



Modification des propriétés rhéologiques des polymères branchés par traitement thermomécanique : application aux défauts d'extrusion des PEBD

Christian Peiti

► To cite this version:

Christian Peiti. Modification des propriétés rhéologiques des polymères branchés par traitement thermomécanique : application aux défauts d'extrusion des PEBD. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012. Français. NNT : 2012ENMP0073 . pastel-00820611

HAL Id: pastel-00820611

<https://pastel.hal.science/pastel-00820611>

Submitted on 6 May 2013

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.

Ecole doctorale n° 364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité “Sciences et Génie des Matériaux ”

présentée et soutenue publiquement par

Christian PEITI

Le 21 décembre 2012

**Modification des propriétés rhéologiques des polymères branchés
par traitement thermomécanique :
application aux défauts d'extrusion des PEBD**

Directeurs de thèse : **Jean-Marc HAUDIN** et **Bruno VERGNES**

Jury

M. René MULLER, Professeur, Université de Strasbourg
M. Ahmed ALLAL, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour
M. Jean-Charles MAJESTE-LABOURDENNE, Professeur, Université de Saint Etienne
Mme Séverine BOYER, Chargée de Recherche, ENSMA, Poitiers
M. Jean-Marc HAUDIN, Professeur, MINES-ParisTech
M. Bruno VERGNES, Directeur de Recherche, MINES-Paristech

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

REMERCIEMENTS

Cette thèse constitue l'aboutissement d'un long parcours concernant un ensemble de travaux commencés au sein du groupe EVE (Ecoulements ViscoElastiques), dirigé par Jean-François Agassant. Ce groupe est devenu ensuite RPP (Rhéologie, Polymères, Procédés) sous la direction de Bruno Vergnes qui fut l'un de mes directeurs de thèse. Je tiens à remercier Bruno pour sa rigueur et le temps qu'il m'a consacré dans la relecture du manuscrit. J'ai tenu à la présence dans la co-direction de ma thèse de Jean-Marc Haudin, qui a suivi mon parcours lors de ma formation d'ingénieur CNAM, pour ses connaissances sur les matériaux semi-cristallins et sa minutie dans la relecture du manuscrit. Ils m'ont tout deux soutenu dans les moments difficiles.

Je tiens également à remercier la direction de l'école qui m'a permis de m'inscrire à l'école doctorale SGM.

Je remercie tous les membres du jury, René Muller qui m'avait initié aux mesures élongationnelles, Jean-Charles Majesté et Amhed Allal avec lesquels j'ai eu quelques échanges sur les caractérisations moléculaires, et enfin Séverine Boyer pour ses connaissances des phénomènes de cristallisation.

Je ne saurais oublier les étudiants et mes collègues qui m'ont aidé à titres divers, par leur aide matérielle, leurs encouragements, leur présence, leur amitié. Je ne saurais les nommer tous. Chacun se reconnaîtra et je leur offrirai ma reconnaissance personnelle individuellement. Cette thèse aura été pour moi une grande aventure humaine.

Table des Matières

INTRODUCTION	p. 1
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	p. 5
1.1 Généralités	p. 7
1.2 Polymérisation radicalaire par procédé haute pression	p. 8
1.3. Notion d'enchevêtrement	p. 11
1.3.1. Définition et mise en évidence	p. 11
1.3.2 Détermination de la masse entre enchevêtrements par la mesure du module au plateau caoutchoutique	p. 13
1.3.3 Polymères polydisperses	p. 14
1.4 Mise en évidence du phénomène de désenchevêtrement	p. 16
1.4.1. Effets sur la viscosité en écoulement	p. 16
1.4.2 Effets sur les modules dynamiques	p. 17
1.4.3 Effets sur le gonflement et la première différence de contraintes normales	p. 18
1.4.4. Effets sur les propriétés élongationnelles	p. 19
1.4.5. Effets sur les instabilités d'écoulement	p. 21
1.5 Interprétation physique du phénomène de "shear refinement". Désenchevêtrement et réenchevêtrement	p. 21
1.6 Conclusions	p. 23
CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES	p. 25
2.1. Matériaux	p. 27
2.2. Méthodes de caractérisation	p. 27
2.2.1. Détermination des masses molaires par chromatographie d'exclusion stérique	p. 28
2.2.1.1 Définitions des différentes masses molaires	p. 28
2.2.1.2 Description de la méthode de mesure	p. 29
2.2.1.3 Relation entre viscosité intrinsèque et paramètre de ramification	p. 30
2.2.2 Résonance magnétique nucléaire	p. 31
2.2.3 Analyse thermique	p. 31
2.2.4 Mesure des propriétés visqueuses et élastiques	p. 33

2.2.4.1 Ecoulement de cisaillement simple entre plans parallèles	p. 33
2.2.4.2 Ecoulement de cisaillement simple entre cône et plan	p. 34
2.2.4.3 Principe de superposition temps-température	p. 36
2.2.4.4 Modes opératoires utilisés	p. 37
2.2.4.5 Ecoulement de Poiseuille tube : rhéométrie capillaire	p. 38
2.2.4.6 Ecoulement d'élongation uniaxiale	p. 41

CHAPITRE 3 : CARACTERISATION MOLECULAIRE ET RHEOLOGIQUE DES MATERIAUX DE L'ETUDE	p. 43
3. 1. Caractérisation moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique	p. 45
3.1.1. <i>Détermination des masses molaires</i>	p. 45
3.1.2 <i>Détermination des branchements longs</i>	p. 46
3.1.3 <i>Détermination des branchements courts</i>	p. 46
3.2 Caractérisation rhéologique	p. 47
3.2.1 <i>Mesure de la stabilité thermique à 140°C</i>	p. 47
3.2.2 <i>Mesure de la stabilité thermique à 160°C</i>	p. 48
3.2.3. <i>Mesures en fréquence</i>	p. 49
3.2.3.1. Spectres mécaniques et dépendance en température	p. 49
3.2.3.2. Spectre des temps de relaxation	p. 54
3.2.3.3. Module au plateau	p. 55
3.2.4 <i>Mesures en écoulement en rhéométrie rotative</i>	p. 57
3.2.5 <i>Mesures en écoulement en rhéométrie capillaire</i>	p. 61
3.2.6 <i>Mesures en élongation</i>	p. 65
3.2.7 <i>Conclusions sur les mesures rhéologiques</i>	p. 67
3.3 Mesures calorimétriques et mesures rhéologiques obtenues dans les mêmes conditions de refroidissement	p. 67
3.3.1 <i>Mesures calorimétriques</i>	p. 67
3.3.2 <i>Mesures rhéologiques</i>	p. 68
3.3.3 <i>Discussion</i>	p. 70
3.4. Relations entre architecture moléculaire et propriétés rhéologiques	p. 71
3.5. Conclusions	p. 73

CHAPITRE 4 : EFFET D'UN ÉCOULEMENT DE CISAILLEMENT SUR LE COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE

	p. 75
4.1. Mise au point des protocoles de mesure	p. 77
4.1.1. Géométrie cône-plan	p. 77
4.1.2 Géométrie de Couette (Rhéoplast [®])	p. 79
4.2. Résultats en géométrie cône-plan	p. 80
4.2.1. Influence du temps	p. 80
4.2.2. Influence du taux de cisaillement	p. 82
4.2.3. Influence de la température	p. 89
4.2.4 Recouvrance de l'effet de modification de la viscosité	p. 90
4.2.5 Comparaison des différents matériaux	p. 94
4.3 Résultats en géométrie de Couette (Rhéoplast [®])	p. 99
4.3.1 Effet du temps de cisaillement	p. 99
4.3.2 Effet du taux de cisaillement	p. 100
4.3.3 Comparaison des différents matériaux	p. 101
4.4. Comparaison des résultats et discussion	p. 103
4.5. Conclusions	p. 106

CHAPITRE 5 : MODIFICATION DES DÉFAUTS D'EXTRUSION SUITE A UN TRAITEMENT THERMOMECHANIQUE DANS UNE GÉOMÉTRIE DE COUETTE

	p. 107
5.1 Introduction	p. 109
5.2 Première mise en évidence de la modification du défaut	p. 109
5.3 Modification du défaut d'extrusion du polymère D	p. 111
5.3.1 Description générale des observations	p. 111
5.3.2 Effet du temps de cisaillement	p. 112
5.3.3 Effet du taux de cisaillement	p. 112
5.4 Modification du défaut d'extrusion des autres polymères	p. 117
5.4.1 Résultats sur le matériau A	p. 117
5.4.2 Résultats sur le matériau B	p. 118
5.4.3 Résultats sur le matériau C	p. 122
5.5 Comparaison des produits et discussion	p. 124
5.6 Conclusions	p. 125

CONCLUSIONS	p. 127
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	p. 131
ANNEXES	p. 139
Annexe 3.1 : Stabilité thermique des échantillons B à D à 140°C et 160°C	p. 141
Annexe 3.2 : Courbes de viscosité des échantillons à 160°C	p. 146
Annexe 3.3 : Diagrammes de Cole-Cole des échantillons à 140°C	p. 148
Annexe 3.4 : Détermination du module au plateau des échantillons A à C à 140°C	p. 150
Annexe 3.5 : Courbes d'écoulement en rhéométrie capillaire des échantillons à 140°C	p. 152
Annexe 3.6 : Mesures élongationnelles sur les échantillons B à D à 140°C	p. 154

INTRODUCTION

Parmi tous les polymères industriels, le polyéthylène basse densité (PEBD) obtenu par voie radicalaire reste toujours largement utilisé. Ce matériau, obtenu dès les années 1930, ne présente pas de propriétés mécaniques ou optiques exceptionnelles, hormis son aptitude à la rétraction largement mise à profit dans l'industrie de l'emballage. De plus, il est couramment utilisé en mélange avec des matériaux plus techniques pour favoriser la processabilité. La principale application est la fabrication de films par soufflage de gaine. Ces matériaux sont très ramifiés du fait du procédé radicalaire. Il est donc très difficile de les caractériser d'un point de vue moléculaire. Par contre, leurs propriétés en écoulement sont sensibles à l'effet d'un traitement thermomécanique. De nombreux travaux sur ce sujet ont été produits, en utilisant du matériel de transformation (extrudeuse et mélangeur) mais aussi des rhéomètres rotatifs.

Les matériaux s'écoulent sous l'action des contraintes qu'on leur applique. On désigne par traitement thermomécanique un processus à la fois mécanique et thermique que l'on va appliquer au polymère fondu. Dans certains cas, ce traitement thermomécanique, en modifiant la conformation des chaînes macromoléculaires dans la phase fondue, modifie leurs propriétés d'écoulement. C'est ce phénomène, appelé en anglais "shear refinement", qui nous intéresse ici. La dynamique des chaînes macromoléculaires repose sur le concept d'enchevêtrement. C'est pourquoi le phénomène de "shear refinement" est habituellement interprété en termes de modification des enchevêtrements. Ceux-ci 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 permettra ensuite de suivre la modification de ces enchevêtrements. Enfin, dans une dernière partie, nous observerons la modification des défauts d'extrusion sous l'effet d'un pré-cisaillement.

Dans tous les procédés de transformation, on utilise les écoulements de cisaillement et/ou d'élongation pour imposer un travail thermomécanique aux matériaux. En cisaillement, la viscosité des polymères diminue avec la vitesse de déformation (rhéofluidification), mais elle peut augmenter pour les écoulements élongationnels (rhéodurcissement). La sensibilité des matériaux à ces différents écoulements dépend largement de leur architecture moléculaire : la présence de branchements plus ou moins longs est un facteur essentiel pour la modification des propriétés d'écoulement.

Dès l'origine, le problème du "shear refinement" comportait un objectif industriel qui était de diminuer le coût de l'énergie nécessaire à la mise en œuvre des matériaux sans modifier les propriétés spécifiques des produits finis. La seule augmentation de la température pour diminuer la viscosité trouverait ses limites dans les phénomènes de dégradation survenant aux températures élevées et dans l'optimisation du rapport du coût énergétique en apport de chaleur au gain mécanique obtenu.

Les dispositifs utilisés pour transformer les matériaux par cisaillement sont à la fois des instruments de laboratoire et des machines de transformation. On citera les extrudeuses monovis, les malaxeurs de type Brabender, à pales ou à rotors. Pour les dispositifs de cisaillement simple, on utilise des rhéomètres rotatifs avec des géométries plan-plan, cône-plan ou cylindres coaxiaux. Nous n'avons pas rencontré de dispositifs spécifiques en élongation, une des raisons pouvant être que les rhéomètres élongationnels classiques atteignent des déformations limitées à 7 henckys environ (pour le dispositif de type Meissner).

Par contre, le comportement en élongation de matériaux soumis à un pré-traitement de cisaillement a été largement rapporté.

Les propriétés rhéologiques étudiées sont la viscosité, à la fois en mode continu et en mode dynamique, le gonflement en sortie de filière, l'apparition de défauts d'extrusion, la résistance à l'étirement (melt strength). Parmi les propriétés des produits finis, on citera les propriétés optiques des films (notamment le haze) et les propriétés mécaniques. Les qualités optiques des films sont largement tributaires des défauts d'extrusion. Ceci constitue l'un des intérêts industriels de notre travail. Si les conditions d'apparition des défauts d'extrusion des PEBD ont été assez largement rapportées, la description du défaut lui-même qui est un défaut volumique de type chaotique se heurte à de nombreuses difficultés.

Le chapitre 1 constituera une étude bibliographique concernant la production et la caractérisation des matériaux choisis, ainsi que les concepts et méthodes de mesure du "shear refinement". Le chapitre 2 présentera les matériaux et méthodes de caractérisation moléculaires, thermiques et rhéologiques. Les résultats obtenus seront présentés au chapitre 3. Nous pourrons, à ce stade, obtenir des relations reliant les propriétés rhéologiques aux paramètres moléculaires et classer les matériaux suivant leur structure et leurs propriétés. Le chapitre 4 traitera de la modification des paramètres viscoélastiques par un traitement thermomécanique. La géométrie cône-plan sera utilisée en rhéométrie rotative. Elle sera préférée à la géométrie plan-plan car elle permet d'imposer une vitesse de déformation constante dans tout l'écoulement. La mesure en écoulement continu nous fournira une cinétique de modification de la viscosité en fonction du temps. Des mesures de recouvrance permettront de mettre en évidence le retour aux propriétés initiales. D'autres essais seront menés en rhéométrie capillaire sur un rhéomètre à pré-cisaillement (Rhéoplast©), permettant d'appliquer un traitement thermomécanique contrôlé avant d'effectuer un écoulement dans un capillaire de dimensions fixées. De ces mesures, nous déduirons des relations entre l'évolution des propriétés rhéologiques et le traitement, quantifié en terme de taux de cisaillement, de déformation ou de contrainte appliquée pendant un temps déterminé. Enfin, le chapitre 5 consistera à observer et à mesurer les conditions d'apparition des défauts d'extrusion et leur modification sous l'effet d'un traitement mécanique.

En conclusion nous tenterons de répondre aux questions suivantes :

- quels sont les paramètres thermomécaniques dont dépend la modification de comportement ?
- comment intervient l'architecture moléculaire ?
- peut-on apporter des connaissances nouvelles sur les mécanismes de modification ?

CHAPITRE 1
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Généralités

Avant de présenter dans le chapitre 2 les méthodes de caractérisation moléculaires, thermiques et rhéologiques des différents matériaux de l'étude, nous allons dresser ici un bref historique de la production des polyéthylènes obtenus par voie radicalaire. Nous allons rappeler les différentes réactions chimiques et les conditions de formation des branchements selon les procédés utilisés. Puis nous présenterons les principales méthodes permettant de caractériser les enchevêtrements, suivies d'un rappel des études sur la modification des polyéthylènes ramifiés par désenchevêtrement mécanique.

Les premiers polymères synthétiques ont été produits par voie radicalaire dès les années 1930 [1]. Le polyéthylène (PE) a été la première polyoléfine industrielle produite en 1933 par ICI en faisant réagir l'éthylène sur du benzaldéhyde sous une pression de 140 MPa à 170°C. En 1937 apparaissent les premières unités pilotes constituées de réacteurs tubulaires et autoclaves. En 1939, ICI met en service une usine de 100 t/an de capacité. En 1944, le procédé ICI, modifié par BASF, permet la synthèse en réacteur tubulaire sous des pressions atteignant 400 MPa. Les unités industrielles se développent ensuite en France avec la société CdF Chimie, en 1954, en utilisant des réacteurs autoclaves. En 1964, Aquitaine Organico, devenu ELF, produit des polyéthylènes par procédé tubulaire. Le polyéthylène ainsi obtenu est le polyéthylène basse densité (PEBD), qui comporte des branchements longs.

Par la suite, d'autres procédés de synthèse ont permis l'élaboration d'autres macromolécules possédant le monomère éthylène dans la chaîne. En 1950, on découvre la catalyse Ziegler-Natta, permettant l'obtention de polymères très linéaires (polyéthylène haute densité, PEHD) ou possédant des branchements courts (polyéthylène basse densité linéaire, PEBDL). La polymérisation se fait par coordination à partir d'un catalyseur dérivé de métaux de transition (Ti, Zr, V, Co et Ni) et d'un cocatalyseur (alkylaluminium). Cette catalyse a beaucoup évolué et, en 1970, a abouti à une nouvelle génération de catalyse, de type métallocène : le catalyseur est remplacé par un organométallique (Ti, Zr, Hf) et possède un ligand de type cyclopentadiényle. La catalyse métallocène permet l'obtention de polymères pour lesquels il devient possible de régler plus précisément la distribution des branchements.

La production mondiale de polyéthylène basse densité atteint 18 Mt en 1982 [1] et 17 Mt en 1992, ce qui constitue une stagnation due à la concurrence des matériaux obtenus par catalyse Ziegler-Natta, puis par catalyse métallocène. En effet, à partir des années 1980, apparaissent de nouvelles applications, notamment pour la production de films, nécessitant de meilleures propriétés mécaniques, qui aboutissent au développement des PEBDL. En raison de leur excellente processabilité, les PEBD sont toujours demandés afin d'être utilisés en mélange avec des PEBDL. En 1980, la production des principaux thermoplastiques de grande diffusion se répartissait en des proportions à peu près égales : le PEBD représentait le 1/3 de la production, le PEHD et le PP le second tiers, et le PVC le troisième tiers.

En utilisant des statistiques plus récentes [2], la production mondiale de polymères dans le monde en 2008 était de 245 Mt. L'Europe produisait 48,5 Mt, soit 1/5 de la production mondiale. La répartition entre les différents matériaux laisse apparaître une production de 8 Mt pour les PEBD et PEBDL et de 5,5 Mt pour les PEHD. L'utilisation du PEBD est encore assurée pour de nombreuses années, mais le bas coût de production par rapport à d'autres

matériaux plus techniques en fait un matériau à faible valeur ajoutée, ce qui le rend peu attractif pour le développement de nouvelles recherches.

L'utilisation essentielle des PEBD est à 60% une production de films par extrusion-soufflage, plus communément appelée soufflage de gaine. Trois des matériaux utilisés dans notre étude concernent cette application. Une autre application concerne l'injection de pièces requérant de faibles propriétés mécaniques, telles que bouchons, couvercles...

Pour résumer, on peut classer les polyéthylènes en trois catégories :

1. Le polyéthylène basse densité radicalaire (PEBD), objet de notre travail, constitué de macromolécules très ramifiées. La masse volumique à l'état solide varie de 915 à 935 kg/m³, ce qui correspond à des taux de cristallinité de l'ordre de 35% et des modules en flexion de l'ordre de 0,4 GPa. Ce matériau a de bonnes propriétés de résistance aux chocs, ce qui en fait un bon candidat pour les applications en emballages. Les procédés utilisés pour la mise en forme sont essentiellement l'extrusion-soufflage et l'extrusion de film à plat (cast film). L'excellente processabilité du polyéthylène basse densité radicalaire fait que ce produit est toujours largement utilisé.
2. Le polyéthylène haute densité (PEHD), issu de catalyse de type Ziegler. La masse volumique est comprise entre 955 et 970 kg/m³, pour des taux de cristallinité pouvant atteindre 80% et des modules de l'ordre de 1 GPa. Sa bonne rigidité fait qu'il est largement utilisé pour la fabrication de pièces injectées. Il est utilisé également en extrusion-soufflage. Sa moins bonne processabilité a conduit, à partir des années 1980, à utiliser des polyéthylènes basse densité linéaires, issus de catalyse Ziegler par copolymérisation en présence de chaînes courtes, généralement de C4 à C8. On peut ainsi régler la longueur des branchements courts.
3. Le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL), de masse volumique comprise entre 935 et 955 kg/m³, présente des taux de cristallinité de l'ordre de 60 % et des modules variant de 0,4 à 0,8 GPa.

1.2 Polymérisation radicalaire par procédé haute pression

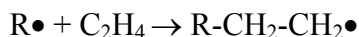
La polymérisation radicalaire s'effectue à des pressions comprises entre 100 et 350 MPa et des températures comprises entre 150 et 300°C. Le composant de base est l'éthylène, à une concentration comprise entre 13 et 21 mol/L. La polymérisation de l'éthylène libère une grande quantité de chaleur, de l'ordre de 800 cal/g. L'éthylène se décompose à 305°C en produisant des réactions explosives. Le milieu réactionnel est constitué d'une solution de polymère et de monomère dont la concentration varie au fur et à mesure de l'avancement de la réaction : la teneur en polymère varie de 16 à 30% en masse.

Les amorceurs de polymérisation sont des peroxydes ou de l'oxygène, qui vont fournir des radicaux libres. Ces amorceurs sont dissous dans des solvants. On ajoute des agents de transfert qui vont contrôler la masse molaire. Ce sont des hydrocarbures saturés (propane, butane, hexane). Des adjuvants tels que des antioxydants ou des agents lubrifiants, nécessaires pour la mise en œuvre ultérieure, sont également ajoutés.

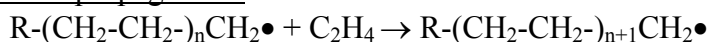
La chimie de polymérisation correspond à différentes étapes et comprend les réactions d'amorçage, de propagation, de terminaison et de transfert.

Réaction d'amorçage :

Amorceur A $\rightarrow$ Radicaux libres R•

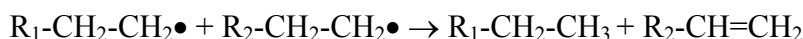


Réaction de propagation :

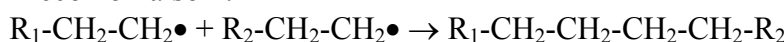


Réaction de terminaison :

- dismutation :



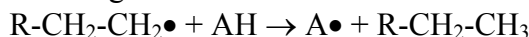
- recombinaison :



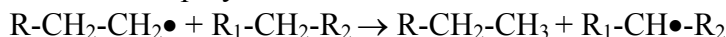
Les réactions précédentes ne conduiraient qu'à la formation de macromolécules linéaires. D'autres réactions vont intervenir dans le processus de polymérisation et formeront des branchements. Ce sont les réactions de transfert, qui permettent la formation de branchements longs et courts.

Réactions de transfert :

- sur l'agent de transfert AH :



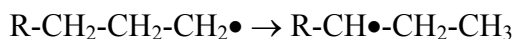
- transfert au polymère :



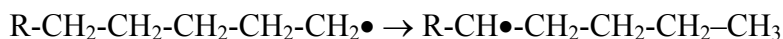
Il peut y avoir formation d'un branchement long à partir du nouveau site actif : c'est ce mécanisme qui est prépondérant et qui augmente en importance avec la température et le taux de conversion.

- réactions intermoléculaires :

Les ramifications courtes sont issues de réactions intermoléculaires :



Elle fournit des branches en C2.



Elle fournit les branches en C4, qui sont les plus nombreuses.

Le réacteur de type autoclave fonctionne en continu. La Figure 1.1 montre le schéma d'un réacteur autoclave.

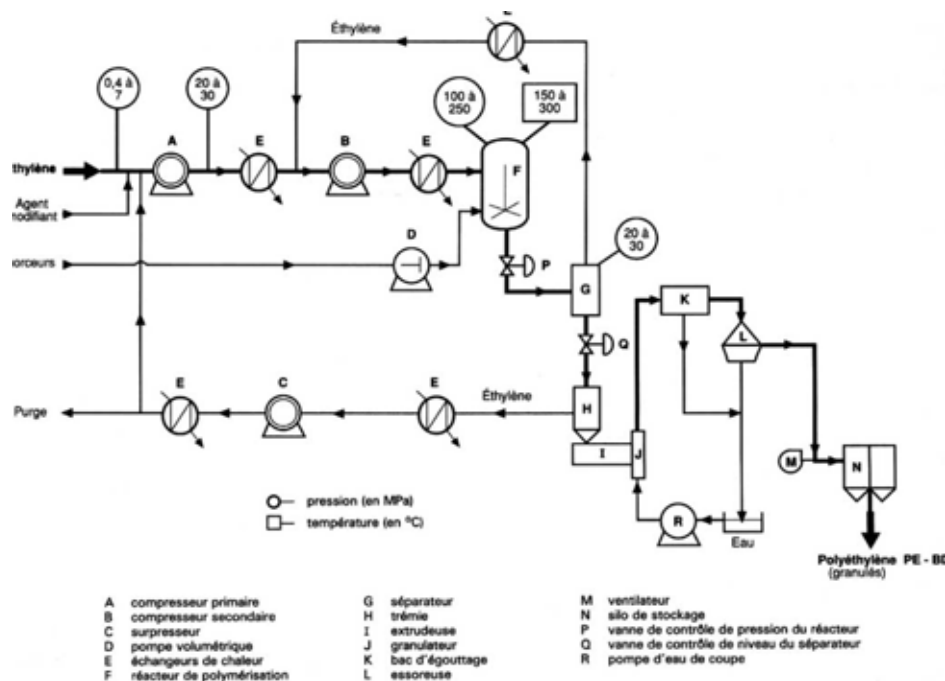


Fig. 1.1. Schéma de fonctionnement d'un procédé autoclave (d'après [3])

Le mode de fonctionnement est le suivant : l'éthylène est comprimé entre 100 et 250 MPa et introduit en différents points du réacteur. Le taux de conversion atteint 15 à 20% et est limité par la température de décomposition de l'éthylène. Un réacteur autoclave a un volume compris entre 0,25 et 1,8 m³. Le matériau sorti du réacteur est extrudé, granulé, lavé et séché.

Dans un réacteur tubulaire, la pression est plus élevée, jusqu'à 350 MPa, et le taux de conversion atteint 25%. La dégradation thermique des macroradicaux détermine la masse molaire : ceux-ci peuvent subir des centaines de fois cette dégradation avant la réaction de terminaison. Selon le type de réacteur et les conditions de polymérisation, on obtiendra un nombre plus ou moins élevé des différentes réactions. Le Tableau 1.1 indique le sens de variation des différents facteurs permettant de faire varier l'architecture moléculaire.

Paramètre croissant	Branchements courts	Branchements longs	Masse volumique	Masse molaire	Distribution de masses molaires
Température	↗	↗	↘	↘	↘
Pression	↘	↘	↗	↗	↗
Agent de transfert	↘		↗	↘	↘
% amorceurs		↗		↘	↗

Tableau 1.1. Évolution des distributions de branchements, des masses molaires et des distributions de masses molaires en fonction des conditions de polymérisation (d'après [1])

On observe que la pression joue l'effet inverse de la température : les taux de branchements augmentent avec la température et diminuent avec la pression. Les masses volumiques, masses molaires et distributions de masses molaires augmentent avec la pression et diminuent avec la température. Les principales caractéristiques moléculaires des matériaux obtenus selon les procédés tubulaires ou autoclaves peuvent être résumées ainsi : en réacteur tubulaire, la distribution des masses molaires est étalée vers les basses masses. La distribution des branches courtes est étroite à large et la teneur en branches longues est faible à modérée. En réacteur autoclave, la distribution des masses molaires est étalée vers les hautes masses. La distribution des branches courtes est étroite à modérée et la teneur en branches longues est élevée. Les agents de transfert font diminuer le taux de branchements courts et la concentration en amorceur fait augmenter le taux de branchements longs. Plusieurs facteurs, dont la pression, la température, la présence d'agent de transfert et le pourcentage en amorceur agissent simultanément sur les caractéristiques moléculaires.

Les PEBD sont donc constitués d'une chaîne principale et de branchements courts et longs. Le taux de branchements, leur distribution et leur taille vont concourir à l'obtention de matériaux dont les propriétés viscoélastiques peuvent être très différentes. Selon les conditions de polymérisation, on obtiendra des branchements courts et/ou des branchements longs. Les branchements courts (majoritairement en C4) vont agir essentiellement sur les conditions de cristallisation du matériau. On les caractérise par différentes méthodes dont la plus répandue est la résonance magnétique nucléaire (RMN). D'autres méthodes existent, comme la spectroscopie infrarouge, la méthode TREF (Temperature Rising Elution Fractionation) ou la cristallisation fractionnée par DSC. On obtient un nombre de branchements courts habituellement compris entre 10 et 25 branches pour 1000 maillons de CH_2 . Nous utiliserons par la suite des données RMN obtenues à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. Les branchements longs ont un taux de branchement compris entre 1 et 10 branches pour 1000 maillons de CH_2 . La méthode de quantification la plus utilisée est la chromatographie d'exclusion stérique, qui permet d'avoir accès à ce taux de branchement. Les branchements longs affectent les propriétés viscoélastiques des matériaux. Nous utiliserons par la suite des informations issues du Groupement de Recherches de Lacq (société Arkema) et de l'Université d'Erlangen.

1.3. Notion d'enchevêtrement

1.3.1. Définition et mise en évidence

La notion d'enchevêtrement correspond à un phénomène physique que l'on ne peut observer directement. C'est un concept que l'on définit à l'aide de différents modèles. Pour des molécules de masse suffisamment élevée, le mouvement d'une chaîne implique celui des chaînes voisines. Les chaînes sont dites enchevêtrées. De ce fait, le mouvement d'une chaîne quelconque est gêné par la présence de ses voisines. Ces contraintes topologiques ont reçu le nom d'enchevêtrements. Les enchevêtrements apparaissent comme des nœuds physiques formant un réseau temporaire : les premiers modèles théoriques ont été des modèles topologiques.

Il existe une masse molaire, dite masse critique M_c , au delà de laquelle la viscosité varie avec la masse selon une loi puissance d'exposant 3,4. De même, à l'état vitreux, le polymère est fragile en deçà d'une masse critique. On considère, selon ces modèles topologiques, que la

masse critique M_c vaut deux fois la masse entre enchevêtrements M_e . On dispose ainsi d'une valeur permettant de quantifier les enchevêtrements.

Un second modèle d'enchevêtrement résulte de la théorie de Doi-Edwards [4], fondée sur le concept de reptation introduit par de Gennes [5] et reprise par Colby et al. [6]. Le modèle de reptation considère chaque chaîne comme étant libre de se déplacer à l'intérieur d'un tube formé par les chaînes voisines. Il ne peut y avoir de glissement global des chaînes les unes par rapport aux autres. Tous ces modèles prévoient que la masse entre enchevêtrements est d'autant plus élevée que la chaîne est rigide.

L'existence physique des enchevêtrements peut être mise en évidence par les phénomènes suivants :

- la complaisance limite en fluage devient indépendante de la masse molaire au delà d'une valeur critique M_c ;
- la viscosité varie selon une loi puissance de la masse molaire au delà d'une valeur critique M_c ;
- le module de conservation atteint une valeur de plateau ;
- à l'état vitreux, le polymère est fragile en deça d'une certaine masse critique.

Il existe donc différents moyens permettant de mesurer la masse entre enchevêtrements M_e . La méthode la plus simple à mettre en œuvre consiste à mesurer le module de conservation en fonction de la fréquence. En effet, les résultats concernant la complaisance limite de fluage, ainsi que la viscosité en fonction de la masse molaire, ne sont parfaitement vérifiés que pour des polymères linéaires. Pour les polymères branchés, des écarts à cette loi de viscosité sont systématiquement observés et l'on doit utiliser des lois de type exponentiel. Par exemple, Pearson et Helfand [7] aboutissent à la relation suivante, déduite des lois de l'élasticité caoutchoutique :

$$\eta_0 \approx \left(\frac{M_a}{M_e} \right)^{1/2} \exp \left(v' \frac{M_a}{M_e} \right) \text{ avec } \frac{M_a}{M_e} \gg 1 \quad (1.1)$$

où M_a désigne la masse des branches pour un polymère en étoile et v' est un coefficient sans dimension. La valeur de 15/8 est citée par Fetters et al. [8]. Münstedt et Auhl [9] proposent une relation simplifiée où M_a est remplacée par le rapport M_w/f , f étant un facteur de fonctionnalité. Cette relation (Eq. (1.2)) sera utilisée pour la détermination de f à partir des mesures de viscosité au plateau newtonien :

$$\eta_0 \approx \exp \left[\left(\frac{M_w}{f} \right) / M_e \right] \quad (1.2)$$

S'il est très simple d'observer le module au plateau sur les polymères amorphes puisque l'on a affaire à des fluides rhéologiquement simples, il n'en est pas de même pour les polymères semi-cristallins. La diminution de température provoque la cristallisation, impliquant un changement de comportement du matériau qui devient un solide. L'équivalence temps-température ne peut s'appliquer que dans un domaine plus réduit. Différentes méthodes

ont donc été proposées pour accéder à la mesure du plateau caoutchoutique. La relation de Ferry [10] permet d'obtenir une valeur du module au plateau :

$$G_{N\text{exp}}^0 = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G''(\omega) d \ln \omega \quad (1.3)$$

Elle est valable pour des polymères isomoléculaires. Elle peut être étendue aux polymères ayant une distribution de masses molaires, ce qui constitue le cas le plus général.

1.3.2 Détermination de la masse entre enchevêtrements par la mesure du module au plateau caoutchoutique

Le paramètre fondamental permettant de décrire le réseau topologique du polymère à l'état fondu est la masse entre enchevêtrements M_e . On peut définir un nombre d'enchevêtrements par molécule $Z = M/M_e$. Dans tous les modèles de tube, deux paramètres sont requis : un temps de rééquilibrage des segments entre enchevêtrements, τ_e , et un module, G_N^0 . Une relation univoque relie M_e et le module au plateau :

$$G_N^0 = \frac{4}{5} \frac{\rho RT}{M_e} \quad (1.4)$$

où ρ , R et T sont respectivement la masse volumique, la constante des gaz parfaits et la température absolue. La théorie de l'élasticité caoutchoutique [10] prévoit un coefficient de 1 au lieu de 4/5. Mc Leish a discuté la validité de ce coefficient [11]. Le coefficient de 4/5 est valable pour des chaînes entièrement relaxées. La détermination expérimentale du module au plateau par des essais mécaniques est une des voies possibles pour accéder à M_e . Dans le cas des polymères amorphes linéaires, tels que le polybutadiène (PB), le module au plateau est déterminé sans ambiguïté, comme le montre la Figure 1.2.

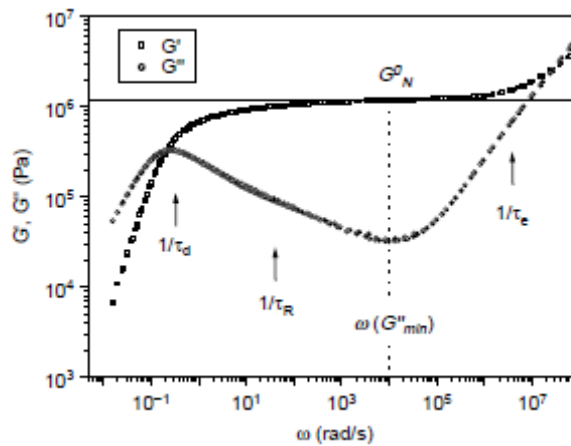


Fig. 1.2. Représentation des modules viscoélastiques du polybutadiène, selon Wang et al. [12]

Le module au plateau est le module élastique correspondant à la fréquence pour laquelle G'' passe par un minimum. Dans le cas de polymères amorphes, comme le polystyrène (PS), cette méthode est utilisable. En fait, la polydispersité du polymère fait que le module élastique

ne passe pas par un plateau, mais par un point d'inflexion. Dans ce cas, le module au plateau caoutchoutique correspond également à la valeur du module élastique pour laquelle le module visqueux passe par un minimum. La fréquence du minimum est comprise entre $1/\tau_R$ et $1/\tau_e$ où τ_R est le temps de relaxation de Rouse et τ_e le temps de relaxation des chaînes entre enchevêtrements ; τ_d est le temps de reptation.

Pour les polymères semi-cristallins (cas du PEBD), le module au plateau ne peut être atteint car la superposition temps-température montre qu'à la fréquence du plateau le produit commence à cristalliser.

1.3.3 Polymères polydisperses

Nous allons décrire les différentes méthodes rapportées dans la littérature pour accéder à la valeur de G_N^0 par des essais rhéologiques dans le cas de polymères de polydispersité différente de 1.

- Lomellini [13] propose l'utilisation du minimum de $\tan \delta$ pour définir G_N^0 , ce qui est montré à la Figure 1.3 sur un échantillon de polyisobutylène.

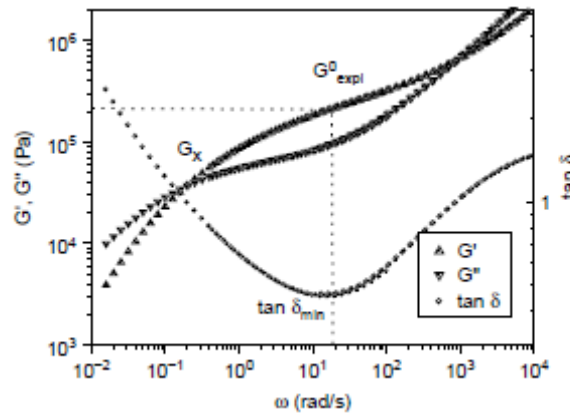


Fig. 1.3. Représentation des modules élastique et visqueux et de la tangente de l'angle de perte pour un échantillon de polyisobutylène (d'après [13])

- La relation de Ferry (Eq. (1.3)) est modifiée et conduit à la relation (1.5), proposée par Liu et al. [14]. Cette méthode nécessite la connaissance du maximum de G'' .

$$G_{N\text{exp}}^0 = \frac{4}{\pi} \int_{-\infty}^{\omega_{\max}} G''(\omega) d \ln \omega \quad (1.5)$$

- Une alternative à l'équation précédente est l'équation empirique (1.6), vérifiée pour quelques matériaux :

$$G_{N\text{exp}}^0 = 4.83 G''_{\max} \quad (1.6)$$

La valeur du coefficient empirique reliant $G_{N\text{exp}}^0$ à G_{max}'' varie selon le matériau : il est de l'ordre de 4 à 5 pour les polyéthylènes, de 5 pour les polypropylènes et peut atteindre 6 pour les polyisobutylènes [14]. Cette relation aboutit habituellement à des valeurs de module plus élevées que celles données par l'équation (1.5).

- Toutes les méthodes précédentes sont difficilement utilisables pour les matériaux semi-cristallins. Wu [15] et Nobile et Cocchini [16] proposent des relations reliant le croisement de G' et G'' (G_x) et le module au plateau, en tenant compte des indices de polydispersité M_w/M_n et M_z/M_w :

$$\log\left(\frac{G_N^0}{G_x}\right) = 0,38 + \frac{2,63 \log \frac{M_w}{M_n}}{1 + 2,45 \log \frac{M_w}{M_n}} \quad (1.7)$$

Relation proposée par Wu

$$\log\left(\frac{G_N^0}{G_x}\right) = \frac{0,524 - 0,341 \log \frac{M_w}{M_n} + 1,843 \log \frac{M_z}{M_w}}{1 - 0,599 \log \frac{M_w}{M_n} + 0,841 \log \frac{M_z}{M_w}} \quad (1.8)$$

Relation proposée par Nobile et Cocchini

Les résultats donnés par ces formules ont été comparés sur la Figure 1.4 à ceux du modèle de tube proposé par Liu et al. [14]. On observe une certaine divergence entre les différentes approches. La Figure 1.4 montre également que le rapport G_N^0/G_x atteint des valeurs de l'ordre de 10 pour des indices de polydispersité de l'ordre de 5. L'étude n'a pas été menée pour des indices de polydispersité supérieurs à 5.

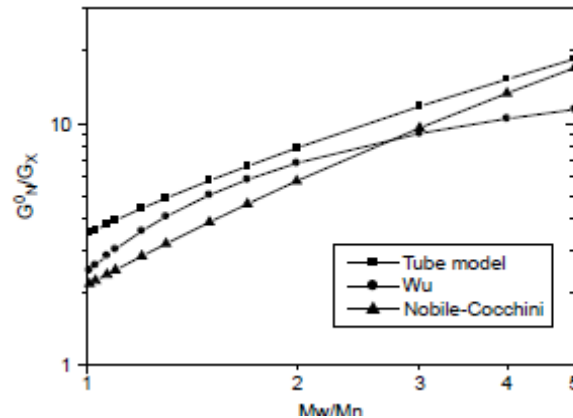


Fig. 1.4. Rapport G_N^0/G_x en fonction de la polydispersité. Comparaison entre différentes approches (d'après [14])

Liu et al. [14] fournissent des exemples obtenus sur différents PE en citant différentes sources. Les valeurs indiquées pour le module au plateau varient entre 1 et 2,8 MPa, d'où la valeur moyenne de 2 MPa qui est généralement admise par la communauté scientifique. Les produits cités sont des PEHD, des polyéthylènes obtenus par catalyse métallocène ou des polyisobutylènes hydrogénés. Aucune mesure ne concerne des polymères commerciaux obtenus par voie radicalaire.

1.4 Mise en évidence du phénomène de désenchevêtrement

Avant de rapporter les résultats obtenus, il est important de décrire dans ses grandes lignes le protocole expérimental utilisé qui, dans la plupart des cas, repose sur le même principe : le matériau fondu subit un traitement de cisaillement, puis est refroidi (le mode de refroidissement n'est que très rarement mentionné), avant d'être caractérisé ultérieurement à l'état fondu. Les auteurs admettent implicitement que la conformation obtenue par le traitement thermomécanique sera conservée lors de la cristallisation, puis de la fusion ultérieure du matériau. L'expérience confirme que ces hypothèses sont vérifiées : les auteurs comparent les matériaux traités avec un échantillon de référence n'ayant subi aucun traitement thermomécanique. Le protocole expérimental est identique à l'exception du traitement : la modification observée est donc attribuée à celui-ci. Nous serons amenés, après avoir exposé les résultats, à discuter de l'importance du protocole. Pour pouvoir mesurer l'effet du traitement thermomécanique, il est primordial de contrôler la température et de s'assurer que la variation de comportement n'est pas due à une dégradation du matériau.

1.4.1. Effets sur la viscosité en écoulement

Teh et al. [17] ont effectué une étude sur des polyéthylènes basse densité (PEBD) de différentes masses molaires, en extrudant plusieurs fois de suite le matériau et en mesurant cet effet sur la contrainte apparente en fonction du cisaillement apparent. Ils en déduisent une viscosité apparente qui ne décroît de façon significative qu'au bout de huit extrusions successives. Cette affirmation sous-tend le fait qu'il faut imposer un traitement minimum pour observer un effet : ils obtiennent un abaissement de 10% de la viscosité. Ils utilisent une extrudeuse monovis de laboratoire, avec une vitesse de rotation maximum de 40 tr/min. Une filière de 3,2 mm de diamètre et de rapport L/D de 8 est montée en sortie d'extrudeuse. La température d'extrusion est de 190°C, mais aucune indication concernant le profil de température n'est donnée, ni la mesure d'un auto-échauffement.

Van Prooyen et al. [18] ont étudié, avec le même protocole, différents PEBD stabilisés et ont montré un abaissement de la viscosité apparente, mesurée sur un rhéomètre capillaire : les diminutions correspondantes n'excèdent jamais 10%, après cinq extrusions successives. Les masses molaires mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) après chaque extrusion montrent qu'il ne s'agit pas d'un phénomène de dégradation.

Leblans et Bastiaansen [19] ont rapporté des résultats équivalents : après cinq passages dans une extrudeuse bi-vis, la viscosité est diminuée de 5%. Là aussi, la viscosité est apparente puisqu'elle n'a été mesurée que sur une seule filière, de rapport L/D de 30, sans correction de Bagley.

La viscosité apparente diminue également après traitement dans un malaxeur Brabender, d'une valeur pouvant atteindre 13% après 2 h de traitement à 180°C et 60 tr/min, selon Ram et Izrailov [20]. La viscosité intrinsèque mesurée dans des solutions de trichlorobenzène (TCB) n'est pas modifiée après traitement, ce qui montre l'absence de dégradation.

La conclusion de ces études concernant la modification de la viscosité après cisaillement est que cette variation est de l'ordre de 10%, après une durée de traitement exprimée en nombre de passages dans la machine de transformation. Ce n'est pas un effet de dégradation chimique. Par contre, peu d'indications sont fournies sur le contrôle de température dont il faudrait tenir compte dans les machines de transformation, extrudeuse ou malaxeur.

1.4.2 Effets sur les modules dynamiques

Van Prooyen et al. [18] montrent que les modules dynamiques diminuent avec le nombre de passes d'extrusion : la composante visqueuse de la viscosité complexe diminue de 13% après cinq extrusions.

Peiti et al. [21] montrent que les modules dynamiques sont diminués, après traitement de cisaillement dans un rhéomètre en géométrie cône-plan, d'une valeur pouvant atteindre 30%, après une déformation de 1000 unités.

D'autres auteurs ont utilisé des dispositifs spéciaux, en combinant un écoulement de cisaillement à une déformation périodique orthogonale à la direction de l'écoulement. Manero et al. [22] ont proposé un dispositif permettant de superposer, parallèlement à l'écoulement d'un fluide non-newtonien, une déformation périodique : ils observent l'augmentation du débit du fluide en faisant varier la fréquence et l'amplitude des déformations périodiques. La viscosité dynamique est donc diminuée.

Des travaux récents de He et al. [23], effectués sur un rhéomètre capillaire avec champ oscillant superposé, mentionnent une diminution de la viscosité dynamique de l'ordre de 20%, avec une saturation pour les pulsations supérieures à 12 rad/s. La Figure 1.5 montre le dispositif utilisé : le piston (2) est animé d'une vitesse de la forme $V = v_0 t + A \sin \omega t$ et fait s'écouler la matière dans la filière (6). On mesure la température en (4) et (7), la pression en (5).

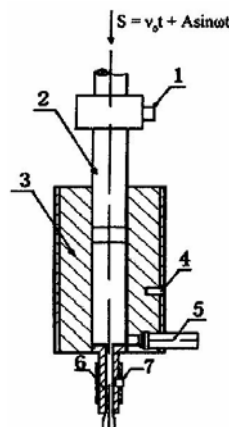


Fig. 1.5. Schéma du dispositif utilisé par He et al. [23]

Ibar [24] décrit différents dispositifs qui permettent de superposer une déformation périodique à un écoulement permanent : il observe les effets sur la viscosité, l'élasticité et les propriétés mécaniques. Il relève une diminution de la force nécessaire pour faire s'écouler un matériau traité, par rapport à la force nécessaire pour faire s'écouler le même matériau sous un écoulement permanent. Les travaux d'Ibar ont été souvent controversés car il trouve des variations d'un ordre de grandeur très supérieur à celui d'autres auteurs.

Casuli et al. [25] ont appliqué un champ oscillant orthogonal ou parallèle à un écoulement de polymère à la sortie d'une extrudeuse ou d'un mélangeur. Ils montrent une chute de la pression en sortie d'extrudeuse et notent également une diminution du gonflement sous l'effet du champ oscillant.

1.4.3 Effets sur le gonflement et la première différence de contraintes normales

Rokudai [26] mesure le gonflement après traitement au malaxeur Brabender. Il compare le gonflement obtenu sur les matériaux cisailés avec le gonflement d'un produit réenchevêtré, obtenu par un traitement de mise en solution (Fig. 1.6). Il constate que le gonflement mesuré sur un melt indexer à 190°C est moins important pour les échantillons traités au malaxeur Brabender que pour les échantillons malaxés, puis mis en solution dans le TCB. Le point au temps 0 correspond au granulé non traité, qui présente un gonflement moins élevé que le produit mis en solution.

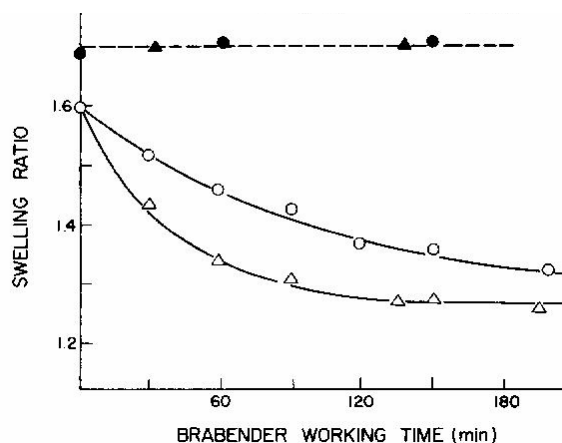


Fig. 1.6. Variation du gonflement en fonction du traitement au malaxeur Brabender (symboles blancs : échantillons cisailés à des températures de 130°C (ronds) et 190°C (triangles), symboles noirs : échantillons traités par mise en solution) (d'après [26])

Ram et Izrailov [20] ont également relevé une diminution du gonflement après traitement dans un malaxeur Brabender (2 h à 150°C et 60 tr/min) : diminution de 7%, mais pouvant atteindre 17 % sur un matériau présentant un indice de polydispersité plus élevé, i.e., 33.

Teh et al. [17] montrent que des joncs non perturbés par les instabilités d'écoulement présentent un gonflement plus important sur le rhéomètre capillaire que sur l'extrudeuse, pour les mêmes taux de cisaillement apparents. La variation du gonflement est de 7%.

Van Prooyen et al. [18] montrent que le gonflement diminue avec le nombre de passages dans l'extrudeuse, avec des variations qui restent limitées à quelques 3% après 5 extrusions.

Rokudai [26] montre que la première différence de contraintes normales mesurée sur un rhéogoniomètre Weissenberg est diminuée après traitement de 60 min dans un malaxeur Brabender. Cette diminution n'est pas due à une variation de la viscosité intrinsèque du matériau, qui reste identique après traitement.

Ritzau et al. [27] ont utilisé un dispositif de Couette alimenté par une extrudeuse (Fig. 1.7). Les conditions du traitement consistent à faire varier la vitesse de rotation du rotor. Le système est régulé thermiquement. Après traitement, le matériau est extrudé, refroidi à l'eau et regranulé pour les mesures complémentaires. Ritzau et al. [27] ont ainsi étudié les effets du traitement sur la première différence de contraintes normales, grâce à des mesures effectuées sur un rhéomètre RMS 800. Comme Rokudai [26], ils observent que celle-ci est abaissée après traitement.

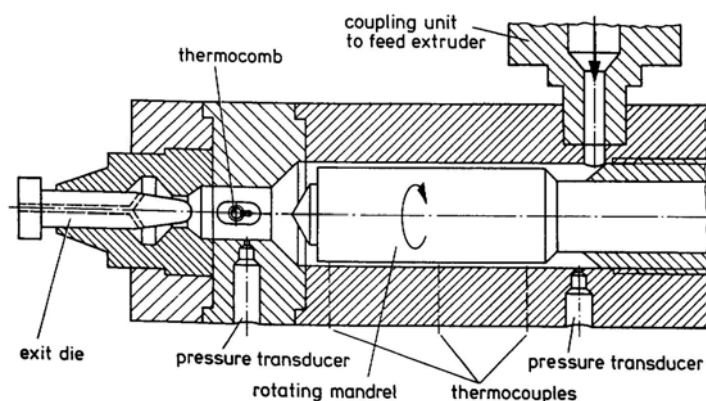


Fig. 1.7. Dispositif utilisé par Ritzau et al. [27]

1.4.4. Effets sur les propriétés élongationnelles

Sur un rhéomètre capillaire, Teh et al. [17] comparent les pressions d'entrée obtenues sur des échantillons fondus par conduction et sur des échantillons préalablement cisailés. La correction de pression d'entrée est plus élevée dans le cas des échantillons non cisailés. Ils en déduisent que cet effet est la manifestation d'une diminution des propriétés viscoélastiques.

