HAL
open science

Étude de méthodes d'analyse rapides de la structure moléculaire du polyéthylène

Karine Labastie-Coeyrehourcq

To cite this version:

Karine Labastie-Coeyrehourcq. Étude de méthodes d'analyse rapides de la structure moléculaire du polyéthylène. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003. Français. NNT : 2003ENMP1143 . tel-00443616

HAL Id: tel-00443616

https://pastel.hal.science/tel-00443616

Submitted on 31 Dec 2009

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 DES MINES
DE PARIS
Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité "Science et Génie des Matériaux"

présentée et soutenue publiquement par

Karine Labastie Coeyrehourcq

le 18 juillet 2003

ETUDE DE METHODES RAPIDES D'ANALYSE DE LA STRUCTURE MOLECULAIRE DU POLYETHYLENE

Directeurs de thèse : Patrick NAVARD & Bernard MONASSE

Jury

Mr. Jacques Guillet	Président
Mr. Gérard Marin	Rapporteur
Mme Annette Thierry	Rapporteur
Mr. Choon Chai	Examinateur
Mr. Bernard Monasse	Examinateur
Mr. Patrick Navard	Examinateur
Mr. Philippe Brès	Invité
Mr. Jean-Marc Haudin	Invité

Remerciements

Ce travail a été effectué au Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), laboratoire de recherche de l'Ecole des Mines de Paris, au sein des groupes « Cristallisation et Etudes Structurales des Polymères » (CES) et « Physico-Chimie des Polymères » (PCP) en collaboration avec le Centre de Recherche et Technologie (CRT) de Lavéra de BP Chemicals. Je remercie Monsieur Benoît Legait, Directeur de l'Ecole des Mines de Paris, ainsi que la Direction du CEMEF de m'avoir permis de réaliser ce travail au sein de leur laboratoire.

Je tiens à remercier la société BP Chemicals pour le soutien financier et technique qu'elle m'a fourni pour mener à bien cette thèse et, notamment Messieurs Philippe Brès et Choon Chai pour leur suivi, leurs conseils, leur disponibilité et leur sympathie. Je remercie également Mesdames Chantal Husson, Marie-Noëlle Delage ainsi que tous ceux, qui par leur accueil et leur gentillesse, ont contribué à rendre mes passages au Centre de Recherche et de Technologie de Lavéra profitables et agréables.

Mes remerciements s'adressent également à mes directeurs de thèse Messieurs Bernard Monasse et Patrick Navard pour leurs conseils et leurs soutiens ainsi qu'à Monsieur Jean-Marc Haudin qui a suivi tout mon travail au cours de ces trois années. Je remercie aussi Tania, Edith et Noëlle pour leur gentillesse et leurs oreilles attentives ainsi que tous les « personnels techniques » du CEMEF qui ont toujours été là quand j'en avais grand besoin : Edmonde Pelous, Christian Peiti, Michel-Yves Perrin, Roland Hainault. J'adresse également mes remerciements aux personnes de l'atelier : Joseph Genna, Marc Bouyssou et Erick Brotons et à EII pour leur aide.

Je remercie sincèrement tous les membres du jury pour avoir accepté de rendre compte de mon travail, à commencer par Monsieur Jacques Guillet (président), Monsieur Gérard Marin et Mme Annette Thierry (rapporteurs) ainsi que mes encadrants au CEMEF et à BP Chemicals.

Je tiens à exprimer également ma gratitude à toutes les personnes du CEMEF qui ont contribué à rendre mes trois années au laboratoire inoubliables... En tout premier, je remercie les différentes personnes qui ont partagé avec moi le bureau E23 : Laurent, Benoît et Danielle ainsi que ceux qui les ont précédés pour leur écoute, leur sympathie et leurs conseils. Je n'oublierai pas nos rires et nos périodes de déprime communes ! ! ! Merci aussi à mes co-thésardes Véro, Sylvie et Olga sans qui, ces trois années auraient été dures et fastidieuses. Je remercie aussi toutes les filles de l'équipe de foot Isa, Manue, Sev, Danielle, Sylvie et Estelle pour les bons moments passés ensemble. Je ne suis pas prête d'oublier nos victoires et nos fous rires! ! ! Je remercie aussi tous les autres thésards du CEMEF pour leur sympathie. Je tiens également à remercier Eric, Sonia, Roland et Nadia pour leur soutien moral et leur amitié.

