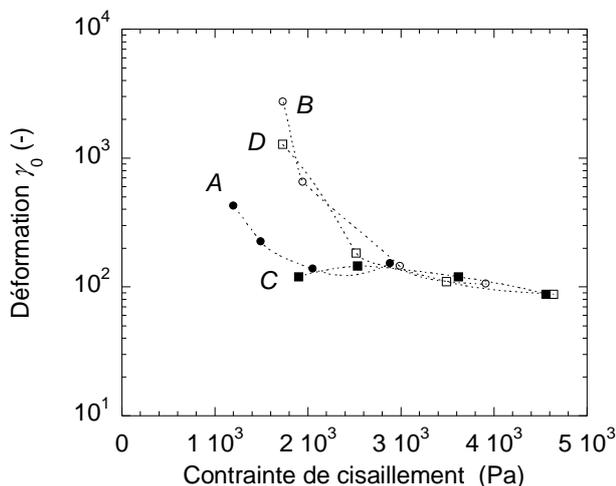


Figure 8. Déformation au début du désenchevêtrement en fonction de la contrainte de cisaillement pour les quatre matériaux ( $160^\circ\text{C}$ ).

Une fois le désenchevêtrement commencé, les cinétiques d'évolution des quatre matériaux peuvent être comparées en traçant la viscosité normée en fonction du temps pour le même taux de cisaillement de  $0,16 \text{ s}^{-1}$  (Figure 9).

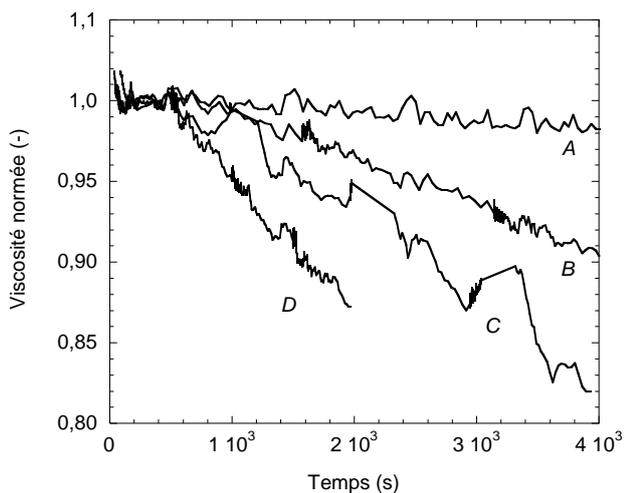


Figure 9. Evolution de la viscosité normée en fonction du temps pour les quatre matériaux ( $160^\circ\text{C}$ ,  $\dot{\gamma} = 0,16 \text{ s}^{-1}$ ).

On observe que les polymères A, B, C, D se désenchevêtrent dans cet ordre, le D (le plus visqueux) présentant la cinétique la plus rapide. Les polymères les plus enchevêtrés (A et B) sont aussi les plus lents

à désenchevêtrer. Là aussi, ce classement pourrait laisser supposer que c'est la contrainte, plus que le taux de cisaillement, qui contrôle le désenchevêtrement. Nous avons donc sélectionné, dans les essais déjà réalisés, ceux qui avaient été conduits à des niveaux de contrainte voisins : par exemple le A à  $0,16 \text{ s}^{-1}$  ( $\sigma_0 = 1496 \text{ Pa}$ ), le B à  $0,08 \text{ s}^{-1}$  ( $\sigma_0 = 1736 \text{ Pa}$ ), le C à  $0,04 \text{ s}^{-1}$  ( $\sigma_0 = 1900 \text{ Pa}$ ) et le D à  $0,04 \text{ s}^{-1}$  ( $\sigma_0 = 1728 \text{ Pa}$ ). On peut voir à la Figure 10 que, dans ce cas-là, la différence entre les produits est beaucoup moins marquée. Il semblerait donc qu'une fois le désenchevêtrement amorcé, ce soit la contrainte appliquée, plus que l'architecture moléculaire, qui détermine la cinétique, en tous cas aux temps courts.

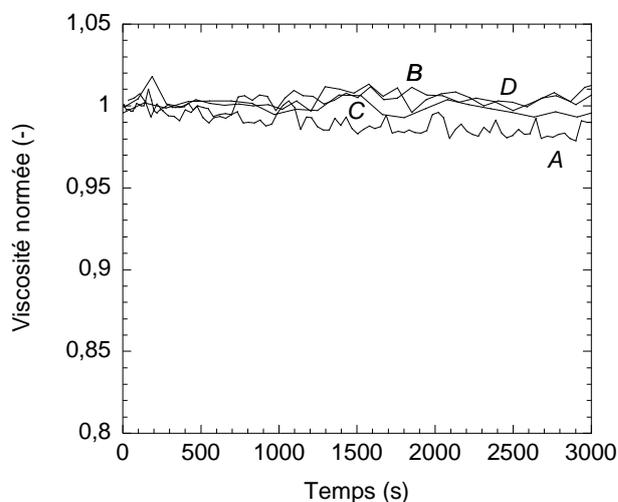


Figure 10. Evolution de la viscosité normée en fonction du temps pour les quatre matériaux ( $160^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_0 \approx 1700 \text{ Pa}$ ).