Van Prooyen et al. [18] ont montré, par la mesure des effets d'entrée, que la viscosité élongationnelle déduite de la méthode de Cogswell varie considérablement entre un échantillon traité en extrudeuse et un échantillon non cisailé, pour des taux d'élongation inférieurs à 4 s^{-1} . Au delà, aucun effet n'est mis en évidence.

Leblans et Bastiaansen [19] ont utilisé un dispositif de type Rheostrain (filage instrumenté) de Göttfert et ont montré que le rhéodurcissement observé sur des matériaux non traités diminuait après cinq passages successifs dans une extrudeuse bi-vis.

Plus récemment, Yamaguchi et Takahashi [28] ont mesuré l'effet d'un traitement dans un malaxeur pendant des temps de malaxage de 10, 20 et 120 min, à 30 tr/min et à 160°C , grâce à des expériences de recuit à 190°C (Fig. 1.8). Ils montrent que la diminution du "melt strength" peut atteindre des valeurs jusqu'à 80%. Le matériau produit par réacteur autoclave, qui présente des branchements plus volumineux, est aussi celui dont la modification de "melt

strength" est la plus marquée. Le temps de recouvrance des propriétés initiales est aussi plus élevé pour le matériau autoclave.

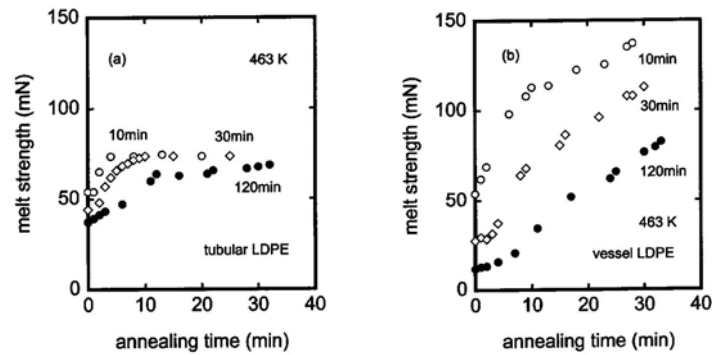


Fig. 1.8. Evolution du "melt strength" lors d'un recuit à 190°C pour des PEBD tubulaire (a) et autoclave (b) ayant subi différents temps de malaxage (d'après [28])

Ritzau et al. [27] ont étudié les effets du traitement réalisé dans le dispositif de Couette décrit sur la Figure 1.7 sur les propriétés élongationnelles : la force d'étirage diminue dans le cas des matériaux cisailés, pour les taux d'étirage supérieurs à 10 (Fig. 1.9).

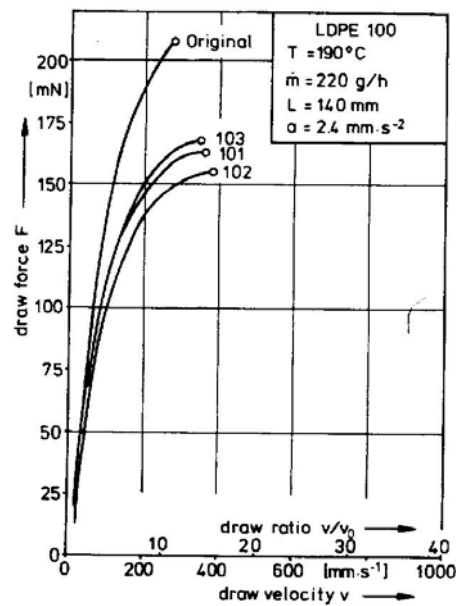


Fig. 1.9. Evolution de la force d'étirage pour des échantillons traités et pour l'original. 101, 102, 103 correspondent à différents taux de cisaillement du même matériau dans le système de Couette (d'après [27])

Bourrigaud [29] a utilisé le rhéomètre à pré-cisaillement Rhéoplast[®] et placé en ligne un système Rhéotens[®] pour mettre en évidence la diminution de la force d'étirage, d'une valeur pouvant atteindre 75%.

Toutes ces études montrent donc que ce sont les propriétés élongationnelles qui sont les propriétés susceptibles de varier le plus fortement.

1.4.5. Effets sur les instabilités d'écoulement

Teh et al. [17] ont observé un échantillon extrudé qui présentait un défaut (non défini précisément) très marqué pour un débit de 0,86 g/min (rotation 5 tr/min). En augmentant le débit jusqu'à 7,2 g/min, ce qui correspond à une vitesse de rotation de la vis de 40 tr/min, le défaut disparaissait : ils en concluent que le cisaillement de la matière dans la vis est à l'origine de la disparition du défaut. Ils s'appuient sur le fait que, pour le même débit et la même filière, le défaut d'extrusion existe sur un rhéomètre capillaire. Toutefois, aucune indication sur la température de la matière extrudée n'est mentionnée et un auto-échauffement (non irréaliste quand on passe de 5 à 40 tr/min) pourrait être à l'origine du changement de comportement.

D'une façon générale, il n'existe que peu de travaux ayant trait à l'influence d'un traitement thermomécanique sur les défauts d'extrusion. Notre travail va donc consister à réaliser ce type d'étude dans des écoulements où les effets de température et de dégradation seront bien maîtrisés.

1.5 Interprétation physique du phénomène de "shear refinement". Désenchevêtrement et réenchevêtrement

Les résultats expérimentaux décrits précédemment montrent qu'un cisaillement préalable est susceptible de modifier les propriétés rhéologiques des PEBD. Cette modification du comportement rhéologique est généralement décrite par le terme anglais de "shear refinement". Les différents auteurs attribuent le phénomène de "shear refinement" à la modification des enchevêtrements, qui sont des nœuds topologiques intra- et intermoléculaires. On a dit précédemment qu'il n'était pas possible d'observer directement les enchevêtrements : on ne peut donc observer que les traces du traitement thermomécanique, essentiellement constituées par la modification des propriétés rhéologiques. Les auteurs admettent implicitement que la conformation obtenue par le traitement thermomécanique sera conservée lors de la cristallisation, puis de la fusion ultérieure du matériau. Une base théorique supportant une telle affirmation peut être proposée en considérant que le polymère semi-cristallin conserve la mémoire de la conformation du polymère fondu avant la cristallisation. Iwata [30] propose différents paramètres liés aux enchevêtrements de la phase fondue, permettant de décrire le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles cristallines. Yamazaki et al. [31] décrivent la formation d'enchevêtrements à partir d'une phase fondue désenchevêtrée par un processus où la vitesse de croissance des entités cristallines est un paramètre expérimental relié à la densité d'enchevêtrements.

Lors de la fusion, le réenchevêtrement des chaînes à partir d'un état initialement désenchevêtré peut être un processus très lent. Outre l'écoulement, la maîtrise de la cristallisation peut être utilisée pour préparer un état fondu désenchevêtré. Ainsi, Psarsky et al. [32] ont montré qu'on pouvait obtenir un matériau peu enchevêtré à partir d'un processus de cristallisation sous haute pression. La vitesse de croissance des sphérolites augmente quand la densité d'enchevêtrements diminue et la morphologie sphérolitique est différente selon que l'état fondu est enchevêtré ou désenchevêtré, comme le montrent les Figures 1.10a et b.

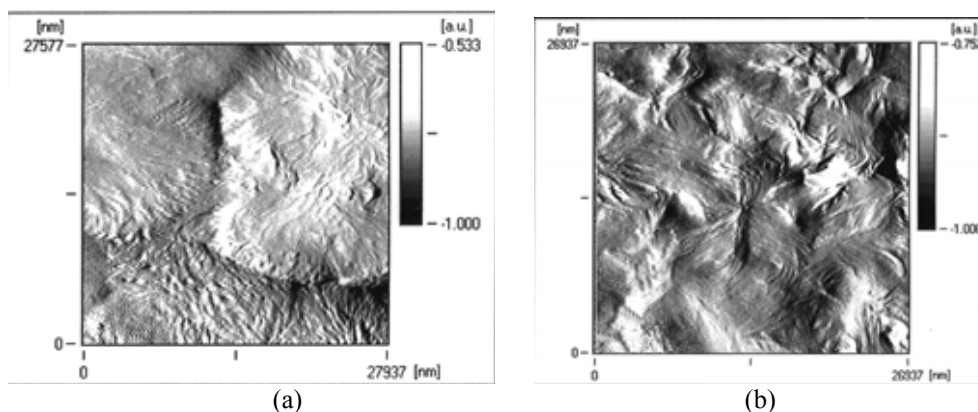


Fig. 1.10. Sphérolites obtenus (a) avec le matériau de référence, (b) avec le matériau désenchevêtré (d'après [32])

Rastogi et al. [33] ont également utilisé le processus de cristallisation pour contrôler la densité d'enchevêtrements. Par un processus de fusion lent et contrôlé, ils obtiennent ensuite un état fondu hétérogène, comportant des régions fortement enchevêtrées et des régions peu enchevêtrées (les anciens cristaux). La distribution hétérogène des enchevêtrements gêne la reptation, nécessaire pour l'homogénéisation du polymère fondu. L'état structural du polymère fondu est caractérisé par des mesures du module au plateau : le module est abaissé par rapport au matériau enchevêtré, ce qui indique une masse entre enchevêtrements plus élevée (Fig. 1.11). Lors du chauffage, le module croît plus rapidement pour les vitesses plus élevées ($30^{\circ}\text{C}/\text{min}$) que pour les vitesses plus faibles ($0,25^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

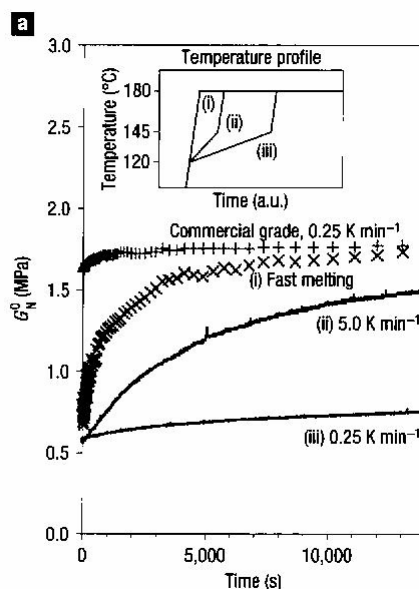


Fig. 1.11. Evolution du module de plateau. Influence de la vitesse de chauffage (d'après [33])

Il est également possible de mettre en évidence la modification de l'environnement moléculaire provoquée par le traitement en mesurant l'évolution du temps de relaxation obtenu par RMN à l'état solide [18]. Les auteurs en déduisent l'existence d'une conformation moléculaire non homogène dans la phase fondue, attribuée au traitement thermomécanique.

Des expériences en RMN, conduites sur des échantillons obtenus sous haute pression dans un état peu enchevêtré, montrent également une différence dans la mesure des temps de relaxation, indiquant une hétérogénéité dans la phase fondue [32]. Par contre, un matériau commercial de masse molaire équivalente ne révèle aucune modification du temps de relaxation, ce qui correspond à une structure homogène dans la phase fondue.

1.6 Conclusions

En dépit de leur ancienneté, les PEBD radicalaires conservent une réelle importance économique. Ces matériaux 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.

Cette structure moléculaire conditionne leurs propriétés rhéologiques. Cependant, un paramètre clé pour l'interprétation du comportement rhéologique, la masse molaire entre enchevêtrements, est délicate à déterminer dans le cas de polymères présentant une large distribution de masses molaires, d'autant plus s'ils sont semi-cristallins. Dans la littérature, aucune mesure ne concerne des polyéthylènes commerciaux obtenus par voie radicalaire.

Du fait de leur architecture moléculaire, les propriétés rhéologiques des PEBD sont très sensibles au cisaillement : diminution souvent modérée de la viscosité, diminution du gonflement, variations substantielles des propriétés en élongation (diminution du « melt strength »). Ces modifications du comportement rhéologique, recouvertes par le terme de « shear refinement », sont interprétées en termes de désenchevêtrement des macromolécules.

A l'issue de cette synthèse bibliographique, il faut souligner les points suivants :

- l'architecture du matériau n'est que très rarement précisée. Il apparaît dans la bibliographie que les matériaux présentant un indice de polydispersité élevé et ceux dont les branchements sont les plus volumineux sont les plus sensibles à l'effet d'un traitement de cisaillement. Une caractérisation assez poussée est donc nécessaire pour établir des relations entre architecture moléculaire et propriétés viscoélastiques.

- si de nombreux auteurs s'assurent de l'absence de phénomène de dégradation pour montrer que la modification des propriétés est d'origine physique et non pas chimique, peu mentionnent et mesurent l'effet d'auto-échauffements nécessairement présents dans les écoulements de cisaillement sur les malaxeurs et extrudeuses.

- le protocole retenu est souvent le même : mesure des propriétés sur un produit totalement enchevêtré par recuit, réalisation du traitement, figeage du matériau fondu et mesure des propriétés. L'effet est mesuré par comparaison entre les propriétés à l'état enchevêtré et les mesures après traitement. La préparation des échantillons lors du passage à l'état fondu obtenu après traitement n'est pas toujours précisée.

- le dispositif utilisé influe probablement sur l'amplitude du phénomène : ceci inclut les dimensions du dispositif et le mode d'application du cisaillement.

D'une façon générale, il n'existe que peu de travaux ayant trait à l'influence du traitement thermomécanique sur les défauts d'extrusion. Etudier cette influence sera l'objectif de notre travail, qui va donc consister à réaliser ce type d'étude dans des écoulements où les effets de température et de dégradation seront bien maîtrisés.

CHAPITRE 2

MATERIAUX ET METHODES

Dans ce chapitre, nous allons commencer par présenter les quatre polymères que nous allons étudier par la suite. Nous présenterons ensuite les principales méthodes de caractérisation qui seront utilisées dans cette thèse.

2.1. Matériaux

Les matériaux que nous allons utiliser ont été 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 qui, nous le verrons au Chapitre 3, permettent de les classer par ordre de viscosité croissante. Deux d'entre eux, le B et le C, sont obtenus par procédé tubulaire et les deux autres, le A et le D, par procédé autoclave. Leur appellation commerciale est la suivante :

PE LD 0304,	que nous nommerons	polymère A,
PE 1840 H		polymère B,
1008 FE 24		polymère C,
FE 8000		polymère D.

Les caractéristiques techniques données par les producteurs sont indiquées dans le Tableau 2.1.

Noms commerciaux	Fournisseur	Appellation	Melt index	Densité à 20°C	Température de fusion (°C)	Utilisations principales / procédés	Synthèse
LD 0304	Total	A	4	0,924	111	Film, Revêtement, Injection	Autoclave
1840 H	LyondellBasell	B	1,5	0,919	108	Film, Soufflage, Injection	Tubulaire
1008 FE 24	Total	C	0,8	0,924	111	Film, Soufflage	Tubulaire
FE 8000	Total	D	0,8	0,924	111	Film, Soufflage	Autoclave

Tableau 2.1 : Caractéristiques techniques des matériaux de l'étude

Les matériaux Total ont des densités et des températures de fusion identiques. Le matériau LyondellBasell a une densité et une température de fusion plus faibles.

2.2. Méthodes de caractérisation

Les méthodes utilisées vont nous permettre de caractériser les matériaux d'un point de vue moléculaire et rhéologique. Ce sont :

- la chromatographie d'exclusion stérique (masses molaires et distribution des branchements longs) ;
- la résonance magnétique nucléaire (distribution des branchements courts) ;
- l'analyse enthalpique différentielle ;
- la rhéologie en fréquence et l'écoulement en rhéométrie capillaire ;

- la rhéologie élongationnelle.

2.2.1. Détermination des masses molaires par chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC : size-exclusion chromatography), aussi appelée chromatographie par perméation de gel (GPC : gel permeation chromatography), est l'une des méthodes les plus utilisées pour accéder aux paramètres moléculaires. Avant de décrire son principe de fonctionnement, nous allons rappeler les principales définitions concernant les masses molaires.

2.2.1.1 Définitions des différentes masses molaires

La masse molaire d'une chaîne macromoléculaire est le produit de la masse molaire du motif élémentaire par le nombre de motifs ou degré de polymérisation. Les matériaux macromoléculaires comportent des molécules de masses différentes. Ils ont donc une distribution de masses molaires et il est nécessaire de définir différentes masses moyennes. Si N_i est le nombre de macromolécules de masse M_i , on définit :

$$\text{- la masse molaire moyenne en nombre : } M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (2.1)$$

$$\text{- la masse molaire moyenne en poids : } M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (2.2)$$

On définit également des masses d'ordre supérieur, en z et $z + 1$:

$$\text{- la masse molaire moyenne en } z : M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (2.3)$$

$$\text{- la masse molaire moyenne en } z + 1 : M_{z+1} = \frac{\sum_i N_i M_i^4}{\sum_i N_i M_i^3} \quad (2.4)$$

La masse molaire viscosimétrique M_v est définie à partir de la relation de Mark-Houwink :

$$[\eta] = KM^a \quad (2.5)$$

où $[\eta]$ représente la viscosité intrinsèque. K et a sont caractéristiques du couple polymère-solvant.

On applique cette relation à chaque espèce macromoléculaire i :

$$[\eta]_i = KM_i^a \quad (2.6)$$

et l'on effectue la sommation pour les différentes espèces, affectées de leur poids statistique :

$$[\eta] = \sum [\eta]_i \left(\frac{P_i}{\sum P_i} \right) \quad (2.7)$$

Ceci nous donne :

$$[\eta] = K \frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} = KM_v^a \quad (2.8)$$

$$\text{D'où : } M_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (2.9)$$

Les masses molaires se classent dans l'ordre suivant : $M_n < M_v < M_w < M_z < M_{z+1}$.

M_n est très dépendante des faibles masses. Par contre, M_w , M_z et M_{z+1} sont fortement dépendantes des fortes masses. Pour rendre compte de l'importance relative des fortes et faibles masses, on définit un indice de polymolécularité (ou indice de polydispersité). Le plus usuel est le rapport M_w/M_n qui est l'indice de polymolécularité en masse. On définit aussi l'indice de polymolécularité en z : M_z/M_w . Cet indice augmente lorsque, dans la réaction de polymérisation, beaucoup de réactions de transfert ont lieu, ce qui est le cas de nos polyéthylènes.

2.2.1.2 Description de la méthode de mesure

La méthode consiste à injecter dans une colonne, à une température donnée, une solution de polymère. La colonne est constituée d'un gel poreux dont les pores permettent l'élution des différentes fractions molaires. C'est la taille des molécules qui détermine le volume d'élution, les molécules les plus grosses étant recueillies les premières. Un détecteur de concentration permet d'obtenir une courbe de concentration en fonction du volume d'élution. A priori, il existe une courbe pour un couple polymère-solvant donné.

En 1967, Grubizic et al. [34] ont défini une méthode dite d'étalonnage universel. La courbe d'étalonnage représente la variation du volume hydrodynamique (produit $[\eta] \times M$, où $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque et M la masse molaire) en fonction du volume d'élution. Ils obtiennent une courbe unique pour tous les polymères dans un solvant donné. En prenant en compte la relation de Mark-Houwink, on peut déterminer, en mesurant la viscosité intrinsèque, les coefficients K et a . Un appareillage comprend donc plusieurs détecteurs :

outre la détection viscosimétrique, un réfractomètre permet de connaître la concentration, en prenant en compte la relation de proportionnalité entre l'indice mesuré R_i et la concentration C_i :

$$R_i = K_I (\delta n / \delta c) C_i \quad (2.10)$$

où K_I est une constante et $\delta n / \delta c$ la pente de la courbe de l'indice de réfraction en fonction de la concentration. Soit l'on connaît l'incrément d'indice et l'on en déduit la concentration, soit l'on connaît la concentration et l'on calcule l'incrément d'indice.

On peut également ajouter un troisième détecteur de diffusion de la lumière. Le principe de fonctionnement d'une GPC est représenté sur la figure 2.1, qui indique comment calculer les différentes masses molaires moyennes.

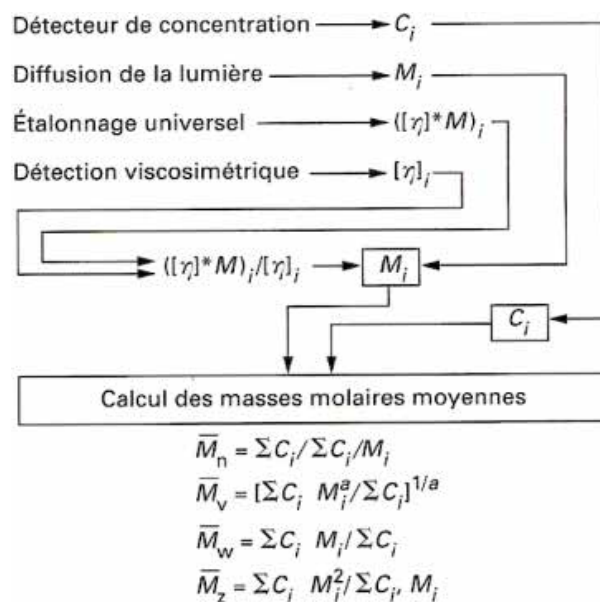


Fig. 2.1. Schéma de principe des calculs de GPC en triple détection (d'après [35])

Le chromatographe utilisé au Groupement de Recherches de Lacq est un Waters 150 CV à une colonne, remplie de gel de styrène-divinylbenzène, dont la distribution de tailles de pores est large. La référence de Waters est PL-gel "mixed B", permettant de séparer des masses molaires comprises entre 500 et 10 000 000 g/mol. L'éluant est le 1, 2, 4 trichlorobenzène (TCB).

2.2.1.3 Relation entre viscosité intrinsèque et paramètre de ramification

Le taux de branchements longs est souvent caractérisé par le facteur g' , qui est le rapport de la viscosité intrinsèque de la molécule branchée sur la viscosité intrinsèque de la molécule linéaire de même masse. Pour un matériau linéaire, le terme g' est donc égal à 1 et g' diminue pour un matériau dont le taux de branchement augmente. Zimm et Stockmayer [36] ont défini un autre paramètre, g , comme étant le rapport du rayon de giration de la molécule branchée sur celui de la molécule linéaire de même masse. Les rayons de giration s'obtiennent par des mesures de diffusion de lumière multiangles (MALLS). Zimm et Stockmayer [36] proposent

une relation permettant de relier ce rapport au nombre moyen de points de branchement par molécule, N , qui est de la forme :

$$g = \left[\sqrt{1 + \frac{N}{7}} + \frac{4N}{9\pi} \right]^{-0,5} \quad (2.11)$$

Cette relation s'applique à des systèmes isomoléculaires avec des ramifications trifonctionnelles. D'autres relations s'appliquent à des ramifications tétrafonctionnelles. Meira [37] a proposé de son côté une relation reliant g' à g :

$$g' = g^{1,2} \quad (2.12)$$

Une autre façon d'exprimer le taux de branchement est le nombre de branches pour 1000 atomes de carbone.

2.2.2 Résonance magnétique nucléaire

Cette méthode d'analyse physique non destructive a de nombreuses applications dans le domaine de la chimie et de la physique des matériaux. Elle permet de connaître certaines informations concernant la structure de molécules comportant un élément dont le nombre de spin peut être non nul sous l'effet d'un champ magnétique.

Ces éléments sont principalement le proton ^1H , le carbone ^{13}C , l'azote ^{14}N . Le principe de la résonance magnétique nucléaire consiste à placer l'échantillon contenant par exemple du carbone ou de l'hydrogène, ce qui est le cas des polyéthylènes, dans un champ magnétique pour modifier le nombre de spin. Le retour à l'équilibre émet une onde électromagnétique qui est décelée par un capteur, c'est le phénomène de relaxation, fonction de la fréquence du champ magnétique. Une analyse du signal par transformée de Fourier permet de connaître l'environnement de chaque atome de carbone et de remonter à la structure moléculaire.

L'application au cas des polyéthylènes permet de connaître la fonctionnalité des atomes de carbone et donc le nombre de branchements. Par contre, la RMN ne permet pas de faire de différence entre la taille des branchements dès lors que ceux-ci ont une longueur supérieure à six carbones. Cette technique permet de différencier les branchements courts (propyle, butyle, hexyle...). Elle est complémentaire de la chromatographie d'exclusion stérique qui détecte les branchements longs.

L'appareillage utilisé est celui de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. C'est un appareil Bruker Avance. Les mesures sur les protons sont effectuées à 400 MHz et celles sur le ^{13}C à 100 MHz. Elles sont réalisées à 100 °C dans du tétrachlorure de carbone deutéré.

2.2.3 Analyse thermique

Les mesures calorimétriques ont pour but de mesurer les températures et enthalpies lors de transformations : fusion, cristallisation et transition vitreuse. L'appareillage le plus

couramment utilisé est l'analyseur enthalpique différentiel (en abrégé DSC : differential scanning calorimetry). Le principe de fonctionnement est schématisé sur la Figure 2.2.

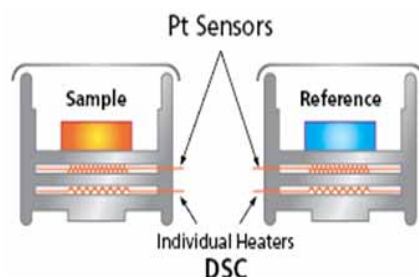


Fig. 2.2. Schéma de fonctionnement d'un appareil DSC

L'appareil est constitué de deux fours dont l'un contient l'échantillon et l'autre une référence. Le profil de température est identique dans ces deux fours et suit une rampe de température pouvant aller jusqu'à $750^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (valeur théorique dans les appareils récents), tant en chauffage qu'en refroidissement. Lorsqu'il se produit une transition du premier ordre, fusion ou cristallisation, l'appareil doit fournir une certaine puissance pour maintenir la rampe de température constante. Le signal de la puissance fournie en fonction du temps donne une courbe dont l'aire correspond à une enthalpie qui est soit positive, soit négative, selon que l'on fournit de la puissance à l'échantillon (fusion) ou à la référence (cristallisation). Un étalonnage est nécessaire pour tenir compte des différentes résistances thermiques existant dans les fours. L'étalon est un corps pur, usuellement l'indium, dont le point de fusion est connu. L'effet des résistances thermiques dépendant de la rampe de température, l'étalonnage se fait en mode chauffage à la vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Pour toutes les autres vitesses, ainsi que pour les refroidissements, on effectue une correction. Lorsque l'on étudie les matériaux comme des polymères qui ne sont pas des corps purs, la cristallisation ou la fusion s'étale sur un domaine de température assez large, de plusieurs degrés.

L'appareil utilisé est un DSC 7 de PerkinElmer. Le protocole suivant sera utilisé pour obtenir les températures et enthalpies de cristallisation des différents polyéthylènes : l'échantillon subit une rampe de chauffage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, suivie d'un maintien de 4 min à 180°C et d'un refroidissement à 5, 10 et $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Fig. 2.3).

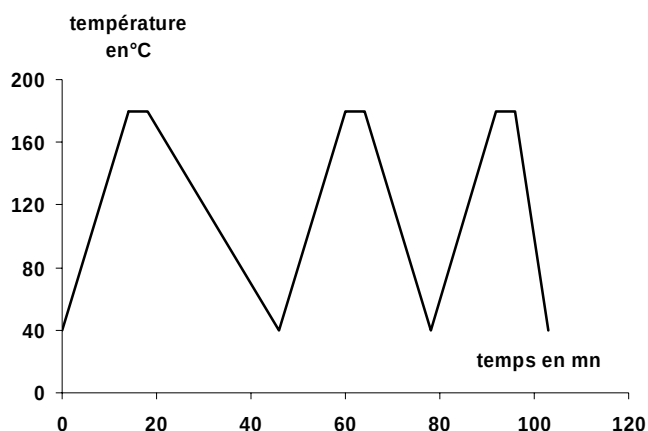


Fig. 2.3. Profil de température utilisé en DSC

Les échantillons sont préparés à partir des granulés ou du matériau récupéré du malaxeur pour les produits stabilisés.

2.2.4 Mesure des propriétés visqueuses et élastiques

Nous allons rappeler quelques définitions concernant la caractérisation des écoulements visqueux et élastiques avant de décrire les différents protocoles utilisés.

La viscosité est le rapport d'une contrainte à une vitesse de déformation. La mesure de la viscosité se fait dans des écoulements dits viscométriques. Les écoulements utilisés sont des écoulements de cisaillement simple entre un plan mobile et un plan fixe, ce qui constitue la géométrie la plus courante, et des écoulements de Poiseuille dans un tube, qui sont à la base de la rhéométrie capillaire. Nous décrirons également les écoulements d'élongation uniaxiale avec le dispositif que nous avons utilisé, le système appelé « wind-up » monté sur le rhéomètre ARES.

La déformation en cisaillement sur un rhéomètre rotatif peut être réalisée en mode continu ou en mode fréquentiel. La déformation en élongation est nécessairement réalisée en continu et n'aboutit que rarement à des mesures établies. Dans toutes ces mesures, un point important est d'assurer l'obtention de conditions isothermes, la viscosité étant thermiquement activée. En rhéométrie capillaire et dans la plupart des procédés, l'écoulement est anisotherme : il faudra tenir compte de la variation de viscosité induite par l'échauffement du matériau.

Les mesures en fréquence, qui permettent d'avoir accès à la composante élastique de la viscosité, se font dans le domaine linéaire des petites déformations, où l'on peut appliquer le principe de superposition de Boltzmann. Dans le cas des écoulements capillaires, on atteint les grandes déformations et l'on sort du domaine linéaire. Ces écoulements se rencontrent dans les mesures en écoulement de cisaillement continu, qui donnent lieu à des valeurs stationnaires. Dans les mesures d'écoulement en élongation la viscosité mesurée en continu est rarement stationnaire pour les valeurs de déformation rencontrées, qui sont au maximum de 7 hencky. Pour obtenir des déformations continues mais stationnaires, on peut utiliser les résultats déduits d'un écoulement convergent, mais l'écoulement n'est pas idéalement isotherme dans le cas du filage instrumenté. Un autre point important est que le matériau n'évolue pas au cours de l'essai, car nous serons amenés à effectuer des manipulations pendant des temps très longs.

2.2.4.1 Ecoulement de cisaillement simple entre plans parallèles

Les hypothèses cinématiques indiquent que le taux de cisaillement n'est pas constant quand on cisaille un matériau fondu entre deux disques de rayon R , espacés d'une distance h . La relation qui relie la vitesse angulaire Ω au taux de cisaillement s'écrit :

$$\dot{\gamma} = \frac{r\Omega}{h} \quad (2.13)$$

La relation qui relie la valeur du couple mesuré à la contrainte de cisaillement nécessite d'effectuer des mesures à différentes vitesses. La contrainte de cisaillement est calculée au

rayon R . Si C est le couple mesuré pour le taux de cisaillement $\dot{\gamma}_R$, la correction à apporter nécessite la mesure de la variation de $\frac{d \ln C}{d \ln \dot{\gamma}_R}$. La contrainte s'écrit alors :

$$\sigma = \frac{C}{2\pi R^3} \left(\frac{d \ln C}{d \ln \dot{\gamma}_R} + 3 \right) \quad (2.14)$$

Nos résultats expérimentaux montrent que la variation du logarithme du couple en fonction du logarithme du taux de cisaillement vaut 0,7 dans le domaine non linéaire. Dans le domaine linéaire :

$$\sigma = \frac{2C}{\pi R^3} \quad (2.15)$$

C'est cette valeur qui sera habituellement calculée dans les tableaux de résultats en géométrie plan-plan.

L'intégration des contraintes normales entre plans fournit la relation reliant la force d'écartement F , le rayon du plan et les fonctions N_1 et N_2 , respectivement première et seconde différence de contraintes normales :

$$N_1 - N_2 = \frac{F}{\pi R^2} \left(\frac{d \ln F}{d \ln \dot{\gamma}_R} + 2 \right) \quad (2.16)$$

2.2.4.2 Ecoulement de cisaillement simple entre cône et plan

Les hypothèses cinématiques conduisent à un taux de cisaillement constant à condition que l'angle du cône soit inférieur à 0,1 rad [38]. Dans la pratique, nous utiliserons un cône de 0,04 rad. La contrainte de cisaillement n'a plus besoin d'être corrigée puisque le cisaillement est constant. C'est cette géométrie qui sera utilisée pour les mesures de l'effet d'un pré-cisaillement sur les propriétés viscoélastiques.

La relation entre le couple et la contrainte de cisaillement s'écrit :

$$\sigma = \frac{3C}{2\pi R^3} \quad (2.17)$$

La relation entre la force d'écartement des plateaux et la première différence de contraintes normales s'écrit :

$$N_1 = \frac{2F}{\pi R^2} \quad (2.18)$$

Les géométries plan-plan et cône-plan seront utilisées sur deux rhéomètres: ARES, à déformation imposée, et Stresstech, à contrainte imposée (Fig. 2.4). Suivant le type

d'appareil, on impose une déformation et l'on mesure une contrainte, ou l'on impose une contrainte et l'on mesure une déformation.

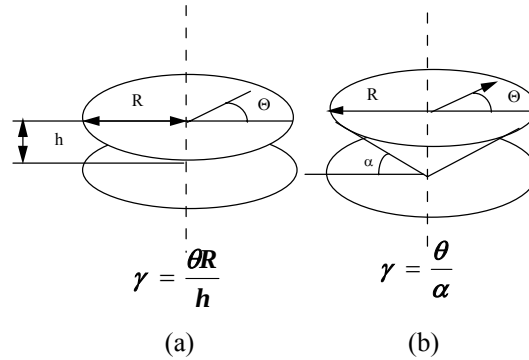


Fig. 2.4. Représentation de la déformation selon la géométrie utilisée : (a) plan-plan, (b) cône-plan

Les mesures en fréquence donnent accès aux modules viscoélastiques. La détermination des modules viscoélastiques se fait à partir de la mesure simultanée du signal de déformation et du signal de contrainte. Le traitement du signal se fait par mesure du déphasage entre signal de couple et signal de déformation. Le déphasage est nul pour un matériau parfaitement élastique : on utilise donc cette propriété pour étalonner l'appareil avec une barre de torsion solide. Le déphasage est de $\pi/2$ pour un matériau purement visqueux.

On définit le module complexe en cisaillement par :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = \frac{\sigma_0 e^{i\omega t}}{\gamma_0 e^{i(\omega t - \delta)}} \quad (2.19)$$

où σ_0 est la contrainte, γ_0 la déformation, ω la fréquence et δ le déphasage.

Le module complexe présente deux composantes. La composante en phase, appelée également module de conservation ou module élastique, vaut :

$$G' = G_0 \cos \delta \quad (2.20)$$

La composante en quadrature de phase, appelée également module de perte ou module visqueux, vaut :

$$G'' = G_0 \sin \delta \quad (2.21)$$

On définit une viscosité complexe en cisaillement par :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{d\gamma^*(\omega)/dt} = \frac{\sigma_0 e^{i\omega t}}{i\omega \gamma_0 e^{i(\omega t - \delta)}} = \frac{G^*(\omega)}{i\omega} = \eta' - i\eta'' \quad (2.22)$$

La composante en phase est la composante visqueuse de la viscosité complexe :

$$\eta' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0 \omega} \sin \delta \quad (2.23)$$

La composante en quadrature de phase est la composante élastique de la viscosité complexe :

$$\eta'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0 \omega} \cos \delta \quad (2.24)$$

On obtient une relation entre les modules et les composantes de la viscosité complexe :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta'}{\eta''} \quad (2.25)$$

Le terme $\tan \delta$ permet donc de définir le comportement du matériau en fonction de la pulsation ω . $\tan \delta$ tend vers 0 pour un comportement élastique et vers l'infini quand le comportement est purement visqueux.

2.2.4.3 Principe de superposition temps-température

La viscosité est fonction de la température. Le principe de superposition temps-température permet d'obtenir le comportement du matériau pour une température et une vitesse de déformation données. D'un point de vue physique, cela signifie que le comportement du matériau ne dépend que de la température et de la vitesse de déformation. Le matériau ne doit pas évoluer au cours du temps, ce qui implique l'absence de réaction de dégradation et de modification chimique ou morphologique.

La courbe de superposition peut s'obtenir à partir de la mesure des modules (Fig. 2.5). On effectue un glissement sur l'échelle des fréquences de manière à superposer la courbe obtenue à la température T sur la courbe obtenue à la température T_{ref} .

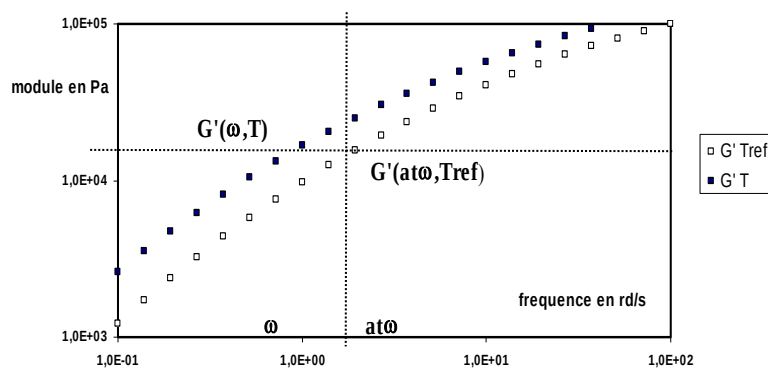


Fig. 2.5. Représentation du module en fonction de la pulsation à deux températures

On écrit l'égalité des modules :

$$G'(\omega, T) = G'(\omega a_T, T_{ref}) \quad (2.26)$$

Cette égalité doit être vérifiée quelle que soit la fréquence utilisée. Le coefficient a_T se définit comme le rapport :

$$a_T = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_{ref})} \quad (2.27)$$

Selon que la température de référence est supérieure ou inférieure à la température de l'essai, a_T sera supérieur ou inférieur à 1. Le coefficient a_T varie selon une loi de type Arrhenius ou WLF. Dans le cas de la loi d'Arrhenius, on peut exprimer a_T en fonction de l'énergie d'activation E :

$$a_T = \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (2.28)$$

Pour tenir compte de la variation de masse volumique en fonction de T , on effectue un glissement vertical b_T qui est relié à la masse volumique du polymère selon l'expression :

$$b_T = \frac{\rho_{T_{ref}}}{\rho_T} \frac{T_{ref}}{T} \quad (2.29)$$

En général, dans la gamme de températures utilisées, ce coefficient est très proche de 1.

Dans la pratique, on peut appliquer le principe de superposition à G' ou G'' mais, pour obtenir le coefficient de glissement, il est préférable de faire la superposition sur $\tan\delta$, qui permet ainsi d'obtenir la valeur de l'énergie d'activation et ensuite d'effectuer un glissement vertical sur la valeur des modules.

La détermination des coefficients a_T et b_T a été faite avec le logiciel Orchestrator[®] qui fournit les courbes maîtresses, l'énergie d'activation ainsi que les spectres discrets des temps de relaxation.

2.2.4.4 Modes opératoires utilisés

Différents modes seront utilisés selon le type de résultats recherchés.

La caractérisation classique consiste à vérifier dans un premier temps la stabilité de l'échantillon pendant des temps suffisamment longs (jusqu'à plusieurs heures), afin de déterminer s'il y a lieu de stabiliser l'échantillon ou pas. On effectue ensuite un balayage temps-température pour déterminer le coefficient de glissement et l'énergie d'activation. L'exploitation des résultats permet entre autres d'avoir accès à différents temps de relaxation :

- le temps le plus long est mesuré lors d'expériences de fluage : ce temps est le produit de la viscosité limite par la complaisance élastique limite. Pour nos expériences,

effectuées entre plans sous une contrainte de 10 Pa, nous avons pris la complaisance mesurée lors de la recouvrance de la déformation.

- le temps moyen de Cole-Cole est déterminé à partir des 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 est défini par le rapport de la viscosité limite à fréquence nulle sur le module au plateau caoutchoutique.
- le temps caractéristique d'une loi de Carreau-Yasuda est obtenu par ajustement des courbes de viscosité par l'équation :

$$\eta = \eta_0 \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (2.30)$$

où η_0 représente la viscosité limite. λ est un temps de relaxation permettant d'ajuster le passage du comportement newtonien à un comportement rhéofluidifiant. a et m sont deux coefficients rendant compte du comportement rhéofluidifiant.

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

Les mesures en mode continu sont effectuées à la température de référence de 140°C, avec les outils plan-plan et cône-plan, en utilisant la définition de la déformation applicable aux différentes géométries (Fig. 2.4). Des cônes et plans de 25 mm de diamètre ont été utilisés.

2.2.4.5 Ecoulement de Poiseuille tube : rhéométrie capillaire

Le principe de la mesure consiste à imposer un débit de matière dans un capillaire de géométrie donnée et à mesurer la perte de charge nécessaire pour obtenir ce débit. La vitesse de déformation est calculée à partir du débit et la contrainte de cisaillement est déterminée à partir des mesures de pertes de charge.

Outre les hypothèses cinématiques de l'écoulement de Poiseuille tube, les hypothèses sont les suivantes :

- l'écoulement doit être établi ;
- l'écoulement est isotherme ;
- la viscosité est indépendante de la pression.

Les deux dernières conditions sont souvent difficiles à assurer dans la pratique. La viscosité varie avec la température selon une loi de type Arrhenius et avec la pression selon une loi de type exponentiel. Les deux effets peuvent se compenser quand on mesure des pressions élevées. Ces deux conditions aboutissent au fait que la pression mesurée ne doit pas être supérieure à quelques dizaines de MPa. Dans le cas d'un écoulement adiabatique, la

relation $\Delta T = \frac{\Delta P}{\rho c}$ permet d'obtenir un majorant de l'autoéchauffement.

Les relations suivantes permettent d'avoir accès aux contraintes et taux de cisaillement à partir des mesures de perte de charge obtenues à différents débits :

- L'expression de la contrainte de cisaillement à la paroi du tube s'écrit :

$$\sigma = \frac{R \Delta P}{2L} \quad (2.31)$$

où ΔP est la perte de charge corrigée obtenue à partir des courbes de Bagley, représentant la pression en fonction du rapport L/R . L est la longueur du capillaire et R son rayon.

- Le taux de cisaillement réel à la paroi du tube s'écrit :

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{3m+1}{4m} \right) \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2.32)$$

où Q est le débit volumique et m le coefficient de pseudoplasticité, donné par la correction de Rabinowitch [38]. La viscosité est obtenue par le rapport contrainte sur taux de cisaillement.

Pour effectuer les mesures en rhéométrie capillaire, nous utiliserons le Rhéoplast[®] dont l'originalité par rapport à un rhéomètre classique est de disposer d'une chambre permettant d'imposer des conditions de fusion bien contrôlées. Cette fusion est obtenue par cisaillement du matériau dans une géométrie de Couette. Le dispositif de pré-cisaillement du Rhéoplast[®] sera également employé pour imposer différents traitements thermomécaniques. Dans ce cas, nous utiliserons seulement une filière orifice. La pression mesurée sera l'information mécanique permettant de quantifier l'effet du pré-cisaillement sur la pression d'entrée.

L'écoulement de Poiseuille sera donc utilisé à plusieurs finalités :

- Mesurer la viscosité en fonction du taux de cisaillement sur le matériau initial.
- Mesurer la viscosité sur le matériau ayant subi le traitement de cisaillement.

La Figure 2.6 indique les différentes séquences réalisées avant d'effectuer une mesure sur le Rhéoplast[®] :

- **Phase de démarrage (remplissage de la zone de Couette) :** le piston d'injection se positionne de façon à obturer la chambre d'injection. Le piston d'alimentation force la matière à remplir la zone de cisaillement. Le piston d'injection tourne et commence à cisailler la matière. Le couple mesuré entre la zone de cisaillement et le piston d'injection augmente ce qui permet de détecter le remplissage de la zone de cisaillement. On passe ensuite à la phase de cisaillement.
- **Phase de cisaillement :** le piston tourne à la vitesse et pendant le temps demandés. Ce sont ces deux paramètres, indépendants l'un de l'autre, qui vont permettre d'imposer le traitement thermomécanique.

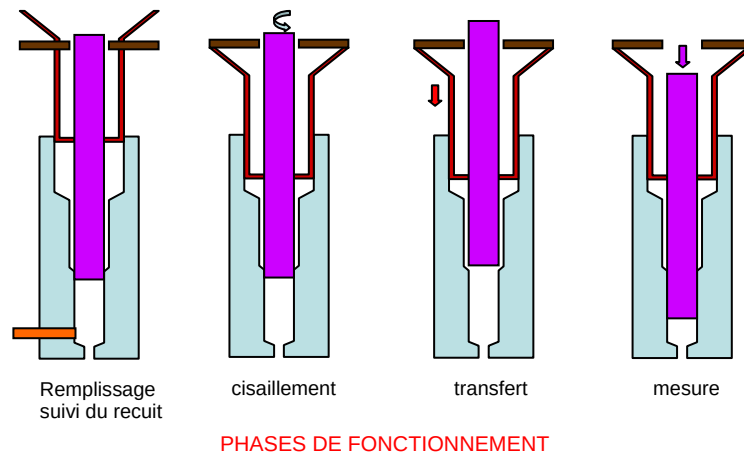


Fig. 2.6. Schéma de fonctionnement du Rhéoplast®

- **Phase de transfert** : le piston d'injection remonte pour permettre le passage de la matière fondue. Le piston d'alimentation descend et force la matière à remplir la chambre d'injection. La pression mesurée par le capteur augmente lorsque la chambre est remplie.
- **Phase de remplissage du capillaire** : le piston d'injection descend et force la matière à s'écouler dans la filière. Cette phase permet d'éliminer le matériau restant du traitement précédent.
- **Phase de relaxation** : on laisse la matière se relaxer en temps ou en pression.
- **Phase de mesure** : le piston d'injection descend par paliers de vitesses programmés.
- **Phase de purge** : la chambre de mesure est vidée pour recommencer un cycle suivant avec une charge de matière ayant subi le même traitement de cisaillement.

Pour effectuer les mesures en rhéométrie classique, nous utiliserons des filières de diamètre 1,39 mm et de rapport L/D de 0, 4 et 8. Les températures seront de 140°C sur le matériau non stabilisé et de 160°C sur le matériau stabilisé. Les joncs seront prélevés en sortie de filière, refroidis à l'air ambiant pour les mesures à 140°C ou trempés à l'eau pour les mesures à 160°C.

On mesurera la température de la matière en plongeant un thermocouple à l'entrée de la zone de mesure pendant la phase de transfert. Les traitements thermomécaniques seront effectués en faisant varier les paramètres temps et taux de cisaillement.

2.2.4.6 Ecoulement d'élongation uniaxiale

L'élongation uniaxiale sera réalisée sur le système de type « wind-up » monté sur l'ARES. Ce système a été développé pour s'adapter sur les rhéomètres rotationnels tels que l'ARES (Fig. 2.7).



Fig. 2.7. Système d'étirage « wind-up » monté sur le rhéomètre ARES : (a) vue générale, (b) détail de la fixation de l'échantillon sur les rouleaux : droit, fixe, solidaire du capteur ; gauche, mobile

Le rouleau mobile est entraîné par le moteur et un jeu d'engrenages permet de le faire tourner sur lui-même. La déformation totale est de 4 hencky. Dans ce système, les forces de gravité ne sont pas compensées, il existe donc un fluage de l'éprouvette.

On prépare les échantillons dans un moule de compression. Les granules de polymère sont placés sous une presse à compression, à une température de 180°C, maintenus 300 s sous une pression hydraulique de 25 MPa, ce qui correspond à une pression réelle de 52 MPa par empreinte. Le refroidissement se fait en trempant l'échantillon de 180°C à 140°C, puis en coupant l'alimentation en eau à partir de 140°C. Dans le cas de la trempe, la vitesse de refroidissement est d'environ 40°C/min et de 1°C/min lors de la cristallisation vers 110°C.

On préchauffe le four à la température d'essai, les deux rouleaux sont positionnés de façon à laisser un entrefer de quelques dixièmes de mm entre le rouleau fixe et l'extrémité du support du rouleau mobile. On positionne l'éprouvette sur le support mobile (rouleau de gauche), on enfonce le clip en s'assurant que l'éprouvette est bien horizontale, on enfonce le clip sur le support fixe (rouleau de droite), on referme le four. On lance le test dès que la température du four est stabilisée. L'éprouvette est réchauffée pendant 300 s, puis étirée de 50 μm avant le lancement du saut de vitesse de déformation. On enregistre le couple en fonction du temps, ce qui donne accès à la force qui, rapportée à la section, fournit la contrainte en fonction du temps.

Outre l'absence de compensation du fluage, on ne peut valider l'homogénéité de la déformation car on ne peut observer l'éprouvette : on peut seulement examiner la déformation finale. Néanmoins, l'avantage de cette méthode est qu'elle est très reproductible quant à la mesure du couple et facile à mettre en place. Elle permet des vitesses de déformation allant jusqu'à 10 s^{-1} .

CHAPITRE 3

CARACTERISATION MOLECULAIRE ET RHEOLOGIQUE DES MATERIAUX DE L'ETUDE

Nous présentons dans ce chapitre une caractérisation aussi complète que possible des quatre matériaux de l'étude. Après les caractéristiques moléculaires, nous nous intéresserons aux propriétés rhéologiques, aussi bien en cisaillement qu'en élongation, et nous déterminerons des paramètres importants pour la suite de l'étude, comme les taux de branchements et les masses entre enchevêtrements.

3. 1. Caractérisation moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique

3.1.1. Détermination des masses molaires

Les chromatogrammes des quatre produits, réalisés dans les conditions explicitées au chapitre 2, sont présentées Figure 3.1. Les résultats déduits de ces différents chromatogrammes figurent dans le Tableau 3.1.

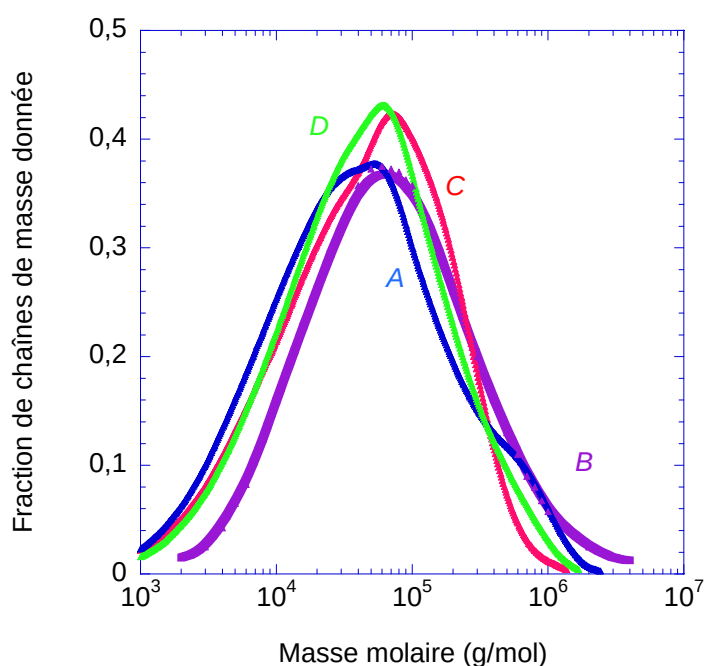


Figure 3.1. Représentation des distributions de masses molaires pour les quatre matériaux

Matériau	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_w/M_n (-)	M_z/M_w (-)
A (autoclave)	14 400	106 500	532 500	7,4	5,0
B (tubulaire)	15 550	111 600	1 182 960	7,5	10,6
C (tubulaire)	13 400	70 000	210 000	7,8	3,0
D (autoclave)	12 250	95 000	242 250	5,2	2,5

Tableau 3.1. Valeurs des différentes masses molaires pour les quatre matériaux

La distribution de masse molaire est quantifiée par le rapport M_w/M_n . A l'exception du produit D, qui a un indice de polydispersité plus faible (5,2), tous les autres matériaux ont un indice très proche, de l'ordre de 7,5. Les produits présentant la distribution la plus large sont les matériaux B et C, qui sont les deux matériaux tubulaires, le matériau B présentant les masses les plus élevées. Pour le polymère autoclave A, on note un épaulement marqué au

niveau des fortes masses. Cette première description montre la complexité de tels systèmes. La distribution de masse molaire ne peut à elle seule décrire l'architecture moléculaire du matériau. Nous allons donc nous intéresser à la mesure du coefficient g' (cf. paragraphe 2.2.1.3), mesuré à l'aide d'un viscosimètre couplé au chromatographe.