J'espère n'avoir oublié personne, sinon que ceux-là m'en excusent. Une fois de plus un grand merci à tous.

A ma famille,
Avec toute mon affection.

Karine

Sommaire

Introduction générale……..……..……...……1

Chapitre 1 : Les méthodes de caractérisation traditionnelles des polymères……....5

I. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES POLYMERES.……..……...…..7

I.A. INTRODUCTION……..……...…7
I.B. LE PRINCIPE DE SUPERPOSITION DE BOLTZMANN..…….…….……..8
I.C. LES TESTS RHEOLOGIQUES……....……..……..9
I.C.1) Les tests en cisaillement…….……...…….……...…….9
I.C.1.(a) Polymolécularité……...……..……..…….……..…10
I.C.1.(b) Ramifications longues …….…….……...……12
I.C.2) Les tests en élongation...…….……..…….…..…13
I.D. LES MODELES DE LA VISCOELASTICITE LINEAIRE ..…….…….……..14
I.D.1) Le modèle de Maxwell…….. ……..……..……...……..…….14
I.D.2) Les modèles moléculaires……....……..……..…….…...16
I.D.2.(a) Les polymères linéaires …….……..16
I.D.2.(b) Les polymères branchés …….……...……..…….……...…21
I.C.2.(c) Conclusion……..……..……25

II. CARATERISATION MOLECULAIRE DES POLYMERES…….……...…….…...…26

II.A. INTRODUCTION…….……..……..…….26
II.B. DISTRIBUTION ET MASSE MOLAIRE MOYENNE..……...……..…….27
II.B.1) Préambule……...……..……....27
II.B.2) GPC-réfractométrie…….…...……...……...28
II.C. LES RAMIFICATIONS….……..……..……30
II.C.1) Les différents types de ramification……...…….……..…….……..30
II.C.2) RMN-^{13}C……...…….……..…….…..30
II.C.3) Les ramifications courtes (SCB)……...…….……..…….……..31
II.C.3.(a) GPC-TFIR…….…….……...…..32
II.C.3.(b) TREF….…….…….…….…...….33
II.C.3.(c) CRYTAF…..…….…….…….……...…..35
II.C.3.(d) Analyse calorimétrique.…….…….…...……..37
II.C.4) Les ramifications longues (LCB)……..…….…….……..…….…..39
II.D. CONCLUSION…….……..……..……..41

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES…….…...……..……...……...……43

Chapitre 2 : Les méthodes de caractérisation traditionnelles des polymères…….…….49

I. LES POLYETHYLENES..…...…….……...……..……..51

I.A. LE CHOIX DES POLYMERES…….……...…….…….51
I.B. CARACTERISATION MOLECULAIRE DES POLYMERES……...……...……52
I.B.1) Taux de comonomère dans les PEBDL…….……...……52
I.B.1) Distribution des ramifications courtes dans les PEBDL…….……..53
I.C. CARACTERISATION DYNAMIQUE DES POLYMERES……...…….54
I.D. CARACTERISATION THERMODYNAMIQUE DES POLYMERES…….……...58

II. LES SOLUTIONS DE POLYETHYLENE..……...…….……...……...……..60

II.A. INTRODUCTION……..……..……..…..60

II.B. LE CHOIX DU SOLVANT : LE SQUALANE……..……...60
II.C. PREPARATION DES SOLUTIONS…..…….…….……62
II.C.1) Les solutions préparées…….…….……..…….……62
II.C.2) Le protocole de mise en solution……..…….……...……62
II.D. HOMOGENEITE ET COMPOSITION DES MELANGES POLYETHYLENE/SQUALANE……...63
II.D.1) Etude de l'homogénéité des mélanges….…….……...….63
II.D.2) Etude de la composition des mélanges……..…….…..….67
II.E. ETUDE DES SOLUTIONS DE POLYETHYLENE/SQUALANE….……...……..67
II.E.1) Caractérisation dynamique des solutions.…….……...……68
II.E.2) Caractérisation thermodynamique des solutions.…… ……...……69
II.E.2.(a) Les thermogrammes…….…….…….....69
II.E.2.(b) Origine du double pic…..…..…….……..……...…..……...72
II.E.2.(c) Conclusion……..…….…….…..…….....82
II.F. CONCLUSION GENERALE SUR LESSSOLUTIONS DE POLYETHYLENE.…..…...……...82