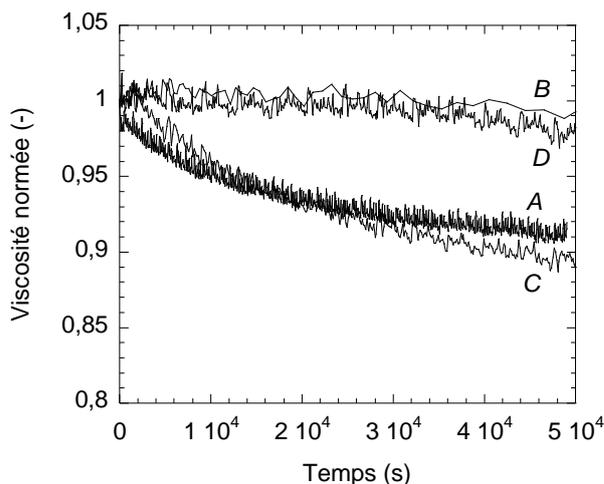


Figure 11. Evolution de la viscosité normée aux temps longs en fonction du temps pour les quatre matériaux ( $160^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_0 \approx 1700 \text{ Pa}$ ).

En effet, si l'on regarde maintenant ce qu'il se passe aux temps longs (ici après 50 000 s), on constate

Figure 11 que c'est le produit C qui montre la chute la plus forte de viscosité ( $\eta/\eta(0) = 0,90$ ), suivi du produit A ( $\eta/\eta(0) = 0,91$ ), puis des produits D et B très peu modifiés (respectivement 0,98 et 0,99 pour  $\eta/\eta(0)$ ).

#### 4. Discussion

Les mesures effectuées sur le rhéomètre rotatif ont montré que l'application d'un écoulement de cisaillement pendant un certain temps permettait de diminuer la viscosité des quatre matériaux, sous l'effet de ce que l'on suppose être un mécanisme de désenchevêtrement. Ce désenchevêtrement se met en place après un certain temps  $t_0$  ou une certaine déformation  $\gamma_0$ . Ensuite, la viscosité diminue pour se stabiliser après des temps parfois très longs [11].

Les cinétiques de désenchevêtrement présentées Figure 9 montrent qu'aux temps courts, le matériau A est le plus lent à se désenchevêtrer et que le D est le plus rapide. Par contre, aux temps longs, c'est A et C qui se désenchevêtrent le plus à contrainte donnée, alors que D et B sont peu affectés et ont des comportements similaires (Figure 11).

Pour résumer, suivant que l'on raisonne à taux de cisaillement fixé ou à contrainte fixée, et suivant le critère que l'on choisit pour caractériser le désenchevêtrement (temps nécessaire au désenchevêtrement, déformation au début du désenchevêtrement, cinétique aux temps courts, valeur limite aux temps longs), les différents matériaux ne se classent pas de manière identique. Il est donc probable que, sous le vocable très général de désenchevêtrement, se cachent plusieurs mécanismes différents, impliquant des caractéristiques moléculaires différentes (nombre d'enchevêtrements, longueur et distribution des branchements,...).

Si les conditions de démarrage du mécanisme de désenchevêtrement ne semblent pas clairement reliées à la structure macromoléculaire, il semble bien par contre que les cinétiques et les niveaux de diminution de viscosité atteints le soient : plus le matériau est fluide et enchevêtré (cas du matériau A), plus il sera difficile à désenchevêtrer. Au contraire, plus il sera visqueux et peu enchevêtré (cas du matériau D) et plus il sera facile à désenchevêtrer.