3.1.2 Détermination des branchements longs

Le Tableau 3.2 donne les valeurs de g' , ainsi que le nombre de points de branchement par molécule, N_c , et le nombre de branches pour 1000 C, N_b . N_c a été calculé à l'aide des équations (2.11) et (2.12).

Matériau	g' (-)	N_c (-)	N_b (-)
A (autoclave)	0,40	18	2,4
B (tubulaire)	0,65	5	0,6
C (tubulaire)	0,60	7	1,4
D (autoclave)	0,50	11	1,6

Tableau 3.2. Valeurs de g' et taux de branchements longs déduit du paramètre g'

Les produits autoclaves présentent les taux de branchements longs les plus élevés, en accord avec la bibliographie (cf. paragraphe 1.2).

3.1.3 Détermination des branchements courts

Les taux de branchement courts, déterminés par RMN, sont indiqués Tableau 3.3.

Matériau	Méthyle	Ethyle	Butyle	> C4
A (autoclave)	<1	2	9	6
B (tubulaire)	4	2	9	5
C (tubulaire)	<1	2	10	6
D (autoclave)	5	2	7	4

Tableau 3.3. Taux des branchements courts obtenus par RMN, exprimés en branches/1000 C

La RMN surestime largement les taux de branchements longs. Les taux de branchements courts permettent de comparer les matériaux C et D, C ayant le taux le plus élevé en branchements butyle et D le plus élevé en branchements méthyle (les plus courts). Le matériau A a la densité de branchements courts la plus faible, le matériau B est celui qui possède le taux de branchements courts le plus élevé.

Le Tableau 3.4 permet de résumer les structures des quatre matériaux : A est celui qui a la densité de branchements longs la plus élevée et la densité de branchements courts la plus faible. B est celui qui a la densité de branchements longs la plus faible et la densité de branchements courts la plus élevée. C et D sont assez proches.

Ces résultats nous permettent de déduire que la polymérisation autoclave favorise la formation de branchements longs et que la polymérisation tubulaire favorise les branchements

courts, mais de façon moins marquée. Les mesures rhéologiques qui vont suivre vont nous permettre de définir une masse entre enchevêtrements que nous relierons à l'architecture moléculaire, densité de branchements longs et courts.

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

Tableau 3.4 : Distribution des branchements courts et longs en branches/1000 C

3.2 Caractérisation rhéologique

Avant d'effectuer les mesures rhéologiques, nous devons vérifier la stabilité thermique des matériaux aux températures de 140 et 160°C, que nous avons choisies respectivement comme température de référence et température d'essai pour étudier l'influence du traitement de cisaillement sur la viscosité et les défauts d'extrusion.

3.2.1 Mesure de la stabilité thermique à 140°C

La bibliographie ne mentionne pas de réaction de dégradation pour les polyéthylènes obtenus par voie radicalaire en dessous de 150°C [29]. Nous allons le vérifier à la température de 140°C, sur des échantillons non stabilisés, en effectuant des balayages en temps à une fréquence donnée.

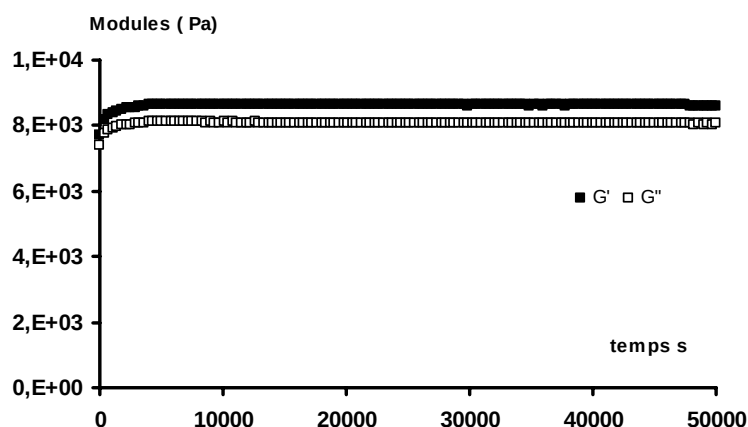


Figure 3.2. Mesure de la stabilité thermique du polymère A à 140°C sans stabilisant (1 rad/s)

On observe sur la Figure 3.2 un temps de croissance des modules d'environ 4000 s avant stabilisation. Cette croissance n'est pas un effet thermique car la température n'évolue pas dans le four. Les modules restent ensuite constants et l'analyse de quelques échantillons n'a pas montré l'existence de dégradation, qui se manifesterait par l'apparition d'un pic carbonyle en spectroscopie infra-rouge par transformée de Fourier (IRTF). Cette croissance est donc à attribuer à la recouvrance des modules, après les traitements subis par le matériau après la sortie de réacteur pour le transformer en granulés. Ces résultats, vérifiés pour les quatre matériaux (voir Annexe 3.1), montrent que, pour étudier l'influence du traitement

thermomécanique sur ces matériaux branchés, on doit procéder à un recuit préalable. Ce recuit a pour effet de mettre le matériau dans un état totalement enchevêtré.

Le temps de recuit varie avec les polymères : pour simplifier les manipulations ultérieures, le temps de recuit sera pris de 2 h. On observe sur l'ensemble des résultats un temps de croissance d'environ 2000 s, avant stabilisation du module jusqu'à un temps de 10 000 s.

3.2.2 Mesure de la stabilité thermique à 160°C

Sur l'échantillon A (Fig. 3.3), on observe également une croissance des modules pendant un temps de quelques milliers de s, ensuite le module visqueux reste constant alors que le module élastique augmente constamment, ce qui traduit un phénomène de dégradation, que nous avons vérifié sur quelques échantillons par des mesures IRTF. Le temps de mesure a été pris sur 50 000 s pour mettre en évidence la dégradation du matériau. Compte tenu du fait qu'il est nécessaire d'effectuer un recuit pour mettre l'échantillon dans un état de référence totalement enchevêtré, la stabilisation des matériaux est nécessaire pour les essais à 160°C. Les échantillons ont donc été stabilisés avec 0,5% d'Irganox 1010.

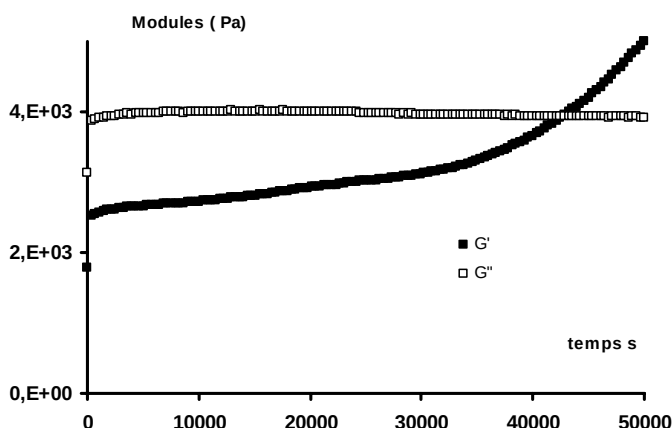


Figure 3.3. Mesure de la stabilité thermique du produit A à 160°C sans stabilisant (1 rad/s)

La Figure 3.4 montre les évolutions de G' et G'' avec le temps pour le produit A stabilisé. Les résultats concernant les autres matériaux sont donnés en Annexe 3.1.

Concernant les mesures des propriétés d'écoulement effectuées à 140°C en rhéométrie dynamique ou capillaire, elles ont été faites sans ajout de stabilisant, la dégradation thermique n'intervenant pas. L'effet mémoire du passé antérieur n'est pas pris en compte, ce qui peut provoquer des erreurs systématiques qui n'excèdent pas 5%. Par contre, pour l'étude de l'effet du cisaillement sur les propriétés rhéologiques en écoulement, il sera nécessaire de respecter un temps de recuit pour avoir la certitude de ne mesurer que l'effet du cisaillement sur un matériau totalement enchevêtré.

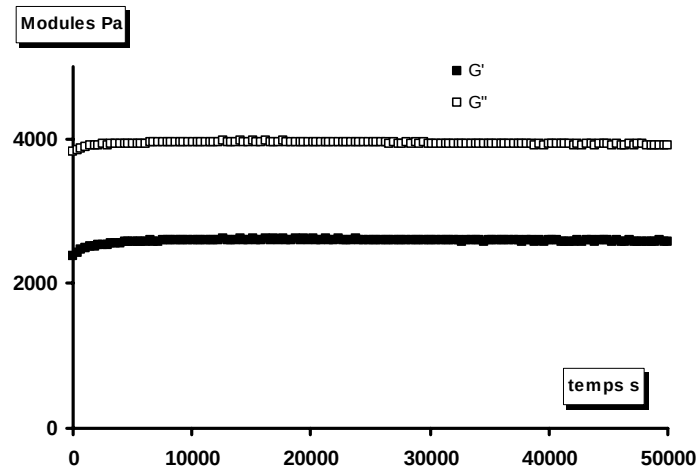


Figure 3.4. Evolution des modules sur le matériau A stabilisé, à la température de 160°C

3.2.3. Mesures en fréquence

Sur le rhéomètre à déformation imposée ARES, nous avons effectué des mesures entre 160 et 110°C à des fréquences comprises entre 100 et 0,1 rad/s. Sur le rhéomètre à contrainte imposée Stresstech, nous avons complété les mesures précédentes afin d'aller vers le domaine des plus hautes fréquences (jusqu'à 512 rad/s) et des plus basses températures (jusqu'à 102°C). Nous avons tracé les courbes maîtresses à une température de référence de 140°C. C'est la température que nous avons choisie pour effectuer les mesures en continu, en rhéométrie cône-plan, plan-plan et capillaire. A cette température, les effets de dégradation thermique n'apparaissent pas et nous restons au dessus de la température d'équilibre thermodynamique des PEBD. Nous verrons aux chapitres 4 et 5 que nous avons aussi parfois travaillé à 160°C. Les courbes de viscosité correspondantes sont présentées en Annexe 3.2.

3.2.3.1. Spectres mécaniques et dépendance en température

Pour pouvoir tenir compte du facteur de glissement vertical, on commence dans un premier temps par superposer $\tan \delta$ en fonction de ωa_T (Fig. 3.5), ce qui nous permettra de déterminer l'énergie d'activation de la viscosité.

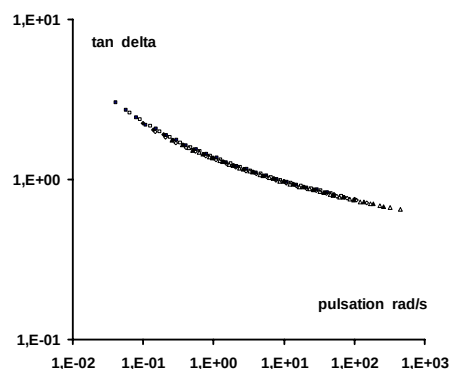


Figure 3.5. Représentation de la courbe maîtresse de $\tan \delta$ en fonction de ωa_T sur le matériau A

Les courbes maîtresses résultant des évolutions des modules en fonction de la pulsation sont présentées Figures 3.6 à 3.9. On observe un comportement classique, avec un croisement des modules entre 0,5 et 8 rad/s, suivant le matériau.

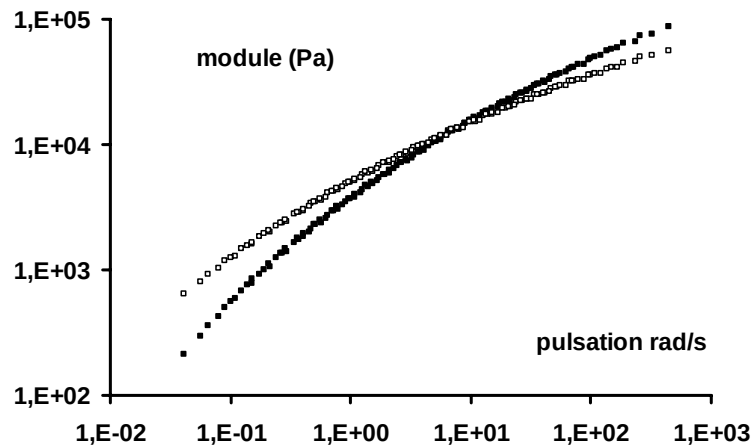


Figure 3.6. Représentation des modules du polymère A à 140°C en fonction de la pulsation réduite ωa_T , après glissement vertical

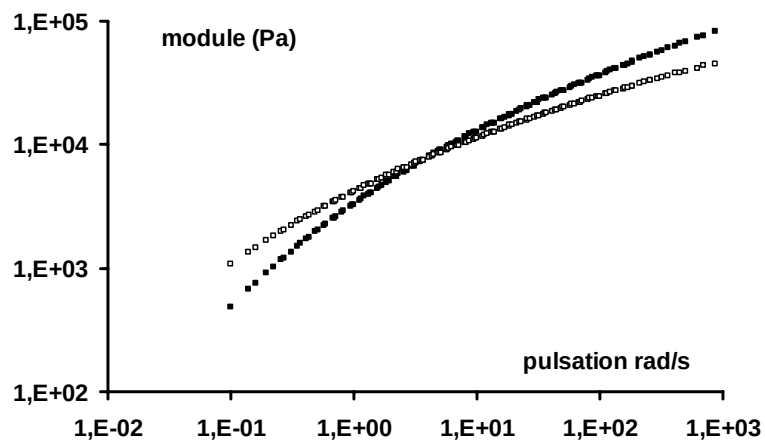


Figure 3.7. Représentation des modules du polymère B à 140°C en fonction de la pulsation réduite ωa_T , après glissement vertical

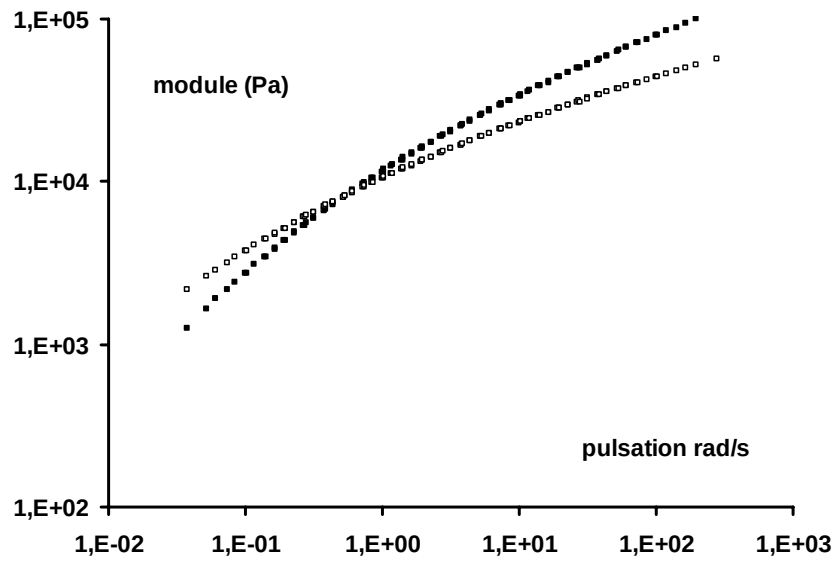


Figure 3.8. Représentation des modules du polymère C à 140°C en fonction de la fréquence réduite ωa_T , après glissement vertical

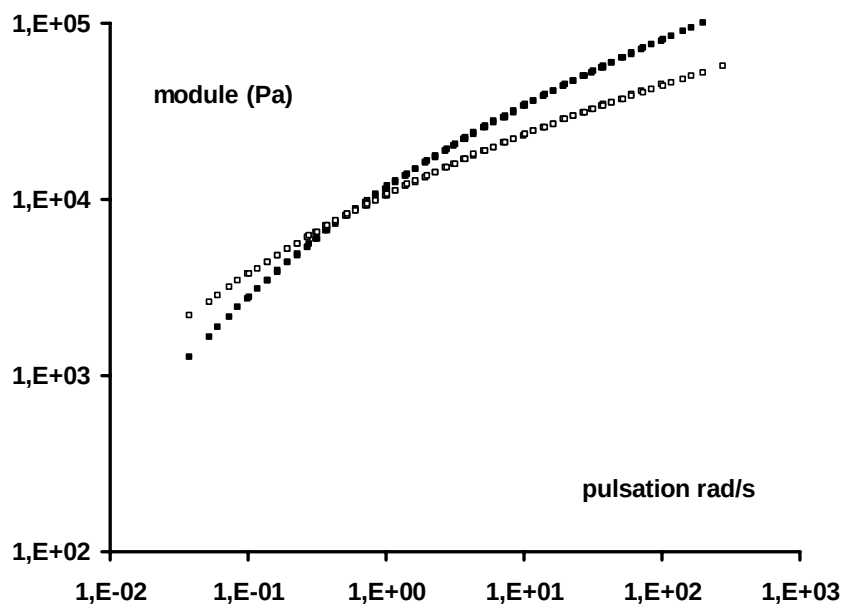


Figure 3.9. Représentation des modules du polymère D à 140°C en fonction de la fréquence réduite ωa_T , après glissement vertical

Les coefficients de glissement obtenus par le seul glissement horizontal sur le module visqueux sont tracés sur les Figures 3.10 à 3.13 en fonction de la température, pour les quatre polymères : sur chaque graphe, on distingue nettement deux pentes. La pente de la partie gauche (hautes températures) ne servira pas à déterminer l'énergie d'activation mais sera cohérente avec la pente de la partie droite correspondant aux températures où apparaissent les premiers cristaux. Le matériau présente un comportement de type gel, correspondant à celui de suspensions de particules solides dans un fluide. Ce modèle de suspensions a été décrit par plusieurs auteurs [39, 40]. Cette température de transition peut donc être assimilée à une température de cristallisation. Pour effectuer les mesures en fréquence aux températures comprises entre 110 et 102°C, nous avons réduit l'intervalle de fréquence entre 1 et 512 rd/s pour prévenir la formation de cristallites.

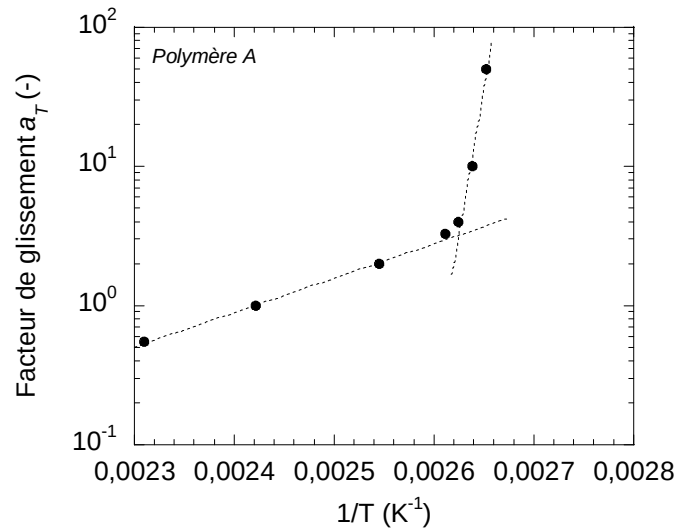


Figure 3.10. Evolution du facteur de glissement a_T avec la température pour le polymère A

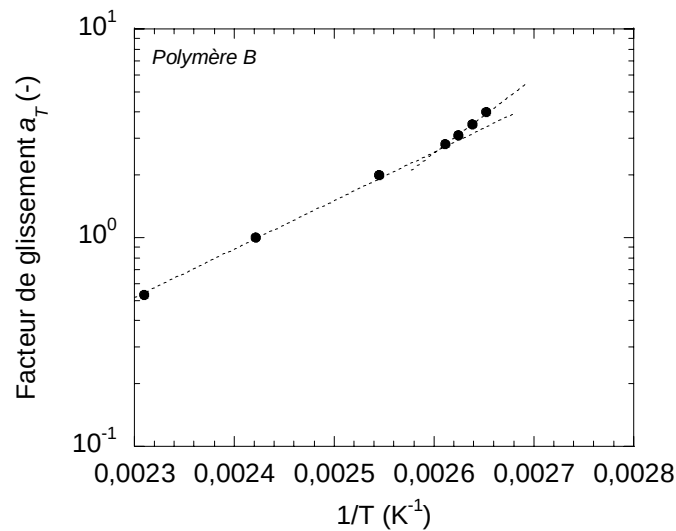


Figure 3.11. Evolution du facteur de glissement a_T avec la température pour le polymère B

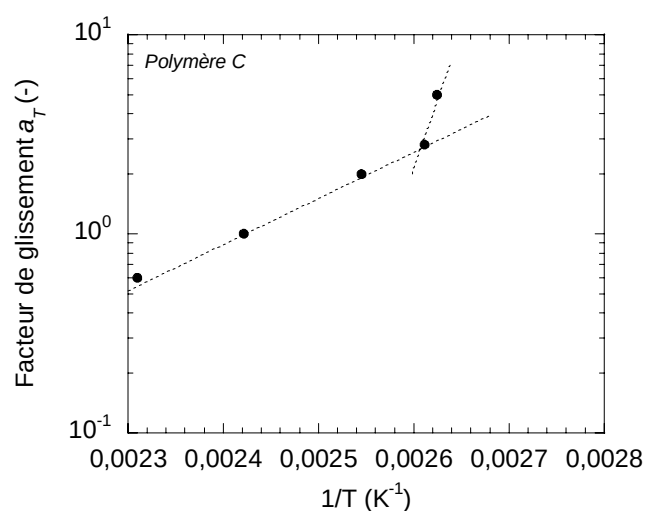


Figure 3.12. Evolution du facteur de glissement a_T avec la température pour le polymère C

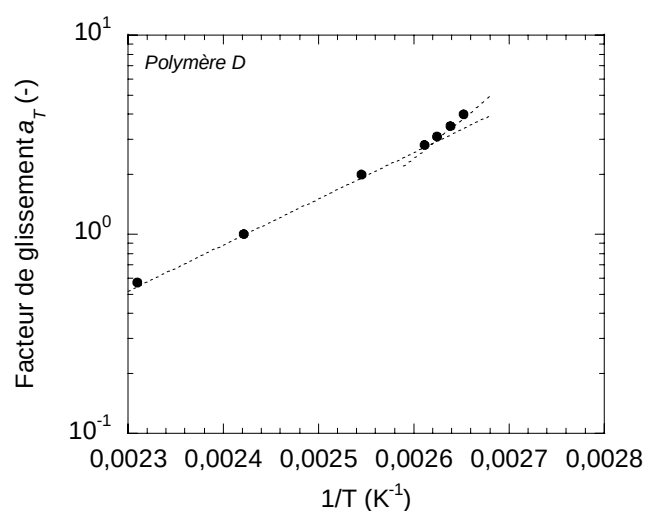


Figure 3.13. Evolution du facteur de glissement a_T avec la température pour le polymère D

Le Tableau 3.5 résume les valeurs de température de cristallisation observées dans le rhéomètre pour les quatre matériaux.

Matériau	A	B	C	D
Température de cristallisation (°C)	108	110	110	108

Tableau 3.5. Température de début de cristallisation mesurée dans le rhéomètre pour les différents produits

Cette détermination met en évidence que les produits autoclave ont une température de cristallisation plus basse que les produits tubulaires. Le paragraphe 3.3, où l'on va effectuer

des mesures comparatives rhéométriques et calorimétriques sur des matériaux ayant subi la même histoire thermique, va confirmer cette constatation.

La mesure de l'énergie d'activation se fait dans le domaine de température où le matériau est parfaitement fluide, par une loi de type Arrhenius. Nous obtenons les résultats présentés au Tableau 3.6.

Matériau	Energie d'activation (J/mol)
A	66 600
B	67 600
C	69 800
D	70 300

Tableau 3.6. Valeurs des énergies d'activation pour les quatre matériaux.

Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux obtenus par Bourrigaud [29], qui indique une valeur de l'ordre de 60 000 J/mol pour le matériau A. Par contre, André [41] donne des valeurs plus faibles (respectivement 50 500 et 43 000 J/mol sur les matériaux C et D), tout comme Hertel [59] (57 000 J/mol pour le matériau B). En fait, suivant la méthode utilisée pour effectuer les superpositions (glissement sur $\tan \delta$, sur G' , sur η^* ...), on obtient des valeurs légèrement différentes des facteurs a_T , ce qui explique les différences observées.

De nombreux travaux ont mis en évidence l'influence des branchements longs sur la valeur de l'énergie d'activation. Ces travaux ont essentiellement porté sur des matériaux obtenus par catalyse métallocène [42], où la présence de branchements longs fait augmenter l'énergie d'activation. Cette influence a également été montrée par Kim et al. [43] sur des copolymères éthylène-butène, -hexène, -octène. Par contre, à notre connaissance, aucun travail systématique n'a été publié sur les polyéthylènes radicalaires, sans doute en raison de la complexité des différents types de branchements. Dans notre cas, le produit présentant la densité de branchements longs la plus élevée est celui qui présente l'énergie d'activation la plus faible. Pour les autres produits, aucune relation évidente ne peut être établie entre la valeur de cette énergie d'activation et les densités de branchements longs et courts estimées précédemment.

3.2.3.2. Spectre des temps de relaxation

A partir des valeurs des modules en fonction de la fréquence à 140°C, on peut calculer le spectre discret des temps de relaxation. Le Tableau 3.7 donne les différents modes, obtenus à partir du logiciel Orchestrator[®]. Les spectres sont indiqués à la Figure 3.14. On constate que, quels que soient les temps considérés, les modules se classent dans l'ordre : $A < B < C < D$. Ces données nous serviront également au tracé des courbes en rhéométrie élongationnelle.

A partir des mesures en fréquence, on peut également tracer les composantes visqueuse et élastique de la viscosité complexe, ce qui permet d'avoir accès au diagramme de Cole-Cole. Les figures correspondantes sont présentées en Annexe 3.3. A partir de ces données, on obtient le temps de Cole-Cole. Les résultats ainsi obtenus seront repris au Tableau 3.10 et explicités dans la discussion générale sur les temps caractéristiques.

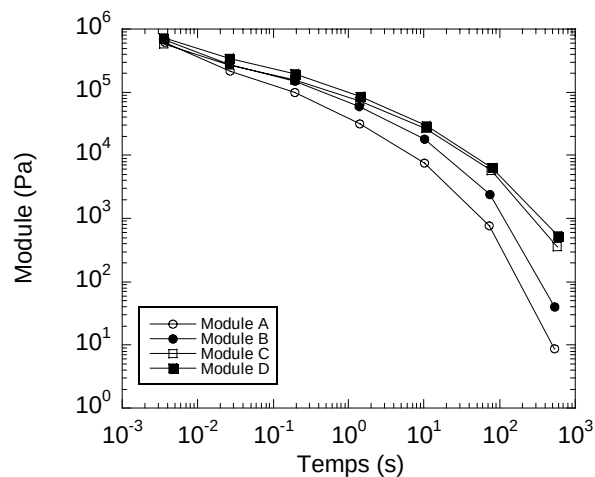


Figure 3.14. Spectre des temps de relaxation pour les quatre polymères à 140°C

Polymère A		Polymère B		Polymère C		Polymère D	
Temps (s)	Module (Pa)	Temps (s)	Module (Pa)	Temps (s)	Module (Pa)	Temps (s)	Module (Pa)
0,00369	621158	0,00364	672712	0,00356	580735	0,00353	739024
0,0267	215747	0,0265	277146	0,0263	268683	0,0262	341473
0,193	99246	0,192	150232	0,194	158424	0,1945	196540
1,400	31874	1,399	59849	1,430	72376	1,443	85954
10,14	7642	10,17	18225	10,55	26615	10,70	29244
73,38	761	73,88	2426	77,86	5823	79,40	6334
531,2	8,7	536,9	40,6	574,5	360	589,1	530

Tableau 3.7. Spectre discret des temps de relaxation

3.2.3.3. Module au plateau

Pour obtenir le module au plateau caoutchoutique, nous utiliserons la méthode empirique proposée par Liu et al. [14], qui nécessite la mesure de la valeur du maximum de G'' (cf. chapitre 1). Cette valeur est obtenue en effectuant des mesures à basse température. La Figure 3.15 montre la courbe obtenue pour le matériau D (les résultats pour les autres matériaux sont donnés en Annexe 3.4).

Pour valider ces résultats, il est nécessaire de faire deux hypothèses : la chute de module ne doit pas être attribuée à un effet d'inertie et le matériau mesuré est considéré comme un fluide à cette température, alors qu'apparaissent pourtant les premiers cristaux. Les résultats concernant les quatre matériaux sont présentés au Tableau 3.8. On y a ajouté les caractéristiques des points de croisement des modules G' et G'' .

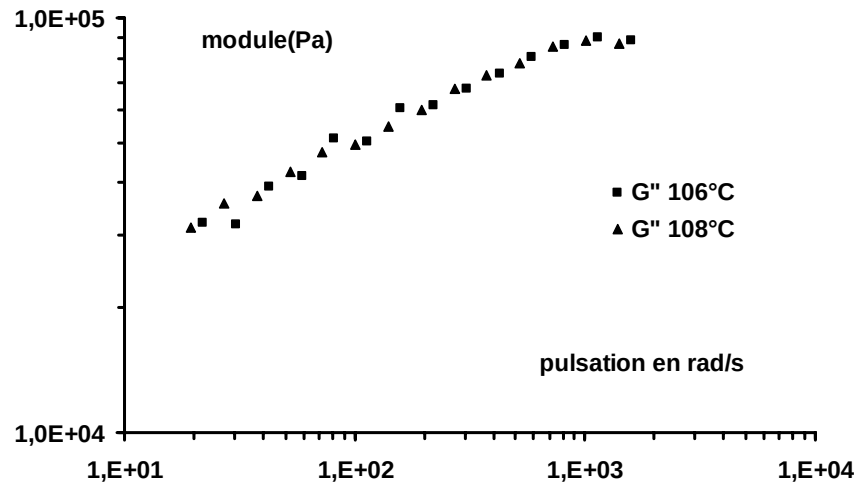


Figure 3.15 : Module G'' obtenu sur le matériau D à partir des mesures effectuées à haute fréquence aux températures de 106 et 108°C et superposées à la température de référence de 140°C

Matériau	A	B	C	D
Module au plateau G_N^0 (Pa)	$6,8 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^5$	$4,4 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^5$
Module de croisement G_x (Pa)	$1,02 \cdot 10^4$	$0,75 \cdot 10^4$	$0,81 \cdot 10^4$	$0,80 \cdot 10^4$
Fréquence de croisement (rad/s)	7,57	3,73	0,65	0,53
Rapport G_N^0/G_x	67	56	54	54

Tableau 3.8. Valeurs des modules et fréquences au plateau et au point de croisement pour les différents matériaux, à la température de référence de 140°C

On relève que le produit A possède le module au point de croisement le plus élevé. Les matériaux C et D ont un module équivalent ($0,80 \cdot 10^4$ Pa) et le matériau B le module le plus faible ($0,75 \cdot 10^4$ Pa). La littérature [14, 15] fournit une relation entre le point de croisement et le module au plateau caoutchoutique (Eqs. 1.7 et 1.8) : pour un polymère de polydispersité égale à 5, il existe un facteur de 10 à 20 entre le module au plateau et le module au point de croisement (voir Figure 1.4). Malheureusement, cette méthode n'a été vérifiée que pour des polymères dont la polydispersité est inférieure à 5. Dans notre cas, le rapport G_N^0/G_x est beaucoup plus élevé : il est de 67 pour le produit A qui a une polydispersité de 7,4 et voisin de 54 pour les autres matériaux. On constate également que la fréquence du point de croisement diminue régulièrement quand l'on passe de A à D, indiquant une augmentation correspondante de l'élasticité.

En conclusion de ces mesures en fréquence, on peut tirer les enseignements suivants :

- les polymères A, B, C, D se classent par ordre de viscosité croissante ;
- le comportement viscoélastique peut être estimé par la distribution des temps de relaxation ou la fréquence du point de croisement. Les matériaux se classent en niveau d'élasticité comme pour la viscosité ;
- nous avons estimé des modules au plateau caoutchoutique qui varient légèrement selon les matériaux. Ce résultat n'a pas été rapporté dans la littérature, aucune référence ne donnant à notre connaissance de résultats sur des polyéthylènes branchés obtenus par voie radicalaire.

3.2.4 Mesures en écoulement en rhéométrie rotative

Pour les mesures en écoulement, nous avons utilisé le rhéomètre à déformation imposée ARES et le rhéomètre à contrainte imposée Stresstech. Nous obtenons pour les quatre matériaux à la température de référence de 140°C les courbes de viscosité présentées Figures 3.16 à 3.19. Les points ouverts sont les mesures en fréquence et les points remplis sont les mesures en écoulement. Le trait plein représente un lissage avec une loi de Carreau-Yasuda dont nous donnons les coefficients dans le Tableau 3.9.

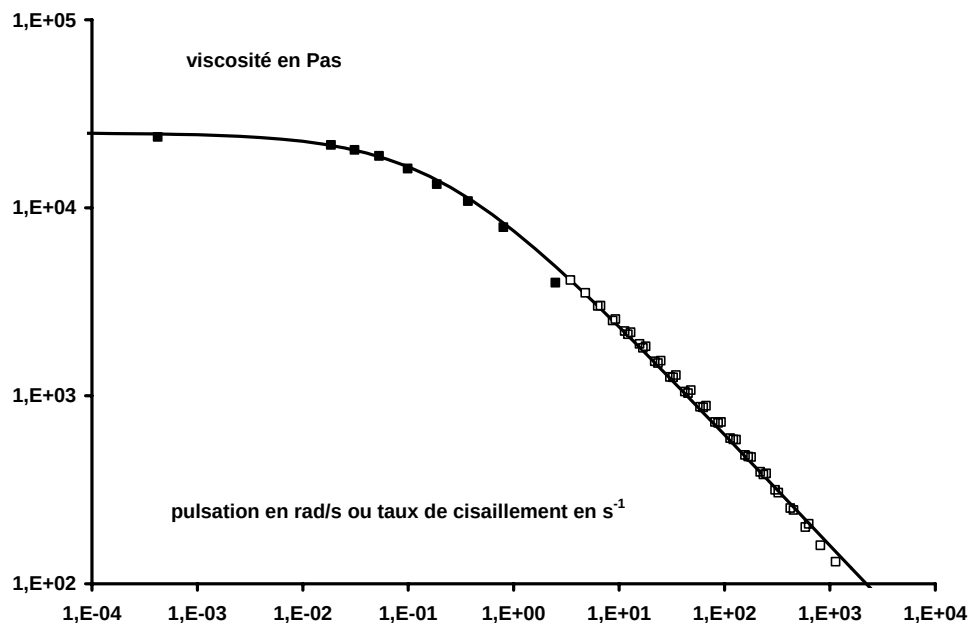


Figure 3.16. Courbe de viscosité du polymère A à 140°C

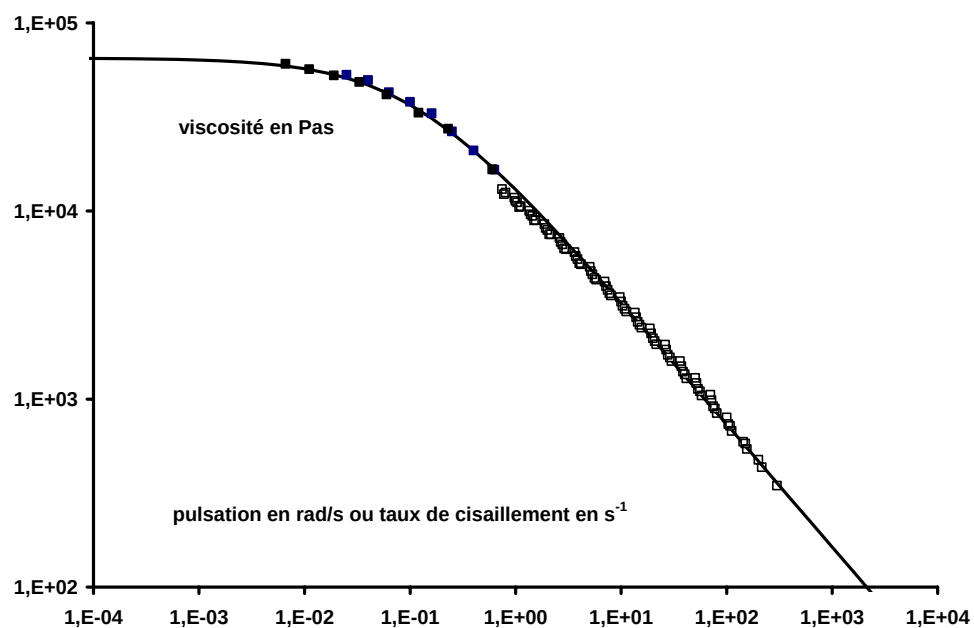


Figure 3.17. Courbe de viscosité du polymère B à 140°C

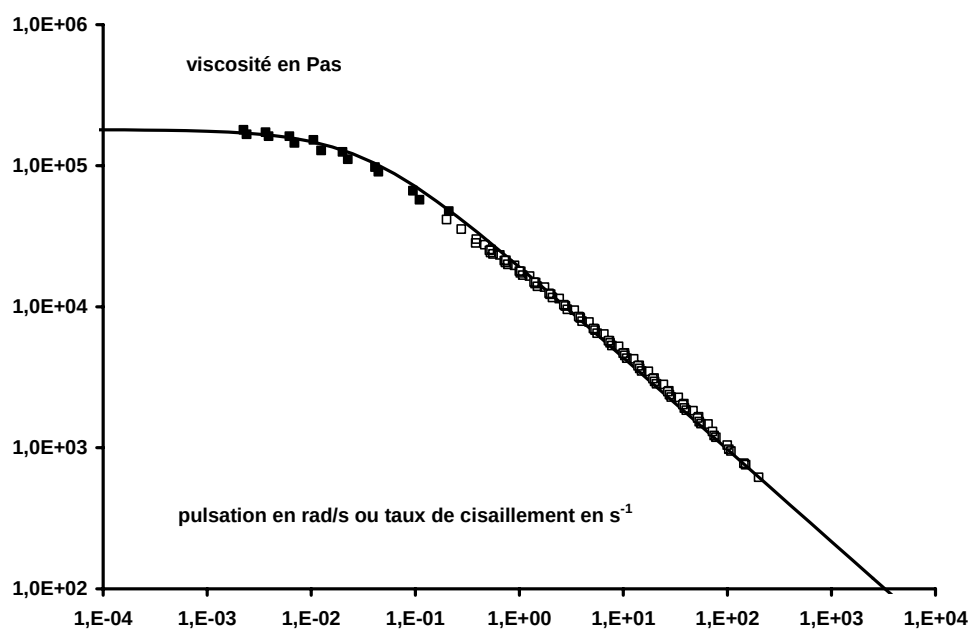


Figure 3.18. Courbe de viscosité du polymère C à 140°C

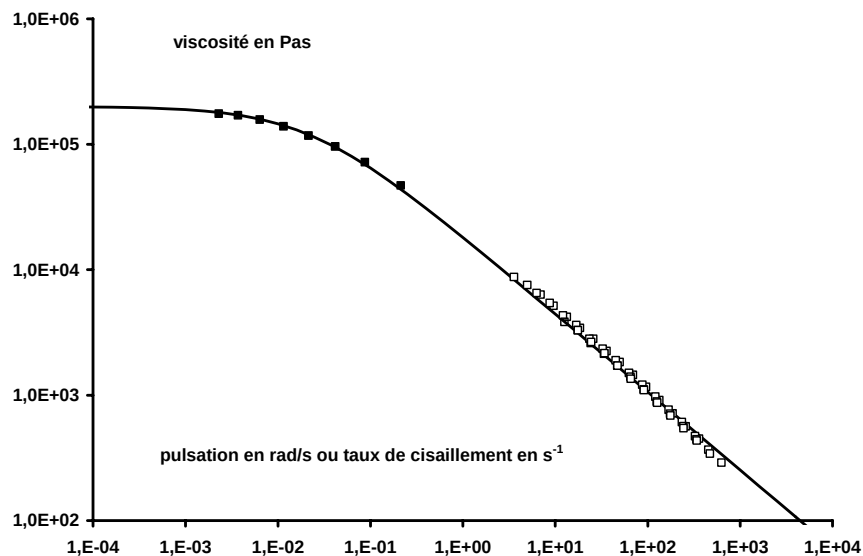


Figure 3.19. Courbe de viscosité du polymère D à 140°C

La première conclusion de cette étude est la vérification de la règle de Cox-Merz pour tous les produits. La loi de Carreau-Yasuda permet d'ajuster très correctement le comportement rhéologique dans tout le domaine de vitesse de déformation.

Matériau	η_0 (Pa.s)	λ (s)	a	m
A	25 000	5	0,69	0,59
B	65 000	9,5	0,77	0,45
C	180 000	30	0,94	0,37
D	200 000	45	0,82	0,44

Tableau 3.9. Paramètres de la loi de Carreau-Yasuda à 140°C pour les quatre matériaux

On retrouve bien le fait que les matériaux se classent par ordre de viscosité croissante de A à D. La loi de Carreau-Yasuda donne également accès à un temps caractéristique λ , que l'on peut comparer aux différents temps de relaxation définis au paragraphe 2.2.4.4 (Tableau 3.10).

Matériau	Temps long (s)	Temps de Cole-Cole (s)	Temps de Carreau-Yasuda (s)	Temps moyen (s)	Paramètre de distribution
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 3.10. Temps de relaxation des différents matériaux à 140°C

La Figure 3.20 présente les différents temps de relaxation en fonction de la viscosité limite. Elle montre que les temps se classent toujours dans le même ordre, depuis le temps long jusqu'au temps moyen. Ces différents temps augmentent sensiblement avec la viscosité, par contre aucune relation simple ne permet de les relier aux paramètres moléculaires.

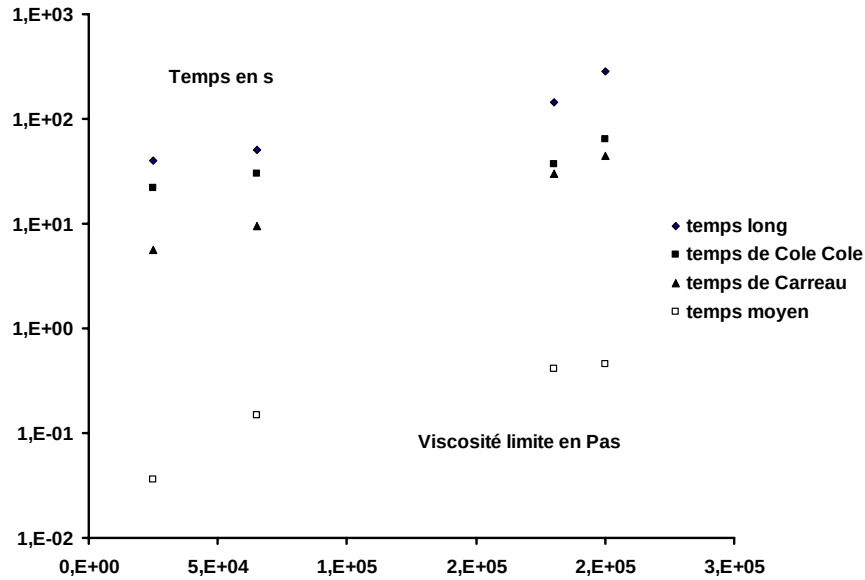


Figure 3.20. Représentation des différents temps de relaxation en fonction de la viscosité limite

Les mesures en écoulement effectuées en géométrie cône-plan mettent en évidence le caractère viscoélastique du matériau grâce à la mesure de la première différence de contraintes normales. La Figure 3.21 permet de comparer les matériaux à la température de référence de 140°C.

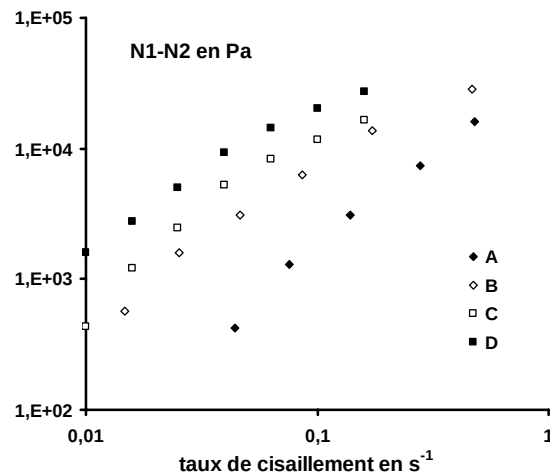


Figure 3.21. Représentation de $N_1 - N_2$ en fonction du taux de cisaillement pour les quatre matériaux (■ D, □ C, ◇ B et ◆ A, 140°C)

Nous représentons les résultats obtenus en géométrie plan-plan, qui donnent accès à la fonction N_1-N_2 , N_1 et N_2 étant la première et la deuxième différence de contraintes normales, respectivement. Les matériaux se classent toujours dans le même ordre : le matériau A, le plus fluide, est aussi celui qui est le moins élastique ; le matériau D, le plus visqueux, est aussi le plus élastique.

3.2.5 Mesures en écoulement en rhéométrie capillaire

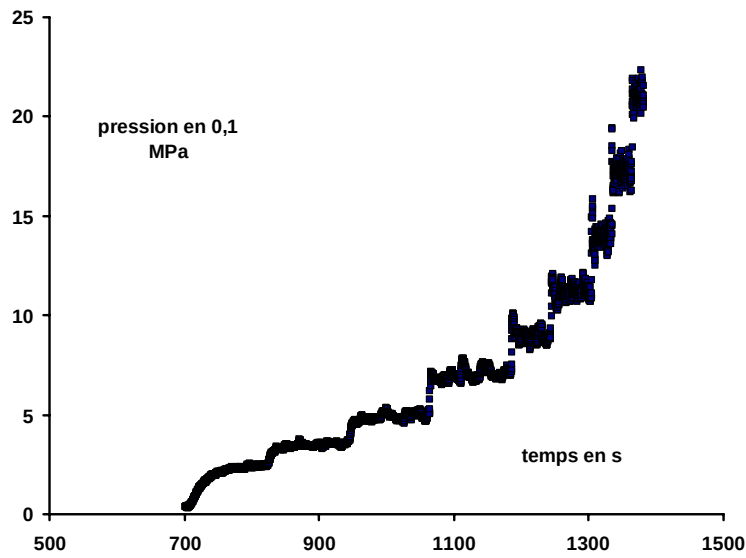
Les matériaux ont été caractérisés avec le Rhéoplast[®] sur des granulés non stabilisés à une température de 140°C. L'étude de l'effet du pré-cisaillement sera reprise dans le chapitre 4, où le protocole sera plus affiné, sans remettre en cause les résultats de cette première caractérisation.

Les conditions de fusion ont été choisies de manière à limiter l'auto-échauffement. Celui-ci a été mesuré avant d'effectuer la mesure et un temps de stabilisation a été pris pour permettre le retour à une température constante.

L'objectif de ces essais est double : mesurer les pressions d'écoulement obtenues pour chaque débit et géométrie de filière et observer les défauts d'extrusion. Pour s'assurer que le traitement thermomécanique utilisé n'a pas d'influence sur les conditions d'écoulement, il convient de faire les mesures après que le produit a retrouvé son état totalement enchevêtré. On peut donc proposer une méthode qui consiste à fondre le matériau sans le cisailier ou bien le cisailier dans des conditions modérées et attendre un temps suffisamment long pour que l'effet du cisaillement soit recouvert. Nous allons étudier, à titre d'exemple, le polymère A. Nous avons utilisé un temps de rotation de 300 s et une vitesse de rotation de 50 tr/min qui, de notre expérience sur d'autres matériaux du type PEBD, ne montrent pas de modification de la pression d'écoulement, et un temps de stabilisation après fusion de 300 s. La température de l'essai, mesurée avec un thermocouple à la sortie de la filière est de 143°C. L'auto-échauffement produit par ce cisaillement a été contrôlé et reste limité à quelques degrés.

Nous avons utilisé un jeu de filières de diamètre 1,39 mm, d'angle d'entrée de 90° et de rapports L/D de 0, 4 et 8. La filière 0 est une filière orifice, sur laquelle les défauts d'extrusion seront les plus marqués. Nous utilisons des vitesses d'extrusion comprises entre 0,01 et 0,4 mm/s, correspondant à des taux de cisaillement apparents de 7,5 à 300 s⁻¹. La Figure 3.22 montre les pressions d'écoulement obtenues pour la filière orifice et la Figure 3.23 les aspects des extrudats correspondants, après refroidissement à l'air.

Les courbes de pression en fonction du temps présentent différents aspects. La pression se stabilise correctement pour les deux premiers débits. Elle commence à osciller autour d'une valeur moyenne à partir du troisième débit. Enfin, les débits 5 à 9 montrent des fluctuations plus importantes autour d'une valeur moyenne. On observe des joncs d'aspect lisse pour les trois premiers débits, avec une valeur de gonflement de 211% mesurée sur l'échantillon refroidi. A partir du quatrième débit, le jonc commence à avoir un aspect plus tourmenté et devient chaotique pour les débits les plus élevés. On observe donc qu'un jonc d'aspect chaotique correspond à une pression présentant des fluctuations. Une valeur moyenne sera prise comme valeur de la pression pour tracer les courbes d'écoulement.