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES……...……..……..……..…….……83

Chapitre 3 : Les techniques……...…….……85

Les techniques en rhéologie……...…….……87

I. INTRODUCTION : FONCTIONNEMENT D'UN RHEOMETRE.…..…..…….……88

II. RHEOLOGIE ET DILUTION...…….……..……..……89

II.A. PRINCIPE…… ……..……..…….……89
II.B. CONCLUSION…… …..……..…….……93

III. LA RHEOLOGIE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER…..……93

III.A. INTRODUCTION……...……..…….……....……..93
III.B. APPROCHE THEORIQUE DE LA RHEOLOGIE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER…….…….93
III.B.1) Introduction….……..……...……93
III.B.2) La rhéologie par transformée de Fourier……..……...…….……94
III.B.3) Conclusion……...……..……..……...96
III.C. APPROCHE EXPERIMENTALE DE LA RHEOLOGIE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER..……..96
III.C.1) Le dispositif expérimental de M. Wilhelm…….…….……...….97
III.C.1.(1) Le montage……...……..…..……97
III.C.1.(2) Bruits et perturbations……...……..…..……97
III.C.1.(3) Calcul de la transformée de Fourier :Choix de l'algorithme.…...……...……98
III.C.1.(4) Conclusion……..……...……..99
III.C.2) Les dispositifs expérimentaux utilisés…….…….…..…...100
III.C.2.(1) Le montage……..…..……..…….100
III.C.2.(2) Le système d'acquisition……...…..…..……..101
III.C.1.(3) Conclusion……..……...…101
III.C.3) Les conditions expérimentales…….……..……...102
III.C.4) Le protocole de traitement des données..…….……..……...102

IV. LA RHEOLOGIE EXPONENTIELLE...…….……..……..…..……...103

IV.A. INTRODUCTION……...……..……..……..……...……...…103
IV.B. APPROCHE THEORIQUE DE LA RHEOLOGIE EXPONENTIELLE …….…104
IV.C. APPROCHE EXPERIMENTALE DE LA RHEOLOGIE EXPONENTIELLE…….……...108
IV.C.1) Le montage……..……..108
IV.C.2) Les protocoles expérimentaux……...……...……108
IV.C.3) Les conditions expérimentales …..……...……110

V. CONCLUSION….…….…….……..……..……..…111

Les techniques en cristallisation…….…….……...113

I. INTRODUCTION : PRINCIPE DE L'AUTO-ENSEMENCEMENT……...…….……...….114

II. MICROSCOPIE OPTIQUE…..……..……...115

II.A. ACQUISITION DES DONNEES……115
II.A.1) Le montage……115
II.A.1) Le protocole expérimental……116
II.B. TRAITEMENT DES DONNES ……117
II.A.1) La théorie d'Avrami……118
II.A.2) Application de la théorie d'Avrami……120
II.C. CONCLUSION ……123

III. DSC : 'DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY'……123

III.A. ACQUISITION DES DONNEES ……124
III.A.1) Le montage……124
III.A.2) Le protocole expérimental……124
III.B. TRAITEMENT DES DONNEES ……125
III.C. CONCLUSION……126

IV. DISCUSSION……126

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES……128

Chapitre 4 : Caractérisation des ramifications longues……131

Rhéologie et dilution……133

I. RESULTATS……133

II. CONCLUSION……134

La rhéologie par transformée de Fourier……136

I. COMPARAISON DES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX……136

I.A. RESULTATS ……136
I.B. ORIGINE DES HARMONIQUES PAIRES……138
I.C. CONCLUSION ……141

II. ETUDES DES PEBDL PEY ET PE10……141

II.A. ETUDE DE LA DEGRADATION ET DE L'EJECTION DES ECHANTILLONS ……141
II.B. RESULTATS……142
II.B.1) Dispositif RMS+LeCroy 9314CM……142
II.B.2) Dispositif ARES+NonLinear Monitoring……143
II.B.3) Conclusion……144

III. ETUDES DES SOLUTIONS PE10,PEY/SQUALANE……144

III.A. ETUDE DE LA DEGRADATION ET DE L'EJECTION DES ECHANTILLONS ……144
III.B. RESULTATS……145
III.B.1) Dispositif RMS+LeCroy 9314CM……146
III.B.2) Dispositif ARES+NonLinear Monitoring……147
III.C. CONCLUSION……147