Il est intéressant d'essayer de confronter les résultats de cette étude aux données de la littérature concernant la cristallisation en écoulement. En effet, les phénomènes de cristallisation en écoulement sont directement conditionnés par l'état du polymère

fondu au moment de la cristallisation. Les modèles invoquent l'orientation et l'étirement des macromolécules, donc un certain degré de désenchevêtrement (par exemple [12]). Les travaux pionniers de Lagasse et Maxwell [13] 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. Par la suite, ce taux de cisaillement critique a été défini comme l'inverse du temps de reptation, souvent assimilé au temps de relaxation le plus long [12, 14-16]. A partir des temps longs donnés dans le Tableau 4 et des énergies d'activation de la viscosité [11], nous avons calculé ce paramètre en supposant que c'est l'indicateur d'un début de désenchevêtrement. Nous obtenons pour les polymères de A à D à 160°C, en  $s^{-1}$ : 0,061 ; 0,050 ; 0,018 ; 0,008. Dans tous les cas, nos essais ont été réalisés à des taux de cisaillement supérieurs à ces valeurs critiques et nous avons effectivement observé un désenchevêtrement, même si celui-ci nécessite parfois un temps assez long.

L'analyse de nos résultats montre aussi que l'énergie spécifique peut être un paramètre pertinent pour interpréter l'effet du cisaillement. Dans le cas de la cristallisation en écoulement, ce paramètre a été peu considéré, si l'on excepte les travaux de Janeschitz-Kriegl [17], qui ont montré une relation entre nombre de germes et énergie spécifique.

Si l'on considère que la cristallisation en écoulement est un bon indicateur du désenchevêtrement et de l'étirement des macromolécules à l'état fondu, nos résultats sont en accord qualitatif avec ceux obtenus dans la littérature. Dans ce domaine également se pose le problème du paramètre pertinent : taux de cisaillement, déformation, contrainte, énergie spécifique...

#### 5. Conclusions

Le phénomène de « shear refinement », c'est-à-dire la modification des propriétés rhéologiques d'un polymère par l'application d'un cisaillement, a fréquemment été évoqué, mais sa caractérisation est souvent restée sommaire. Dans ce contexte, nous avons voulu étudier l'influence d'un pré-cisaillement sur la viscosité de quatre PEBD, dans des conditions bien contrôlées. La température a été fixée à 160°C et nous avons fait varier le taux de cisaillement, grâce à un rhéomètre rotationnel. Une des originalités de ce travail a été d'analyser les variations de viscosité en fonction de différents paramètres : taux de cisaillement, déformation, contrainte de cisaillement, énergie spécifique.

Les phénomènes de « shear refinement » sont généralement interprétés en termes de modification des enchevêtrements [18], mais l'influence de l'architecture moléculaire a été rarement étudiée et souvent celle-ci n'est même pas précisée. Nous avons analysé, à l'aide des quatre paramètres mécaniques retenus, le comportement des quatre PEBD, caractérisés sur le plan moléculaire et rhéologique. Suivant que l'on raisonne à taux de cisaillement fixé ou à contrainte fixée, et suivant le critère que l'on choisit pour caractériser le désenchevêtrement (temps nécessaire au désenchevêtrement, déformation au début du désenchevêtrement, cinétique aux temps courts, valeur limite aux temps longs), les différents matériaux ne se classent pas de la même manière. Il est donc probable que le terme de désenchevêtrement recouvre plusieurs mécanismes, impliquant des caractéristiques moléculaires différentes (nombre d'enchevêtrements, longueur et distribution des branchements...). Néanmoins, les cinétiques de désenchevêtrement et les niveaux de diminution de viscosité atteints semblent bien corrélés à la structure moléculaire : plus le matériau est fluide et enchevêtré (matériau A), plus il sera difficile à désenchevêtrer. Au contraire, plus il sera visqueux et peu enchevêtré (matériau D) et plus il sera facile à désenchevêtrer. Enfin, un résultat intéressant est que l'apparition du désenchevêtrement, à des temps différents, pourrait correspondre à un même niveau d'énergie spécifique.