Débits 1 2 3 4 5 6 7 8 9

Figure 3.22. Pression en fonction du temps, obtenue pour la filière orifice (matériau A, 140°C)

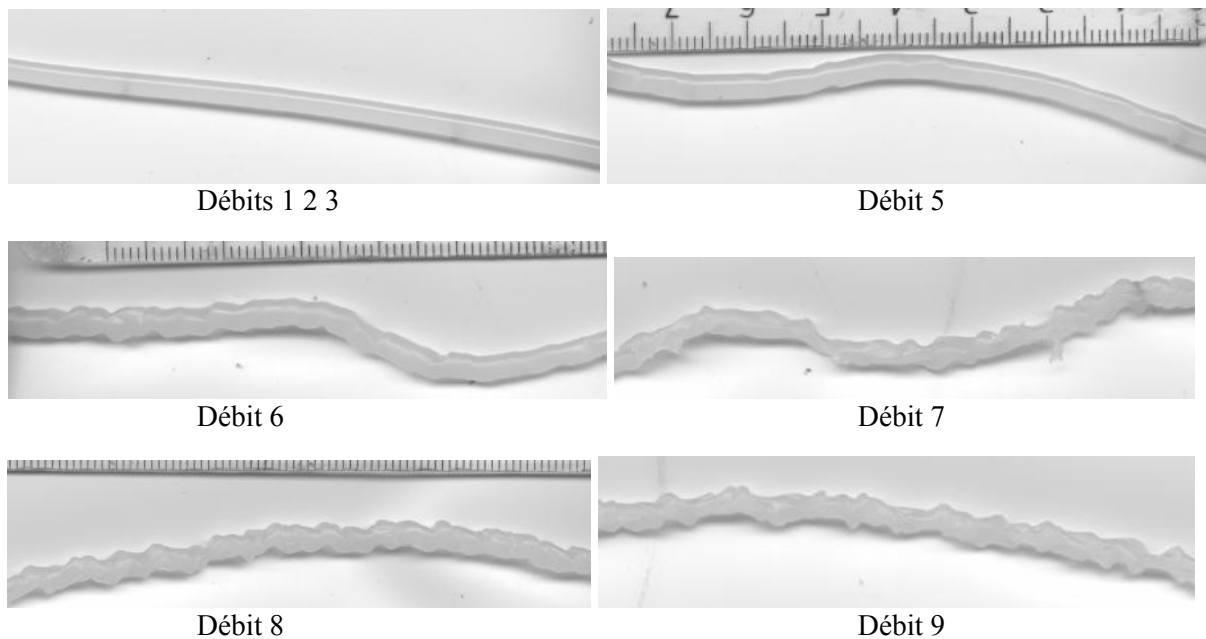


Figure 3.23. Aspect des extrudats obtenus (matériau A, 140°C)

La Figure 3.24 représente les courbes d'écoulement pour ce matériau et les trois filières de L/D 0, 4 et 8. On remarque sur les courbes d'écoulement un léger changement de pente pour les débits correspondant à l'apparition d'un jonc chaotique. Des résultats similaires sont obtenus pour le matériau C, avec un taux de cisaillement critique sensiblement identique, mais pour un niveau de contrainte plus élevé. Cette approche en termes de cisaillement critique a

été rapportée par de nombreux auteurs [44-46]. Le gonflement obtenu pour le matériau C est plus important, ce qui est bien corrélé avec les mesures de premières différences de contraintes normales obtenues sur les rhéomètres. Les mesures effectuées sur les autres matériaux, données en Annexe 3.5, fournissent des courbes de pression en fonction du temps associées aux défauts d'extrusion qui montrent toujours un changement de pente de la courbe d'écoulement à l'apparition du défaut.

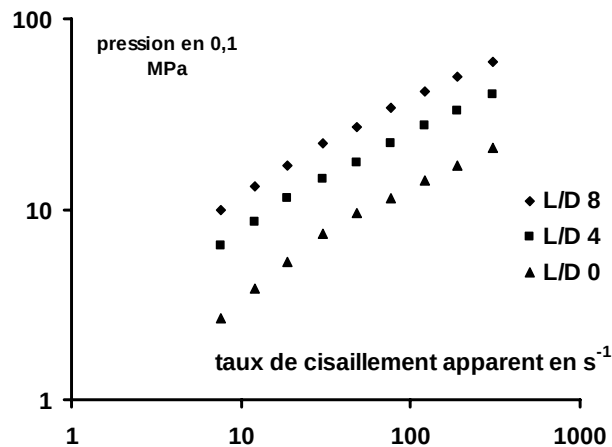


Figure 3.24. Courbes d'écoulement pour les filières de rapport $L/D = 0, 4, 8$ (matériau A, 140°C)

La mesure des pressions d'entrée permet d'obtenir des informations sur le comportement élongationnel. La Figure 3.25 montre la mesure de la pression d'entrée pour les quatre matériaux en fonction du taux de cisaillement.

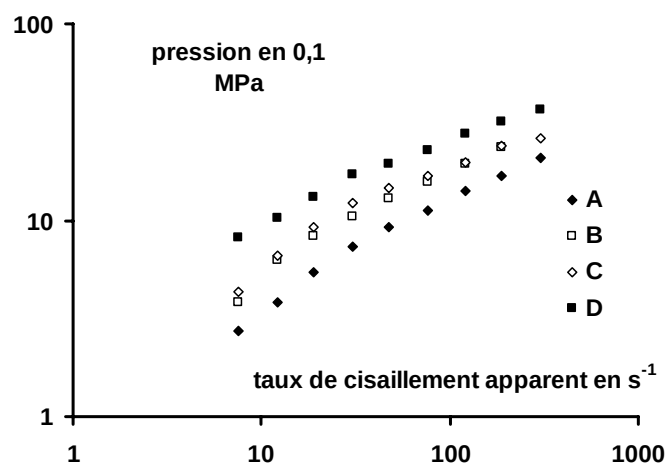


Figure 3.25. Pression d'entrée ($L/D \approx 0$) en fonction du taux de cisaillement apparent pour les quatre matériaux (140°C)

Le matériau D, plus visqueux et plus élastique, donne les pressions d'entrée les plus élevées. Le matériau A, le moins visqueux et le moins élastique, donne les pressions les plus faibles. Les matériaux B et C ont des pressions d'entrée similaires, alors que C est plus visqueux et plus élastique que B. L'analyse de Cogswell [47] permet de remonter à une estimation de la viscosité élongationnelle, présentée Figure 3.26.

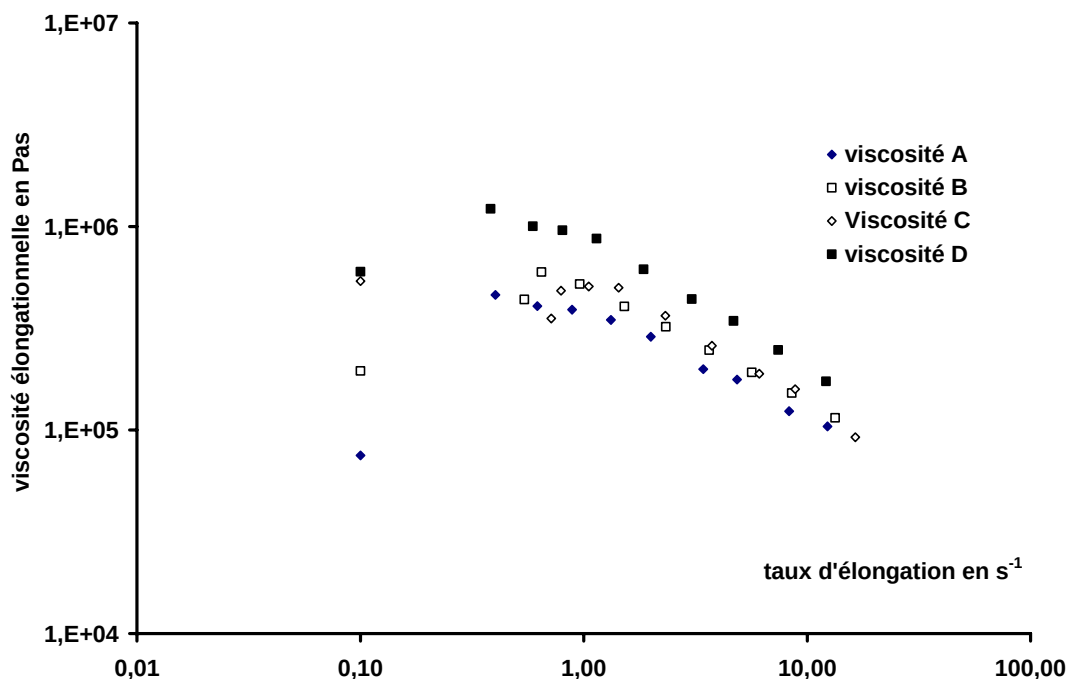


Figure 3.26. Viscosité élongationnelle en fonction du taux d'élongation pour les quatre matériaux (140°C)

Les points situés arbitrairement à 0,1 s⁻¹ représentent la viscosité troutonienne. Les produits tubulaires B et C montrent une zone rhéodurcissante, dont la fin se situe vers 1 s⁻¹. Toutefois, une anomalie est mise en évidence sur le polymère C : la viscosité troutonienne est supérieure aux points de la zone rhéodurcissante. Pour les produits autoclave A et D, la zone rhéodurcissante n'est pas mise en évidence dans le domaine de mesure de la rhéométrie capillaire. On peut en conclure qu'elle se manifeste peut-être pour un taux d'élongation plus faible. En l'absence de points expérimentaux accessibles par la méthode de Cogswell, on peut remarquer que le rhéodurcissement prévisible est plus important sur le produit A que sur le produit D. La variation de viscosité entre le comportement rhéodurcissant mesuré à 0,4 s⁻¹ et le comportement troutonien est de 6 pour le produit A et de 2 pour le produit D.

3.2.6 Mesures en élongation

Pour compléter les mesures rhéologiques et mesurer plus finement le comportement rhéodurcissant, nous allons présenter les résultats obtenus en élongation à l'aide du dispositif utilisé sur l'ARES (cf. paragraphe 2.2.4.6). La Figure 3.27 montre le résultat obtenu pour le matériau A à 140°C. Les autres résultats sont présentés en Annexe 3.6. Nous avons utilisé les résultats obtenus sur les spectres discrets de relaxation pour obtenir le comportement dans le domaine linéaire, qui sera représenté sur chaque graphique par un trait continu.

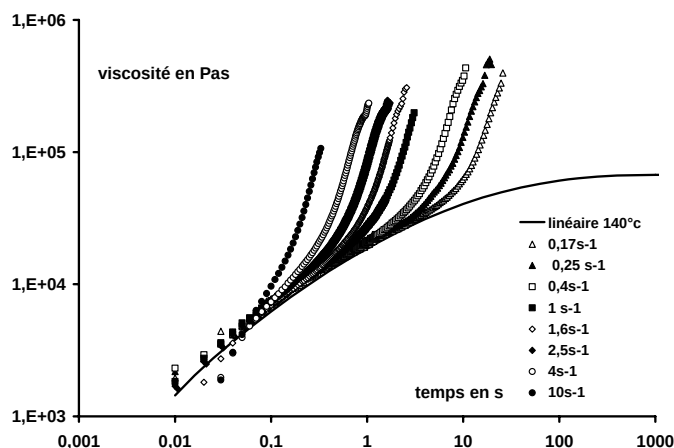


Figure 3.27. Viscosité élongationnelle en fonction du temps (polymère A, 140°C)

Toutes les courbes montrent un caractère rhéodurcissant. Nous avons essayé de quantifier ce caractère rhéodurcissant en mesurant le début de la déviation par rapport au comportement linéaire. Ce paramètre sera exprimé en unités de déformation. La Figure 3.28 montre que l'on ne peut distinguer les différents matériaux : tous commencent à durcir entre 0,25 et 0,85. Ce démarrage du rhéodurcissement est sensiblement indépendant de la vitesse de déformation.

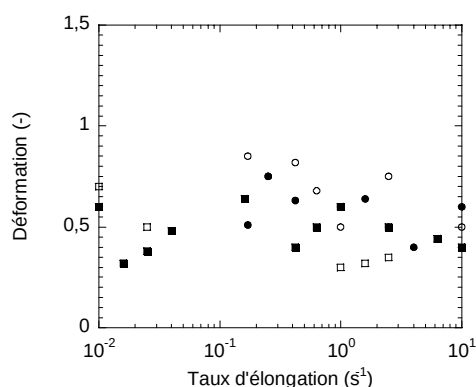


Figure 3.28. Déformation au début de rhéodurcissement en fonction du taux d'élongation pour les quatre matériaux (● : A, ○ : B, ■ : C, □ : D, 140°C)

La Figure 3.29 montre l'évolution de la viscosité élongationnelle en fonction de la déformation pour différents taux d'élongation pour le produit A. Les autres produits sont

présentés en Annexe 3.7. Cette représentation du comportement rhéodurcissant montre que le rhéodurcissement dépend plus fortement de la déformation que de la vitesse de déformation.

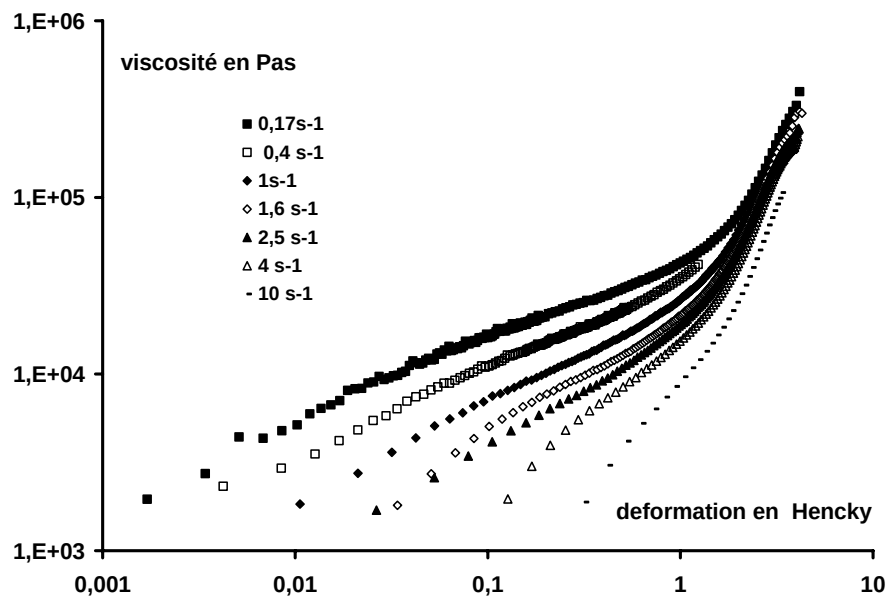


Figure 3.29 : Viscosité élongationnelle en fonction de la déformation (polymère A, 140°C)

La Figure 3.30 compare les quatre matériaux au taux de déformation de 1 s^{-1} . Elle confirme un durcissement au bout d'un temps similaire pour les différents produits. Elle montre également que, comme pour la viscosité en cisaillement, les produits se classent de A à D par ordre de viscosité croissante.

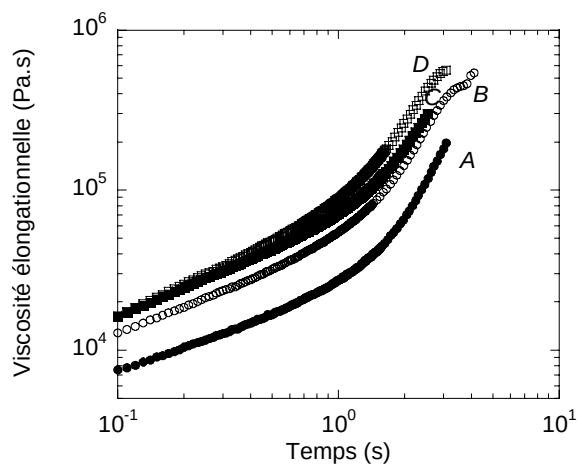


Figure 3.30. Viscosité élongationnelle en fonction du temps pour les quatre polymères à 1 s^{-1} (140°C)

3.2.7 Conclusions sur les mesures rhéologiques

L'ensemble des mesures rhéologiques permet de dégager les conclusions suivantes :

- la règle de Cox-Merz est vérifiée sur l'ensemble des matériaux ;
- l'étude de l'effet du pré-cisaillement, objet du chapitre 4, nécessite un temps de recuit de plusieurs milliers de secondes pour éliminer toute trace d'un passé thermomécanique antérieur ;
- les matériaux devront être stabilisés pour être étudiés à la température de 160°C, à l'exception du produit A qui pourrait être maintenu à la température de 160°C pendant quelques heures ;
- les matériaux se classent de manière homogène, qu'il s'agisse de leurs propriétés visqueuses en cisaillement ou en élongation, ou de leurs propriétés élastiques : $A < B < C < D$.

3.3 Mesures calorimétriques et mesures rhéologiques dans les mêmes conditions de refroidissement

Ces mesures seront effectuées en analyse calorimétrique à compensation de puissance (DSC) et seront complétées par des mesures rhéologiques effectuées dans les mêmes conditions. La rhéométrie et la calorimétrie ont été souvent utilisées pour l'étude des phénomènes de cristallisation. Le rhéomètre permet en outre d'étudier la cristallisation sous l'effet d'un cisaillement. De façon classique, on étudie le matériau sur deux appareillages séparés. Se pose alors la question de connaître précisément la température mesurée dans chaque dispositif et de connaître le degré d'avancement de la cristallisation. La stabilisation de la température dans le rhéomètre, lors de la cristallisation, est un problème qui a été soulevé par Jansens et al. [48]. Ces auteurs ont développé une méthode originale en associant sur un seul appareil monté sur un rhéomètre AR-G2 (TA Instruments) deux cellules de mesure, une calorimétrique et la seconde rhéométrique. Les plateaux du rhéomètre sont de la même dimension que ceux de la cellule calorimétrique, soit un diamètre de 5 mm. La température est donc parfaitement connue dans les deux cellules. Des mesures ont été effectuées sur un polycaprolactone dont la température de fusion est de 42°C. Un étalonnage avec l'indium a été effectué sur trois machines : le Q2000 DSC (calorimètre), le rhéomètre AR-2000 et le RheoDSC. Pour une vitesse de chauffage de 10°C/min, l'écart entre la température mesurée et la température de fusion réelle de l'indium est logiquement très faible pour le calorimètre et de l'ordre de 1,5°C pour l'AR-2000 et le RheoDSC, le RheoDSC montrant néanmoins un meilleur contrôle de température. Pour étudier la cristallisation sur des machines séparées, les auteurs utilisent certaines procédures. Par exemple, Lamberti et al. [49] relie le temps nécessaire pour atteindre un certain taux de cristallinité en DSC au temps nécessaire pour atteindre un certain niveau de viscosité.

3.3.1 Mesures calorimétriques

Le matériau sous forme de granulés est fondu sous presse et trempé afin d'obtenir des films de 0,1 mm d'épaisseur. Les échantillons sont prélevés dans ces films avec un emporte-pièce. Ils sont conditionnés dans des capsules plates en aluminium serties. Les mesures sont

effectuées sur un analyseur enthalpique différentiel DSC 7 PerkinElmer. Les enregistrements effectués lors d'un refroidissement contrôlé permettent d'obtenir les températures de cristallisation, que l'on prend habituellement au sommet du pic de cristallisation, cette température étant corrigée du gradient thermique à partir d'une courbe d'étalonnage effectuée avec un corps pur (indium). On peut également prendre comme température de début de cristallisation le début du pic, ce qui est plus délicat à détecter sur un polymère. Le Tableau 3.11 donne les températures corrigées obtenues sur les deux matériaux C et D.

Matériau	Vitesse de refroidissement (°C/min)	Début de cristallisation (°C)	Sommet du pic (°C)	Enthalpie (J/g)
C	2	110,3	108,5	76
	5	108,9	107,5	95
	10	108,5	106,8	95
D	2	106,9	105,9	75
	5	106,2	104,7	93
	10	105,7	104,2	93

Tableau 3.11. Températures et enthalpie de cristallisation obtenues en DSC sur les matériaux C et D

On relève que le matériau C cristallise à une température supérieure à celle du matériau D et que le taux de cristallinité des deux matériaux est égal à 32% (pour une enthalpie de cristallisation théorique de 290 J/g). Les valeurs d'enthalpie de cristallisation obtenues à 2°C/min sont anormalement basses, sans doute en raison du plus grand étalement du pic de cristallisation, qui rend plus délicat le choix de la ligne de base.

Les mesures DSC permettent de trouver la température d'équilibre thermodynamique du polymère en traçant le graphe température de fusion T_f en fonction de la température de cristallisation T_c (méthode d'Hoffman-Weeks). Le point d'intersection avec la première bissectrice des axes donne la valeur de la température d'équilibre thermodynamique. Cette mesure a été effectuée par André sur les matériaux C et D [41]. Le matériau C a une température d'équilibre thermodynamique supérieure à celle du matériau D : 112,4°C pour le matériau C et 111,2°C pour le matériau D. Pour justifier cette différence, il faut tenir compte des branchements. Le matériau D possède un taux de branchement long supérieur au matériau C.

3.3.2 Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques sont effectuées dans le rhéomètre ARES en imposant des cycles thermiques entre 180°C et 100°C, comportant des vitesses de refroidissement de 2, 5 et 10°C/min et une vitesse de chauffage de 10°C/min, sur des échantillons stabilisés avec 0,5% d'Irganox 1010. On mesure les modules à une fréquence de 10 rad/s et une déformation de 1%. L'épaisseur de l'échantillon est de 1,25 mm. Nous avons vérifié, en utilisant d'autres entrefers compris entre 1 et 0,5 mm, que la température de transition n'était pas modifiée pour les différents entrefers. La température obtenue en fonction des conditions de refroidissement est identique pour les deux modules, visqueux et élastique. Nous avons vérifié que l'ajout de

stabilisant ne modifiait pas les températures de cristallisation. La température prise en compte pour la cristallisation correspond au changement rapide de la valeur des modules. La reproductibilité des différents essais permet de connaître la température avec une incertitude de 0,2°C. La Figure 3.30 représente le module G' en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement. On peut en déduire la température de début de cristallisation, indiquée dans le Tableau 3.12.

Matériau	C			D		
	Rhéomètre	DSC		Rhéomètre	DSC	
Vitesse de refroidissement (°C/min)	Température de début (°C)	Température de début (°C)	Température de pic (°C)	Température de début (°C)	Température de début (°C)	Température de pic (°C)
2	109	110,3	108,5	106	106,9	105,9
5	107,3	108,9	107,5	105	106,2	104,7
10	106,8	108,5	106,8	104	105,7	104,2

Tableau 3.12. Températures de cristallisation obtenues en DSC et en rhéométrie, pour les matériaux C et D

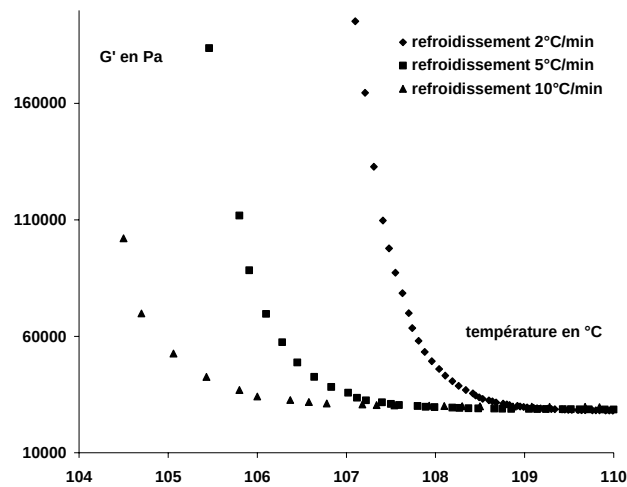


Figure 3.30. Module élastique en fonction de la température pour différentes vitesses de refroidissement (matériau C)

Quand la vitesse de refroidissement augmente, la température de cristallisation diminue. On constate que la température de début de cristallisation obtenue sur le rhéomètre est identique à celle du pic de cristallisation obtenu en DSC. On peut cependant discuter de cette concordance, en considérant qu'au pic de cristallisation le matériau n'est pas dans le même stade d'avancement de cristallisation que dans le rhéomètre. D'autre part, il n'est pas tenu compte d'une éventuelle correction due au gradient thermique dans le rhéomètre : nous considérons que la température mesurée par la sonde PRT placée sous le plateau du rhéomètre est celle de l'échantillon, ce qui est vérifié en condition isotherme.

3.3.3 Discussion

Les branchements, longs et courts, sont des défauts de la chaîne macromoléculaire, qui affectent la cristallisation du polymère et sa fusion consécutive. On peut trouver une analyse de ces effets dans l'ouvrage de Wunderlich [50]. Cette synthèse bibliographique montre que, lorsque le taux de branchements augmente :

- le volume de la maille cristalline peut augmenter du fait de l'incorporation de défauts, mais la majorité de ceux-ci sont néanmoins rejetés dans la phase amorphe [51] ;
- le taux de cristallinité diminue jusqu'à amorphisation complète du matériau ;
- l'épaisseur des lamelles cristallines diminue. Ainsi, Martinez de Salazar et Bálta Calleja [51] montrent une variation d'environ 300 Å pour un polymère linéaire à environ 100 Å pour des polymères branchés ;
- les températures de cristallisation et de fusion diminuent.

Toutefois, ces variations dépendent non seulement du nombre, mais aussi de la longueur des branchements. Il est souvent difficile de distinguer les effets respectifs de ces deux paramètres, sauf dans des systèmes modèles. Ainsi, Wunderlich [50] fournit deux courbes pour l'évolution du taux de cristallinité en fonction du nombre de branches pour 100 C : la première pour des branchements méthyles et la seconde pour des branchements butyles et pentyles. Ces courbes montrent des réductions de cristallinité importantes aux faibles concentrations de défauts, augmentant avec la longueur des branchements.

On peut utiliser les courbes décrites ci-dessus pour estimer la concentration des défauts dans les polymères C et D, qui ont un taux de cristallinité de 30% environ. On obtient des valeurs de 8 branches pour 100 C pour la courbe des méthyles et de 3 branches pour 100 C pour la courbe des butyles. Cette dernière valeur, quoique plus raisonnable, surestime encore largement le nombre total de branchements mesuré dans les polymères étudiés, qui est inférieur à 20 branches pour 1000 C (entre 13 et 16, cf. Tableau 3.13). La principale raison de cette différence est sans doute la présence des branchements longs. Wunderlich [50] mentionne en effet que les branchements longs influencent fortement le taux de cristallinité à faible concentration mais que, au-delà d'une certaine limite, ils auraient le même effet que les groupes méthyles.

Matériau	Nombre total de branchements pour 1000 C	Température de cristallisation obtenue par DSC (°C)	Température de cristallisation obtenue par variation de a_T (°C)	Température de cristallisation obtenue en rhéologie (°C)
A	13,4	-	108	-
B	15,6	-	110	-
C	13,4	108	110	109
D	15,6	106	108	106

Tableau 3.13. Comparaison des températures de cristallisation obtenues par différentes méthodes sur les quatre matériaux

Le Tableau 3.13. compare les températures de cristallisation obtenues par différentes méthodes sur les quatre matériaux. Il confirme la différence entre produits autoclave et produits tubulaires, déjà évoquée au paragraphe 3.2.3.1 : les produits autoclave (A et D) ont une température de cristallisation inférieure à celle des produits tubulaires (B et C). D'autre part, Wunderlich [50] présente également une courbe donnant l'évolution de la température de fusion en fonction du nombre de branches pour 100 C, qui intègre des polymères industriels. Les températures de fusion de nos matériaux (cf. Tableau 2.1) conduisent à une valeur moyenne de l'ordre de 20 branches pour 1000 C, qui s'approche des valeurs mesurées. En conclusion, l'ensemble de cette analyse souligne l'influence non seulement du nombre de branchements, mais aussi de leur longueur, sur la cristallisation et la fusion des matériaux, certaines différences observées pouvant s'expliquer par la différence de branchements longs.

3.4. Relations entre architecture moléculaire et propriétés rhéologiques

Il n'est pas évident de relier les différents temps caractéristiques présentés Tableau 3.10 au paramètre g' , caractérisant la distribution des branchements longs. Par contre, nous montrons à la Figure 3.31 que l'on peut établir une relation entre ce paramètre g' et le paramètre de distribution des temps de relaxation défini au chapitre 2. Ceci montre que, pour les différents matériaux considérés et quel que soit le mode de synthèse utilisé, la distribution des temps est liée à la distribution des branchements g' .

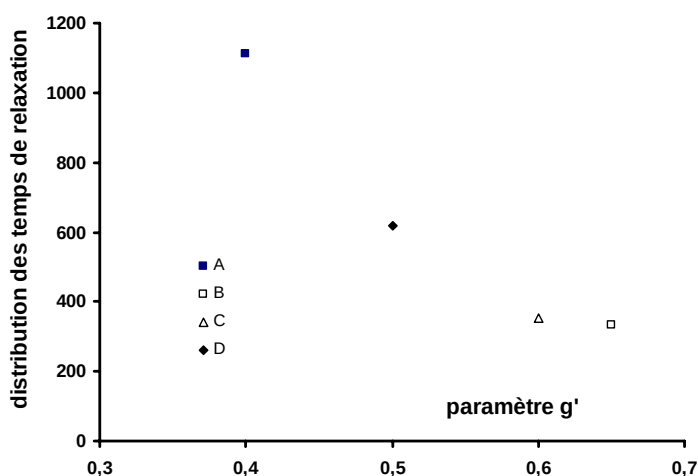


Figure 3.31. Distribution des temps de relaxation en fonction du paramètre g' ; symboles pleins : matériaux autoclave, symboles ouverts : matériaux tubulaires

Les mesures effectuées pour obtenir le module au plateau caoutchoutique vont nous permettre de définir un nombre d'enchevêtrements par macromolécule, rapport entre la masse molaire en poids et la masse entre enchevêtrements. Sur le Tableau 3.14, nous portons les valeurs obtenues et rappelons la viscosité limite de chaque matériau. Ce tableau montre que le nombre d'enchevêtrements, tel que nous l'avons défini, n'est pas relié simplement à la viscosité limite.

Matériau	Viscosité limite (Pa.s)	Module au plateau (Pa)	Masse entre enchevêtrements (g/mol)	Nombre d'enchevêtrements par macromolécule
A	25 000	$6,8 \cdot 10^5$	3924	27
B	65 000	$4,2 \cdot 10^5$	6346	18
C	180 000	$4,4 \cdot 10^5$	6112	11
D	200 000	$4,3 \cdot 10^5$	6112	16

Tableau 3.14. Caractéristiques rhéologiques à 140°C et nombre d'enchevêtrements par macromolécule pour chacun des matériaux

Nous n'avons pas pu établir de corrélations entre le nombre d'enchevêtrements par macromolécule, d'une part, et le nombre de branchements courts, le nombre de branchements longs ou le nombre total de branchements, d'autre part. Pour poursuivre l'analyse, la relation de type exponentiel reliant la viscosité limite à la masse molaire constitue notre seconde source d'information. Cette relation proposée par Münstedt et Auhl [9] a été exposée au chapitre 1. Nous en rappelons l'expression :

$$\eta_0 \approx \exp \left[\left(\frac{M_w}{f} \right) / M_e \right] \quad (1.2)$$

A partir des valeurs de η_0 , M_w et M_e , il est donc possible de remonter au facteur de fonctionnalité f . Celui-ci est indiqué dans le Tableau 3.15.

Matériau	Viscosité limite à 140°C	Facteur de fonctionnalité
A (autoclave)	25 000	2,68
B (tubulaire)	65 000	1,567
C (tubulaire)	180 000	0,95
D (autoclave)	200 000	1,27

Tableau 3.15. Facteur de fonctionnalité déduit de l'équation proposée par Münstedt et Auhl [9]

Si nous représentons maintenant ce facteur de fonctionnalité en fonction du nombre d'enchevêtrements, nous obtenons une relation linéaire, comme le montre la Figure 3.32.

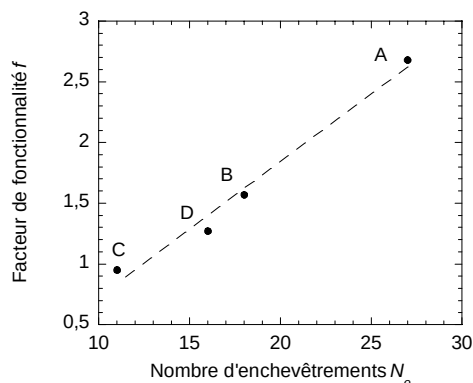


Figure 3.32. Facteur de fonctionnalité en fonction du nombre d'enchevêtrements

La présente analyse a permis de quantifier deux nouveaux paramètres qui caractérisent la structure moléculaire des matériaux : le nombre d'enchevêtrements par molécule et le facteur de fonctionnalité. Ces paramètres, qui semblent liés par une relation linéaire, permettent de donner un autre éclairage au comportement rhéologique.

3.5. Conclusions

Les matériaux de l'étude ont été caractérisés aussi finement que possible. Les masses molaires et leur distribution ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique. Nous disposons de la densité des branchements longs, obtenue par chromatographie d'exclusion stérique, et de la distribution des branchements courts jusqu'à C4.

Cette étude a permis une caractérisation rhéologique complète des matériaux. Si la stabilisation des produits n'est pas nécessaire à la température de 140°C, elle devient par contre une obligation à 160°C.

L'ensemble des caractérisations, tant moléculaires que rhéologiques ou thermiques, montre qu'il est assez difficile de caractériser très précisément les différents matériaux et d'établir ensuite des corrélations entre comportement thermique ou rhéologique et structure moléculaire. Néanmoins, un certain nombre de résultats très nets ont été établis :

- Les matériaux tubulaires et autoclave présentent des températures de fusion et de cristallisation différentes : les matériaux tubulaires présentent une température de cristallisation plus élevée que les matériaux autoclave. Cette différence peut s'expliquer par la différence de branchements longs.
- Les matériaux se classent par ordre de viscosité (en cisaillement et en élongation) et d'élasticité croissantes de A à D.
- La distribution des branchements longs est reliée à la distribution des temps de relaxation, ce qui est conforme à la littérature : ce sont les branchements longs qui influencent le plus le comportement rhéologique. La distribution des branchements courts ne peut être reliée simplement au comportement rhéologique.
- La structure moléculaire a été caractérisée de façon globale par un nombre d'enchevêtrements par molécule. Une plus forte proportion de fortes masses influe également sur ce paramètre. Ceci expliquerait le nombre relativement élevé d'enchevêtrements par molécule pour le matériau B, qui possède le plus faible taux de branchements longs.

Pour résumer les propriétés des matériaux A à D, il est important de rappeler qu'ils se classent par ordre de viscosité et d'élasticité croissantes. A possède le plus de branchements longs et est le plus enchevêtré. B possède le moins de branchements longs et C est le moins enchevêtré. Toutes ces caractéristiques devraient jouer un rôle sur l'influence du cisaillement que nous allons aborder dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 4

EFFET D'UN ÉCOULEMENT DE CISAILLEMENT SUR LE COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE

Avant d'étudier les effets d'un cisaillement sur les défauts d'extrusion, nous allons nous intéresser à la modification des propriétés rhéologiques dans un écoulement de cisaillement simple entre un cône et un plan. L'utilisation de la géométrie de Couette du Rhéoplast[®] permettra également d'étudier l'influence de ce cisaillement sur la viscosité. L'étude bibliographique du chapitre 1 attribue la modification de la viscosité à la modification des enchevêtrements. Nous avons défini au chapitre 3 un nombre d'enchevêtrements par macromolécule à partir de mesures en mode fréquentiel. L'objectif de ce chapitre 4 consiste à utiliser les mesures de viscosité en écoulement comme moyen de mesure de la modification des enchevêtrements.

Après avoir établi un protocole de mesure, nous étudierons successivement sur chacun des matériaux l'effet sur la modification de la viscosité :

- du temps de cisaillement ;
- du taux de cisaillement.

Ces mesures seront effectuées d'abord en géométrie cône-plan, sur un rhéomètre rotationnel, puis en géométrie de Couette, sur le Rhéoplast[®]. Sur l'un des matériaux et dans le cas de l'écoulement cône-plan, nous étudierons en outre l'influence de la température.

A partir des résultats obtenus, nous déterminerons quels sont les paramètres mécaniques et thermiques susceptibles de modifier la viscosité. Nous conclurons en établissant des relations entre les résultats obtenus sur la variation de la viscosité et les paramètres moléculaires et rhéologiques mesurés au chapitre 3.

4.1. Mise au point des protocoles de mesure

4.1.1. 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 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. 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 obtenue à ce palier correspond à la viscosité établie : c'est cette valeur qui sera retenue comme étant la viscosité initiale ;
- la phase de décroissance du couple en fonction du temps, qui traduit l'apparition du phénomène de désenchevêtrement.

Les principaux problèmes expérimentaux rencontrés lors de la réalisation des essais sont dus à l'apparition d'instabilités sur la surface libre de l'échantillon. Ces instabilités sont difficilement observables pendant l'écoulement. Elles se traduisent par l'apparition d'oscillations au niveau du couple. Dès lors, la mesure n'est plus valide, et, même si la

décroissance du couple est observée, on ne peut plus chiffrer précisément les valeurs obtenues. La Figure 4.1 montre un exemple de mesure sur le polymère D, pour un taux de cisaillement de $0,16 \text{ s}^{-1}$ pendant des temps de 50 000 s (avec un cône de 2°).

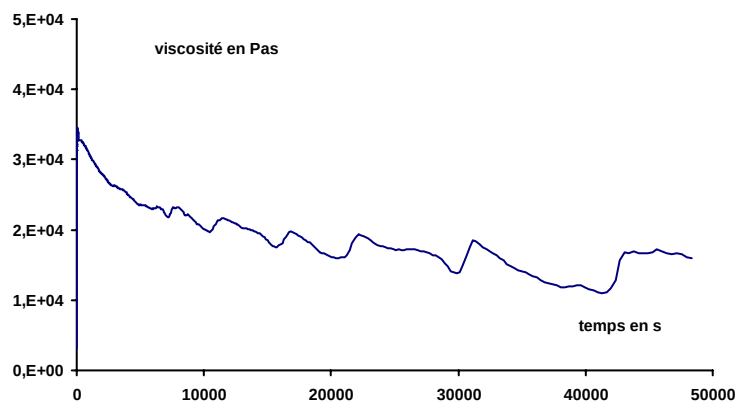


Fig. 4.1. Viscosité mesurée en fonction du temps pour un taux de cisaillement de $0,16 \text{ s}^{-1}$ (produit D, 160°C)

Les mesures ne seront donc validées qu'en l'absence de ces oscillations, soit, sur la Figure 4.1, jusqu'à un temps de 6 000 s environ. Sauf indication spécifique, la température des essais est de 160°C . Nous avons choisi des valeurs très faibles de taux de cisaillement, allant de $0,04$ à $0,4 \text{ s}^{-1}$, afin d'éviter les problèmes d'instabilités évoqués plus haut. Les temps de cisaillement ont atteint une valeur de 10 000 s. Dans la suite, les résultats seront présentés en fonction du temps ou de la déformation, c'est-à-dire du produit $\dot{\gamma}t$. Plutôt que le couple (mesure brute), on présentera la viscosité $\eta(t)$ ou la viscosité normée $\eta(t)/\eta_0$, η_0 étant la viscosité initiale mesurée après stabilisation du couple.

A titre d'exemple, la Figure 4.2 montre l'évolution de la viscosité en fonction du temps sur les 4 000 premières secondes pour le produit D, cisailé à $0,16 \text{ s}^{-1}$ (zoom de la Figure 4.1 aux temps courts). Après un temps d'établissement de l'ordre de 150 s, la viscosité atteint une valeur de plateau à 33 700 Pa.s. Nous observons ensuite, après 470 s environ, une décroissance de cette viscosité en fonction du temps. Au bout de 4 000 s, elle ne vaut plus que 25 000 Pa.s, soit une chute de plus de 25%.

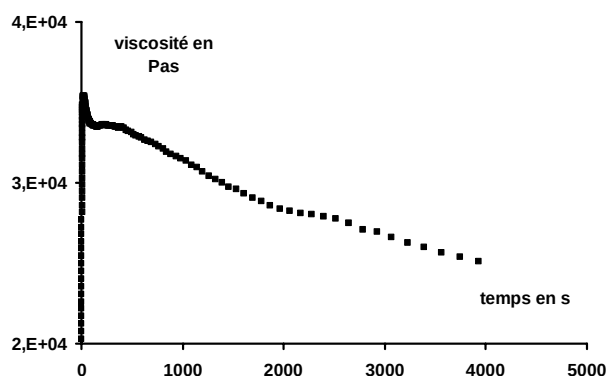


Fig. 4.2. Evolution de la viscosité en fonction du temps pour la vitesse de cisaillement de $0,16 \text{ s}^{-1}$ pendant un temps de 4000 s (Polymère D, 160°C)

4.1.2 Géométrie de Couette (Rhéoplast[®])

Nous utilisons le Rhéoplast[®] pour étudier l'effet du traitement thermomécanique à la fois sur la viscosité et sur les instabilités d'extrusion. Le protocole sera bien sûr le même qu'en géométrie cône-plan, à savoir un recuit suivi d'un cisaillement. Nous nous limiterons dans ce chapitre à l'effet sur la viscosité, l'effet sur les instabilités étant détaillé au chapitre 5. La plupart des essais seront effectués ici à 140°C, sur des échantillons non stabilisés. Cependant, pour le polymère D, les essais seront menés à 160°C, sur des échantillons stabilisés.

Le protocole de mesure est le suivant : on utilise une filière orifice de diamètre 1,39 mm. Dans tous les cas, comme pour les essais en géométrie cône-plan, on commence par un recuit de 7200 s à la température de l'essai, pour effacer toute trace du traitement thermomécanique antérieur. Pour cela, on remplit la chambre de cisaillement, en faisant tourner le piston central à 50 tr/min en position d'obturation et en alimentant la matière avec le piston annulaire qui se déplace à la vitesse de 0,5 mm/s. La détection du remplissage se fait grâce au capteur de couple : lorsque le couple atteint la valeur de 0,2 Nm, la chambre de cisaillement est supposée remplie. On arrête alors la rotation du piston central pour effectuer le recuit. Après le recuit, on démarre le cisaillement en remettant le piston central en rotation, à une vitesse et pendant un temps fixés. Puis l'on transfère la matière dans le pot d'injection. Cette phase s'arrête dès qu'une pression de 0,5 MPa est détectée. On démarre alors la purge de la filière, à 0,1 mm/s pendant 75 s, puis la mesure proprement dite, toujours à 0,1 mm/s, pendant 400 s. Compte tenu de la matière résiduelle dans le fond du pot d'injection, il faut encore 72 s pour expulser cette matière et arriver au matériau qui a subi le traitement imposé.

Les paramètres que nous allons faire varier seront uniquement ceux liés au traitement. Les vitesses de rotation du piston central seront comprises entre 1 et 80 tr/min (correspondant à des taux de cisaillement entre 0,3 et 27 s⁻¹), pendant des temps compris entre 1800 s et 7200 s. A ces vitesses, les auto-échauffements restent limités à 2°C, ce qui a été vérifié par un thermocouple plongé dans la zone de mesure après le cisaillement.

La Figure 4.3 montre un exemple de courbe de pression obtenue sur le matériau D, après un traitement de 7200 s à 10 tr/min. La phase 1 correspond au remplissage du pot d'injection. Le piston d'injection est alors au repos. La phase 2 est la purge de la filière, qui commence dès que le pot est plein (pression détectée de 0,5 MPa). La mesure commence en phase 3, mais, comme expliqué plus haut, le nouveau matériau n'arrive qu'en phase 4. C'est lui qui va nous intéresser. On observe une baisse de la pression, puis une stabilisation autour de 300 s, suivie d'une légère remontée aux temps plus longs. Celle-ci peut s'expliquer par une légère baisse de température, de l'ordre de 2°C. C'est la pression en régime stabilisé, c'est-à-dire entre 300 et 320 s, que nous prendrons comme indicateur dans la suite du texte.

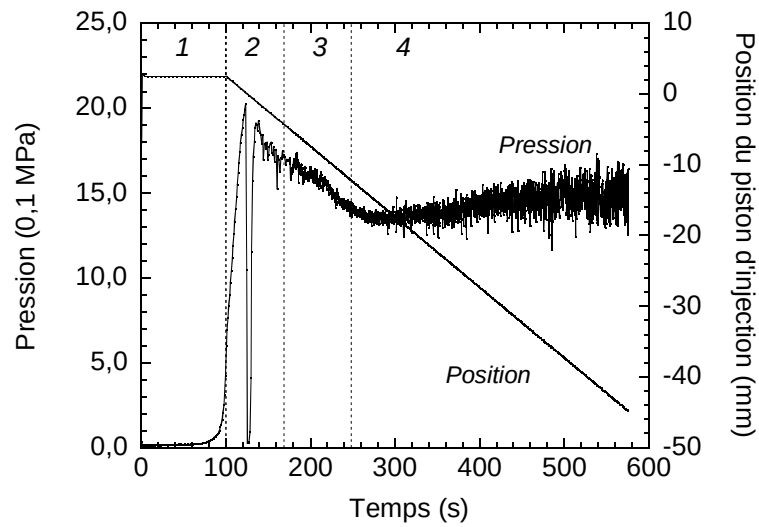


Fig. 4.3. Evolution de la pression en fonction du temps. Les phases 1 à 4 sont explicitées dans le texte.
(Polymère D, 10 tr/min, 7200 s, 160°C)

4.2. Résultats en géométrie cône-plan

4.2.1. Influence du temps

Pour le polymère D, nous avons effectué des mesures à la vitesse de cisaillement de $0,1 \text{ s}^{-1}$ pour des temps de 1880, 3760 et 4800 s (avec un cône de 2°). Nous constatons à la Figure 4.4 la superposition des trois courbes sur la période de 0 à 1000 s, montrant une bonne répétitivité de la mesure et donc une bonne estimation de la viscosité initiale du matériau (ici, 34 500 Pa.s).

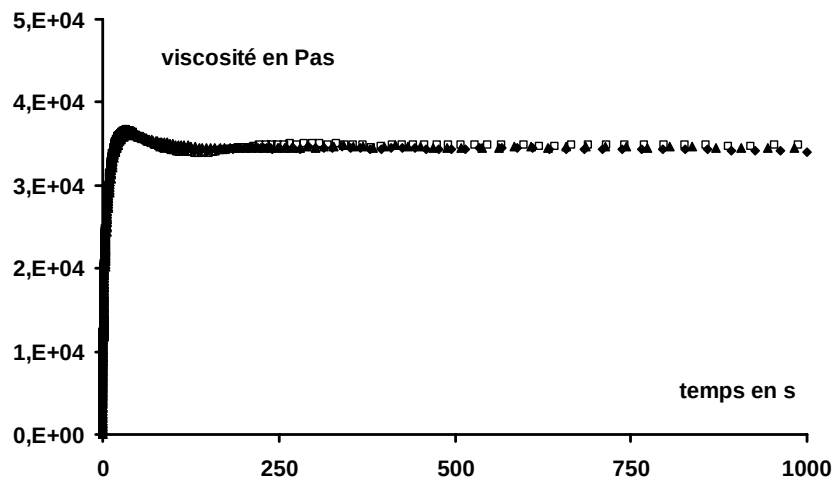


Fig. 4.4. Evolution de la viscosité en fonction du temps sur les 1000 premières secondes. Les points indiqués correspondent à des essais conduits sur des temps différents :
□ : 1880 s, ◆ : 3760 s, ▲ : 4800 s (Polymère D, taux de cisaillement de $0,1 \text{ s}^{-1}$, 160°C)

Par contre, sur des échelles de temps plus longues, la viscosité commence à chuter et la superposition devient moins bonne, comme le montre la Figure 4.5. Les courbes évoluent néanmoins vers une valeur qui semble correspondre à un plateau, autour de 26 000 Pa.s. La reproductibilité des mesures est d'environ 5%. L'obtention de la valeur au plateau dans différentes conditions de cisaillement est l'un des résultats que nous allons chercher à obtenir par la suite.

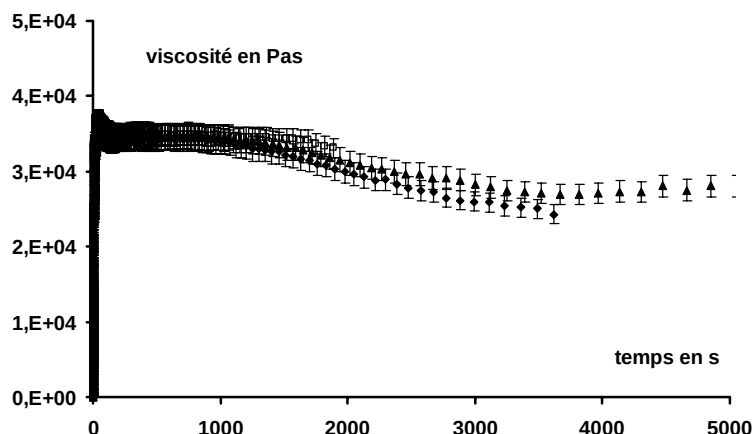


Fig. 4.5. Evolution de la viscosité en fonction du temps pour trois essais différents, pour des temps différents : $\square$: 1880 s, $\blacklozenge$: 3760 s, $\blacktriangle$: 4800 s (Polymère D, taux de cisaillement de $0,1 \text{ s}^{-1}$, 160°C)

Dans la suite de ce chapitre, nous serons intéressés par ce qui se passe à la fois aux temps « courts » (quelques milliers de secondes) et aux temps « longs » (pouvant aller jusqu'à 120 000 s, soit plus de 30 h). En effet, l'évolution de la viscosité peut être très lente, surtout à faible taux de cisaillement, et il faut parfois attendre longtemps pour mettre en évidence un effet. On pourra donc parfois dire qu'il n'y a pas d'effet visible sur des temps compatibles avec des procédés industriels, ce qui ne veut pas dire que l'effet est absent : il se produit simplement à une échelle de temps différente.

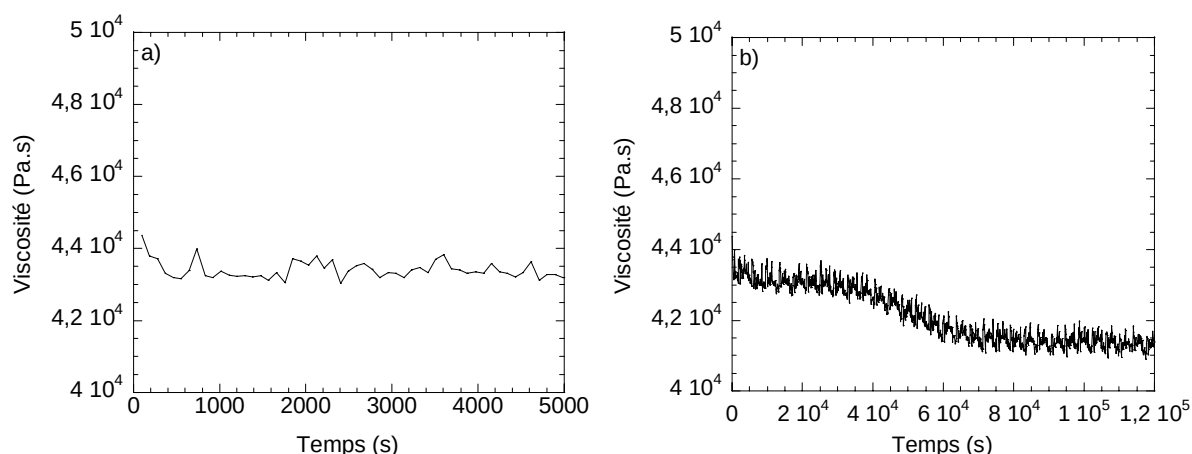


Fig. 4.6. Evolution de la viscosité en fonction du temps, aux temps « courts » (a) et aux temps longs (b) (Polymère D, taux de cisaillement de $0,04 \text{ s}^{-1}$, 160°C)

Par exemple, on peut voir à la Figure 4.6 que le polymère D semble parfaitement stable après 5000 s à $0,04 \text{ s}^{-1}$. Par contre, si l'on prolonge l'expérience, on voit nettement la viscosité baisser après 30 000 s, pour se stabiliser après 80 000 s.

4.2.2. Influence du taux de cisaillement

Sur le matériau D, nous faisons maintenant varier le taux de cisaillement entre $0,04 \text{ s}^{-1}$ et $0,16 \text{ s}^{-1}$, pendant un temps de 10 000 s (avec un cône de 2°). La Figure 4.7 montre les résultats obtenus.