IV. INFLUENCE DU SYSTEME D'ACQUISITION……148

V. CONCLUSION……149

La rhéologie exponentielle……150

I. CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES……150

I.A. INFLUENCE DU PARAMETRE α SUR LE COMPORTEMENT NON-LINEAIRE DES POLYMES……150
I.B. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CHAUFFAGE……153
I.C. INFLUENCE DE LA GEOMETRIE DES OUTILS DU RHEOMETRE……156
I.D. INFLUENCE DE LA PLAGE DE DEFORMATION APPLIQUEE……161
I.D.1) Modification de l'entrefer……161
I.D.2) Positionnement de l'outil à la position –0,5rad……161

II. CARACTERISATION DES POLYMERES EN RHEOLOGIE EXPONENTIELLES……..….163

II.A. COMPARAISON DES PEBDL purs….……...…...164
II.B. INTERPRETATION STRUCTURALE DES RESULTATS …….……166
II.C. SENSIBILITE DE LA RHEOLOGIE EXPONENTIELLE ...……..…….……..167
II.D. DISCUSSION…….……..……...…….……....170
II.E. CONCLUSION……..…….……..……....170

III. INFLUENCE DE LA MISE EN SOLUTION DES POLYMERES.....…..……..….171

III.A. RESULTATS..……..……...…...171
III.B. CONCLUSION……..…..…….…..……..……..……...…...174

IV. QUANTIFICATION DE LA RHEOLOGIE EXPONENTIELLE.…...…….….174

IV.A. INTRODUCTION……..……..…..……..……...……....174
IV.A.1) Modèles de la viscoélasticité linéaire finie : Modèle de Lodge…...…….…….……175
IV.A.2) Les équations BKZ…….……...…….....…175
IV.A.3) L'approche de Wagner et les fonctions 'dumping'...……...…….…..…..…176
IV.A.4) Les modèles moléculaires.…….……...……..……...…177
IV.B. LE MODELE POM-POM.….……..…….……...…...178
IV.B.1) Introduction…….……...…...……...…..…178
IV.B.2) Application du modèle pom-pom à la rhéologie exponentielle…….…..…..…181
IV.B.3) Résultats….……...……...…...……..…183
IV.B.4) Conclusion….……...…...……...…..…190

V. CONLUSION GENERALE.....……..……..…...…..…….….190

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.……..…….…...……..……192

Chapitre 5 : Caractérisation des ramifications courtes…….……195

Microscopie optique…….…….……....197

I. ANALYSE THERMODYNAMIQUE……..……..……..…...…….….197

I.A. ETUDE DES POLYMERES PURS ..….……...…...197
I.A.1) Fiabilité du protocole d'analyse des données…….……..……198
I.A.1.(1) Influence de la valeur de la fraction cristallisée
à l'équilibre thermodynamique…….……..……...198
I.A.1.(2) Influence de la température d'auto-ensemencement……..……..…….…200
I.A.1.(3) Influence de la fonction spline……..…….…….……..…..…200
I.A.2) Conclusion……..……..……...…...……...…202
I.B. ETUDE DES SOLUTIONS DE POLYETHYLENE-SQUALANE A 50% EN POIDS…….……..202

II. ANALYSE CINETIQUE….....……..……..…...……..…….….…204

II.A. APPROCHE THEORIQUE……..……..……...…….…..204
II.B. APPROCHE EXPERIMENTALE……..……...…….…..208
II.B.1) Evolution du paramètre cinétique en fonction de la température de cristallisation……..…….208
II.B.2) Distribution des ramifications courtes……...…….…….……..210
II.C. CONCLUSION……....…….……..……...…..212

DSC 'Differential Scanning Calorimetry'..……...213

I. ETUDE DES POLYMERES PURS……..……..……..…...…..…….….213

I.A. ETUDE DES THERMOGRAMMES DE FUSION OBTENUS A 10°C/MIN…….……....213
I.B. ORIGINE DE LA LIGNE DE BASE RESIDUELLE……...……....217