## 6. Références

- [1] Allal, A., Vergnes, B., Molecular interpretation of the "stick-slip" defect of linear polymers, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 164, 1-8 (2009).
- [2] Teh, J.W., Rudin, A., Schreiber, H.P., Shear modification of low density polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1345-1357 (1985).
- [3] Van Prooyen, M., Bremner, T., Rudin, A., Mechanism of shear modification of low density polyethylene, *Polym. Eng. Sci.*, 34, 570-579 (1994).
- [4] Leblans, P.J.R., Bastiaansen, C., Shear modification of low density polyethylene: its origin and its effects on the basic rheological functions of the melt, *Macromolecules*, 22, 3312-3317 (1989).
- [5] Ram, A., Izrailov, L., Shear modification of polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 85-100 (1986).
- [6] Rokudai, M., Influence of shearing history on the rheological properties and processability of branched polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 463-471 (1979).
- [7] Yamaguchi, M., Takahashi, M., Rheological properties of low density polyethylenes produced by tubular and vessel processes, *Polymer*, 42, 8663-8670 (2001).
- [8] 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).
- [9] Oser H., Marvin, R.S., Effect of molecular weight on viscoelastic properties of polymers as predicted by a molecular theory, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 67B, 87-90 (1963).
- [10] Nobile, M.R., Cocchini, F., Evaluation of molecular weight distribution from dynamic moduli, *Rheol. Acta*, 40, 111-119 (2001).
- [11] Peiti, C., *Modification des propriétés rhéologiques des polymères branchés par traitement thermomécanique : application aux défauts d'extrusion des PEBD*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (2012).
- [12] Baert, J., *Flow induced crystallization of poly-1-butène*, Thèse de doctorat, Université Catholique de Louvain (2009).
- [13] Lagasse, R.R., Maxwell, B., Experimental study of kinetics of polymer crystallization during shear-flow, *Polym. Eng. Sci.*, 16, 189-199 (1976).
- [14] Devaux, N., Monasse, B., Haudin, J.M., Moldenaers, P., Vermant, J., Rheo-optical studies of the early stages of flow-enhanced crystallization in isotactic polypropylene, *Rheol. Acta*, 43, 210-222 (2004).
- [15] Housmans, J.W., *Flow induced crystallization of isotactic polypropylenes*, Thèse de doctorat, Université Technique d'Eindhoven (2008).
- [16] Acierno, S., Palomba, B., Winter, H.H., Grizzuti, N., Effect of molecular weight on the flow-induced crystallization of isotactic poly(1-butene), *Rheol. Acta*, 42, 243-250 (2003).
- [17] Janeschitz-Kriegl, H., Phases of flow-induced crystallization of i-PP: how remote pieces of the puzzle appear to fit, *Macromolecules*, 39, 4448-4454 (2006).
- [18] Ibar, J.P., Processing polymer melts under Rheo-Fluidification flow conditions: Part 2. Simple flow simulation, *J. Macromol. Sci. Part B, Phys.*, 52, 446-465 (2013).

**Annexe 1. Valeurs des paramètres de désenchevêtrement pour le matériau A (160°C).**

$\dot{\gamma}_0$ (s <sup>-1</sup> )	0,125	0,16	0,25	0,4
$\eta(0)$ (Pa.s)	9620	9350	8220	7220
$t_0$ (s)	3400	1400	550	380
$\gamma_0$ (-)	425	224	137,5	152
$\sigma_0$ (Pa)	1202	1496	2055	2888
$ES_0$ (kJ.m <sup>-3</sup> )	510	330	280	440

**Annexe 2. Valeurs des paramètres de désenchevêtrement pour le matériau B (160°C).**

$\dot{\gamma}_0$ (s <sup>-1</sup> )	0,08	0,1	0,16	0,25
$\eta(0)$ (Pa.s)	21 200	19 500	18 700	15 660
$t_0$ (s)	34 000	6500	900	420
$\gamma_0$ (-)	2720	650	144	105
$\sigma_0$ (Pa)	1736	1950	2992	3915
$ES_0$ (kJ.m <sup>-3</sup> )	4700	1270	430	410

**Annexe 3. Valeurs des paramètres de désenchevêtrement pour le matériau C (160°C).**

$\dot{\gamma}_0$ (s <sup>-1</sup> )	0,04	0,063	0,10	0,16
$\eta(0)$ (Pa.s)	47 500	40 200	36 200	28 500
$t_0$ (s)	3000	2300	1200	550
$\gamma_0$ (-)	120	145	120	88
$\sigma_0$ (Pa)	1900	2533	3620	4560
$ES_0$ (kJ.m <sup>-3</sup> )	230	370	430	400

**Annexe 4. Valeurs des paramètres de désenchevêtrement pour le matériau D (160°C).**

$\dot{\gamma}_0$ (s <sup>-1</sup> )	0,04	0,063	0,10	0,16
$\eta(0)$ (Pa.s)	43 200	40 000	34 900	29 000
$t_0$ (s)	32 000	2900	1100	550
$\gamma_0$ (-)	1280	183	110	88
$\sigma_0$ (Pa)	1728	2520	3490	4640
$ES_0$ (kJ.m <sup>-3</sup> )	2200	460	380	410

[Abridged English version]

**Modification of rheological properties of branched polyethylenes by a thermomechanical treatment**

Shear refinement has been studied in four LDPE, which have been characterized molecularly and rheologically. They have been subjected to a pre-shearing in a cone-and-plate rheometer, and the decrease of viscosity, associated with the disentanglement of macromolecules, has been analyzed as a function of different mechanical parameters: shear rate, strain, stress, specific energy. It appears that disentanglement mechanisms are complex and cannot be explained by a unique molecular parameter, e.g., the molar mass between entanglements.