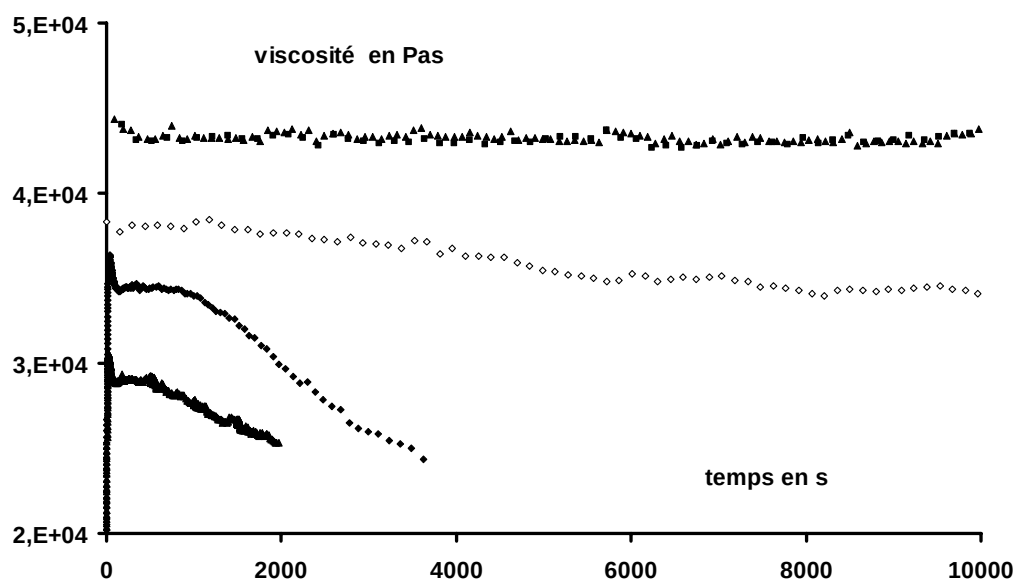


Fig. 4.7. Evolution de la viscosité avec le temps à différents taux de cisaillement (Polymère D, $\blacktriangle$ $0,04 \text{ s}^{-1}$; $\diamond$ $0,063 \text{ s}^{-1}$; $\blacksquare$ $0,1 \text{ s}^{-1}$ et $\blacktriangle$ $0,16 \text{ s}^{-1}$, 160°C)

Comme on l'a vu précédemment, pour le taux de cisaillement le plus faible, il n'est pas mis en évidence de variation de la viscosité, même au bout de 10 000 s. Par contre, pour les autres valeurs, on observe une chute qui se produit d'autant plus tôt que le taux de cisaillement est élevé. Ce comportement est similaire sur les quatre matériaux, comme le montrent les Figures 4.8 à 4.10. On peut donc conclure que l'abaissement de viscosité dépend à la fois du temps et du taux de cisaillement.

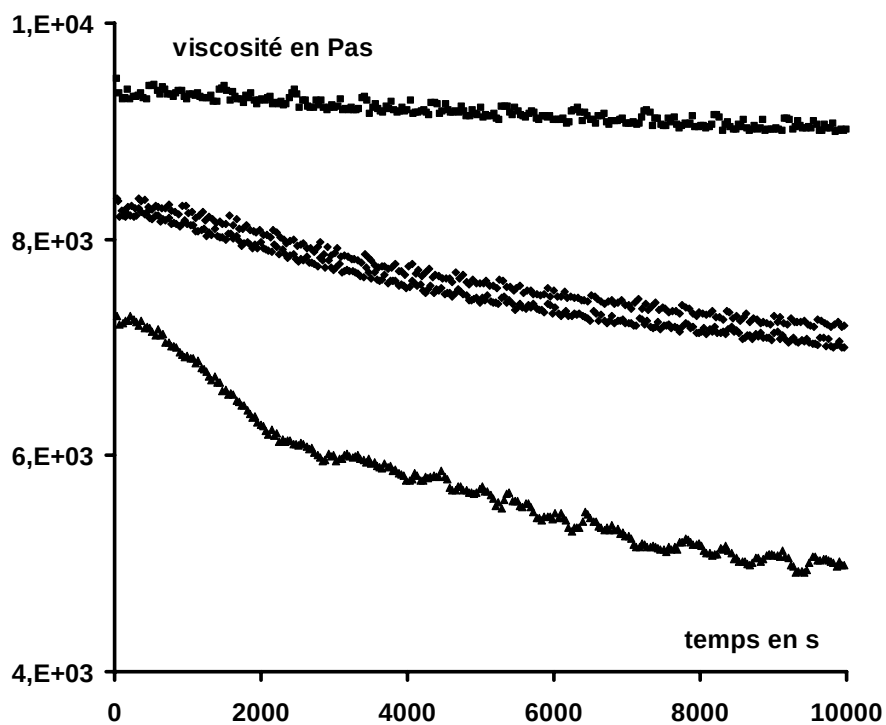


Fig. 4.8. Evolution de la viscosité avec le temps à différents taux de cisaillement (Polymère A, ■ $0,16 \text{ s}^{-1}$; ◆ $0,25 \text{ s}^{-1}$ et ▲ $0,40 \text{ s}^{-1}$, 160°C)

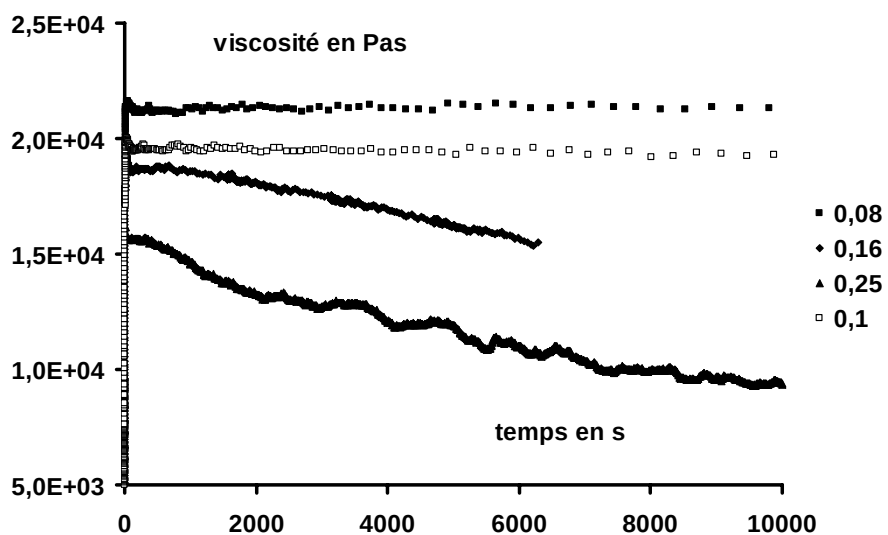


Fig. 4.9. Evolution de la viscosité avec le temps à différents taux de cisaillement (Polymère B, ■ $0,08 \text{ s}^{-1}$; □ $0,1 \text{ s}^{-1}$; ◆ $0,16 \text{ s}^{-1}$ et ▲ $0,25 \text{ s}^{-1}$, 160°C)

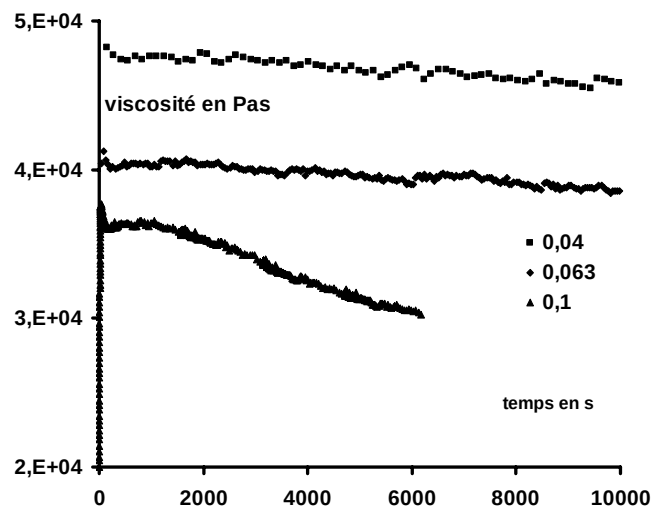


Fig. 4.10. Evolution de la viscosité avec le temps à différents taux de cisaillement (Polymère C, ■ 0,04 s⁻¹ ; ◆ 0,063 s⁻¹ et ▲ 0,1 s⁻¹, 160°C)

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 et l'on s'intéressera à l'évolution temporelle de la viscosité normée η/η_0 . Comme la viscosité varie à la fois avec le temps et la vitesse de cisaillement, on pourrait penser qu'elle est contrôlée par la déformation. Pourtant, si l'on trace l'évolution de la viscosité normée en fonction de $\dot{\gamma}t$, on constate sur les Figures 4.11 à 4.14 qu'il n'y a pas de courbe unique.

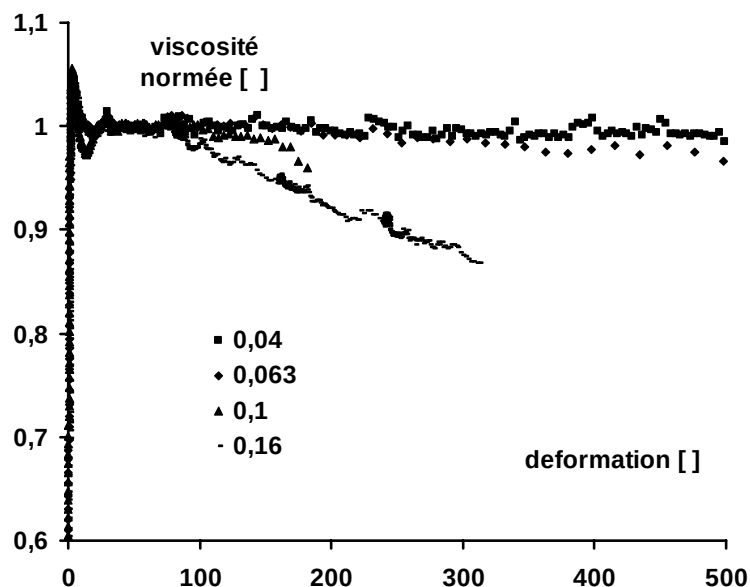


Fig. 4.11. Evolution de la viscosité normée $\eta(t)/\eta_0$ en fonction de la déformation (Polymère D, ■ 0,04 s⁻¹ ; ◆ 0,063 s⁻¹ ; ▲ 0,1 s⁻¹ et - 0,16 s⁻¹, 160°C)

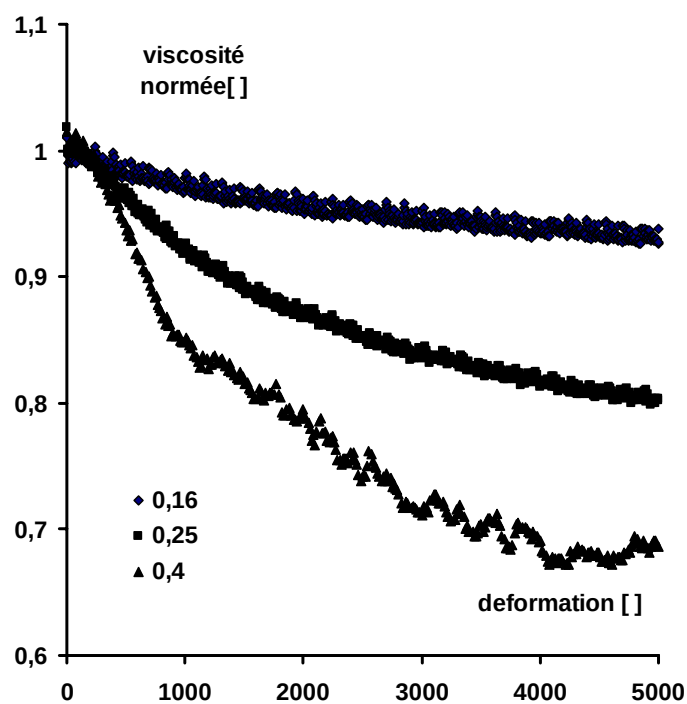


Fig. 4.12. Evolution de la viscosité normée $\eta(t)/\eta_0$ en fonction de la déformation (Polymère A, $\blacklozenge$ 0,16 s⁻¹ ; $\blacksquare$ 0,25 s⁻¹ et $\blacktriangle$ 0,4 s⁻¹, 160°C)

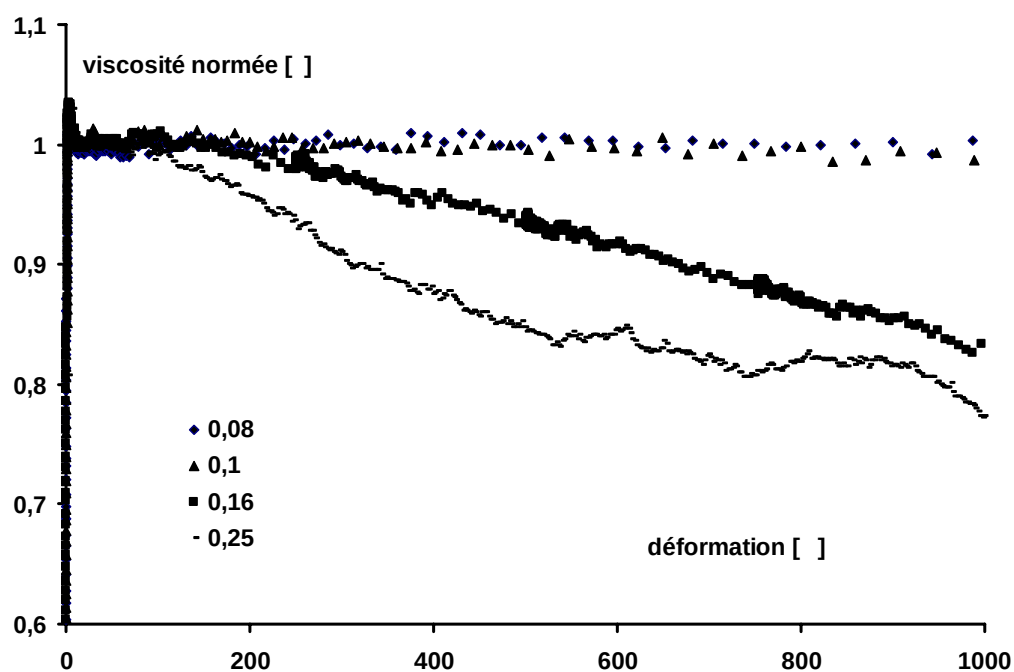


Fig. 4.13. Evolution de la viscosité normée $\eta(t)/\eta_0$ en fonction de la déformation (Polymère B, $\blacklozenge$ 0,08 s⁻¹ ; $\blacktriangle$ 0,1 s⁻¹ ; $\blacksquare$ 0,16 s⁻¹ et $\bullet$ 0,25 s⁻¹, 160°C)

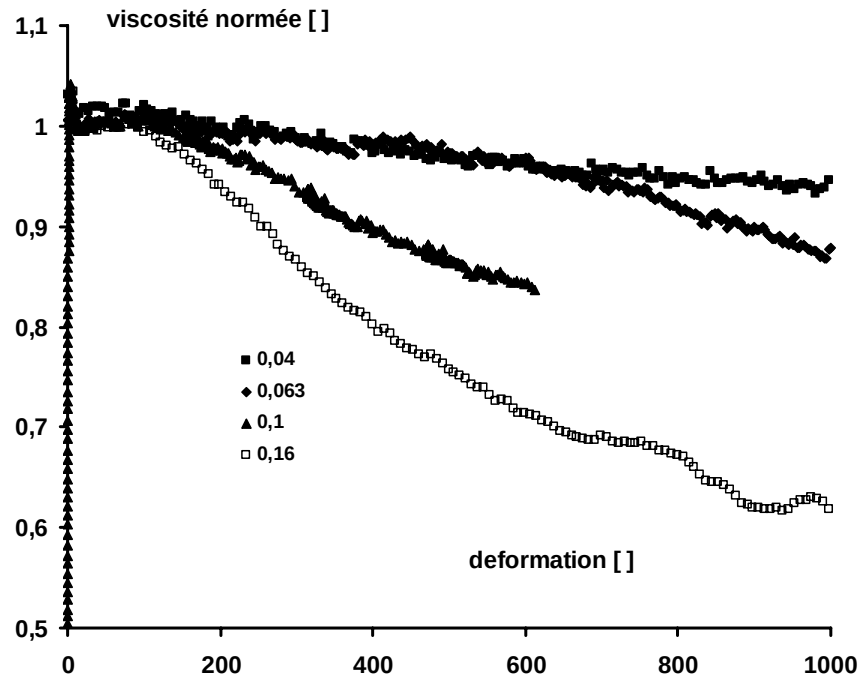


Fig. 4.14. Evolution de la viscosité normée $\eta(t)/\eta_0$ en fonction de la déformation (Polymère C, ■ 0,04 s⁻¹ ; ◆ 0,063 s⁻¹ ; ▲ 0,1 s⁻¹ et □ 0,16 s⁻¹, 160°C)

Nous en déduisons que la variation de viscosité dépend à la fois de la déformation et de la vitesse de déformation. 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 η_0 , on peut aussi calculer la contrainte σ_0 appliquée au matériau $\sigma_0 = \eta_0 \dot{\gamma}_0$ et l'énergie spécifique reçue avant la baisse de viscosité :

$$ES_0 = \sigma_0 \dot{\gamma}_0 t_0 = \sigma_0 \gamma_0 \quad (4.1)$$

Les valeurs de ces paramètres pour le produit D sont données dans le Tableau 4.1.

$\dot{\gamma}_0$ (s ⁻¹)	0,04	0,063	0,10	0,16
η_0 (Pa.s)	43 200	40 000	34 900	29 000
t_0 (s)	32 000	2900	1100	550
γ_0 (-)	1280	183	110	88
σ_0 (Pa)	1728	2520	3490	4640
ES_0 (kJ.m ⁻³)	2200	460	380	410

Tableau 4.1. Valeur des paramètres de désenchevêtrement pour le matériau D (160°C)

Comme on peut le voir Figure 4.15, le temps d'apparition du désenchevêtrement t_0 est d'autant plus court que le taux de cisaillement (ou la contrainte) est élevé. Par contre, il n'a pas de lien direct avec la déformation subie, puisqu'il augmente avec elle.

La Figure 4.16 montre l'évolution de t_0 avec l'énergie spécifique. Excepté le point à très faible cisaillement ($0,04 \text{ s}^{-1}$) et temps très long (32 000 s), pour lequel l'incertitude de mesure est importante, il semblerait que les différents temps correspondent à un niveau d'énergie équivalent, de l'ordre de 450 kJ/m^3 .

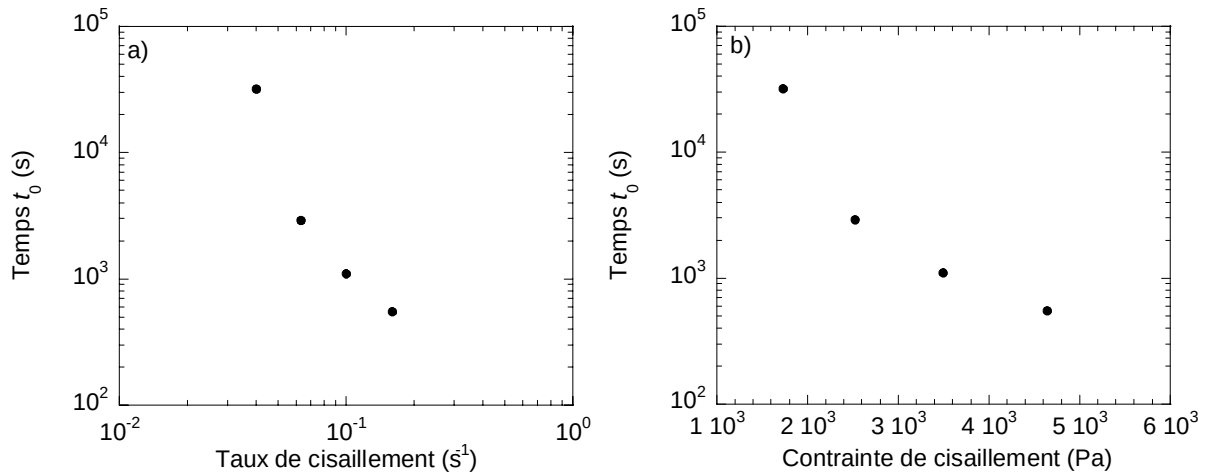


Fig. 4.15. Evolution du temps nécessaire au désenchevêtrement t_0 en fonction du taux de cisaillement (a) et de la contrainte (b) (Polymère D, 160°C)

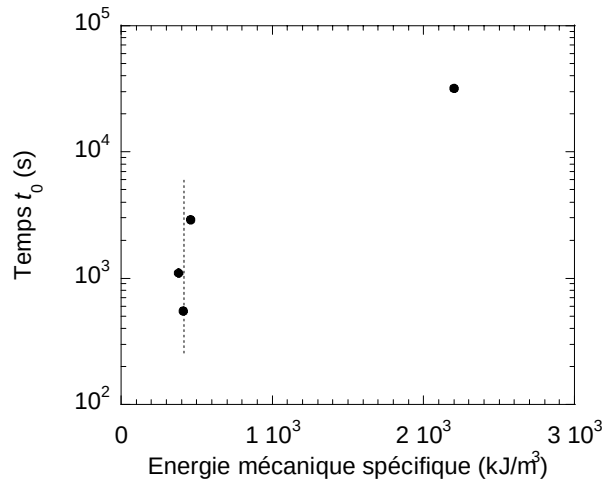


Fig. 4.16. Evolution du temps nécessaire au désenchevêtrement t_0 en fonction de l'énergie spécifique (Polymère D, 160°C)

La déformation atteinte au début du désenchevêtrement décroît elle aussi quand le taux de cisaillement (ou la contrainte) augmente (Fig. 4.17). Elle semble tendre vers un plateau voisin de 80 à fort taux de cisaillement.

Comme on le verra plus en détail au paragraphe 4.2.6, on observe les mêmes tendances pour les autres matériaux.

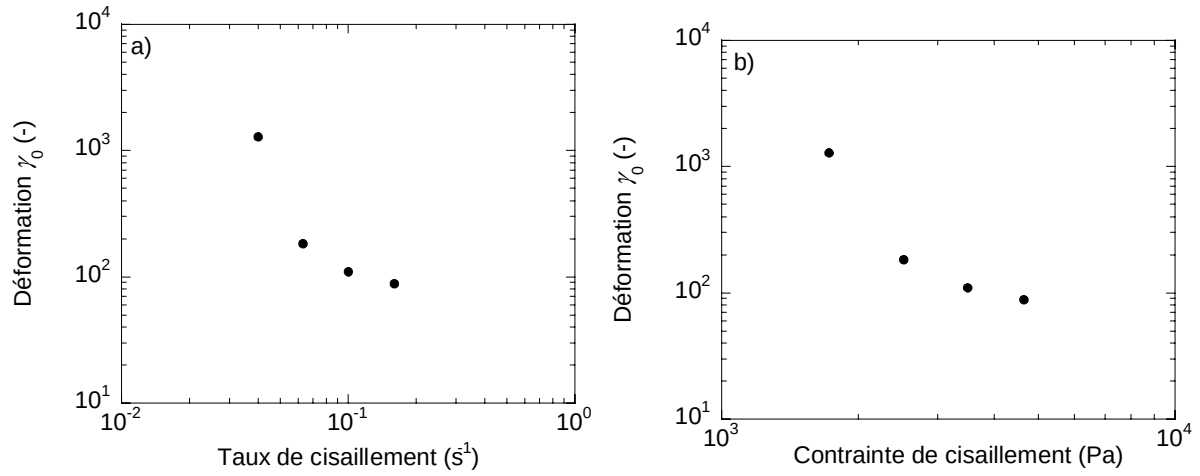


Fig. 4.17. Evolution de la déformation au début du désenchevêtrement γ_0 en fonction du taux de cisaillement (a) et de la contrainte (b) (Polymère D, 160°C)

Les essais présentés n'ont pas toujours permis d'atteindre la valeur au plateau car, dans de nombreux cas, il se forme des instabilités. Néanmoins, ce palier semble atteint à 0,04 s $^{-1}$ (cf. Figure 4.6b). La viscosité finale est alors de 41 300 Pa.s, ce qui représente une chute de 4,4%. Pour estimer la cinétique de la chute de viscosité, on peut tracer la viscosité normée en fonction du temps après le début du désenchevêtrement ($t - t_0$) (Figure 4.18).

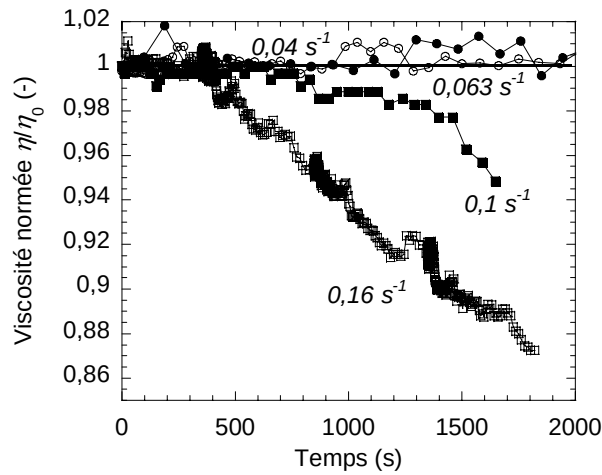


Fig. 4.18. Evolution de la viscosité normée en fonction du temps après le début du désenchevêtrement ($t - t_0$) (Polymère D, 160°C)

On constate que la cinétique est d'autant plus rapide que le taux de cisaillement est élevé. Pour les taux les plus faibles, l'effet est insignifiant dans la gamme de temps considérée.

4.2.3. Influence de la température

Nous nous sommes intéressés à l'influence de la température sur la variation de viscosité. La Figure 4.19 montre les résultats obtenus sur le matériau D (avec un cône de 4°) aux températures de 140, 160 et 180°C, pour un taux de cisaillement de 0,04 s⁻¹. Nous constatons que la variation de viscosité est d'autant plus importante que la température est basse. Les paramètres que nous avons utilisés au paragraphe précédent pour quantifier le phénomène de désenchevêtrement (t_0 , γ_0 , σ_0 , ES_0) sont indiqués au Tableau 4.2.

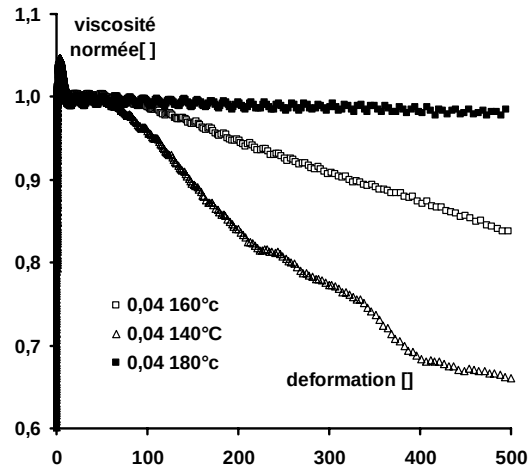


Fig. 4.19. Viscosité normée en fonction de la déformation pour trois températures (Polymère D, cône de 4°, taux de cisaillement 0,04 s⁻¹)

T (°C)	140	160	180
η_0 (Pa.s)	86 900	49 300	29 700
t_0 (s)	1400	2400	4200
γ_0 (-)	56	96	168
σ_0 (Pa)	3476	1972	1188
ES_0 (kJ.m ⁻³)	195	189	200

Tableau 4.2. Valeur des paramètres de désenchevêtrement pour le matériau D à différentes températures ($\dot{\gamma} = 0,04$ s⁻¹)

Le temps de désenchevêtrement t_0 augmente avec la température, de même que la déformation γ_0 , probablement en raison de la diminution de la contrainte appliquée. L'évolution de t_0 est bien décrite par une loi d'Arrhenius (Fig. 4.20) :

$$t_0 = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.2)$$

avec $A = 3,5 \cdot 10^8$ s et $E_a = 42 700$ J/mol. Rappelons que, pour ce matériau D, l'énergie d'activation de la viscosité trouvée au chapitre 3 était de 70 300 J/mol.

Enfin, il est également intéressant de noter que le désenchevêtrement se produit pour un niveau équivalent d'énergie spécifique, de l'ordre de 200 kJ/m³.

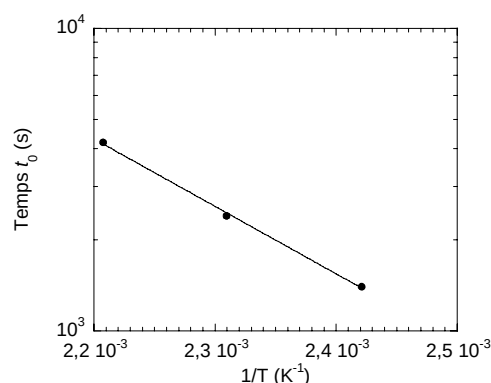


Fig. 4.20. Evolution du temps nécessaire au désenchevêtrement t_0 en fonction de l'inverse de la température absolue (Polymère D, $\dot{\gamma} = 0,04 \text{ s}^{-1}$)

Remarque : si l'on compare les Tableaux 4.1 et 4.2, on constate certaines différences pour des conditions d'essai a priori identiques. Cela est dû au fait que l'on a utilisé des angles de cône différents pour ces deux séries d'essais, 2 et 4°.

4.2.4 Recouvrance de l'effet de modification de la viscosité

Pour mettre en évidence que le phénomène de modification est un phénomène physique réversible, nous mesurons la recouvrance après la phase de désenchevêtrement en effectuant des mesures en fréquence avant et après la phase de cisaillement. Nous allons tout d'abord vérifier que l'abaissement des modules mesuré en fréquence se superpose à l'abaissement des modules en mode continu. Pour cela, on effectue, toujours sur le matériau D à 160°C, des mesures en fréquence après un cisaillement de $0,16 \text{ s}^{-1}$ pendant des temps de 2000 et 3900 s. Les mesures ont été effectuées de la façon suivante : le matériau mis en place dans le rhéomètre subit d'abord un recuit de 7200 s. On effectue ensuite un balayage en fréquence entre 100 et 0,1 rd/s (symboles noirs sur la Figure 4.21), suivi d'un cisaillement continu à un taux de cisaillement et pendant un temps donnés. On effectue alors à nouveau un balayage en fréquence, entre 100 et 0,1 rd/s (symboles ouverts). On constate un léger abaissement de la viscosité complexe, identique pour toutes les fréquences. Le Tableau 4.3 permet de comparer les abaissments de viscosité normée $\eta(t)/\eta_0$ obtenus soit en mode continu, soit en mode fréquentiel, qui sont parfaitement équivalents.

Temps de cisaillement (s)	Chute de viscosité en continu	Chute de viscosité complexe
2000	0,91	0,93
3900	0,82	0,87

Tableau 4.3. Comparaison des effets de cisaillement sur la viscosité mesurée en continu et la viscosité complexe

Viscosité complexe Pas

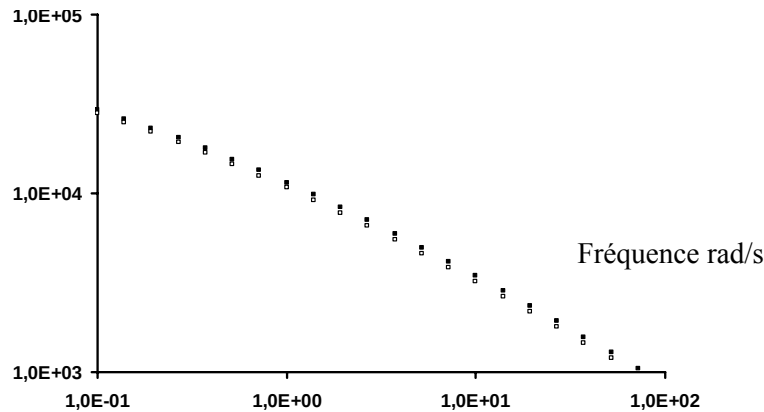


Fig. 4.21. Viscosité complexe en fonction de la fréquence avant (■) et après (□) un cisaillement continu de $0,16 \text{ s}^{-1}$ pendant 3900 s (Polymère D, 160°C)

Pour caractériser la recouvrance, nous effectuons maintenant, après la phase de cisaillement, un balayage en temps à une fréquence et une déformation données. La Figure 4.22 montre le résultat obtenu sur les deux modules G' et G'' , qui recouvrent la valeur initiale selon la même évolution dans le temps. Nous constatons que le temps de recouvrance, ici de 20 000 s environ, est beaucoup plus important que le temps de cisaillement (3900 s), dans les conditions expérimentales utilisées.

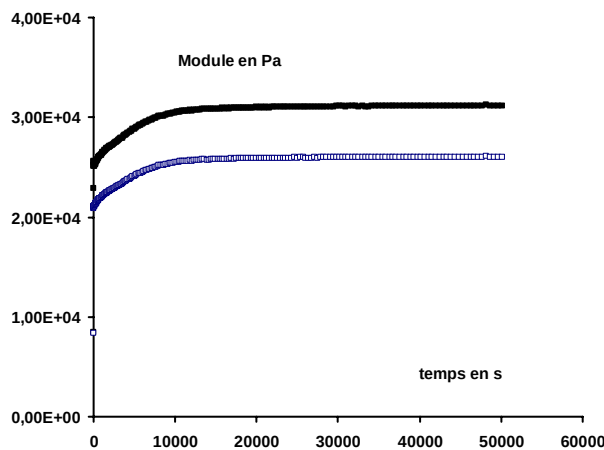


Fig. 4.22. Recouvrance des modules G' et G'' pour la fréquence de 10 rad/s après un cisaillement de $0,16 \text{ s}^{-1}$ pendant 3900 s (Polymère D, 160°C)

Nous avons ensuite mesuré le temps de recouvrance pour une déformation identique de 600 unités, à différents taux de cisaillement ($0,1$, $0,16$ et $0,25 \text{ s}^{-1}$). La Figure 4.23 permet de conclure que le temps de recouvrance augmente avec le taux de cisaillement, pour une même déformation. La Figure 4.24 montre que, aux incertitudes de mesure près, cette évolution peut être considérée comme à peu près exponentielle.

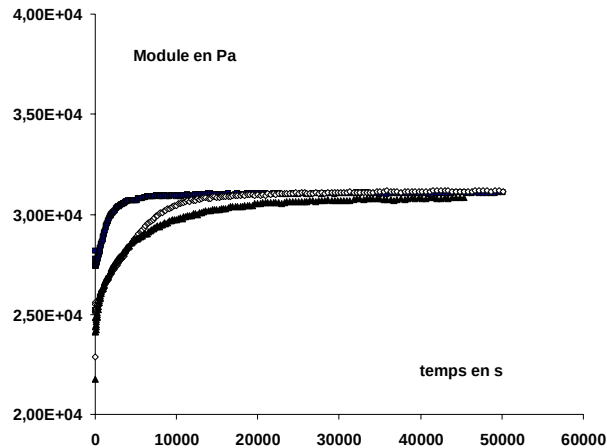


Fig. 4.23. Recouvrance du module visqueux G'' à la fréquence de 10 rad/s après un cisaillement de $0,1 \text{ s}^{-1}$ (■), $0,16 \text{ s}^{-1}$ (○) et $0,25 \text{ s}^{-1}$ (▲) pendant différents temps, correspondant à une déformation de 600 unités (Polymère D, 160°C)

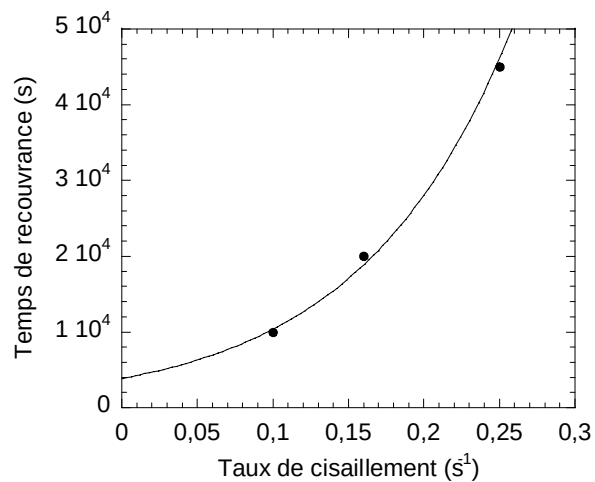


Fig. 4.24. Temps de recouvrance des modules pour la fréquence de 10 rad/s pour différents taux de cisaillement après différents temps correspondant à une déformation de 600 unités (Polymère D, 160°C)

Ces résultats peuvent vraisemblablement s'expliquer par le fait que, à déformation constante, le produit est d'autant plus désenchevêtré que le cisaillement appliqué est important (cf. Figure 4.11). Un produit plus désenchevêtré mettra donc plus de temps à retrouver un état enchevêtré.

Pour tester l'influence du temps de cisaillement sur le temps de recouvrance, on a ensuite appliqué un même taux de cisaillement ($0,16 \text{ s}^{-1}$) pendant des temps compris entre 600 et 3900 s. La Figure 4.25 représente la recouvrance de la déformation pour les deux temps extrêmes. La recouvrance est d'autant plus rapide que le temps de cisaillement est court, c'est-à-dire que le matériau a été peu désenchevêtré.

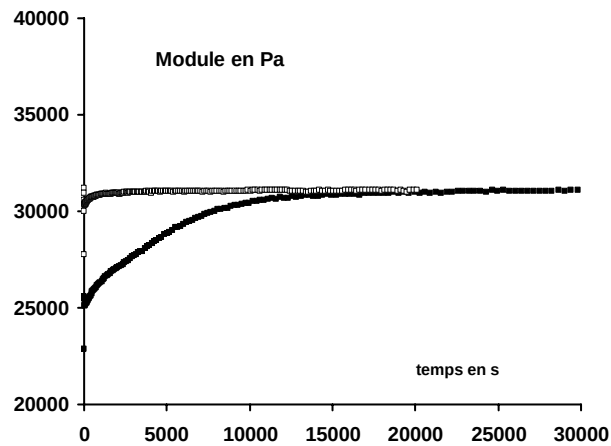


Fig. 4.25. Temps de recouvrement du module visqueux pour la fréquence de 10 rad/s pour le taux de cisaillement de $0,16 \text{ s}^{-1}$ pendant deux temps, 600 ($\square$) et 3900 s ($\blacksquare$)

Là aussi, on met en évidence une relation exponentielle entre le temps de recouvrement et le temps de cisaillement (Figure 4.26). Dans la gamme de temps et pour le taux de cisaillement considérés, le temps de recouvrement est de 3 à 6 fois plus élevé que le temps de cisaillement.

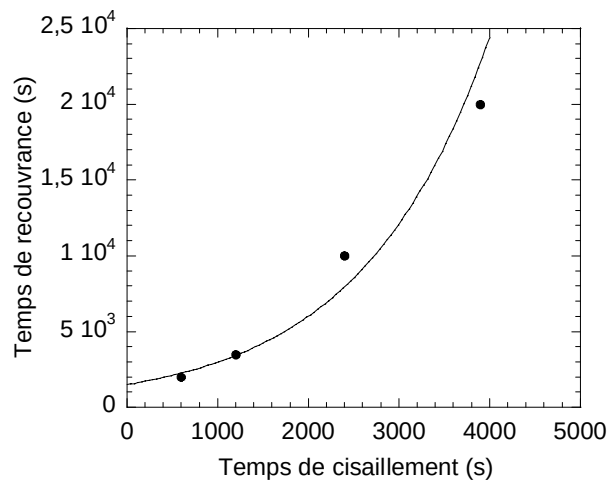


Fig. 4.26. Temps de recouvrement des modules pour la fréquence de 10 rad/s en fonction du temps de cisaillement pour un taux de cisaillement de $0,16 \text{ s}^{-1}$

4.2.5 Comparaison des différents matériaux

Nous avons répété sur les quatre matériaux les expérimentations détaillées au paragraphe précédent pour le polymère D. Les paramètres caractérisant le phénomène de désenchevêtrement sont présentés dans les Tableaux 4.4 à 4.6.

$\dot{\gamma}_0$ (s ⁻¹)	0,125	0,16	0,25	0,4
η_0 (Pa.s)	9620	9350	8220	7220
t_0 (s)	3400	1400	550	380
γ_0 (-)	425	224	137,5	152
σ_0 (Pa)	1202	1496	2055	2888
ES_0 (kJ.m ⁻³)	510	330	280	440

Tableau 4.4. Valeurs des paramètres de désenchevêtrement pour le matériau A (160°C)

$\dot{\gamma}_0$ (s ⁻¹)	0,08	0,1	0,16	0,25
η_0 (Pa.s)	21 200	19 500	18 700	15 660
t_0 (s)	34 000	6500	900	420
γ_0 (-)	2720	650	144	105
σ_0 (Pa)	1736	1950	2992	3915
ES_0 (kJ.m ⁻³)	4700	1270	430	410

Tableau 4.5. Valeurs des paramètres de désenchevêtrement pour le matériau B (160°C)

$\dot{\gamma}_0$ (s ⁻¹)	0,04	0,063	0,10	0,16
η_0 (Pa.s)	47 500	40 200	36 200	28 500
t_0 (s)	3000	2300	1200	550
γ_0 (-)	120	145	120	88
σ_0 (Pa)	1900	2533	3620	4560
ES_0 (kJ.m ⁻³)	230	370	430	400

Tableau 4.6. Valeurs des paramètres de désenchevêtrement pour le matériau C (160°C)

La Figure 4.27 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 : $D \approx C < B \approx A$.

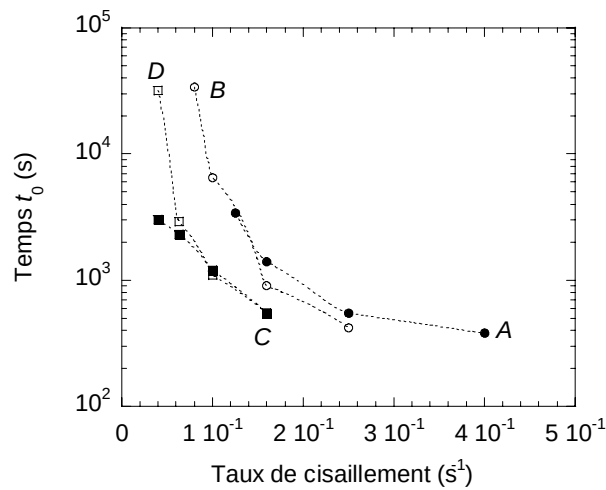


Fig. 4.27. Temps de début de désenchevêtrement en fonction du taux de cisaillement pour les quatre matériaux (160°C)

Comme on l'a vu au chapitre 3, les quatre matériaux ont des niveaux de viscosité très différents. Si l'on trace maintenant le temps de début de désenchevêtrement t_0 en fonction de la contrainte (Fig. 4.28), on obtient un classement différent : $A < B \approx D \approx C$.

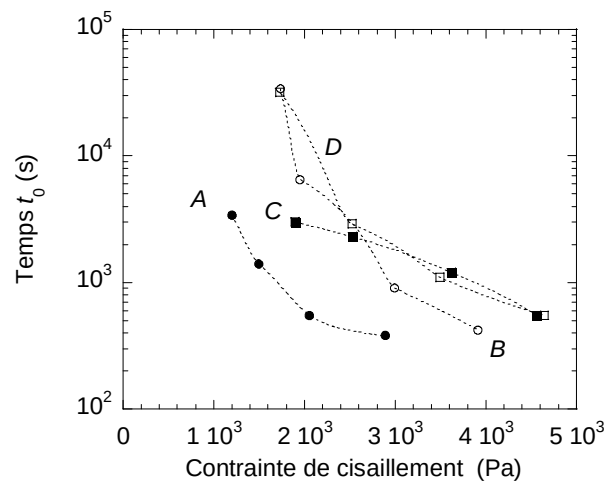


Fig. 4.28. Temps de début de désenchevêtrement en fonction de la contrainte de cisaillement pour les quatre matériaux (160°C)

Il est difficile à ce stade de savoir quel paramètre est à considérer. A la Figure 4.29, nous avons tracé le temps de désenchevêtrement t_0 en fonction de l'énergie spécifique. Comme on l'avait vu pour le produit D, à part quelques points qui correspondent aux essais à très bas taux de cisaillement ($\dot{\gamma} < 0,08 s^{-1}$), tous les matériaux se retrouvent dans la même gamme, entre 300 et 500 kJ/m^3 .

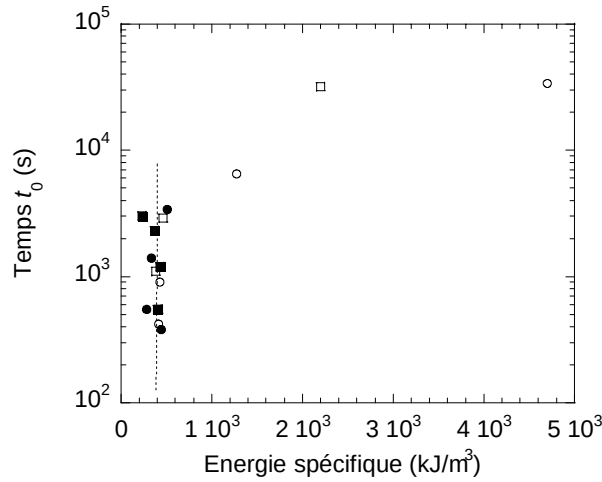


Fig. 4.29. Temps de début de désenchevêtrement en fonction de l'énergie spécifique pour les quatre matériaux (A : ●, B : ○, C : ■, D : □, 160°C)

Si l'on s'intéresse maintenant à la déformation au début du désenchevêtrement γ_0 , on constate à la Figure 4.30 qu'elle évolue avec le taux de cisaillement comme le temps de désenchevêtrement, avec un classement analogue des matériaux.

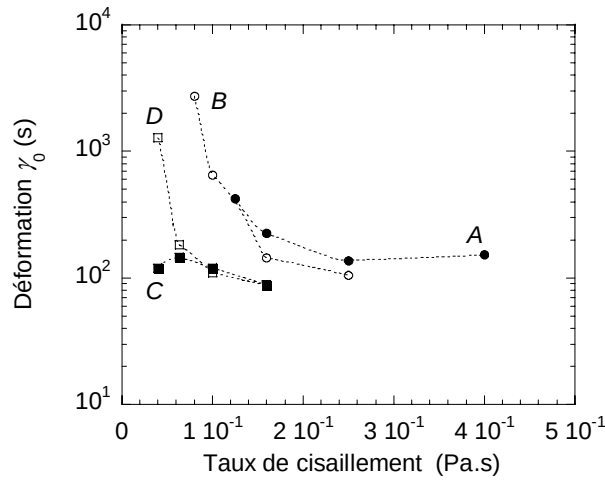


Fig. 4.30. Déformation au début du désenchevêtrement en fonction du taux de cisaillement pour les quatre matériaux (160°C)

Par contre, si l'on trace cette déformation en fonction de la contrainte, la Figure 4.31 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.

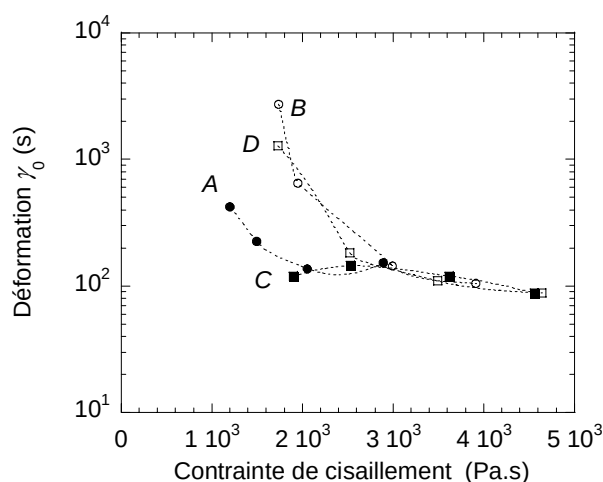


Fig. 4.31. Déformation au début du désenchevêtrement en fonction de la contrainte de cisaillement pour les quatre matériaux (160°C)

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 $0,16 \text{ s}^{-1}$ (Fig. 4.32). 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.

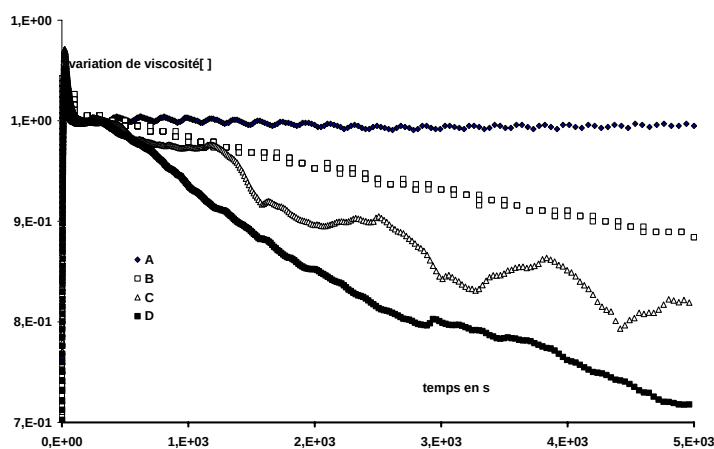


Fig. 4.32. Evolution de la viscosité normée en fonction du temps pour les quatre matériaux (160°C, $\dot{\gamma} = 0,16 \text{ s}^{-1}$)

Là aussi, ce classement laisse supposer que c'est la contrainte, plus que le taux de cisaillement, qui contrôle le désenchevêtrement. Nous n'avons malheureusement pas eu l'occasion d'effectuer des essais à contrainte imposée sur ces différents matériaux. 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 4.33 que, dans ce cas-là, la différence entre les produits est beaucoup moins marquée. Il semblerait donc que, une fois que le désenchevêtrement est amorcé, ce soit la contrainte

appliquée, plus que l'architecture moléculaire, qui détermine la cinétique, en tous cas aux temps courts. En effet, si l'on regarde maintenant ce qui se passe aux temps longs (ici après 50 000 s), on constate Figure 4.34 que c'est le produit C qui a vu 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 η/η_0).

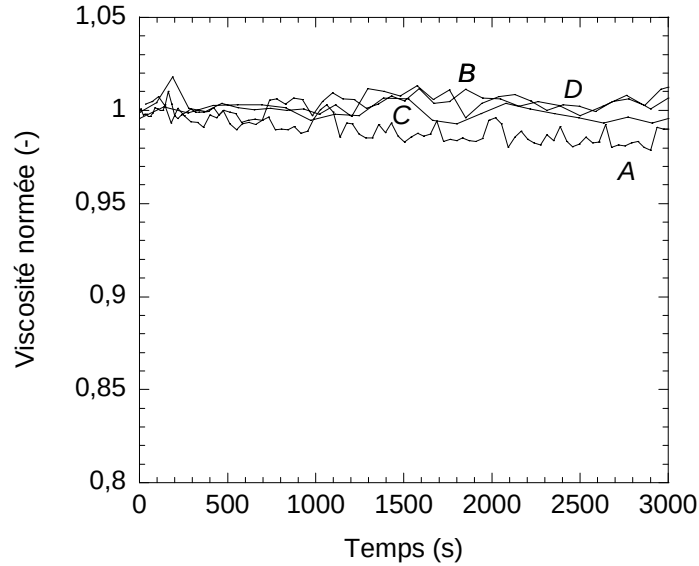


Fig. 4.33. Evolution de la viscosité normée en fonction du temps pour les quatre matériaux (160°C, $\sigma_0 \approx 1700$ Pa)

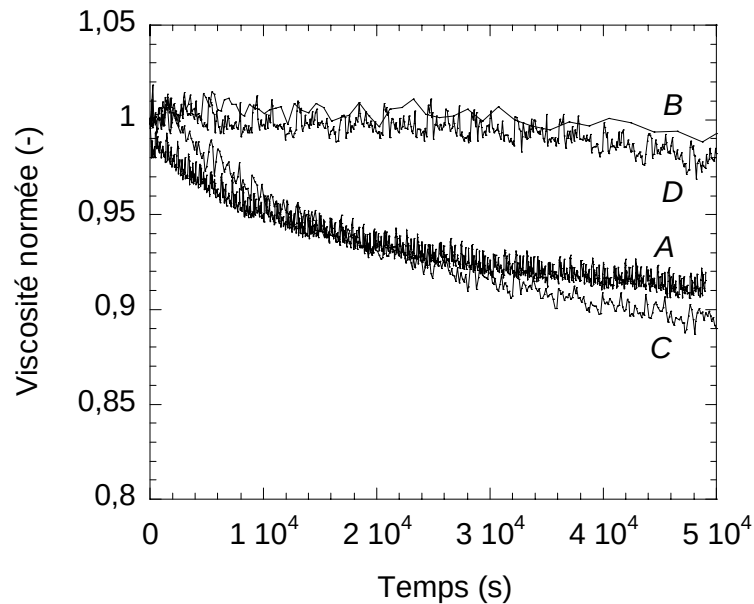


Fig. 4.34. Evolution de la viscosité normée aux temps longs pour les quatre matériaux (160°C, $\sigma_0 \approx 1700$ Pa)

4.3 Résultats en géométrie de Couette (Rhéoplast[®])

Dans le cas de l'écoulement de Couette, nous n'allons pas mesurer les mêmes paramètres qu'en rhéométrie rotative. En effet, nous n'allons pas suivre la variation de viscosité au cours du temps, mais la baisse de pression créée par l'application d'un certain traitement thermomécanique (un taux de cisaillement appliqué durant un certain temps). Comme indiqué au paragraphe 4.1.2, après la phase de traitement, le produit est extrudé à travers une filière orifice de diamètre 1,39 mm à une vitesse du piston de 0,1 mm/s. Nous considérerons la pression mesurée après 300 s environ, qui correspond à l'arrivée au niveau du capteur de la matière traitée au préalable. La pression de référence P_0 sera celle mesurée pour un produit recuit 7200 s et non cisailé. Dans un premier temps, nous allons mettre en évidence l'influence des différents paramètres sur le polymère D à 160°C, puis nous comparerons les différents matériaux entre eux.