II. ETUDE DES SOLUTIONS DE POLYETHYLENE-SQUALANE A 50% EN POIDS.…….…....219

Conclusion……...…..…….…….……...222

REFERENCES BLIOBLIOGRAPHIQUES…..……..……..223

Conclusion générale…...……..……...…….225

Annexes……...……...…..……..…….227

Introduction

Le polyéthylène est un thermoplastique semi-cristallin obtenu par une homopolymérisation de l'éthylène ou une copolymérisation avec différentes α-oléfines : polypropylène, butène, hexène, 4-méthyl-pentène-1 ou octène. C'est donc une polyoléfine qui se situe dans la catégorie des plastiques courants qui couvrent 96% de la consommation mondiale des plastiques (154 millions de tonnes en 2000)[1]. Le succès de ces polymères, dont le polyéthylène sous toutes ses formes représente 36% du marché, s'explique par leur faible coût de revient (~ 0,84euros/kg) et leurs vastes champs d'application[2] : emballage (42%), BTP (17%), construction électrique au sens large du terme (9%) et automobile (8%). Cependant, le polyéthylène s'est essentiellement imposé dans le secteur de l'emballage dont il couvre 60% du marché. Le mot polyéthylène est en réalité un terme générique regroupant principalement trois grandes familles de polymères répartis selon leur masse volumique à l'état solide. Cette classification permet d'avoir un reflet direct de la structure moléculaire de leurs chaînes, donc de leurs propriétés macroscopiques et de mise en forme :

- **le polyéthylène basse densité radicalaire (ρ=0,910-0,935g/cm^3)** (PEBD ou LDPE, Low Density Polyethylene) constitue la première famille de polyéthylène synthétisé en 1932 par le groupe britannique ICI. Il est obtenu par polymérisation radicalaire à haute pression (500-3000 bars) et haute température (100-300°C) en présence d'amorceurs radicalaires (oxygène, peroxyde, perester…). Dans ce domaine, il existe actuellement deux grands procédés de polymérisation industriels : en autoclave ou tubulaire. Le faible taux de cristallinité (<40%) et la faible densité de ces polymères s'expliquent par une distribution de masses molaires large et un grand nombre de ramifications courtes et longues réparties de façon aléatoire le long de leurs chaînes.
- **le polyéthylène haute-densité (ρ=0,945-0,970 g/cm^3)** (PEHD ou HDPE, High Density Polyethylene) fait son apparition dans les années 1950 grâce aux travaux de Ziegler et Natta qui mettent au point un catalyseur constitué d'un organo-aluminium complexé par du chlorure de titane-III : $Al(C_2H_5)_3.TiCl_3$. Ce catalyseur permet d'abaisser, dans les procédés industriels, la pression à une atmosphère et la température aux environs de 50-80°C. Sa masse volumique, plus élevée que celle des PEBD, résulte de la structure moléculaire peu ramifiée de ses chaînes. Ces polymères ont donc tendance à fortement cristalliser. Cependant, des irrégularités de chaîne (environ 1/1000C) et des raisons cinétiques les empêchent, en pratique, de cristalliser à plus de 80%.
- **le polyéthylène basse densité linéaire (ρ=0,915-0,945g/cm^3)** (PEBDL ou LLDPE, Linear Low Density Polyethylene) de masse volumique similaire au PEBD apparaît dans les années 1980 lorsque Union Carbide développe un procédé dit en phase gazeuse. Il s'agit, en fait, d'une copolymérisation du polyéthylène avec une oléfine de type propylène, butène, hexène, méthyl-4-pentène-1 ou octène dont la teneur est généralement faible (entre 1 et 10%). En réalisant cette copolymérisation, via des catalyseurs de type Ziegler-Natta, il est possible de contrôler la teneur en ramifications courtes dont les longueurs dépendent du comonomère introduit. On obtient ainsi un polyéthylène constitués de longues chaînes sur lesquelles sont greffées des zones ramifiées de faible longueur. Une autre caractéristique de ce polyéthylène est qu'il ne présente quasiment pas de

[1] Sources : estimations de Pardos Marketing, d'après étude multi clients, « Plastics in the world 2000-2010 ». Guide 2002 des Plastics et des Caoutchoucs.
[2] Consommation des plastiques par branche d'industrie en Europe Occidentale.