4.3.1 Effet du temps de cisaillement

Pour le matériau D, pour un taux de cisaillement dans la zone de Couette de $3,3 \text{ s}^{-1}$ correspondant à une vitesse de rotation de 10 tr/min, nous allons regarder l'effet du temps de cisaillement sur la pression d'écoulement. La Figure 4.35 montre un effet très net. Par rapport au matériau simplement recuit, ceux qui ont été cisailés pendant 1800 et 7200 présentent une pression plus basse, donc une viscosité plus faible.

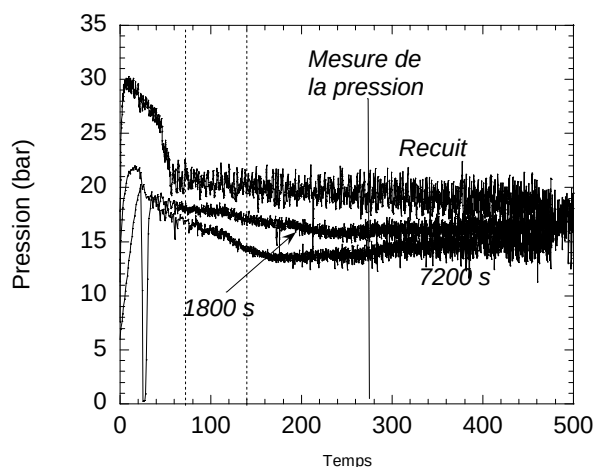


Fig. 4.35. Evolution de la pression d'écoulement en fonction du temps pour des temps de cisaillement de 0 (recuit), 1800 et 7200 s, pour le taux de cisaillement de $3,3 \text{ s}^{-1}$ (Polymère D, 160°C)

La variation de pression avec le temps de cisaillement est indiquée Figure 4.36. Le rapport P/P_0 atteint 0,77 après 7200 s et semble vouloir se stabiliser au-delà. Ces valeurs sont largement plus importantes que les évolutions mises en évidence en rhéométrie rotative (cf. Figure 4.18). Par contre, les déformations appliquées sont aussi beaucoup plus importantes (respectivement 5900 et 23 800 à 1800 et 7200 s), ce qui amène à penser que l'on est dans la partie stabilisée que l'on a très rarement atteinte précédemment.

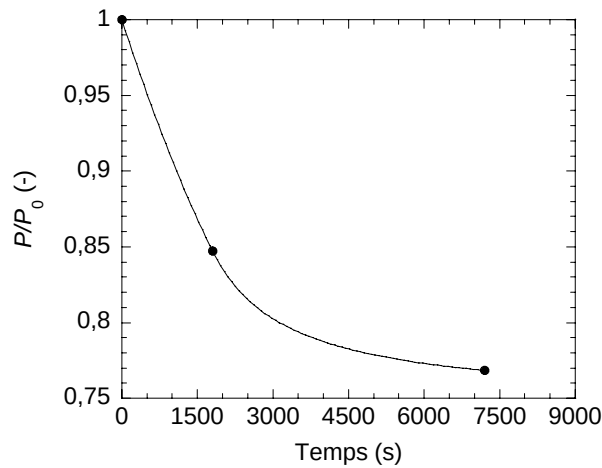


Fig. 4.36. Evolution du rapport P/P_0 en fonction du temps pour le taux de cisaillement de $3,3 \text{ s}^{-1}$ (Polymère D, 160°C)

4.3.2 Effet du taux de cisaillement

Cet effet a été étudié pour des temps de 7200 s et des vitesses de rotation allant de 1 à 30 tr/min. La Figure 4.37 montre la variation du rapport P/P_0 en fonction du taux de cisaillement. Comme pour l'effet du temps, on constate une diminution progressive, suivie d'une stabilisation. Cela peut signifier que, pour la durée de 7200 s, l'état de désenchevêtrement maximal n'est atteint que pour des taux de cisaillement supérieurs à 10 s^{-1} , ou que cet état, s'il est atteint dans tous les cas, dépend de la contrainte appliquée.

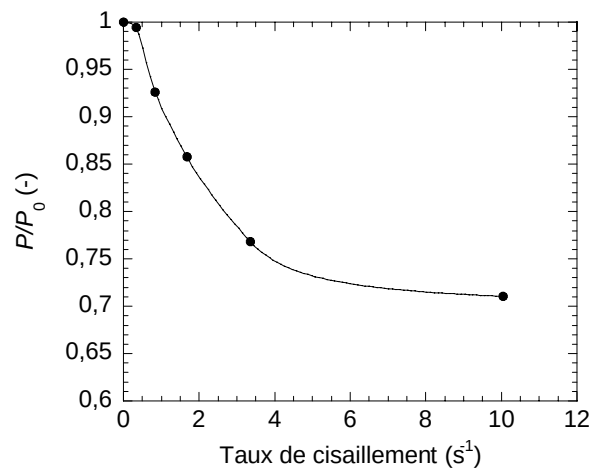


Fig. 4.37. Evolution du rapport P/P_0 en fonction du taux de cisaillement pour des temps de 7200 s (Polymère D, 160°C)

Si l'on trace maintenant la même évolution en fonction de la contrainte appliquée pendant le traitement (Figure 4.38), la stabilisation semble moins évidente. Il semble également que l'on puisse mettre en évidence une contrainte critique, de l'ordre de 7000 Pa, en dessous de laquelle le désenchevêtrement est négligeable dans les conditions étudiées. On avait constaté à la Figure 4.33 que, en écoulement rotatif, il n'y avait pas d'évolution apparente de la viscosité au bout de 3000 s à 1700 Pa.

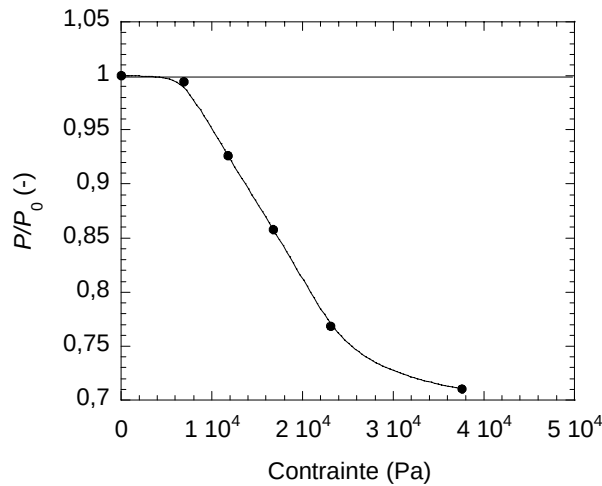


Fig. 4.38. Evolution du rapport P/P_0 en fonction de la contrainte appliqué pour des temps de 7200 s (Polymère D, 160°C)

4.3.3 Comparaison des différents matériaux

Nous avons effectué le même type de traitement sur les trois autres matériaux de l'étude. A l'origine, tous les essais avaient été prévus à 140°C. Après analyse, il s'est avéré que les résultats sur le produit D à 140°C étaient incorrects. Nous ne disposons donc pour ce produit que des mesures à 160°C présentées précédemment. Les résultats sur les matériaux A, B et C obtenus à 140°C sont présentés Figures 4.39 à 4.41. On constate tout d'abord que le matériau A semble plus difficile à désenchevêtrer : en effet, il a fallu, pour obtenir des effets qui restent limités, augmenter significativement la gamme de taux de cisaillement par rapport aux matériaux B et C. Par contre, les matériaux B et C se comportent comme le matériau D, avec une diminution rapide du rapport P/P_0 , suivi d'une stabilisation plus ou moins marquée.

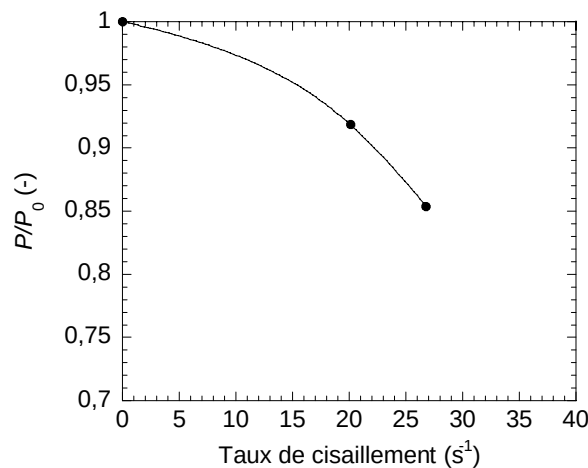


Fig. 4.39. Evolution du rapport P/P_0 en fonction du taux de cisaillement pour des temps de 7200 s (Polymère A, 140°C)

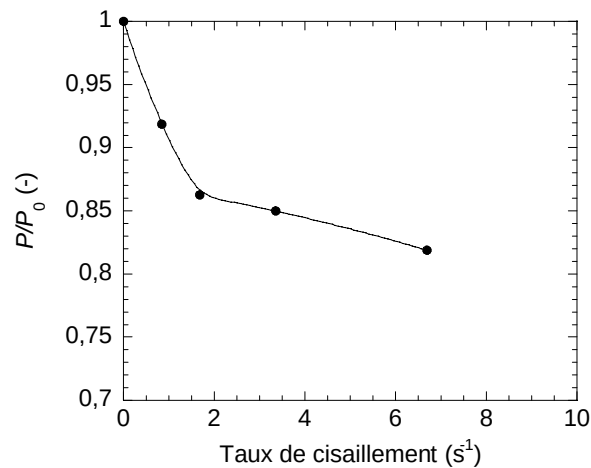


Fig. 4.40. Evolution du rapport P/P_0 en fonction du taux de cisaillement pour des temps de 7200 s (Polymère B, 140°C)

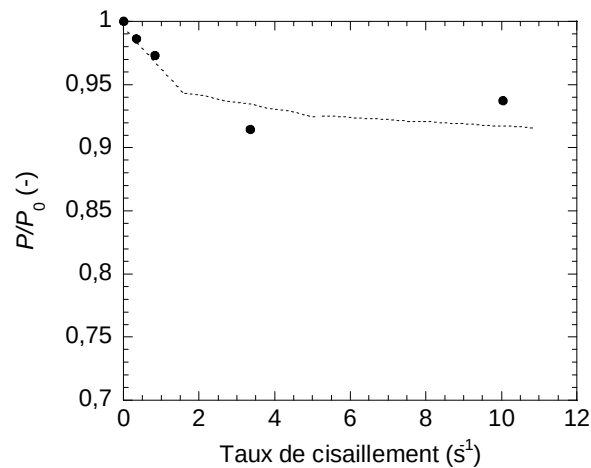


Fig. 4.41. Evolution du rapport P/P_0 en fonction du taux de cisaillement pour des temps de 7200 s (Polymère C, 140°C)

La comparaison des quatre matériaux en termes d'évolution du rapport P/P_0 en fonction du taux de cisaillement est présentée Figure 4.42. Ces résultats confirment que le matériau A est le plus difficile à désenchevêtrer : la baisse de pression ne se produit pas à faible cisaillement et l'évolution, même à très forte déformation (le point à $27 s^{-1}$ correspond à une déformation totale de 193 000), reste limitée à 15%. Au contraire, les trois autres produits se désenchevêtrent dès les faibles cisaillements (moins de $1 s^{-1}$), mais avec des niveaux très différents : le C semble se stabiliser entre 5 et 10% et le B entre 15 et 20%. Enfin, le D, bien que mesuré à 160°C, ce qui défavorise comme on l'a vu précédemment les mécanismes de désenchevêtrement, atteint les 30%. C'est donc pour lui que les effets sont de loin les plus marqués.

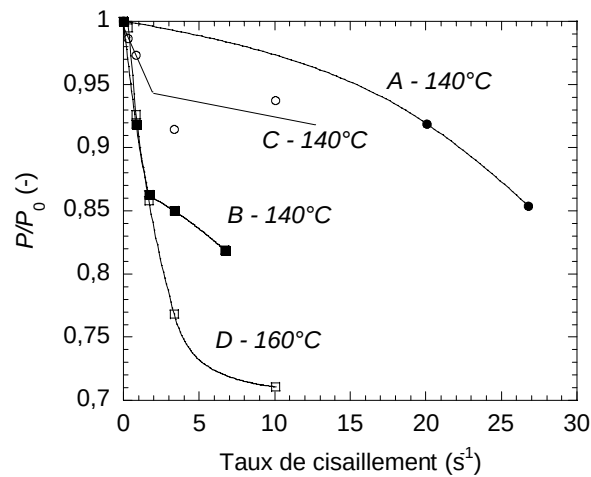


Fig. 4.42. Evolution du rapport P/P_0 pour les quatre matériaux en fonction du taux de cisaillement pour des temps de 7200 s

Si l'on retrace maintenant ces courbes en fonction de la contrainte appliquée (Figure 4.43), on obtient un tableau un peu différent. La notion de contrainte critique semble éventuellement vérifiée, sauf pour le matériau B. D est toujours le plus facile à désenchevêtrer, mais C apparaît maintenant comme le plus difficile, avec une baisse de pression très faible pour les contraintes les plus élevées.

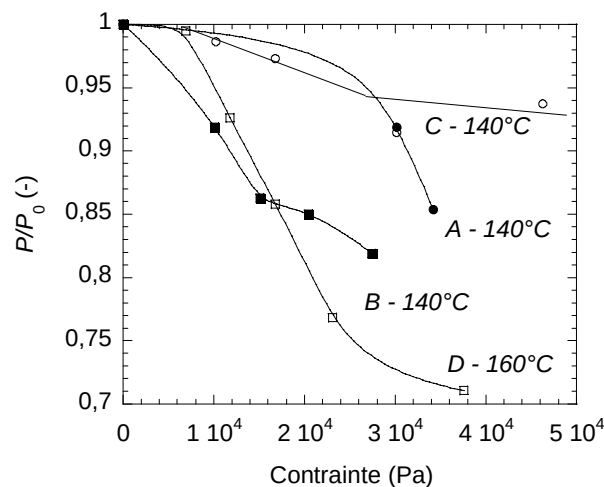


Fig. 4.43. Evolution du rapport P/P_0 pour les quatre matériaux en fonction de la contrainte appliquée pour des temps de 7200 s

4.4. Comparaison des résultats et discussion

Les mesures effectuées sur le rhéomètre rotatif et sur le Rhéoplast[®] 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. Les mesures en rotatif ont permis de montrer que ce désenchevêtrement se met en place après un certain temps t_0 ou une certaine déformation γ_0 . Ensuite, la viscosité diminue pour se stabiliser après des temps parfois très longs. Dans le cas

des essais effectués sur le Rhéoplast[®], on est dans tous les cas, après le traitement appliqué, dans un état désenchevêtré. En effet, les temps ou déformations imposées pendant la phase de cisaillement sont toujours très supérieurs aux valeurs de t_0 de γ_0 mesurées précédemment. Par contre, on ne sait pas si l'on est stabilisé ou encore en phase de désenchevêtrement.

Les cinétiques de désenchevêtrement présentées Figure 4.32 montrent que, 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 (Fig. 4.34). C'est le classement aux temps courts que l'on retrouve à la Figure 4.42 pour les mesures réalisées au Rhéoplast[®], alors qu'on s'attendrait plutôt à trouver celui des temps longs. En fait ce classement aux temps longs est celui que l'on observe si l'on regarde les résultats en contrainte.

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, viscosité limite 25000 Pa.s à 140°C, masse entre enchevêtrements de 3924 g/mol), plus il sera difficile à désenchevêtrer. Au contraire, plus il sera visqueux et peu enchevêtré (cas du matériau D, viscosité limite 200 000 Pa.s à 140°C, masse entre enchevêtrements de 6112 g/mol) et plus il sera facile à désenchevêtrer. Ceci dit, le matériau C, qui est au départ le moins enchevêtré, est aussi celui qui semble présenter les baisses de viscosité les plus faibles.

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, et en particulier la germination (type et nombre de germes), 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 [52]). On comprend donc l'intérêt d'études cherchant à relier comportement des macromolécules dans le fondu, rhéologie et cristallisation. Malheureusement, les travaux publiés concernent des polymères linéaires, principalement le polypropylène et le polybutène.

Les travaux pionniers de Lagasse et Maxwell [53] 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 [52,54-56]. A partir des temps longs donnés dans le Tableau 3.10 et des énergies d'activation du Tableau 3.6, 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, en s^{-1} :

- à 140°C : 0,025 ; 0,020 ; $6,9 \cdot 10^{-3}$; $3,5 \cdot 10^{-3}$;
- à 160 °C : 0,061 ; 0,050 ; 0,018 ; $8,2 \cdot 10^{-3}$.

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. Acierno et al. [56], qui ont effectué des observations couplées rhéologiques et optiques sur des polybutènes de différentes masses molaires obtenus par le même procédé de polymérisation, ont proposé de relier au nombre de Weissenberg, $We = \dot{\gamma} \lambda_{max}$, produit du taux de cisaillement 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 θ à We pour les différents polybutènes. Acierno et al. [56] trouvent que, pour un nombre de Weissenberg inférieur à 1, on n'observe aucun effet, comme indiqué ci-dessus. Au-delà, 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 à la transition morphologique est de 150. Les nombres de Weissenberg maximaux obtenus à partir de la Figure 4.42, en utilisant la définition proposée par Acierno et al., sont compris entre 500 (C à 140°C) et 1220 (D à 160°C). Bien que les matériaux diffèrent par leur architecture moléculaire, la comparaison avec les résultats d'Acierno et al. [56] suggère que les essais au Rhéoplast[®] ont permis d'obtenir un état de désenchevêtrement important. Par contre, comme indiqué précédemment, on ne sait pas si l'on est stabilisé ou encore en phase de désenchevêtrement. Pour le polymère D à 160°C ($We = 1220$), un palier semble avoir été atteint sur la Figure 4.42, ce qui n'est pas le cas pour A à 140°C ($We = 1080$). La valeur critique du nombre de Weissenberg semble être de l'ordre de 1000.

Chai et al. [57] ont étudié la cristallisation après cisaillement d'un PEBDL comportant une queue de fortes masses molaires. La mesure du rayon des sphérolites par diffusion de la lumière permet de caractériser l'effet du cisaillement sur la germination. Il faut un temps de cisaillement minimal pour observer un effet, mais il y a saturation des effets au-delà d'un certain taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (ce que semble également indiquer nos essais). Le comportement dépend à la fois du taux et de la quantité de cisaillement.

L'analyse de nos résultats (Figures 4.16 et 4.29) montre 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 [58], 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 avec ceux obtenus dans ce domaine : apparente saturation au-delà d'un certain taux de cisaillement, rôle de l'énergie spécifique, etc. Dans ce domaine également se pose le problème du paramètre pertinent : taux de cisaillement, déformation, contrainte, énergie spécifique.

4.5. 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 (cf. Chapitre 1). Par exemple, Teh et al. [17] ont soumis des PEBD à des extrusions successives et constaté une diminution modeste de la viscosité, de l'ordre de 10%, au bout de huit extrusions. Des variations plus importantes ont été obtenues grâce à des dispositifs spécifiques [24], mais les résultats sont controversés. Dans ce contexte, nous avons voulu étudier l'influence d'un cisaillement sur la viscosité de quatre PEBD, dans des conditions bien contrôlées. La température a été fixée à 140 ou 160°C, et nous avons fait varier le taux et la durée du cisaillement, grâce à deux dispositifs : un rhéomètre rotationnel et le Rhéoplast[®]. Ce dernier permet d'imposer des taux de cisaillement conduisant à des nombres de Weissenberg (de l'ordre de 1000) et à des déformations élevés (jusqu'à 193 000). De ce fait, les variations de pression peuvent atteindre 30%. Une des originalités de ce travail a été d'analyser les variations de viscosité (ou de pression) 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, 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 au Chapitre 2. 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. Un résultat intéressant est que l'apparition du désenchevêtrement, à des temps différents, correspond à un même niveau d'énergie spécifique.

Une prolongation de ce travail serait d'étudier l'influence du désenchevêtrement ainsi caractérisé sur la cristallisation ultérieure, par exemple par des mesures d'orientation cristalline. Une autre voie, qui sera explorée au chapitre suivant, est de caractériser l'influence d'un cisaillement sur les défauts d'extrusion.

CHAPITRE 5

MODIFICATION DES DÉFAUTS D'EXTRUSION SUITE A UN TRAITEMENT THERMOMECHANIQUE DANS UNE GÉOMÉTRIE DE COUETTE

5.1 Introduction

Le chapitre 4 a mis en évidence l'effet d'un traitement de cisaillement sur le comportement rhéologique, vraisemblablement lié à un mécanisme de désenchevêtrement. Il est apparu que ce mécanisme était complexe et que sa dépendance avec le nombre de branchements ou d'enchevêtrements n'était pas clairement établie. On a également montré qu'il existait un temps ou une déformation à appliquer avant que ne se produise l'effet du désenchevêtrement. Cette échelle de temps peut aller de temps courts (se rapprochant d'un temps procédé) à des temps très importants (plusieurs dizaines d'heures).

Comme on l'a vu au chapitre 3, les défauts d'extrusion de ces polyéthylènes branchés se manifestent essentiellement par des défauts de volume, la plupart du temps chaotiques. Ces défauts ne peuvent être décrits de façon simple. La question posée dans ce chapitre est de savoir si un traitement thermomécanique, qui modifie le comportement rhéologique, a aussi une influence sur les défauts d'extrusion. Pour cela, il faut établir un critère permettant de juger les modifications du comportement. Il sera donc nécessaire à un moment donné d'essayer de quantifier les défauts observés.

Deux informations nous ont guidés dans le choix des conditions d'observation :

- selon l'étude bibliographique du chapitre 1, ce sont les propriétés élongationnelles qui sont modifiées de façon la plus significative par le traitement thermomécanique. Nous utiliserons donc une filière orifice de diamètre 1,39 mm, qui nous donnera la valeur de la pression d'entrée.
- en utilisant la géométrie de Couette du Rhéoplast[®], nous avons montré au chapitre 4 dans quelles conditions se manifeste le désenchevêtrement. Nous utiliserons, comme au chapitre précédent, un seul débit d'extrusion après le traitement de cisaillement, correspondant à une vitesse du piston de 0,1 mm/s. Les paramètres que nous ferons varier seront essentiellement le taux de cisaillement dans la géométrie de Couette et le temps.

5.2 Première mise en évidence de la modification du défaut

La première mise en évidence de l'influence de l'état d'enchevêtrement sur la modification du défaut peut s'effectuer sur le matériau initial. Après avoir fondu les granulés sous le seul effet de la conduction, nous effectuons une première extrusion à 140°C dans les conditions précitées. La vitesse d'extrusion de 0,1 mm/s correspond à un taux de cisaillement apparent de 76 s^{-1} , ce qui, d'après les résultats du chapitre 3, nous situe dans une zone où le défaut chaotique est présent. La Figure 5.1 montre l'aspect des extrudats pour les différents matériaux. Nous constatons que les aspects sont très différents, allant du presque lisse pour les polymères C et D au très chaotique pour les polymères A et B. A priori, on aurait dû observer un aspect chaotique pour l'ensemble des échantillons.

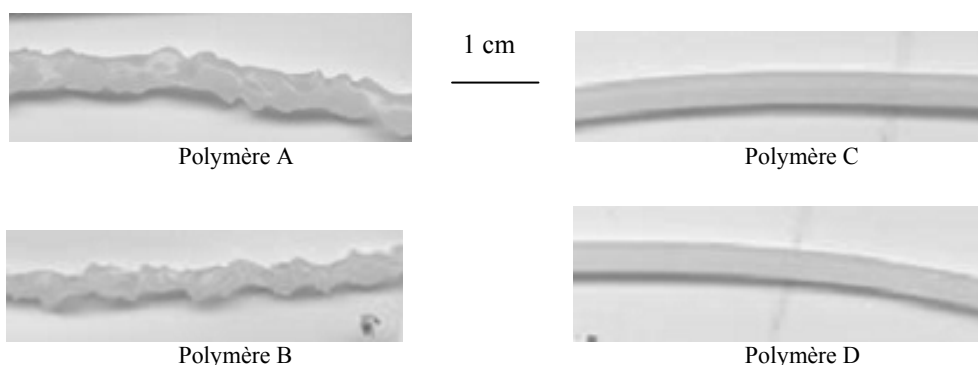


Figure 5.1. Aspect des extrudats pour les quatre matériaux, après extrusion à 140°C, sans recuit et sans traitement thermomécanique

Dans un deuxième temps, nous effectuons sur ces matériaux un recuit de 900 s à 140°C, avant de les extruder dans les mêmes conditions que précédemment. Les échantillons correspondant sont présentés Figure 5.2. Dans tous les cas, nous obtenons maintenant un aspect chaotique.

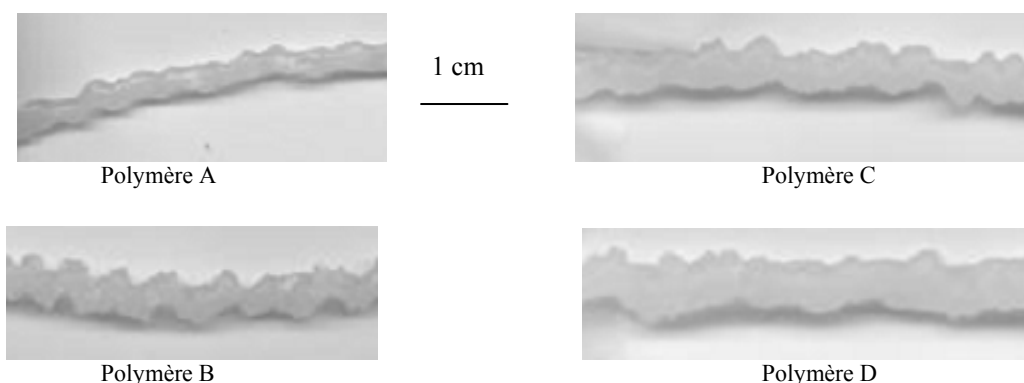


Figure 5.2. Aspect des extrudats pour les quatre matériaux, après recuit de 900 s et extrusion à 140°C

Ceci permet d'aboutir à deux conclusions :

- les granulés ont tous subi une histoire thermomécanique antérieure, variable selon le granulé.
- la seule fusion des granulés ne suffit pas à effacer la mémoire de ce passé.

Pour étudier l'influence du traitement de cisaillement, il est donc nécessaire d'effectuer au préalable un recuit permettant d'effacer ce passé thermomécanique. Comme dans le chapitre 4, nous prendrons par la suite un temps de 7200 s, ce qui nécessitera une stabilisation des échantillons pour les mesures à 160°C. Après ce recuit, on supposera que le matériau est de nouveau totalement enchevêtré.

Les travaux publiés sur la rupture d'extrudat des polymères radicalaires ont généralement été effectués sur des rhéomètres conventionnels, avec un temps de recuit des échantillons rarement précisé. Toutefois, un temps de 900 s est un temps habituel sur un rhéomètre

capillaire classique, où les granulés ne sont fondus que par conduction thermique. Il est donc possible que cet aspect du problème n'ait pas trop perturbé les résultats publiés.

Le protocole de mesure que nous allons suivre a été décrit au paragraphe 4.1.2 du chapitre 4. Après recuit pendant 7200 s à 140 ou 160°C, le matériau est cisailé pendant un temps et à un taux de cisaillement fixés, puis extrudé à travers la filière orifice de diamètre 1,39 mm à une vitesse de piston de 0,1 mm/s, ce qui correspond à un taux de cisaillement apparent de 76 s⁻¹.

Les paramètres que nous allons faire varier seront uniquement ceux liés au traitement. Les vitesses de rotation du piston central seront comprises entre 1 et 80 tr/min, ce qui correspond à des taux de cisaillement de 0,34 à 26,8 s⁻¹. A ces vitesses, les auto-échauffements restent limités à quelques degrés, ce qui a été vérifié par un thermocouple plongé dans la zone de mesure après le cisaillement. Les extrudats recueillis sont tous refroidis à l'air. Ils seront ensuite examinés à la température ambiante selon différentes techniques d'observation :

- un scanner pour obtenir des photos de l'ordre du centimètre ;
- une loupe binoculaire munie d'un dispositif d'analyse d'image, pour avoir des détails de l'ordre du mm ;
- un microscope électronique à balayage, permettant l'observation d'objets beaucoup plus petits, de l'ordre du micron.

5.3 Modification du défaut d'extrusion du polymère D

5.3.1 Description générale des observations

Nous allons commencer par présenter les résultats obtenus sur le polymère D à 160°C, dans le cas d'un pré-cisaillement à 2,5 tr/min pendant 7200 s. Pendant la phase de transfert, la pression monte jusqu'au seuil de pression servant de critère pour la fin de phase. Le jonc ne commence à sortir qu'à la fin de la phase de transfert. La phase suivante correspond à l'évacuation de la matière restant dans le cône d'entrée du capillaire et la partie basse de la chambre d'injection. Cette matière a subi un recuit de 7200 s, qui a effacé les traces du traitement précédent. L'extrudat est donc d'abord chaotique (Fig. 5.3a). Ensuite, après environ 150 s, la matière qui vient d'être cisailée arrive. Progressivement, le jonc perd son aspect chaotique, pour aller vers un aspect plus lisse, que l'on va présenter plus en détail par la suite (Fig. 5.3b). Le défaut de volume se transforme donc en une sorte de défaut de surface, qui n'a à notre connaissance jamais été décrit sur des polymères branchés.

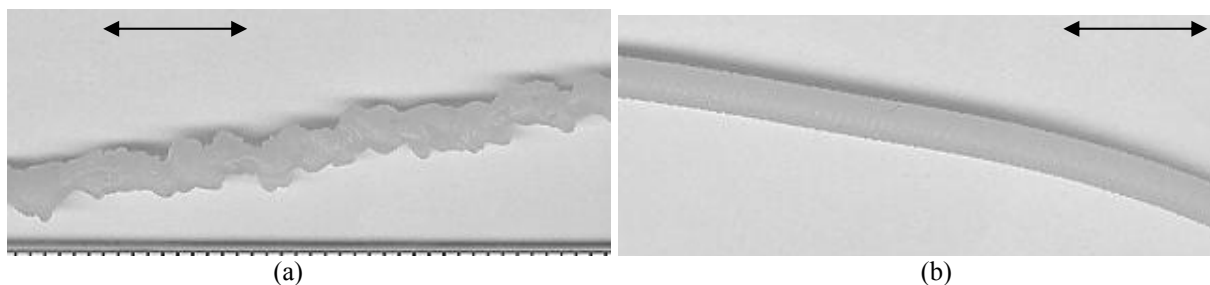


Figure 5.3. Aspect des extrudats pré-cisaillés à 2,5 tr/min pendant 7200 s, en début d'extrusion (a) et après 300 s environ (b). Le trait représente 1 cm (Polymère D, 160°C)

5.3.2 Effet du temps de cisaillement

Sur l'essai à 10 tr/min, nous avons effectué deux traitements, l'un de 1800 s, l'autre de 7200 s.

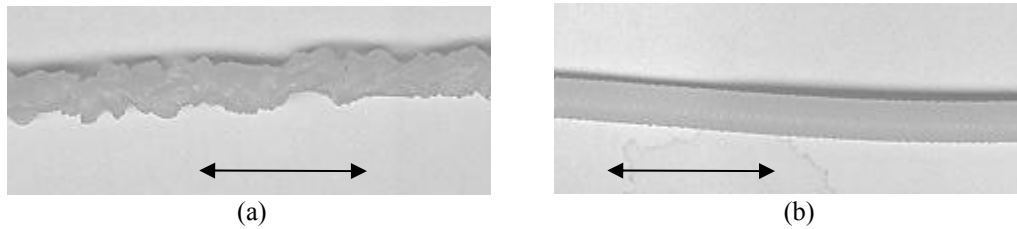
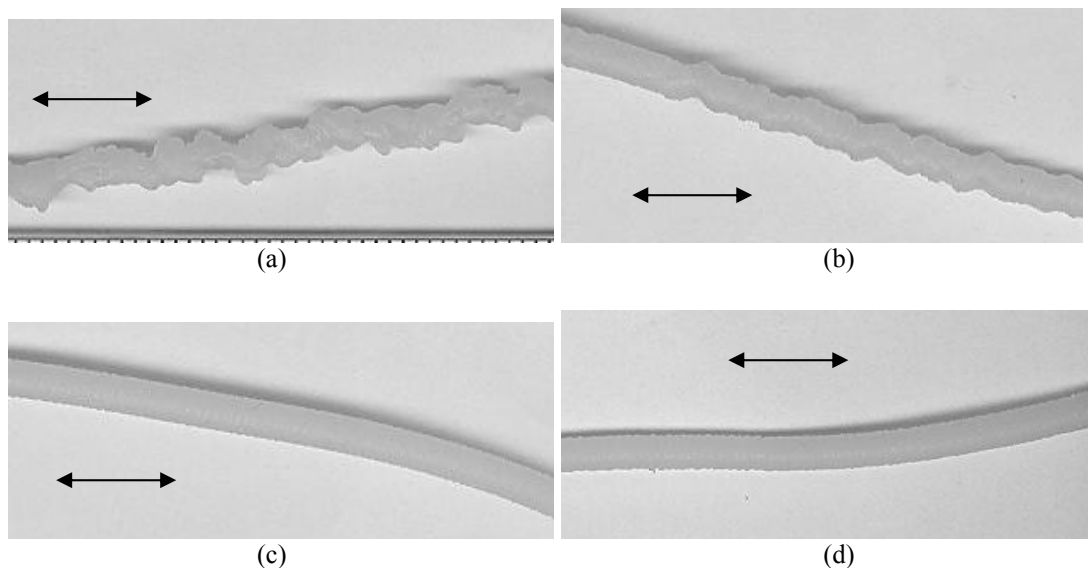


Figure 5.4. Aspect des extrudats pré-cisaillés à 10 tr/min, pendant 1800 s (a) et pendant 7200 s (b). Le trait représente 1 cm (Polymère D, 160°C)

On observe nettement l'effet du temps de cisaillement (Fig. 5.4). Après 1800 s, l'extrudat est encore très chaotique, même s'il semble un peu plus régulier que l'échantillon recuit (Fig. 5.2a). Par contre, à 7200 s, on a un jonc d'aspect plus régulier, avec des défauts s'apparentant à des défauts de surface.

5.3.3 Effet du taux de cisaillement

Nous avons effectué des essais à des vitesses de rotation entre 1 et 30 tr/min pendant 7200 s. Les résultats sont présentés Figure 5.5. A faible vitesse de rotation, le jonc est moins perturbé, mais des défauts de volume sont encore présents (Fig. 5.5b). Dès la vitesse de 2,5 tr/min, ces défauts disparaissent et le jonc ne présente plus qu'un défaut de surface, qui pourrait s'apparenter à un défaut de « peau de requin » [46, 60-62].



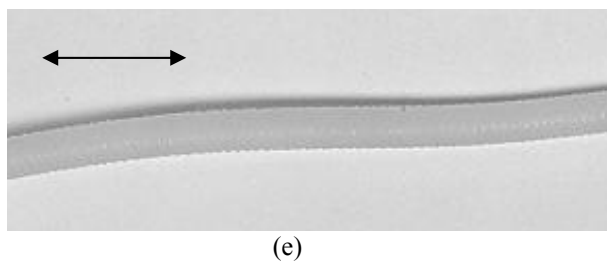


Figure 5.5. Aspect des extrudats pré-cisaillés pendant 7200 s à différentes vitesses de rotation :
 (a) recuit, (b) 1 tr/min, (c) 2,5 tr/min, (d) 5 tr/min, (e) 10 tr/min. Le trait représente 1 cm
 (Polymère D, 160°C)

Nous avons observé l'état de surface, d'abord à l'aide d'une loupe binoculaire. La Figure 5.6 montre les différents échantillons. A 1 tr/min, l'extrudat est encore de type chaotique. Par contre, à partir de 2,5 tr/min, on observe plutôt un défaut sous forme d'« anneaux » réguliers, avec une amplitude de l'ordre d'une centaine de microns et une période de 600 à 800 μm .

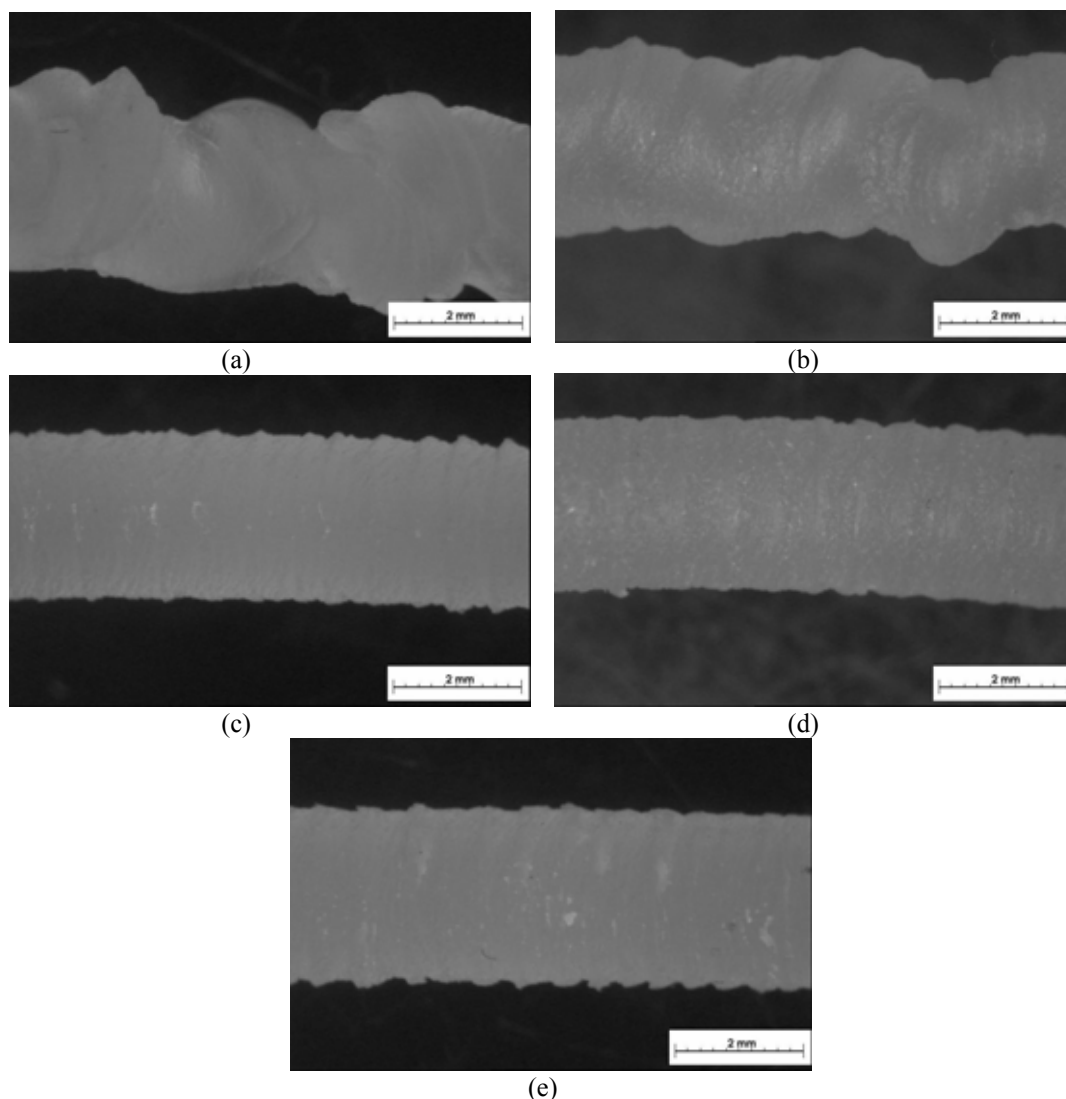


Figure 5.6. Aspect des extrudats pré-cisaillés pendant 7200 s à différentes vitesses de rotation :
 (a) recuit, (b) 1 tr/min, (c) 2,5 tr/min, (d) 5 tr/min, (e) 10 tr/min (Polymère D, 160°C)

Pour aller plus loin dans la caractérisation de ce défaut, nous avons mesuré sur les images obtenues à la binoculaire la période des anneaux ainsi que leur amplitude. La Figure 5.7 montre l'évolution de ces deux paramètres avec la vitesse de rotation du piston central. On constate que l'amplitude dépend peu de cette vitesse, avec une valeur de l'ordre d'une centaine de microns. La période montre une tendance à l'augmentation, de 400 à 550 μm , mais avec des incertitudes importantes.

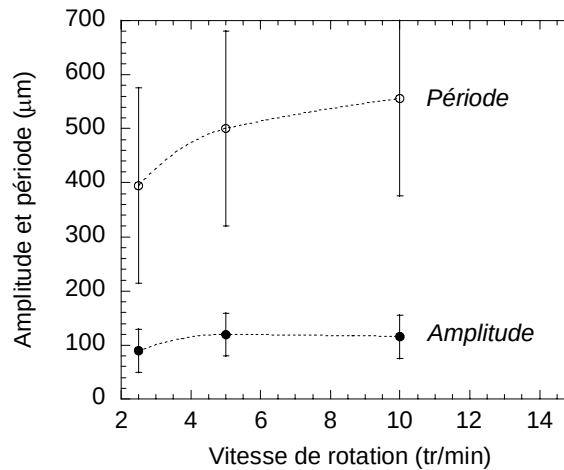


Figure 5.7. Evolution de amplitude et de la période des défauts avec la vitesse de rotation : (Polymère D, 160°C)

Pour plus de détails sur les défauts de surface, nous avons ensuite utilisé un microscope électronique à balayage. Le grandissement permet l'observation d'objets pouvant atteindre 50 μm . La Figure 5.8 montre l'aspect de la surface : on y observe des vaguelettes, mais sans organisation très précise.

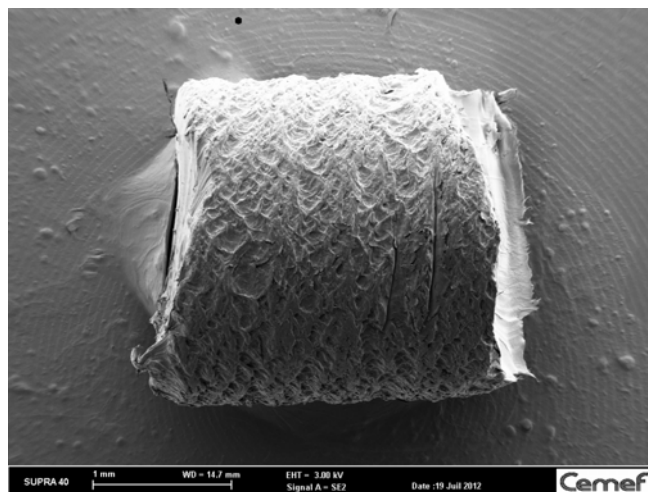


Figure 5.8. Aspect de l'extrudats pré-cisaillés pendant 7200 s à 2,5 tr/min (Polymère D, 160°C)

La série de photos suivante (Fig. 5.9) a été prise à grossissement croissant sur l'échantillon cisaillé à 1 tr/min. On y observe une surface crevassée, avec des sortes de stries espacées

d'environ 70 microns. Ce défaut, qui affecte essentiellement la surface, a toutefois un aspect assez différent de ce que l'on voit habituellement pour la « peau de requin » [60, 61].

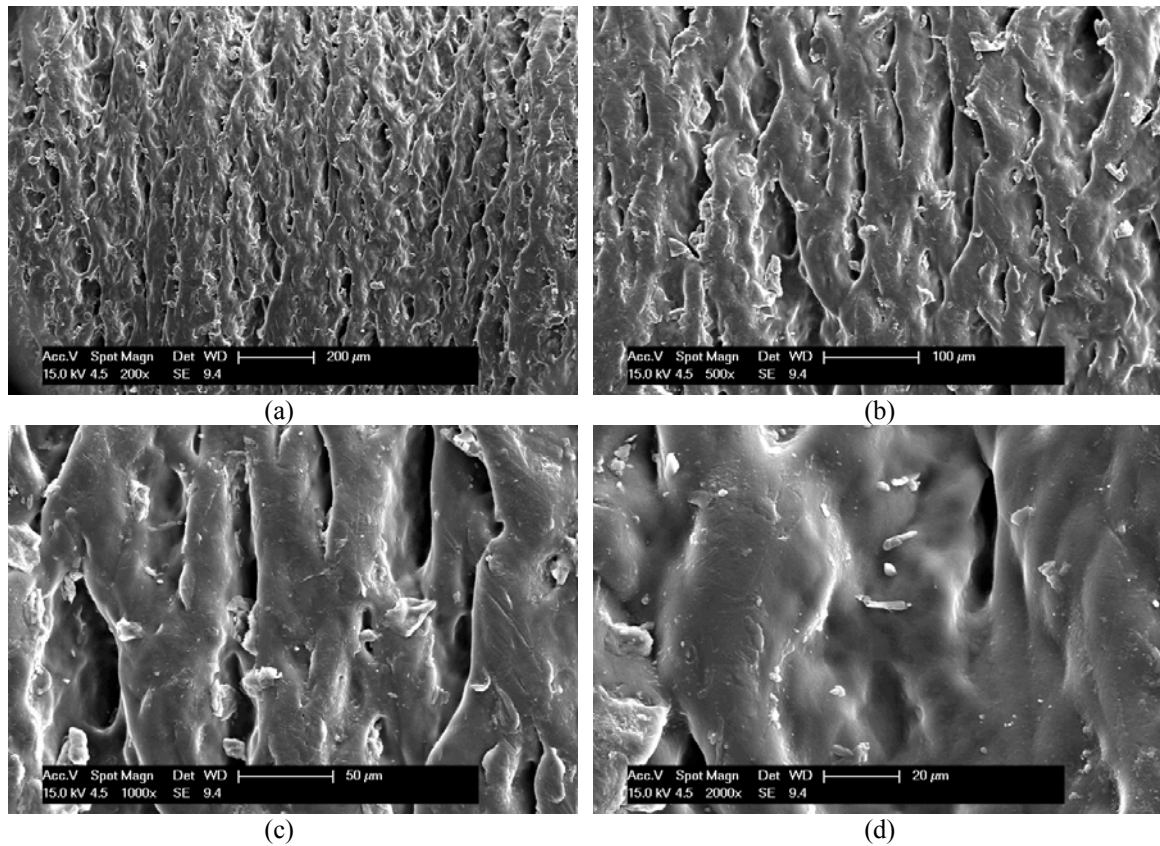
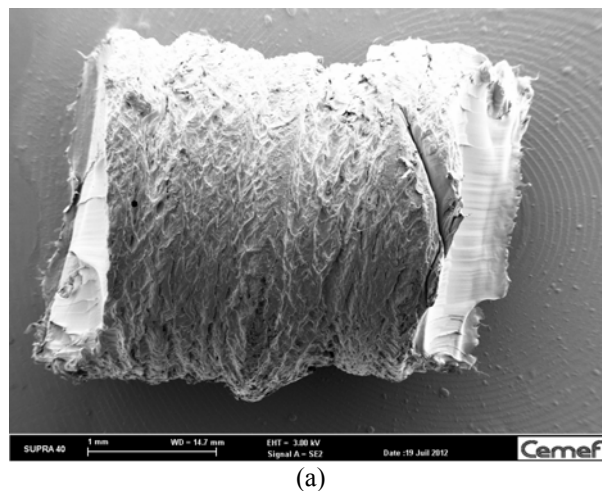
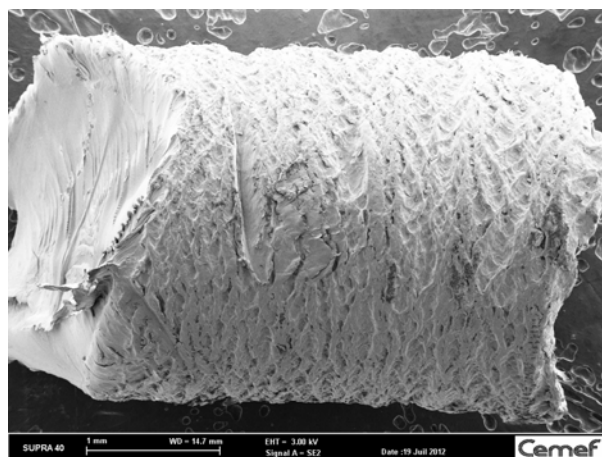


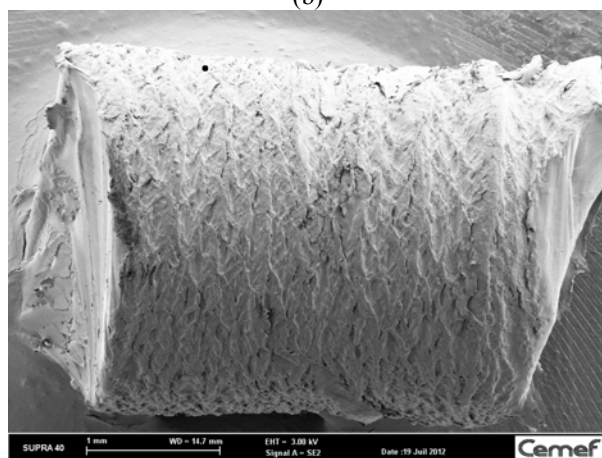
Figure 5.9. Clichés MEB de l'extrudat pré-cisaillé pendant 7200 s à 1 tr/min à différents grossissements : (a) $\times 200$, (b) $\times 500$, (c) $\times 1000$, (d) $\times 2000$ (Polymère D, 160°C)

La Figure 5.6 et la quantification proposée semblent montrer peu de différences d'aspect entre les extrudats cisailés à différentes vitesses de rotation du piston central. Les observations au MEB confirment cette tendance. On peut voir à la Figure 5.10 que l'aspect de surface est quasiment identique pour des matériaux cisailés à 2,5, 5 et 10 tr/min.





(b)



(c)

Figure 5.10. Clichés MEB d'extrudats pré-cisaillés pendant 7200 s à différentes vitesses de rotation :
(a) 2,5 tr/min, (b) 5 tr/min, (c) 10 tr/min (Polymère D, 160°C)

Le principal résultat de cette étude sur le matériau D est donc la transformation du défaut volumique classique en un défaut de surface, sous l'effet du désenchevêtrement. On sait que les défauts volumiques sont observés sur des matériaux très élastiques ou, quelle que soit la nature du polymère, lorsque les conditions d'extrusion deviennent trop sévères. Ils résultent d'une déstabilisation de l'écoulement dans la partie convergente de la filière ou du capillaire [44, 45, 63, 64]. Au contraire, les défauts de type « peau de requin », qui sont généralement observés pour les polymères linéaires, prennent naissance en sortie de filière et sont dus à la rupture de la peau de l'extrudat sous l'effet des fortes contraintes élongationnelles rencontrées dans cette zone [65-67]. On sait de plus comment relier l'existence du défaut de « peau de requin » aux caractéristiques moléculaires des polymères linéaires [68, 69]. Malheureusement, les critères établis pour juger de l'aptitude d'un polymère à présenter ou non un défaut de « peau de requin » ne sont pas valables pour les polymères branchés. A ce stade de notre étude, on peut seulement postuler que, comme on l'a vu au chapitre 4, le désenchevêtrement relatif au traitement imposé entraîne une diminution importante de l'élasticité du matériau, et que l'apparition du défaut volumique est sûrement déplacée vers des taux de cisaillement plus importants. Par contre, la nature du défaut de surface observé ne peut être expliquée. La réflexion est ici gênée par le choix initial d'une filière orifice, qui donne des défauts de « peau de requin » assez différents de ceux issus d'une filière classique de rapport L/D élevé [60, 61].

5.4 Modification du défaut d'extrusion des autres polymères

5.4.1 Résultats sur le matériau A

Nous avons vu au chapitre 4 que le matériau A était difficile à désenchevêtrer et que les baisses de viscosité correspondantes étaient limitées. Nous avons seulement deux vitesses de rotation pour ce matériau, 60 et 80 tr/min. L'état des extrudats est présenté Figure 5.11. On constate que, si le défaut est moins sévère, il reste néanmoins plus marqué que pour le produit D. Des défauts volumiques, quoique atténués, sont toujours présents.

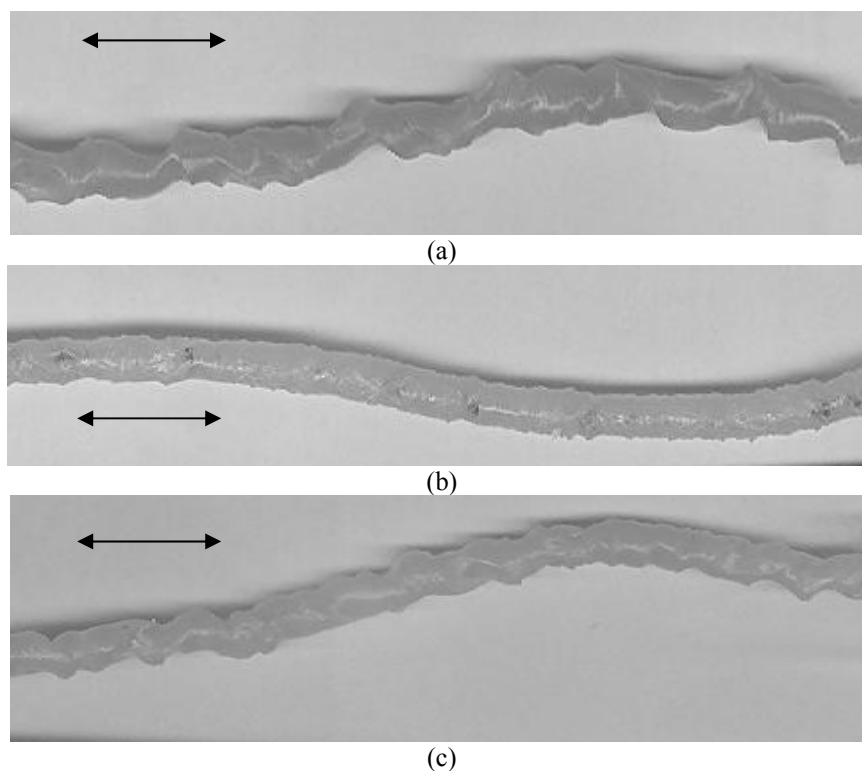


Figure 5.11. Aspect des extrudats pré-cisaillés pendant 7200 s à différentes vitesses de rotation : (a) recuit, (b) 60 tr/min, (c) 80 tr/min. Le trait représente 1 cm (Polymère A, 140°C)

L'observation à l'aide du microscope électronique (Fig. 5.12) montre l'aspect initial du jonc recuit dont la surface demeure assez lisse malgré un défaut de volume bien marqué. A 60 tr/min (Fig. 5.13), le volume est moins perturbé, avec des vagues ou des « anneaux » semblables à ceux observés sur le produit D. Une importante différence toutefois est que la surface reste très lisse, sans les fracturations notées précédemment sur le D.

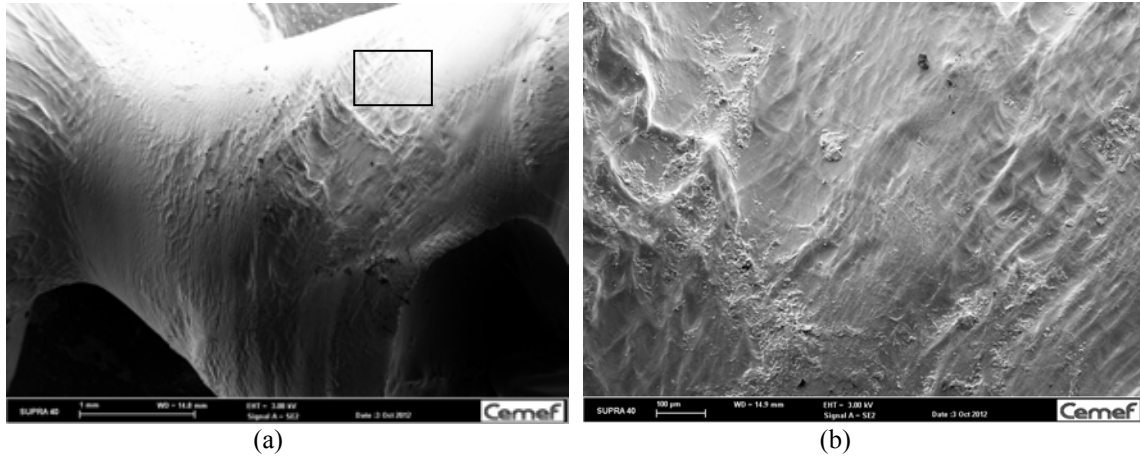


Figure 5.12. Clichés MEB de l'extrudat recuit : (a) volume, (b) surface (Polymère A, 140°C)

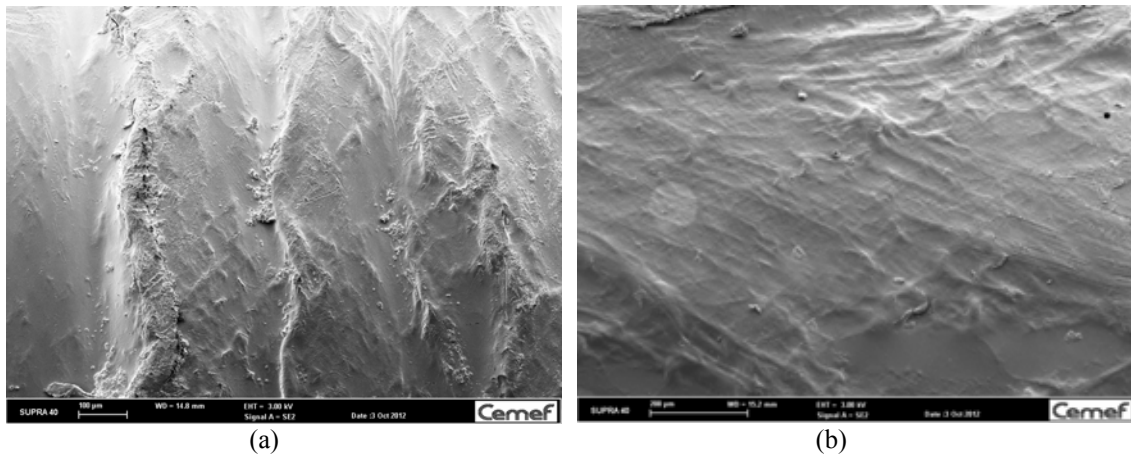


Figure 5.13. Clichés MEB de l'extrudat pré-cisaillé pendant 7200 s à 60 tr/min :
(a) volume, (b) surface (Polymère A, 140°C)

5.4.2 Résultats sur le matériau B

Le matériau B est celui qui, après le D, semble le plus facile à désenchevêtrer. La Figure 5.14 présente les aspects des extrudats cisaillés à des vitesses de rotation comprises entre 2,5 et 20 tr/min. On constate que là aussi l'aspect chaotique de l'échantillon recuit s'atténue, mais l'extrudat reste très perturbé, avec une surface beaucoup moins lisse que celle observée sur l'échantillon D. L'effet de la vitesse de rotation est peu marqué, même si l'on semble aller vers une amélioration à forte vitesse. Pour aller plus loin, il serait nécessaire ici de pouvoir quantifier la sévérité du défaut.

Comme le défaut est de type chaotique, cette quantification n'est pas aisée. On ne peut pas, comme pour le défaut de « peau de requin », mesurer des amplitudes ou des périodes [60-62]. Une façon simple d'apprécier le caractère perturbé serait de mesurer, pour une longueur moyenne d'extrudat donnée L , le périmètre de la surface. Pour cela, on va utiliser les observations faites à la loupe binoculaire, qui permet d'observer des objets de la taille du millimètre.

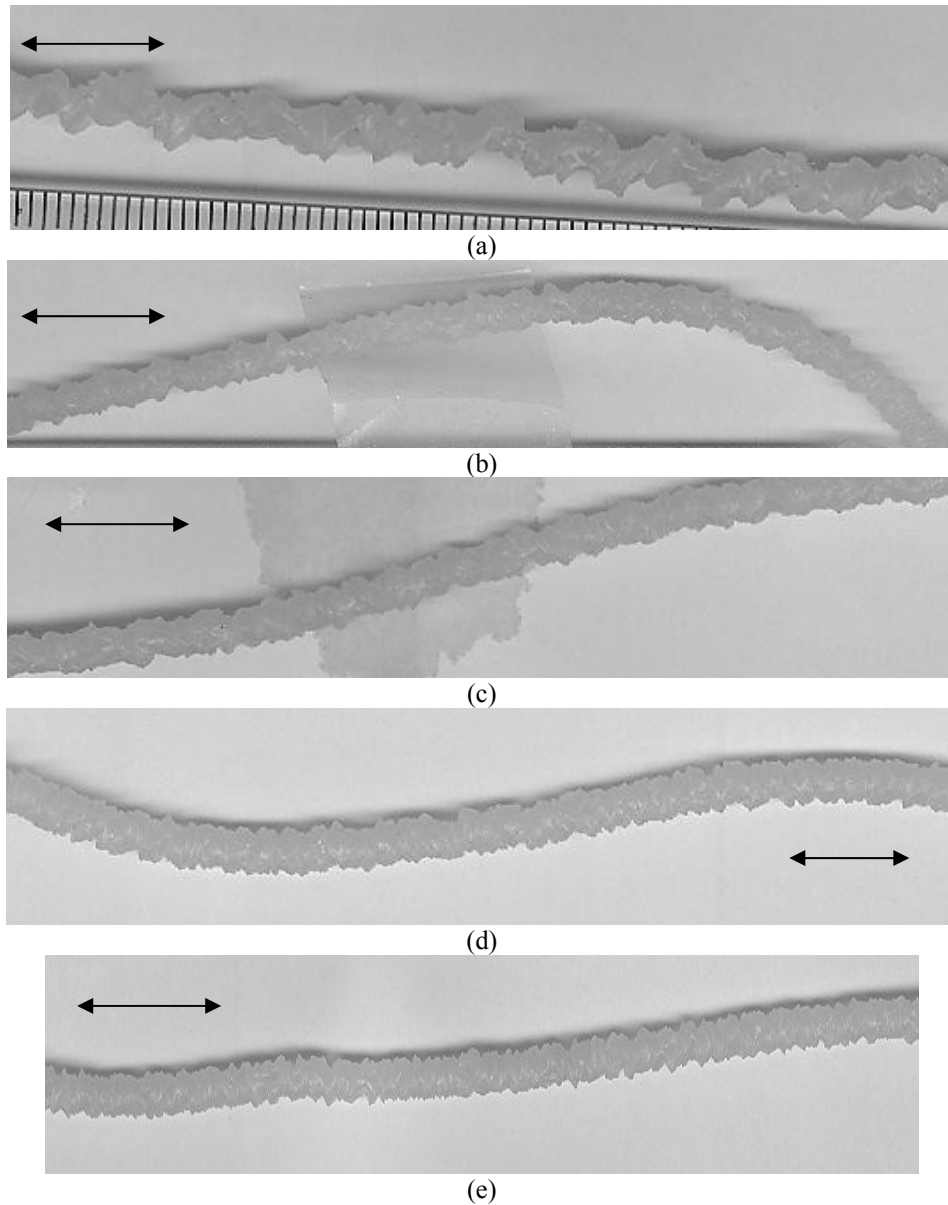


Figure 5.14. Aspect des extrudats pré-cisaillés pendant 7200 s à différentes vitesses de rotation :
 (a) recuit, (b) 2,5 tr/min, (c) 5 tr/min, (d) 10 tr/min, (e) 20 tr/min. Le trait représente 1 cm
 (Polymère B, 140°C)

Avec le grandissement de 1, nous observons une image de longueur $L_0 = 8,14$ mm. En faisant la mise au point sur le contour, il est possible d'obtenir une surface représentant la projection 2D du volume de l'échantillon (Figure 5.15). A partir de cette image, nous pouvons mesurer le périmètre P du contour projeté en 2D. Comme il n'existe a priori aucune symétrie, ni périodicité dans le défaut, il est nécessaire d'effectuer plusieurs prises de vues dans la même zone, afin d'obtenir une valeur moyenne $\bar{P}$ du périmètre et un écart type. A partir des mesures des périmètres, nous allons définir un indice de sévérité du défaut, IP , qui est le rapport du périmètre moyen de l'extrudat $\bar{P}$ au périmètre P' d'un extrudat sans défaut ayant la même surface projetée.

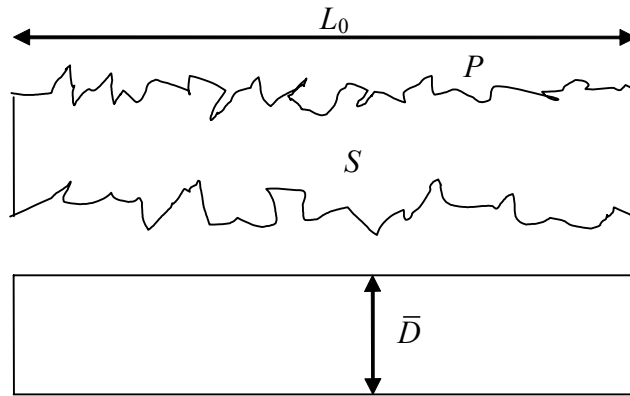


Figure 5.15. Calcul de l'indice de sévérité IP

Comme on peut le voir Figure 5.15, $P' = 2(L_0 + \bar{D})$. On a donc :

$$IP = \frac{\bar{P}}{P'} = \frac{\bar{P}}{2(L_0 + \frac{S}{L_0})}$$

La Figure 5.16 montre l'évolution de IP avec la vitesse de rotation du piston central. Malgré des barres d'erreur importantes, on constate effectivement une diminution de la sévérité du défaut lorsque la vitesse, et donc le désenchevêtrement, augmentent.

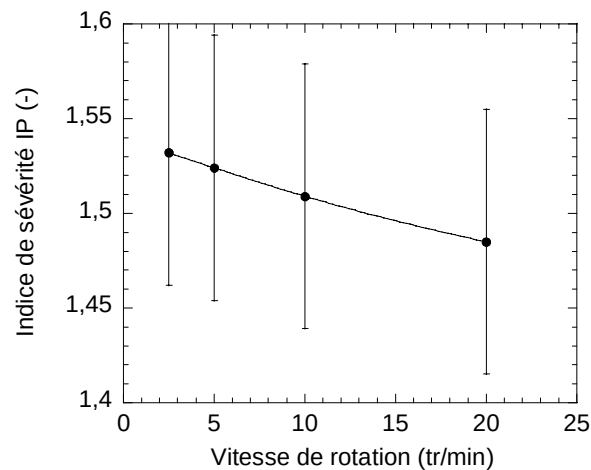


Figure 5.16. Evolution de l'indice de sévérité IP avec la vitesse de rotation du piston central (Polymère B, 140°C)

Comme pour les autres matériaux, le microscope à balayage va nous donner une information sur la topographie de la surface. La Figure 5.17, comme la Figure 5.12, montre l'aspect très perturbé du volume de l'extrudat recuit, avec une surface d'aspect un peu moins lisse. Ensuite, quand la vitesse de pré-cisaillement est augmentée, l'extrudat reste très perturbé, mais avec une tendance à l'amélioration, comme l'a montré la mesure de l'indice IP (Fig. 5.18).

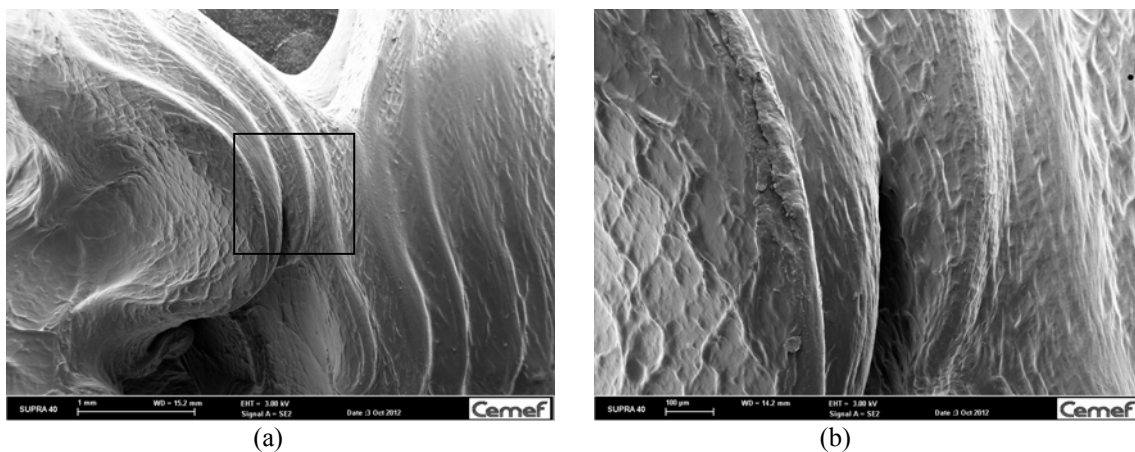


Figure 5.17. Clichés MEB de l'extrudat recuit : (a) volume, (b) surface (Polymère B, 140°C)

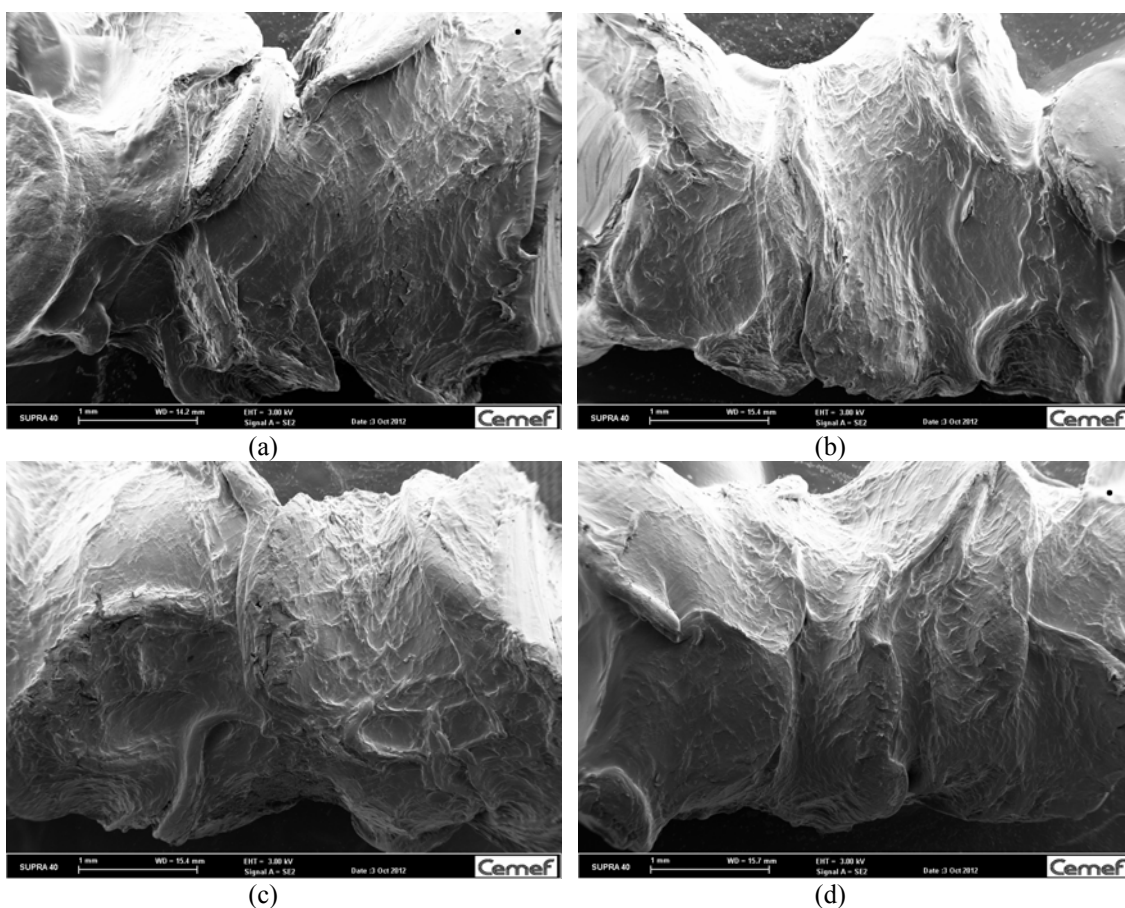


Figure 5.18. Clichés MEB des extrudats pré-cisaillés pendant 7200 s à différentes vitesses de rotation : (a) 2,5 tr/min, (b) 5 tr/min, (c) 10 tr/min, (d) 20 tr/min (Polymère B, 140°C)

Si l'on s'intéresse à la surface, on constate à la Figure 5.19 qu'elle n'est pas très lisse, mais ne présente pas non plus les fissures observées sur le matériau D. La qualité de cette surface semble assez peu affectée par la vitesse imposée durant le pré-cisaillage.

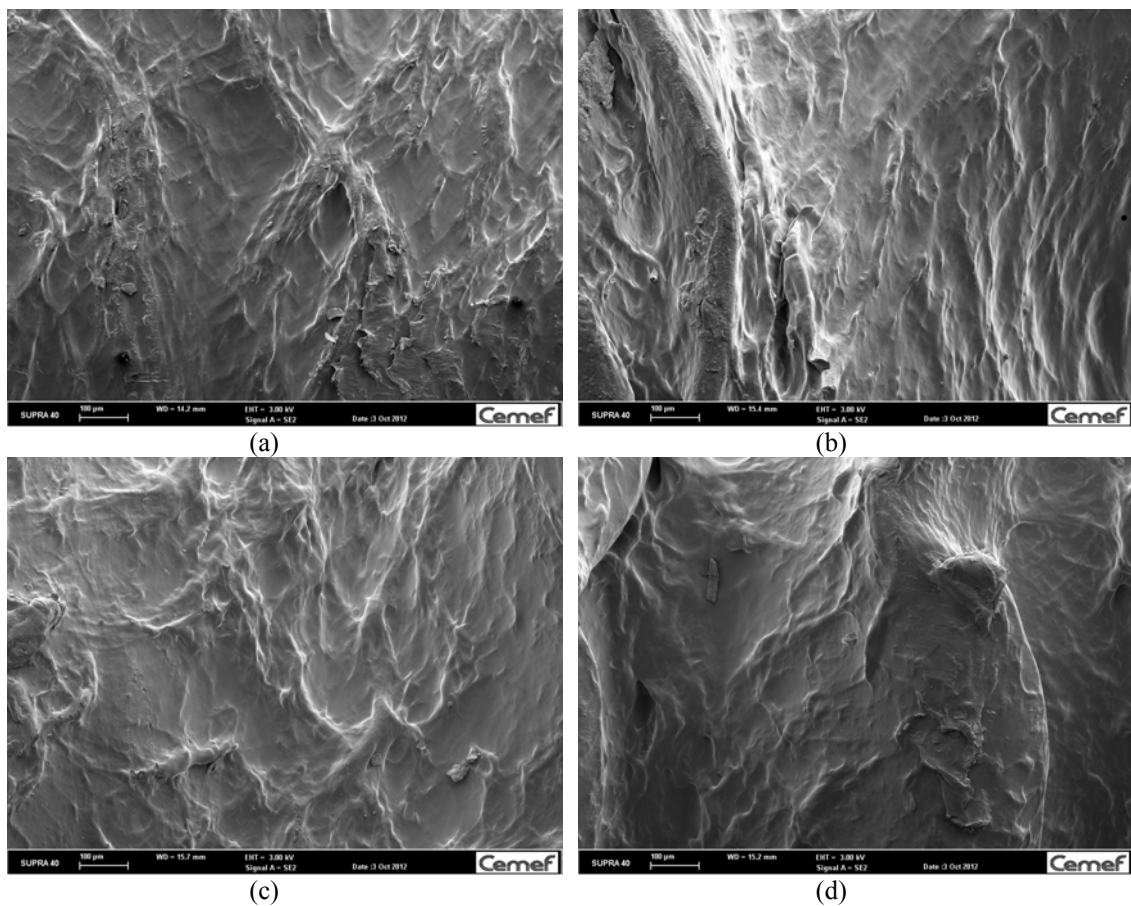
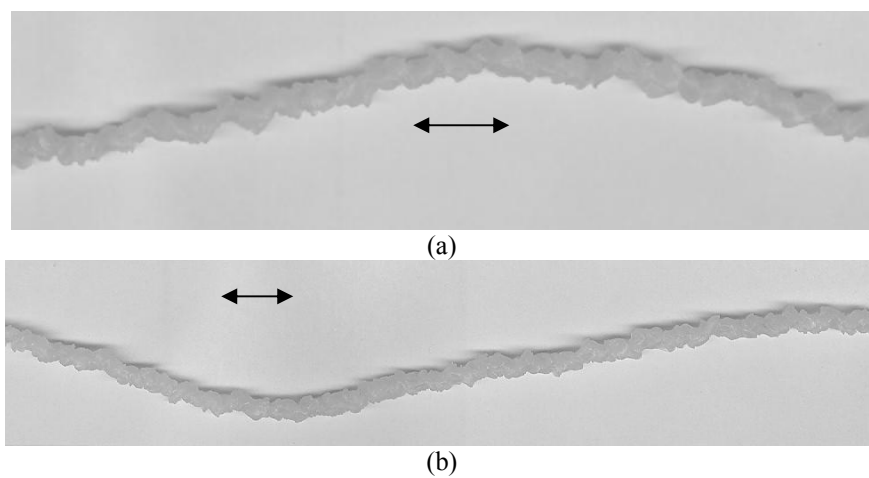


Figure 5.19. Clichés MEB des extrudats pré-cisaillés pendant 7200 s à différentes vitesses de rotation :
(a) 2,5 tr/min, (b) 5 tr/min, (c) 10 tr/min, (d) 20 tr/min (Polymère B, 140°C)

5.4.3 Résultats sur le matériau C

Comme pour le matériau B, le matériau C présente un aspect plutôt chaotique, même si celui-ci semble s'atténuer avec la vitesse de rotation (Figure 5.20).



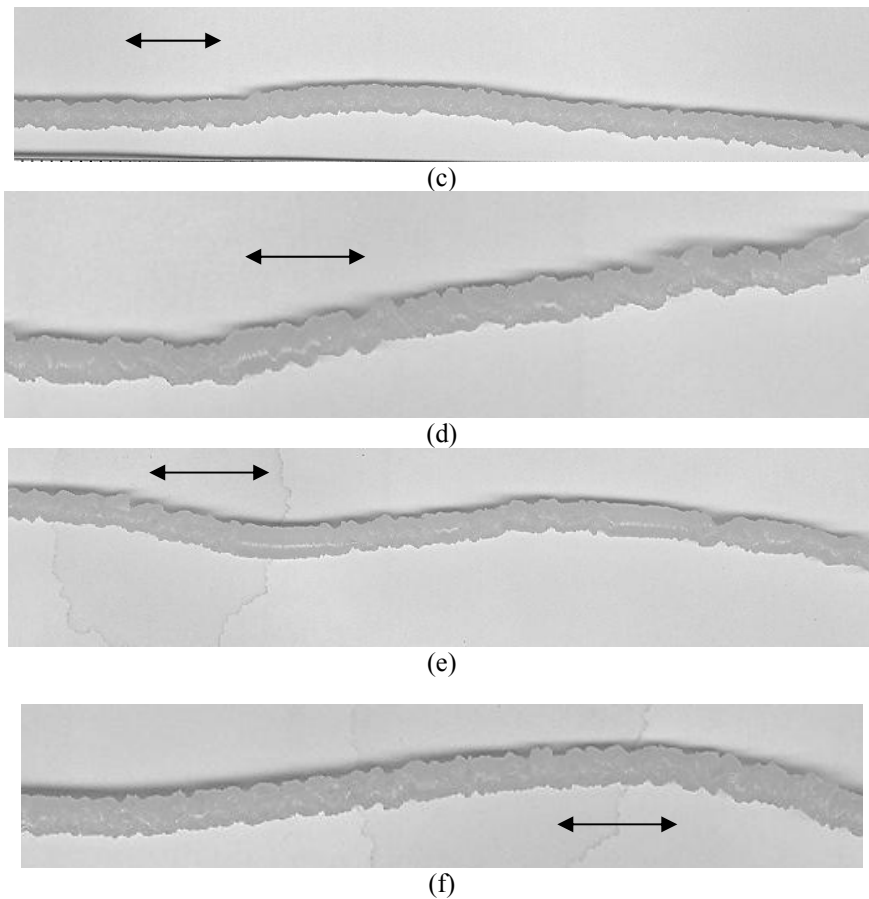


Figure 5.20. Aspect des extrudats pré-cisaillés pendant 7200 s à différentes vitesses de rotation : (a) recuit, (b) 1 tr/min, (c) 2,5 tr/min, (d) 5 tr/min, (e) 10 tr/min, (f) 30 tr/min. Le trait représente 1 cm (Polymère C, 140°C)

Les observations faites au microscope électronique à balayage montrent une amélioration spectaculaire de l'extrudat entre 2,5 et 10 tr/min (Fig. 5.21)

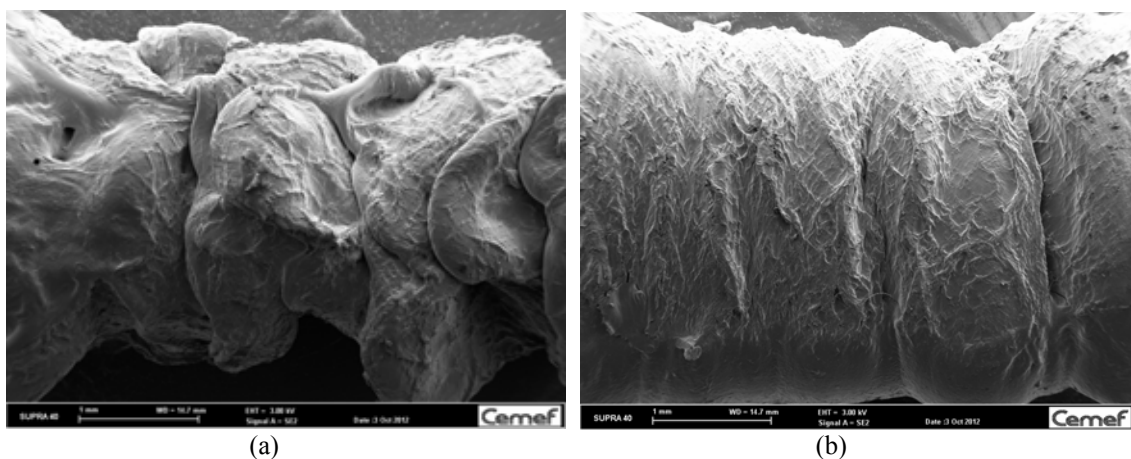


Figure 5.21. Clichés MEB des extrudats pré-cisaillés pendant 7200 s à différentes vitesses de rotation : (a) 2,5 tr/min, (b) 10 tr/min (Polymère C, 140°C)

5.5 Comparaison des produits et discussion

Comme on vient de le voir, chaque produit présente un aspect différent après avoir été soumis à un pré-cisaillement. Dans tous les cas, on observe une diminution des instabilités volumiques, allant même pour le matériau D à l'apparition d'un défaut surfacique. La Figure 5.22 compare l'aspect des matériaux cisailés à 2,5 tr/min pendant 7200 s. Le défaut diminue en passant du A au C, c'est-à-dire quand le nombre d'enchevêtrements diminue. Comme on l'a vu précédemment, le matériau D présente un aspect très différent, mais le fait qu'il ait été caractérisé à 160°C peut y être pour quelque chose.

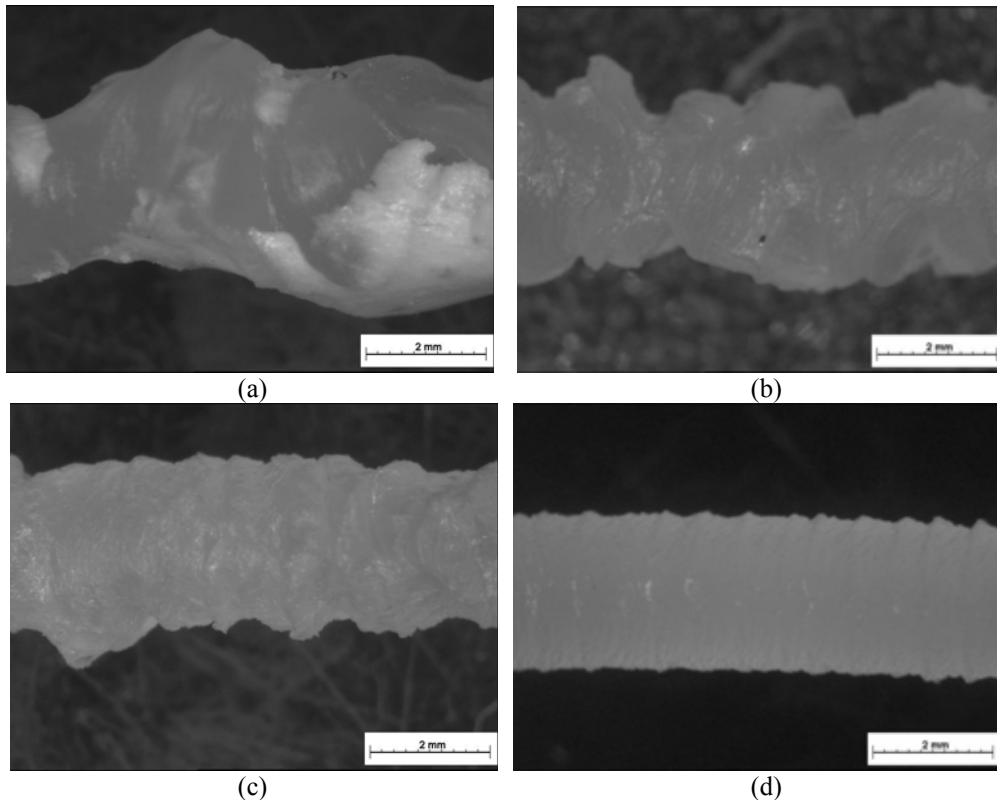


Figure 5.22. Clichés à la binoculaire des extrudats pré-cisailés pendant 7200 s à 2,5 tr/min : (a) Polymère A, 140°C, (b) Polymère B, 140°C, (c) Polymère C, 140°C, (d) Polymère D, 160°C

On ne trouve dans la littérature quasiment aucune étude sur l'influence d'un pré-cisaillement sur les défauts volumiques de polymères branchés. Par contre, il a été rapporté que la présence de filtres en amont de l'écoulement pouvait atténuer ces instabilités, en raison de la forte elongation subie et du désenchevêtrement résultant [70-71]. A titre d'exemple, la Figure 5.23 montre le changement d'aspect d'un SBR étoilé avec et sans filtres [71]. Comme dans notre cas, on constate le passage d'un défaut chaotique à un défaut nettement moins marqué.

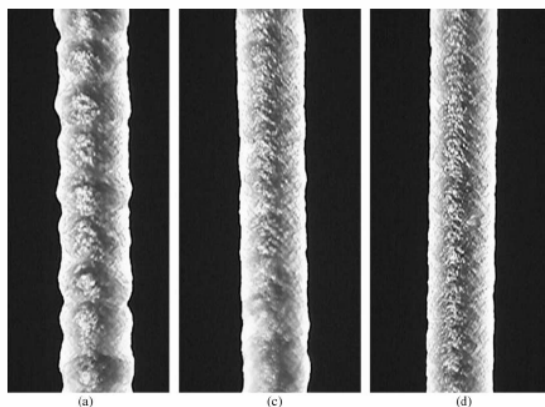


Figure 5.23. Aspect d'un SBR étoilé extrudé sans filtre (a) et avec 3 (c) ou 10 (d) filtres (d'après [71])

Il y a donc bien un effet marqué du pré-cisaillement et du désenchevêtrement sur les instabilités volumiques des polymères ramifiés. Par contre, notre étude n'a pas été assez systématique pour expliciter les mécanismes mis en jeu et pouvoir relier de manière claire cette évolution du comportement aux paramètres moléculaires.

5.6 Conclusions

La modification des défauts d'extrusion par le pré-cisaillement est mise en évidence de façon plus ou moins nette sur l'ensemble des matériaux. Pour le matériau D, à la température de 160°C, le défaut volumique est progressivement remplacé par un défaut de surface, ressemblant à de la « peau de requin », mais dont l'observation fine de la surface est très différente. Pour les autres matériaux, il y a modification de façon moins marquée, le jonc présentant toujours un défaut plus ou moins chaotique. La description précise de ces défauts nécessiterait des expérimentations plus importantes.

Pour les défauts volumiques, nous avons proposé de quantifier la sévérité du défaut par la mesure du périmètre projeté : un indice plus élevé correspond à un jonc plus chaotique. De manière générale, la sévérité du défaut diminue lorsque le pré-cisaillement augmente (vitesse de rotation du piston central). Le défaut diminue également lorsque l'on passe du matériau A au matériau C, c'est-à-dire quand le nombre d'enchevêtrements diminue.

Il n'existe pas à notre connaissance de travaux faisant état de l'effet du pré-cisaillement sur les défauts d'extrusion des PEBD. Les seules études similaires, qui portent sur l'introduction de filtres en amont de la filière, montrent des résultats très semblables aux nôtres, c'est-à-dire une atténuation des défauts volumiques liée au désenchevêtrement.

Enfin, le défaut de surface observé sur le polymère D à 160°C est particulièrement intrigant et nécessiterait lui aussi des compléments d'investigation.

CONCLUSIONS

La présente étude nous a permis de mettre en évidence l'effet d'un pré-cisaillement sur les propriétés d'écoulement de polyéthylènes basse densité radicalaires, obtenus par des procédés autoclaves et tubulaires. Comme cela a été observé par de nombreux auteurs, les propriétés visqueuses et élastiques sont modifiées et l'on observe une diminution de l'ensemble des paramètres (viscosité, modules...). La caractérisation moléculaire et rhéologique des quatre polymères étudiés a mis en évidence une relation entre distribution des temps de relaxation et distribution des branchements longs. Malheureusement, aucune information ne peut être disponible concernant leur longueur. Les matériaux ont été polymérisés par différents procédés, favorisant plus ou moins ces branchements longs.

La caractérisation par mesures calorimétriques de deux des matériaux fait apparaître une différence entre un produit autoclave et un produit tubulaire : le produit autoclave, présentant plus de branchements longs, comporte plus de défauts de chaîne qui ont tendance à faire diminuer les températures de fusion et de cristallisation.

La caractérisation rhéologique par des mesures à basses températures et hautes fréquences a permis de définir une valeur du module au plateau caoutchoutique qui, selon nos mesures, varie pour les différents matériaux. A partir de la définition qui relie la masse entre enchevêtrements au module au plateau caoutchoutique, nous avons obtenu une valeur de la masse entre enchevêtrements qui dépend de l'architecture moléculaire. Ce résultat est, à notre connaissance, original. Nous avons également pu établir une relation linéaire entre le nombre d'enchevêtrements et le facteur de fonctionnalité de la relation proposée par Münstedt et Auhl pour des polymères en étoile.

Le comportement rhéodurcissant mesuré sur un dispositif de mesure en élongation de type « wind up » ne permet pas de différencier les produits de façon quantitative : ils sont tous rhéodurcissants, mais on ne peut trouver de paramètres évidents pour mesurer l'« intensité » de ce rhéodurcissement. Qualitativement, en utilisant la méthode de Cogswell, on peut comparer les polyéthylènes A et D, le matériau A étant celui qui présenterait le saut de durcissement le plus élevé.

Globalement, les quatre produits se classent de A à D par valeurs croissantes de viscosité (en cisaillement et en élongation) et de modules viscoélastiques.

La viscosité mesurée en écoulement dans un système cône-plan montre que, quand le temps ou quand le taux de cisaillement augmente, la diminution de viscosité augmente. Il est également montré que la déformation, produit du temps et du taux de cisaillement, n'est pas le paramètre unique qui permettrait de suivre la modification de viscosité : la viscosité dépend à la fois du temps et du taux de cisaillement. Elle semble se stabiliser aux temps très longs vers une valeur de plateau. Les instabilités d'écoulement observées en rhéomètre rotatif empêchent souvent d'obtenir la valeur de ce plateau.

Cette diminution de viscosité a aussi été quantifiée en géométrie de Couette, sur un rhéomètre capillaire, et l'une des originalités de ce travail a été d'analyser ces variations de viscosité (ou de pression) 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, mais l'influence de l'architecture moléculaire a été rarement étudiée. Nous avons analysé le comportement des quatre PEBD caractérisés au préalable. Suivant que l'on raisonne à taux de cisaillement 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. Un résultat intéressant est que l'apparition du désenchevêtrement, à des temps différents, correspond à un même niveau d'énergie spécifique.

La modification des défauts d'extrusion par le pré-cisaillement a été mise en évidence de façon plus ou moins nette sur l'ensemble des matériaux. Pour le matériau D, le défaut volumique est progressivement remplacé par un défaut de surface, ressemblant à de la « peau de requin », mais dont l'aspect de surface est très différent. Pour les autres matériaux, il y a modification de façon moins marquée, le jonc présentant toujours un défaut de type chaotique. Pour ces défauts volumiques, nous avons proposé de quantifier la sévérité du défaut par la mesure du périmètre projeté. De manière générale, la sévérité du défaut diminue lorsque le pré-cisaillement augmente (vitesse de rotation du piston central). Le défaut diminue également lorsque l'on passe du matériau A au matériau C, c'est-à-dire quand le nombre d'enchevêtrements diminue. Enfin, le défaut de surface observé sur le polymère D à 160°C est particulièrement intrigant et nécessiterait lui aussi des compléments d'investigation.

Les mécanismes de désenchevêtrement ne peuvent être clairement élucidés car ils dépendent de nombreux paramètres. Si la masse entre enchevêtrements définie au chapitre 3 permet de bien différencier les matériaux A et D, elle ne peut à elle seule expliquer tous les résultats.

De manière générale, l'intérêt industriel de cette étude n'est pas immédiat. Nous avons mis en évidence le fait que la cinétique de désenchevêtrement diminuait fortement avec la température. Ceci permet de justifier que, à la température habituelle des procédés et aux temps courts correspondants, le phénomène de désenchevêtrement est difficilement observable. Ceci permet d'apporter une réponse substantielle à une question que certains chercheurs se sont posés : y a-t-il une influence du traitement thermomécanique dans les procédés ? Evidemment oui, mais on ne l'observe pas toujours. Un des intérêts plus fondamentaux de cette étude a été toutefois de montrer que les mécanismes de désenchevêtrement ne sont pas aussi simples que ce que l'on pouvait imaginer. De nombreuses études et approfondissements seraient encore nécessaires avant d'arriver à une vue claire et précise de cette problématique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.-P. MERCIER et E. MARECHAL, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, vol. 4, chapitres 2 et 3, Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères (GFP), Strasbourg (1982)
- [2] Plastics Europe Market Research Group, www.plasticseurope.org (2009)
- [3] B. LEVRESSE, Polyéthylène basse densité $(-CH_2)_n$ -, Techniques de l'Ingénieur J 6 539 (1985)
- [4] M. DOI et S. F. EDWARDS, The Theory of Polymer Dynamics, Oxford University Press, Oxford (1986)
- [5] P. G. de GENNES, Remarks on entanglements and rubber elasticity, J. Phys. Lett. 35, L 133-134 (1974)
- [6] R. H. COLBY, M. RUBINSTEIN et J.-L. VIOVY, Chain entanglement in polymer melts and solutions, Macromol. 25, 996-998 (1992)
- [7] D. S. PEARSON et E. HELFAND, Viscoelastic properties of star-shaped polymers, Macromol. 17, 888-895 (1984)
- [8] L. J. FETTERS, R. D. KISS, D. S. PEARSON, G. F. QUACK et F. J. VITUS, Rheological behaviour of star-shaped polymers, Macromol. 26, 647-654 (1993)
- [9] H. MÜNSTEDT et D. AUHL, Rheological measuring techniques and their relevance for the molecular characterisation of polymers, J. Non Newt. Fluid Mech. 128, 62-69 (2005)
- [10] J. D. FERRY, Viscoelastic Properties of Polymers, 2^{ème} édition, John Wiley and Sons, New York (1970)
- [11] T. C. B. Mc LEISH, Tube theory of entangled polymer dynamics, Adv. Physics 51, 1379-1527 (2002)
- [12] S. WANG, S. Q. WANG, A. HALASA et W. L. HSU, Relaxation dynamics in mixtures of long and short chains: tube dilation and impeded curvilinear diffusion, Macromol. 36, 5355-5371 (2003)
- [13] P. LOMELLINI, Effect of chain length on the network modulus and entanglement, Polymer 33, 1255-1260 (1992)
- [14] C. LIU, J. HE, E. VAN RUYSBEKE, R. KEUNINGS et C. BAILLY, Evaluation of different methods for the determination of the plateau modulus and the entanglement molecular weight, Polymer 47, 4461-4479 (2006)
- [15] S. WU, Chain structure and entanglement, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 27, 723-741 (1989)
- [16] M. R. NOBILE et F. COCCHINI, Evaluation of molecular weight distribution from dynamic moduli, Rheol. Acta 40, 111-119 (2001)
- [17] J. W. TEH, A. RUDIN et H. P. SCHREIBER, Shear modification of low density polyethylene, J. Appl. Polym. Sci. 30, 1345-1357 (1985)
- [18] M. VAN PROOYEN, T. BREMNER et A. RUDIN, Mechanism of shear modification of low density polyethylene, Polym. Eng. Sci. 34, 570-579 (1994)

- [19] P. J. R. LEBLANS et C. BASTIAANSEN, Shear modification of low density polyethylene: its origin and its effects on the basic rheological functions of the melt, *Macromol.* 22, 3312-3317 (1989)
- [20] A. RAM et L. IZRAILOV, Shear modification of polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 31, 85-100 (1986)
- [21] C. PEITI, B. VERGNES et J. F. AGASSANT, Experimental investigation of low density polyethylene shear refinement, 6th European Conference on Rheology, Erlangen, 403-404 (2002)
- [22] O. MANERO, B. MENA et R. VALENZUELA, Further development on non-Newtonian flow in oscillating pipes, *Rheol. Acta* 17, 693-697 (1978)
- [23] G.-J. HE, X.-C. YIN et J. P. QU, The dynamic apparent viscosity of polymer melts during pulsatile extrusion flow with vibration force field, *Intern. Polym. Proc. XXIII*, 2-6 (2008)
- [24] J. P. IBAR, Control of polymer properties by melt vibration technology: a review, *Polym. Eng. Sci.* 38, 1-20 (1998)
- [25] J. CASULI, J. R. CLERMONT, A. VON ZIEGLER et B. MENA, The oscillating die: a useful concept in polymer extrusion, *Polym. Eng. Sci.* 30, 1551-1556 (1990)
- [26] M. ROKUDAI, Influence of shearing history on the rheological properties and processability of branched polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 23, 463-471 (1979)
- [27] G. RITZAU, A. RAM et L. IZRAILOV, Effect of shear modification on the rheological behavior of two low density polyethylene grades, *Polym. Eng. Sci.* 29, 214-226 (1989)
- [28] M. YAMAGUCHI et M. TAKAHASHI, Rheological properties of low density polyethylenes produced by tubular and vessel processes, *Polymer* 42, 8663-8670 (2001)
- [29] S. BOURRIGAUD, Etude de la modification des propriétés rhéologiques induite par l'écoulement : application à l'extrusion-couchage, Thèse, Université de Pau et des Pays de l'Adour (2004)
- [30] K. IWATA, Role of entanglement in crystalline polymers. 1. Basic theory, *Polymer* 43, 6609-6626 (2002)
- [31] S. YAMASAKI, F. GU, K. WATANABE, K. OKADA, A. TODA et M. HIKOSAKA, Two-step formation of entanglement from disentangled polymer detected by using nucleation rate, *Polymer* 47, 6422-6428 (2006)
- [32] M. PSARSKI, E. PIORKOWSKA et A. GALESKI, Crystallization of polyethylene from melt with lowered chain entanglements, *Macromolecules* 33, 916-932 (2000)
- [33] S. RASTOGI, D. R. LIPPITS, G. W. M. PETERS, R. GRAF, Y. YAO et H. W. SPIESS, Heterogeneity in polymer melts from melting of polymer crystals, *Nature Materials* 4, 635-641 (2005)
- [34] Z. GRUBIZIC, P. REMPP et H. BENOIT, A universal calibration for gel permeation chromatography, *J. Polym. Sci. Part B* 5, 753-759 (1967)
- [35] J. LESEC, Masses molaires moyennes, *Techniques de l'ingénieur A 3 060* (1996)
- [36] B. H. ZIMM et W. H. STOCKMAYER, The Dimensions of Chain Molecules containing Branches and Rings, *J. Chem. Phys.* vol. 1, 12, 1301-1315 (1949)

- [37] G. R. MEIRA, Data reduction in size exclusion chromatography of polymers, in *Modern Methods for Polymer Characterisation*, J. Wiley, New York (1991)
- [38] J. F. AGASSANT, P. AVENAS, J. P. SERGENT, B. VERGNES et M. VINCENT, *La Mise en Forme des Matières Plastiques*, 3^{ème} édition, Lavoisier, Paris (1996)
- [39] K. BOUTAHAR, C. CARROT et J. GUILLET, Polypropylene during crystallization from the melt as a model for the rheology of molten-filled polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 60, 103-114 (1996)
- [40] R. STEENBAKKERS et G. W. M. PETERS, Suspension based rheological modeling of crystallizing polymer melts, *Rheol. Acta* 47, 643-665 (2008)
- [41] J. M. ANDRE Modélisation thermomécanique et structurale du soufflage de gaines de polyéthylènes, Thèse, Ecole des Mines de Paris (1999)
- [42] H. E. PARK, J. DEALY et H. MUNSTEDT, Influence of long-chain branching on time-temperature shift factors for polystyrene and polyethylene, *Rheol. Acta* 46, 153-159 (2006)
- [43] Y. S. KIM, C. I. CHUNG, S. Y. LAI et S. HYUN Melt rheological and thermodynamic properties of polyethylene homopolymers and poly(ethylene α olefin) copolymers with respect to molecular composition and structure, *J. Appl. Polym. Sci.* 59, 125-137(1996)
- [44] C. COMBEAUD, Etude des instabilités volumiques en extrusion de polystyrène et polypropylène, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, (2004)
- [45] S. KIM et J. M. DEALY, Gross melt fracture of polyethylene: A criterion based on tensile stress, *Polym. Eng. Sci.* 42, 482-494 (2002)
- [46] S. G. HATZIKIRIAKOS et K. B. MIGLER, *Polymer Processing Instabilities: Understanding and Control*, Marcel Dekker, New York (2004)
- [47] F. N. COGSWELL, Converging flow of polymer melts in extrusion dies. *Polym. Eng. Sci.* 12, 641 (1972)
- [48] V. JANSSENS, C. BLOCK, G. VAN ASSCHE, B. VAN MELE et P. VAN PUYVELDE, RheoDSC analysis of hardening of semi-crystalline polymers during quiescent isothermal crystallization, *Intern. Polym. Proc.* XXV, 304-310 (2010)
- [49] G. LAMBERTI, G. W. M., PETERS et G. TITOMANLIO, Crystallinity and linear rheological properties of polymers, *Intern. Polym. Proc.* XXII, 303-310 (2007)
- [50] B. WUNDERLICH, *Macromolecular Physics*, vol. 3 Crystal Melting, Academic Press, New York (1980)
- [51] J. MARTINEZ DE SALAZAR et F. J. BALTA CALLEJA, Influence of chain defects on the crystallization of polyethylene with reference to crystal size and perfection, *J. Crystal Growth* 48, 283-294 (1980)
- [52] J. BAERT, Flow induced crystallization of poly-1-butène, Thèse de Doctorat, Université Catholique de Louvain (2009)
- [53] R. R. LAGASSE et B. MAXWELL, Experimental study of kinetics of polymer crystallization during shear-flow, *Polym. Eng. Sci.* 16, 189-199 (1976)

- [54] N. DEVAUX, B. MONASSE, J. M. HAUDIN, P. MOLDENAERS et J. VERMANT, Rheo-optical studies of the early stages of flow-enhanced crystallization in isotactic polypropylene, *Rheol. Acta* 43, 210-222 (2004)
- [55] J. W. HOUSMANS, Flow induced crystallization of isotactic polypropylenes, Thèse de Doctorat, Université Technique d'Eindhoven (2008)
- [56] S. ACIERNO, B. PALOMBA, H. H. WINTER et N. GRIZZUTI, Effect of molecular weight on the flow-induced crystallization of isotactic poly(1-butene), *Rheol. Acta* 42, 243-250 (2003)
- [57] C. K. CHAI, Q. AUZOUX, H. RANDRIANATOANDRO, P. NAVARD et J. M. HAUDIN, Influence of pre-shearing on the crystallisation of conventional and metallocene polyethylenes, *Polymer* 44, 773-782 (2003)
- [58] H. JANESCHITZ-KRIEGL, Phases of flow-induced crystallization of i-PP: how remote pieces of the puzzle appear to fit, *Macromolecules* 39, 4448-4454 (2006)
- [59] D. HERTEL, Flow of polyethylene melts within and into rectangular ducts investigated by laser-Doppler velocimetry, Thèse de Doctorat, Université de Erlangen-Nürnberg (2008)
- [60] C. VENET, Défauts de surface et propriétés d'écoulement de polyéthylènes, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (1996).
- [61] C. VENET et B. VERGNES, An experimental study of sharkskin in polyethylenes. *J. Rheol.* 41, 873-892 (1997).
- [62] P. BEAUFILS, B. VERGNES et J.F. AGASSANT, Characterization of the sharkskin defect and its development with the flow conditions, *Intern. Polym. Proc. IV*, 78-84 (1989).
- [63] C. COMBEAUD, Y. DEMAY et B. VERGNES, Experimental study of the volume defects in polystyrene extrusion. *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 121, 175-185 (2004).
- [64] C. COMBEAUD, B. VERGNES, A. MERTEN, D. HERTEL et H. MÜNSTEDT, Volume defects during extrusion of polystyrene investigated by flow induced birefringence and laser-Doppler velocimetry. *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 145, 69-77 (2007).
- [65] C. VENET et B. VERGNES, Stress distribution around capillary die exit: an interpretation of the onset of sharkskin defect. *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 93, 117-132 (2000).
- [66] J. R. BARONE et S. Q. WANG, Rheo-optical observations of sharkskin formation in slit die extrusion, *J. Rheol.* 45, 49-60 (2001).
- [67] F. N. COGSWELL, Stretching flow instabilities at the exit of extrusion dies. *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 2, 37-47 (1977).
- [68] A. ALLAL, A. LAVERNHE, B. VERGNES et G. MARIN, Relationships between molecular structure and sharkskin defect for linear polymers. *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 134, 127-135 (2006).
- [69] A. ALLAL et B. VERGNES, Molecular design to eliminate sharkskin defect for linear polymers, *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 14, 45-50 (2007).