ramifications longues sauf si elles sont volontairement introduites. Par la suite, d'autres procédés à basse ou haute pression ont été développés pour fabriquer du polyéthylène basse densité linéaire. Notamment en 1985, BP Chemicals a développé un procédé, en lit fluidisé, baptisé Innovene qui a fait l'objet d'un grand nombre de licences dans le monde. Cependant, c'est en 1990 que la grande révolution dans le secteur de l'industrie de la pétrochimie se produit avec l'apparition des catalyseurs métallocènes. Ces catalyseurs sont monosites, c'est-à-dire qu'ils ne possèdent qu'un seul type de site actif. Ils permettent de synthétiser des polymères regroupés sous la dénomination mLLDPE (metallocene Linear Low Density Polyethylene). Ces polymères se caractérisent par une distribution de ramifications courtes plus régulière le long des chaînes de polymère et une distribution de masses molaires plus étroite que les PEBDL Ziegler-Natta. Du fait de leur structure moléculaire, ils présentent des taux de cristallinité légèrement supérieurs à ceux des PEBD mais qui restent tout de même inférieurs à 60%.

Sur les 54 millions de tonnes de polyéthylène consommées dans le monde en 2000, les PEHD représentent 42% du marché, les PEBD 32% et les PEBDL 26%. Cependant, ce sont les PEBDL qui ont subi, ces dernières années, la plus forte croissance. Les statistiques leur accordent d'ailleurs une croissance annuelle de l'ordre de 10% entre 2000 et 2010 au détriment des PEBD (–1%) et des PEHD (+3%). Cette catégorie de polyéthylène constitue donc, avec le polypropylène, un des polymères à plus fort potentiel de croissance dans les années à venir dans le secteur des polymères de grande diffusion.

Le procédé de polymérisation et, notamment la nature du catalyseur utilisé définissent donc la structure moléculaire des polymères qui se caractérise par :

- la longueur des chaînes qui les constituent et leur distribution,
- leur nombre de ramifications courtes et longues,
- la nature et la répartition de leurs ramifications.

Le domaine de la catalyse est donc le secteur clé de la pétrochimie, qui permet aux producteurs de polymère d'adapter leurs produits aux besoins du marché. Pour accélérer et réduire les coûts de développement des catalyseurs, des techniques combinatoires qui permettent l'étude simultanée d'un grand nombre de catalyseurs, ont alors fait leur apparition depuis quelques années. Cependant pour être performantes elles doivent être accompagnées de méthodes d'analyse des polymères rapides, pratiques, nécessitant peu de matière et présentant une bonne sensibilité à de petites différences structurales. Or, actuellement les méthodes traditionnellement utilisées ne répondent pas à ces critères et, notamment à celui de rapidité (chapitre 1).

L'objectif de ce travail est donc de développer une ou des méthodes d'analyse permettant de caractériser principalement la répartition des ramifications[3] *courtes et la présence de ramifications longues dans les PEBDL en accord avec les critères énoncés précédemment.*

Pour atteindre notre objectif, des polymères de structures moléculaires différentes et bien caractérisées ont été utilisés (chapitre 2). De plus, en accord avec les théories moléculaires (chapitre 1), nous nous sommes intéressés à l'influence de la mise en solution des PEBDL dans un solvant organique sur leur comportement en écoulement et en cristallisation (chapitre 2). L'influence de la réduction de l'état d'enchevêtrement des chaînes par leur dilution a ensuite été étudiée par les différentes techniques explorées.

[3] Les expressions « ramifications » et « polymères ramifiés » sont les termes reconnus par la nomenclature actuelle mais les termes « branchements » et « polymères branchés » étant très largement présents dans la littérature, seront également fortement utilisés au cours de ce manuscrit.

A l'heure actuelle, la littérature fait largement état de l'impossibilité de rendre compte, par une seule méthode d'analyse, des ramifications longues et courtes le long des chaînes car elles n'influencent pas les mêmes propriétés physiques des polymères. Ainsi, les branchements longs en s'enchevêtrant avec leurs chaînes voisines modifient le comportement rhéologique des polymères alors que les ramifications courtes perturbent essentiellement leur mode de cristallisation. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés à des méthodes de rhéologie (rhéologie exponentielle et par transformée de Fourier) et de cristallisation (cristallisation par auto-ensemencement) dont les principes et les protocoles expérimentaux sont présentés dans le troisième chapitre de ce document.