- [70] J.-M. PIAU, S. NIGEN et N. EL KISSI, Effect of die entrance filtering on mitigation of upstream instability during extrusion of polymer melts, *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 91, 37-57 (2000).
- [71] Y. GOUTILLE et J. GUILLET, Influence of filters in the die entrance region on gross melt fracture: extrudate and flow visualization, *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 102, 19-36 (2002).

ANNEXES

Annexe 3.1

Stabilité thermique des échantillons B à D à 140°C et 160°C

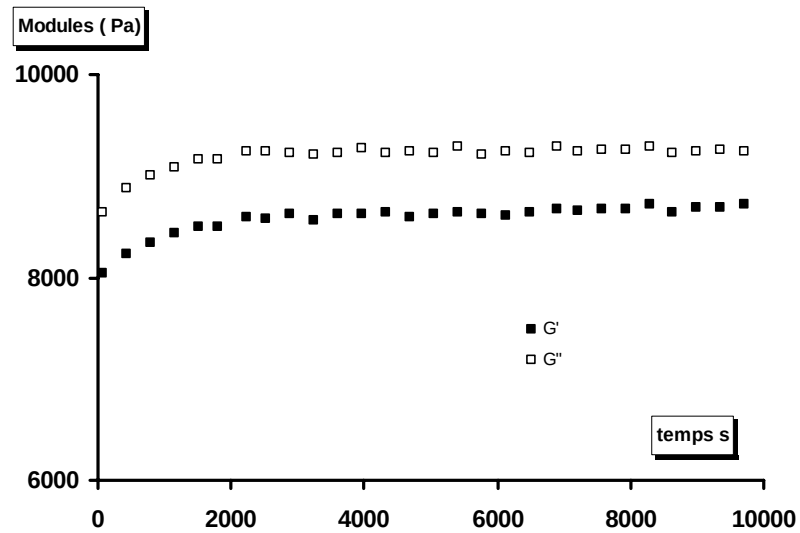


Figure A 3.1.1: Mesure de la stabilité thermique du polymère B à 140°C, sans stabilisant

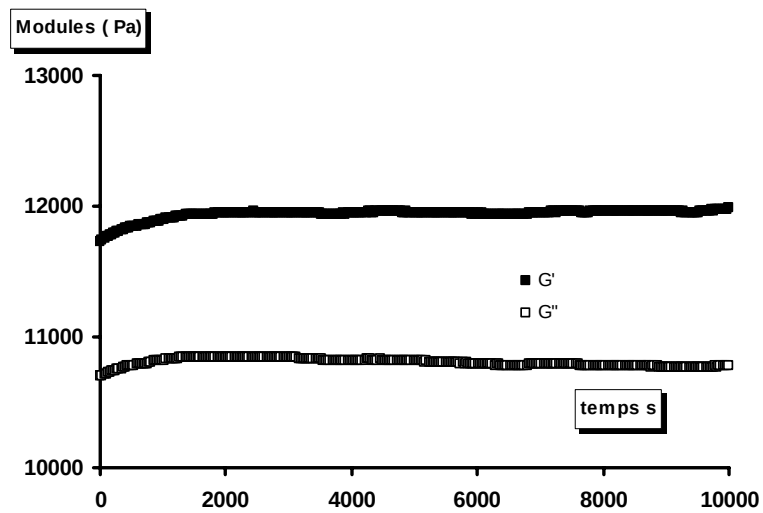


Figure A 3.1.2 : Mesure de la stabilité thermique du polymère C à 140°C, sans stabilisant

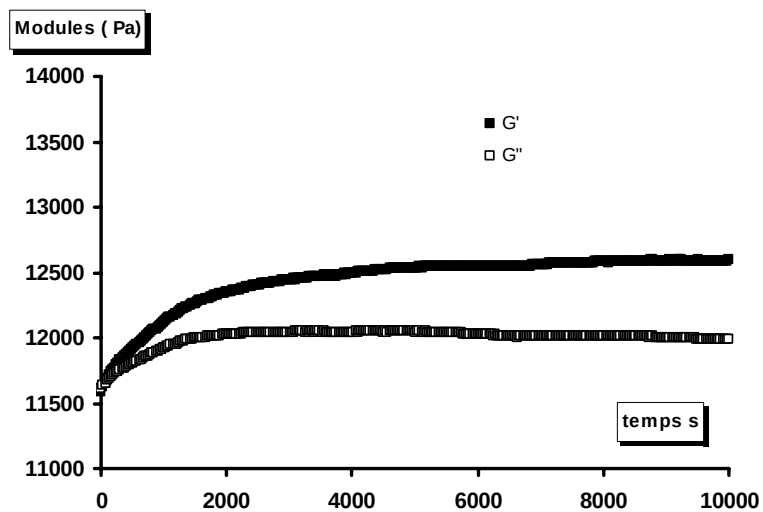


Figure A 3.1.3 : Mesure de la stabilité thermique du polymère D à 140°C, sans stabilisant

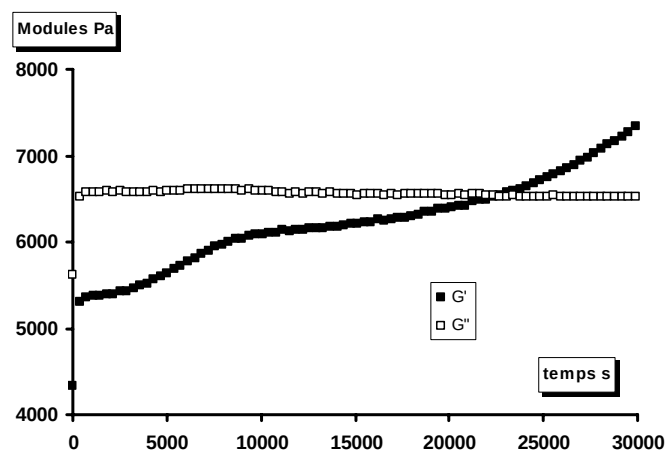


Figure A 3.1.4 : Mesure de la stabilité thermique du produit B à 160°C, sans stabilisant

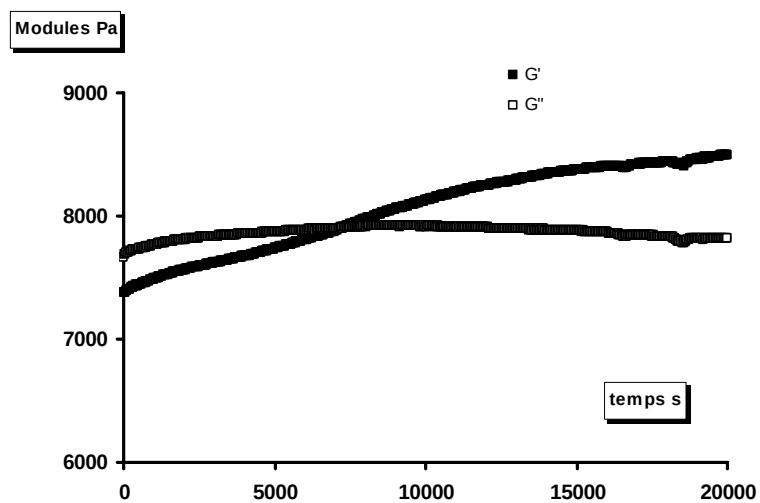


Figure A 3.1.5 : Mesure de la stabilité thermique du produit C à 160°C, sans stabilisant

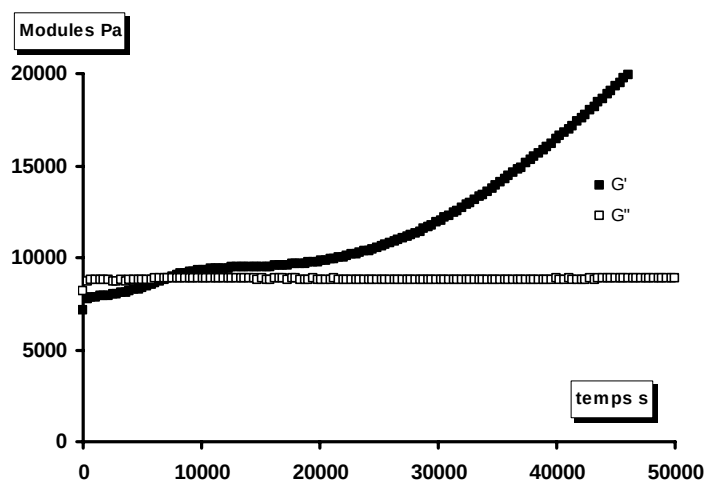


Figure A 3.1.6 : Mesure de la stabilité thermique du produit D à 160°C, sans stabilisant

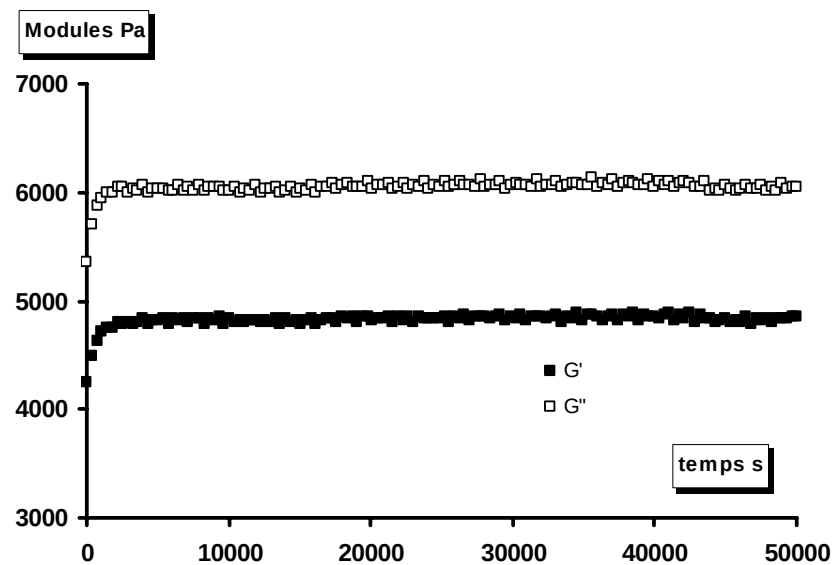


Figure A 3.1.7 : Evolution des modules sur le matériau B stabilisé, à la température de 160°C

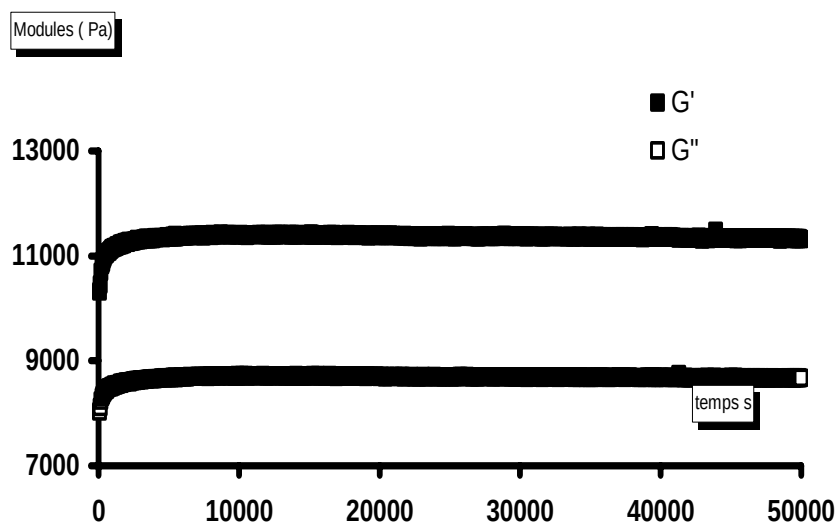


Figure A 3.1.8 : Evolution des modules sur le matériau C stabilisé, à la température de 160°C

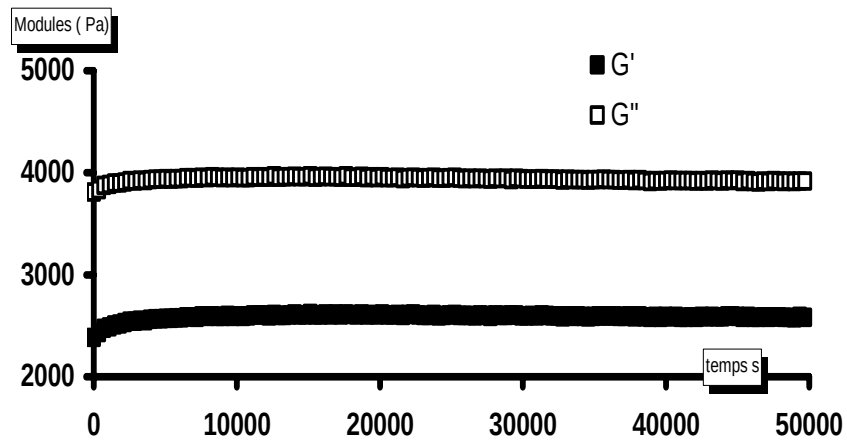


Figure A 3.1.9 : Evolution des modules sur le matériau D stabilisé, à la température de 160°C

Annexe 3.2

Courbes de viscosité des échantillons à 160°C

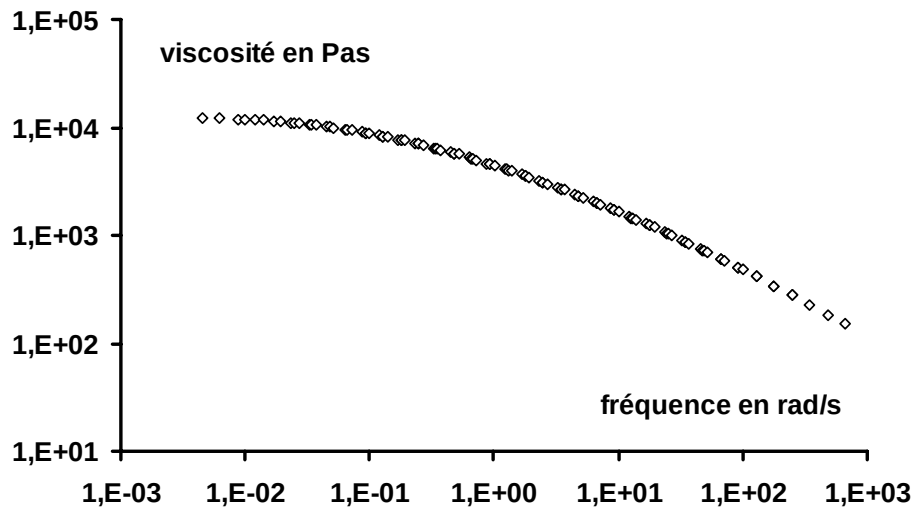


Figure A 3.2.1 : Viscosité du matériau A stabilisé, à la température de 160°C

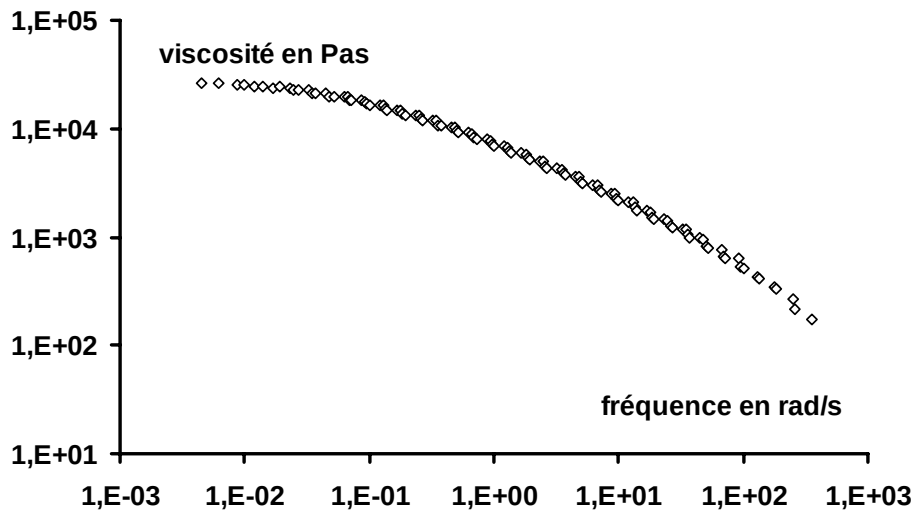


Figure A 3.2.2 : Viscosité du matériau B stabilisé, à la température de 160°C

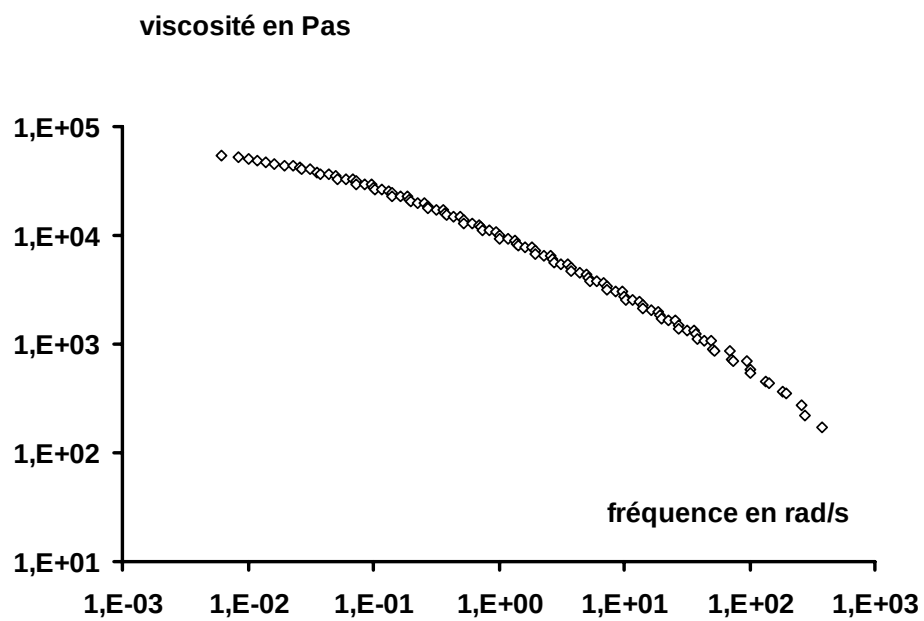


Figure A 3.2.3 : Viscosité du matériau C stabilisé, à la température de 160°C

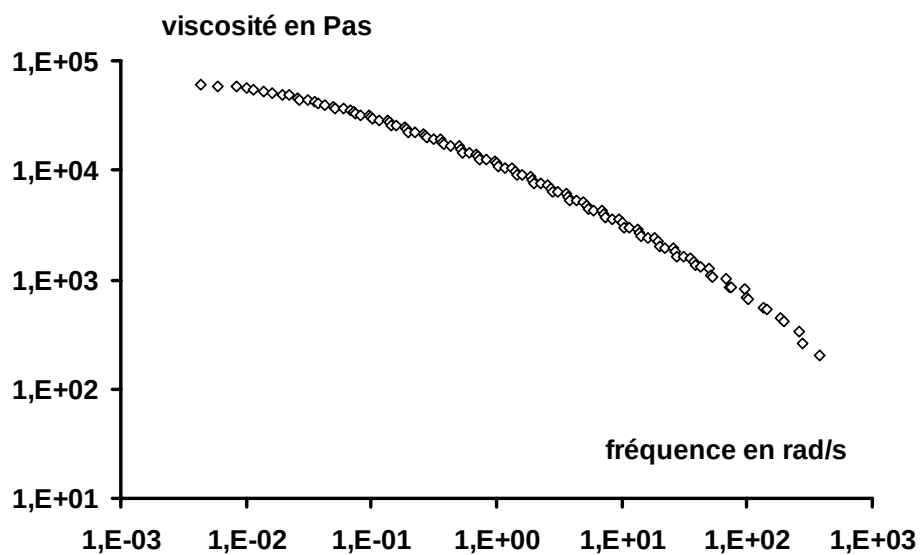


Figure A 3.2.3 : Viscosité du matériau D stabilisé, à la température de 160°C

Annexe 3.3

Diagrammes de Cole-Cole des échantillons à 140°C

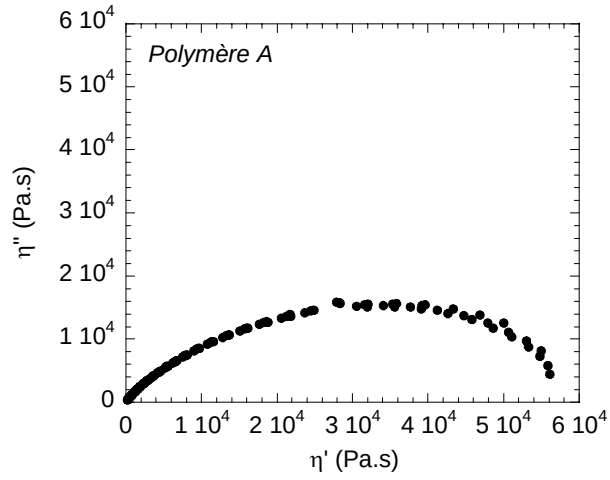


Figure A 3.3.1 : Diagramme de Cole-Cole du matériau A, à la température de 140°C

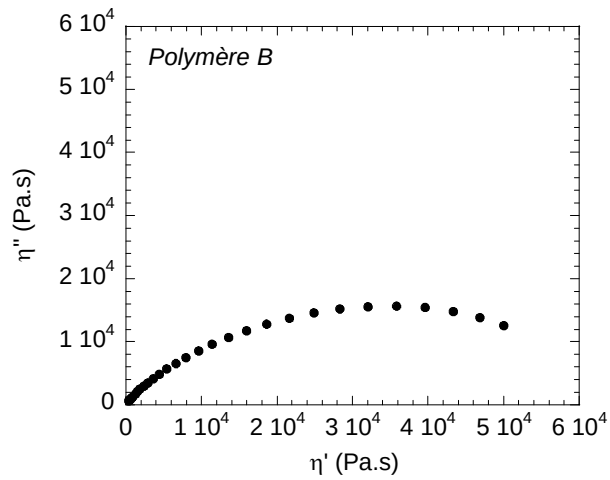


Figure A 3.3.2 : Diagramme de Cole-Cole du matériau B, à la température de 140°C

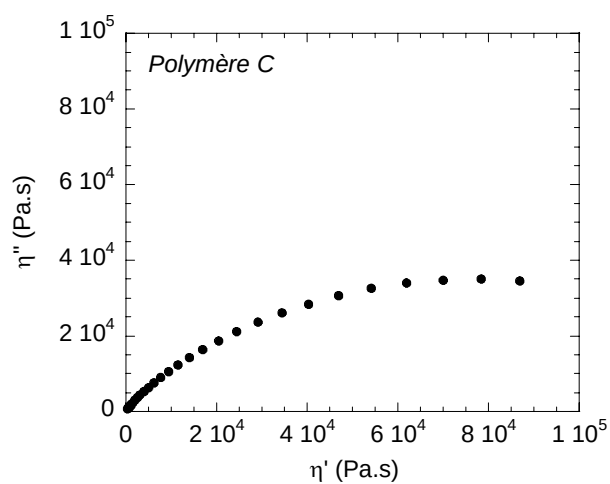


Figure A 3.3.3 : Diagramme de Cole-Cole du matériau C, à la température de 140°C

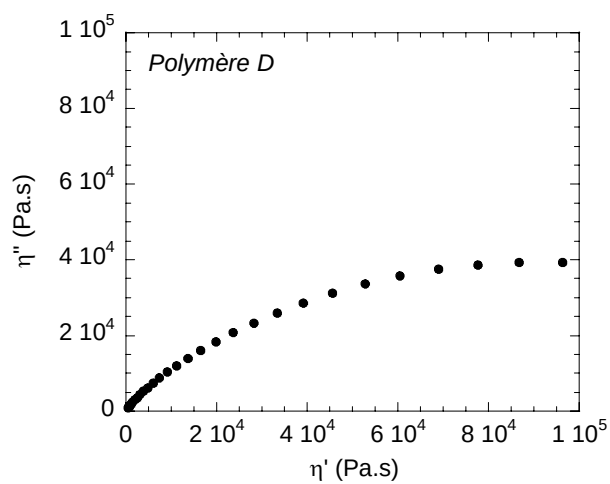


Figure A 3.3.4 : Diagramme de Cole-Cole du matériau D, à la température de 140°C

Annexe 3.4

Détermination du module au plateau des échantillons A à C à 140°C

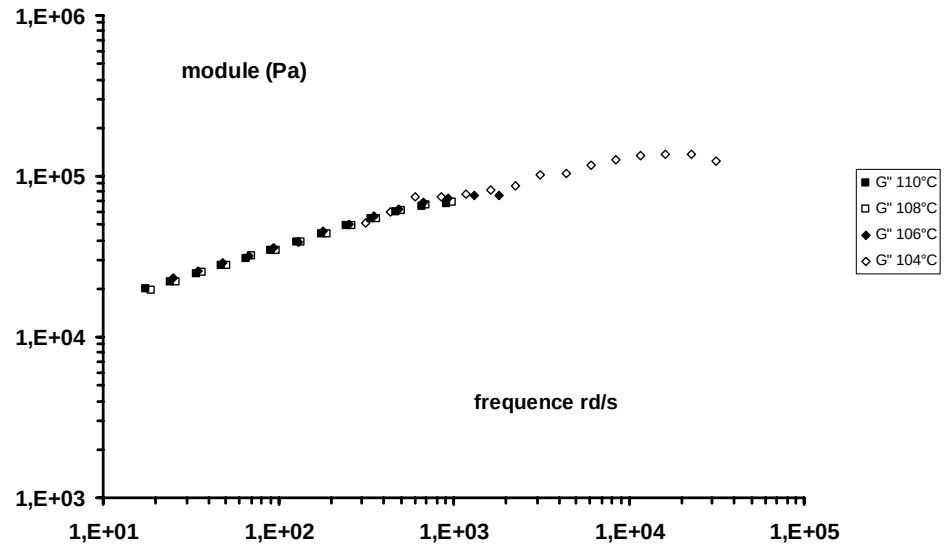


Figure A 3.4.1 : Mesures obtenues à haute fréquence sur le matériau A superposées à la température de référence de 140°C.

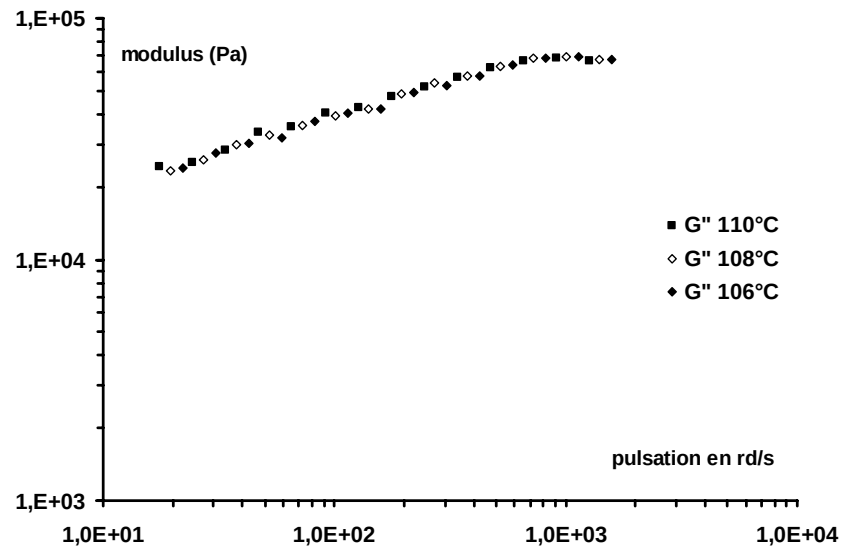


Figure A 3.4.2 : Mesures obtenues à haute fréquence sur le matériau B superposées à la température de référence de 140°C.

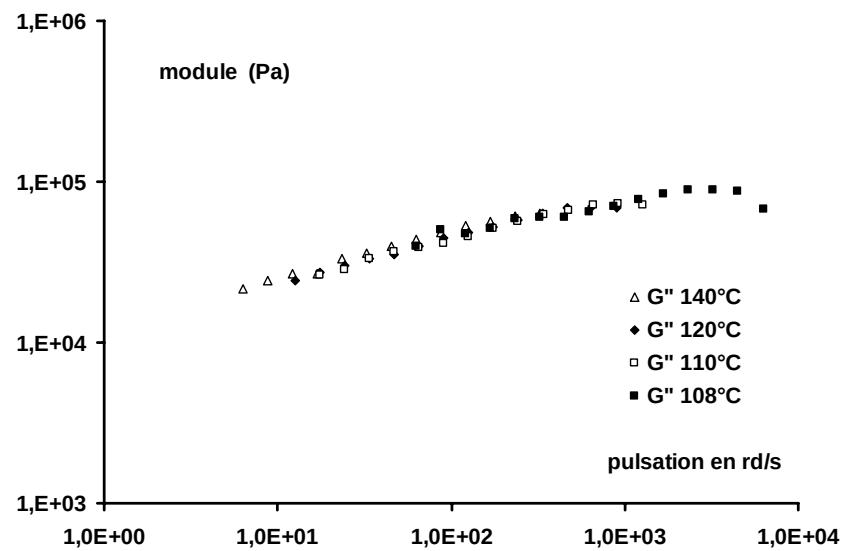


Figure A 3.4.3 : Mesures obtenues à haute fréquence sur le matériau C superposées à la température de référence de 140°C.

Annexe 3.5

Courbes d'écoulement en rhéométrie capillaire des échantillons à 140°C

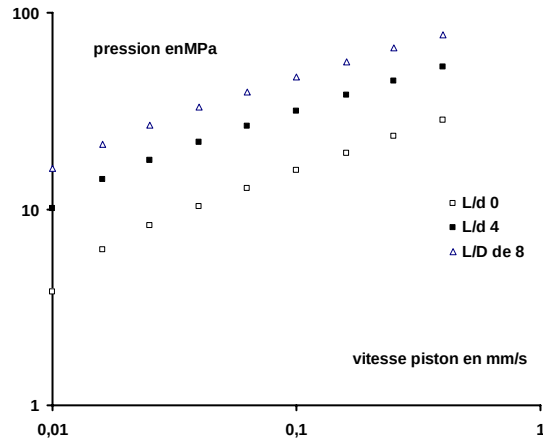


Figure A 3.5.1 : Courbes de pression du matériau B, à la température de 140°C

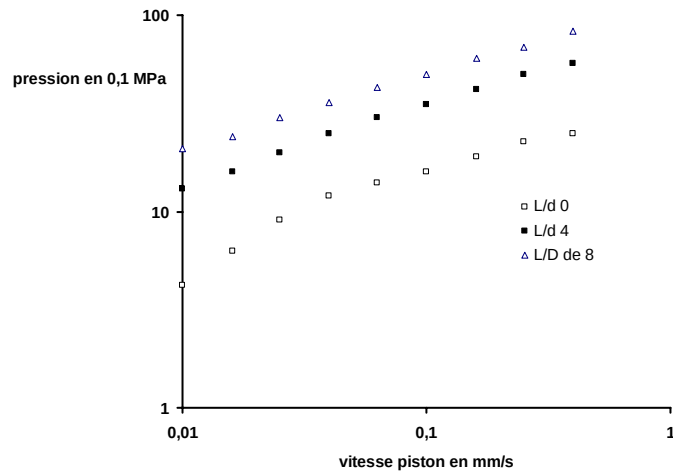


Figure A 3.5.2 : Courbes de pression du matériau C, à la température de 140°C

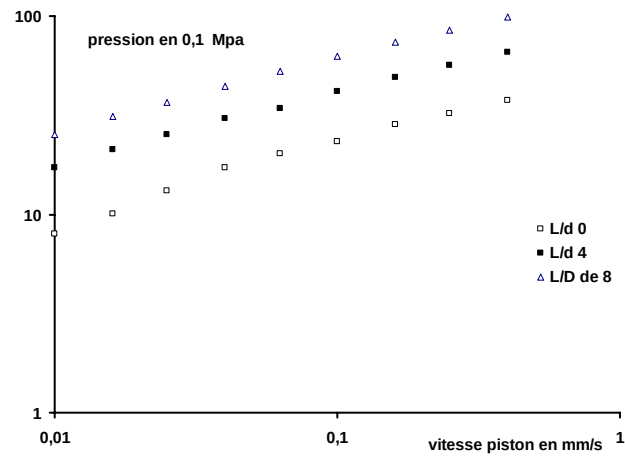


Figure A 3.5.3 : Courbes de pression du matériau D, à la température de 140°C

Annexe 3.6

Mesures élongationnelles sur les échantillons B à D à 140°C

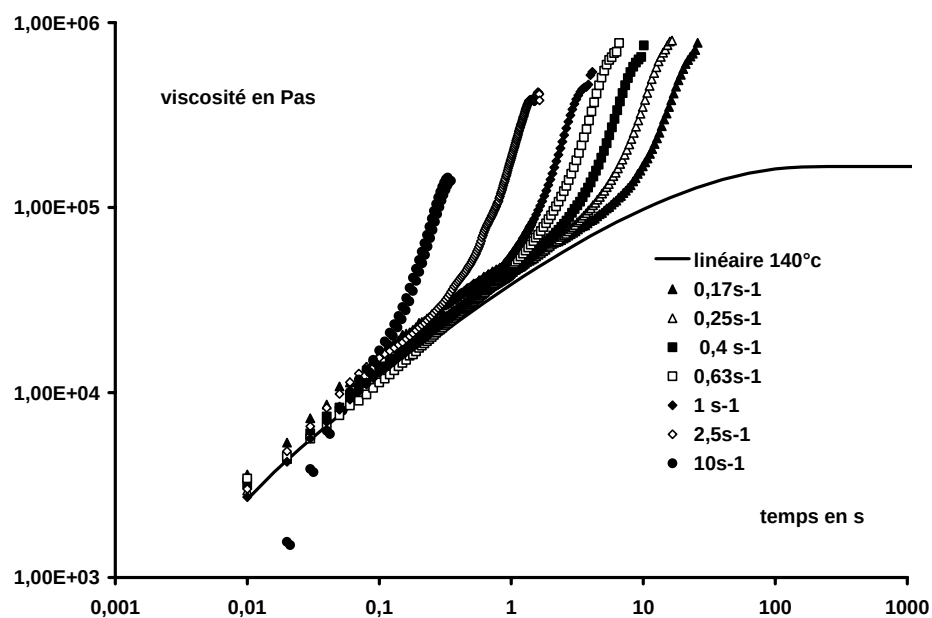


Figure A 3.6.1 : Viscosité élongationnelle sur le polymère B

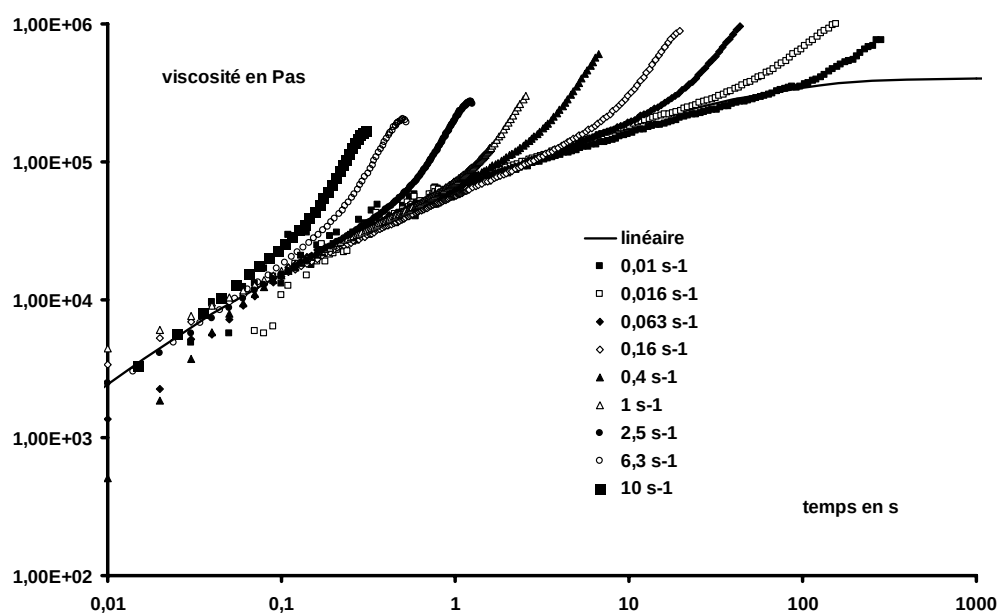


Figure A 3.6.2 : Viscosité élongationnelle sur le polymère C

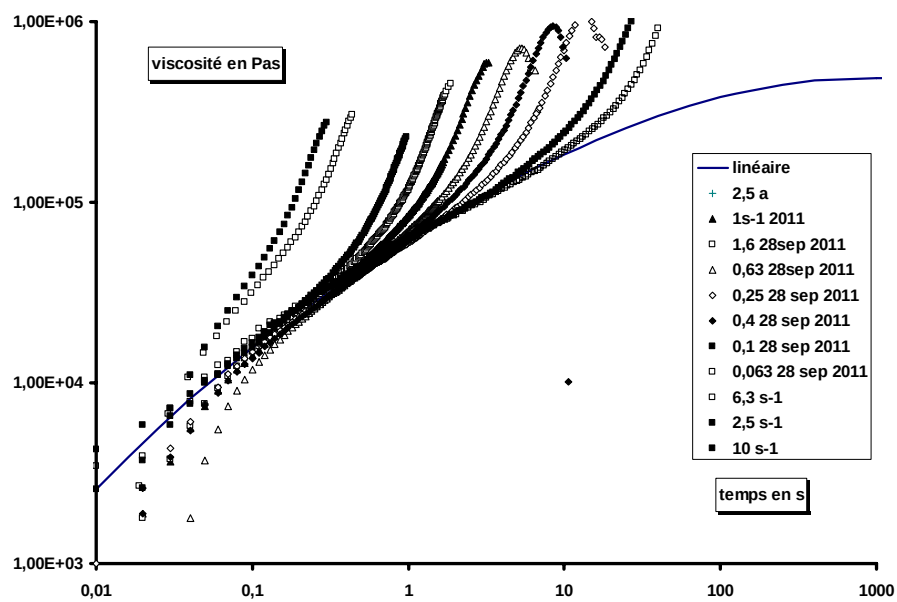


Figure A 3.6.3 : Viscosité élongationnelle sur le polymère D

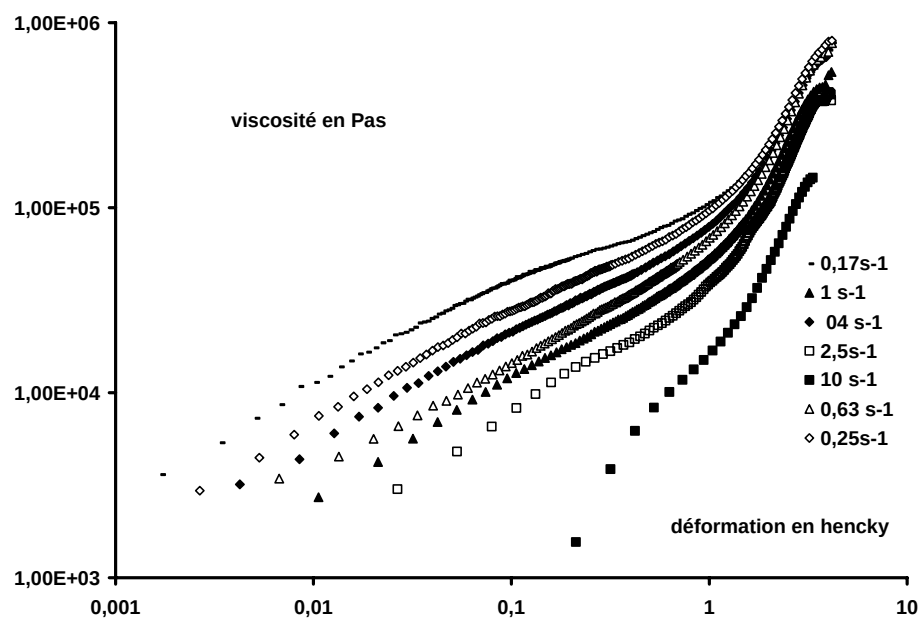


Figure A 3.6.4 : Viscosité élongationnelle en fonction de la déformation pour le polymère B

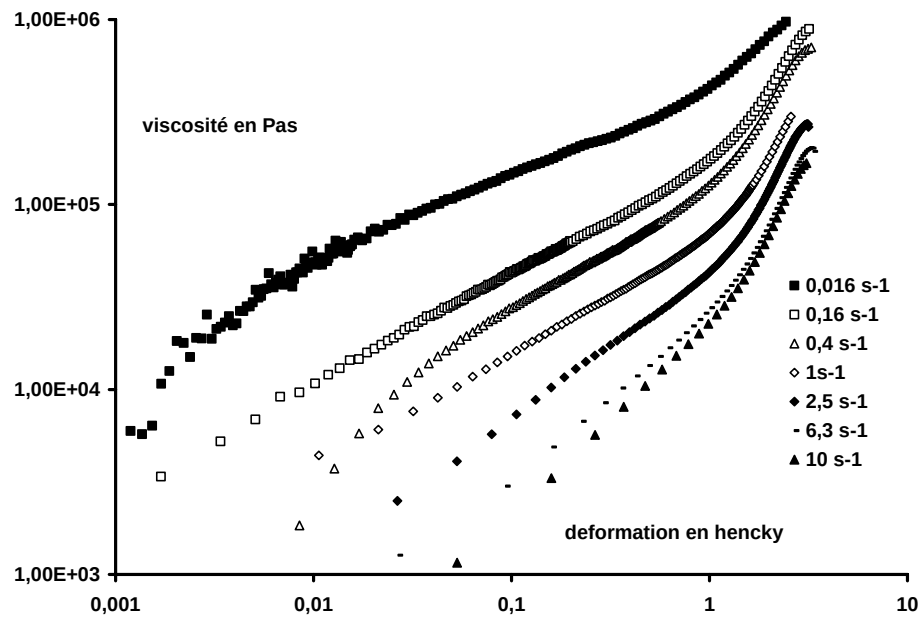


Figure A3.6.5 : Viscosité élongationnelle en fonction de la déformation pour le polymère C

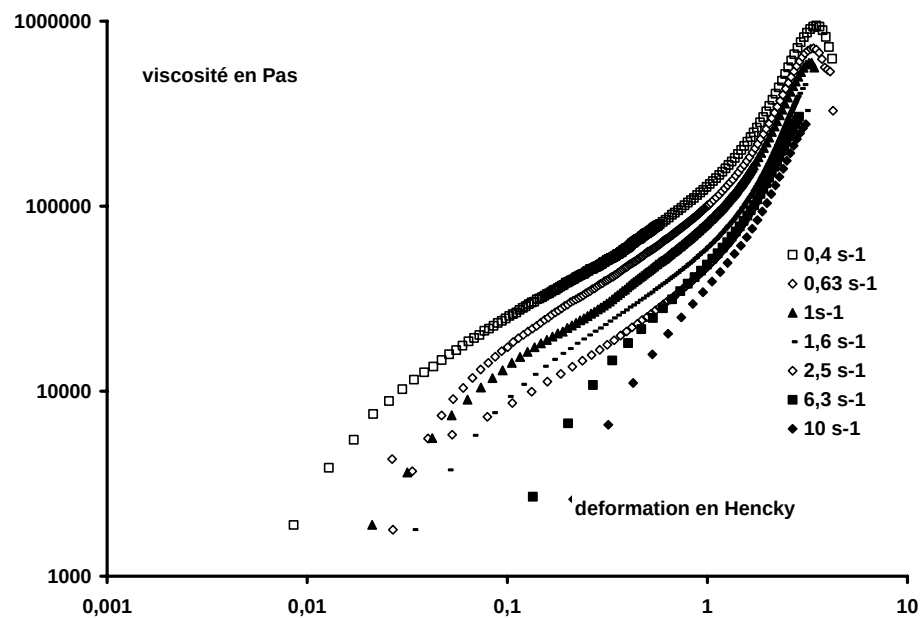


Figure A 3.6.6 : Viscosité élongationnelle en fonction de la déformation pour le polymère D

**Modification des propriétés rhéologiques des polymères branchés
par traitement thermomécanique :
application aux défauts d'extrusion des PEBD**

RESUME : L'objectif de cette thèse est d'observer la modification du comportement rhéologique de différents polyéthylènes branchés, suite à un traitement de cisaillement. Après avoir décrit les matériaux et les moyens utilisés, nous avons caractérisé le plus complètement possible le comportement rhéologique des différents matériaux, aussi bien en cisaillement qu'en élongation. Nous avons également déterminé des données calorimétriques et des informations sur les caractéristiques moléculaires, permettant entre autres de définir la masse entre enchevêtrements. Nous avons ensuite mesuré l'évolution de la viscosité dans différentes conditions de pré-cisaillement, en faisant varier le temps et le taux de cisaillement dans un rhéomètre cône-plan et dans une géométrie de Couette montée en amont d'un rhéomètre capillaire. Nous avons montré que les mécanismes de désenchevêtrement sont complexes et qu'ils ne sont pas directement explicables par un seul paramètre, comme la masse entre enchevêtrements. Enfin, l'observation des extrudats à la sortie de la filière nous a permis de mettre en évidence la modification des défauts d'extrusion sous l'effet d'un pré-cisaillement.

Mots clés : polyéthylène basse densité, enchevêtrements, « shear refinement », structure moléculaire, défauts d'extrusion

**Modification of rheological properties of branched polymers by
thermomechanical treatment: application to extrusion defects of LDPE**

ABSTRACT : The aim of this work is to characterize the effects of shear modification on different branched polyethylenes. After a short description of materials and methods, we have characterized the rheological behaviour of the different materials, both in shear and elongation. We have also obtained calorimetric and molecular data, allowing us to define the molar mass between entanglements. Then, we have characterized the viscosity changes induced by a pre-shear, in different conditions of shear rate and time, both in cone and plate and Couette geometries. We have shown that the mechanisms of disentanglement are complex and cannot be directly explained by a unique parameter like the mass between entanglements. Finally, the observation of the extrudates at the die exit has permitted to evidence the change in extrusion defects induced by shear modification.

Keywords : low density polyethylene, entanglements, shear refinement, molecular structure, extrusion defects