L'actuel engouement scientifique pour la rhéologie dans le domaine des grandes déformations résulte de l'échec de la rhéologie aux petites déformations pour caractériser rapidement la structure moléculaire des polymères, mais surtout de la grande sensibilité de la rhéologie en élongation à la présence de branchements longs. En effet, cet écoulement qui impose au matériau une déformation augmentant exponentiellement au cours du temps à taux d'élongation constant, différencie très facilement le comportement d'un polymère branché de son homologue linéaire par le phénomène de durcissement 'strain-hardening' correspondant à une augmentation de la contrainte au-delà des valeurs prédites par les modèles de la viscoélasticité linéaire. Cependant, l'expansion de cette technique a été limitée par sa grande difficulté de mise en œuvre et la nécessité d'un appareillage spécifique coûteux. L'intérêt général s'est alors porté sur des méthodes rhéologiques permettant d'appliquer de grandes déformations avec des rhéomètres classiques imposant des écoulements en cisaillement. La rhéologie par transformée de Fourier et exponentielle font partie de cette dernière catégorie de méthodes et présentent également la particularité de caractériser le comportement des polymères en régime transitoire. Cependant, même si la littérature présente ces méthodes comme des techniques du futur, jusqu'à présent aucune étude n'a vraiment été réalisée sur leur sensibilité à la structure moléculaire des polymères, lacune à laquelle nous avons remédié dans le quatrième chapitre de ce document.

La technique développée pour rendre compte de la répartition des branchements courts repose, comme les techniques traditionnelles, sur la capacité des chaînes à cristalliser à une température donnée en fonction de leur structure moléculaire. L'amélioration apportée se situe au niveau du temps d'analyse qui est réduit en incorporant le principe de cristallisation par auto-ensemencement. Cette méthode a été développée à partir de deux dispositifs expérimentaux différents : microscopie optique et analyse calorimétrique à compensation de puissance (DSC). Les résultats obtenus par ces deux techniques seront validés par rapport à la technique TREF qui constitue la méthode de référence dans ce domaine (chapitre 5).

En dernier lieu dans une conclusion générale, les principales avancées apportées par notre travail dans le domaine de la caractérisation rapide de la structure moléculaire des polymères seront résumées, en dégageant des voies pour des études futures.

Chapitre 1 :

Les méthodes de caractérisation traditionnelles des polyéthylènes

Il est, à l'heure actuelle, largement reconnu que la microstructure des chaînes de polymère (masse molaire moyenne, polymolécularité, défauts…) joue un rôle important sur leurs propriétés mécaniques macroscopiques ainsi que sur leurs propriétés de mise en forme. Pour cette raison, il est indispensable de pouvoir en rendre compte. Cependant, tous les paramètres moléculaires définissant la microstructure d'une chaîne n'influencent pas de la même manière le comportement des polymères. Ainsi, les polymères ne peuvent pas être caractérisés par une seule méthode d'analyse mais plutôt par un ensemble de méthodes qui fournissent chacune une information particulière. Classiquement ce sont des méthodes de rhéologie, de chromatographie ou de fractionnement qui ont été développées depuis quelques années et qui sont traditionnellement utilisées.

L'objectif de ce premier chapitre est de faire état de l'ensemble des méthodes de caractérisation développées jusqu'à présent en soulignant principalement l'information qu'elles fournissent ainsi que leurs limites afin de mettre en évidence, dans ce domaine déjà largement étudié de la caractérisation des polymères, les améliorations qui peuvent y être apportées.

Les modèles théoriques utilisés pour obtenir des informations sur la microstructure des chaînes à partir de données rhéologiques seront également présentés dans ce chapitre. L'objectif recherché à ce niveau est de présenter leurs fondements en définissant clairement leur domaine de validité. Le modèle de la reptation développé par Doi et Edwards, dans le cas des polymères linéaires, et étendu aux cas des polymères branchés par McLeish et Larson, sera particulièrement développé car, comme nous le verrons par la suite, ce modèle nous permettra de comprendre bon nombre de résultats obtenus lors de nos études menées dans le domaine des grandes déformations.

I. Caractérisation rhéologique des polymères **7**
I.A. Introduction : 7
I.B. Le principe de superposition de Boltzmann 8
I.C. Les tests rhéologiques 9
I.C.1) Les tests en cisaillement 9
I.C.1.(a) Polymolécularité 10
I.C.1.(b) Ramifications longues 12
I.C.2) Les tests en élongation 13
I.D. Les modèles de la viscoélasticité linéaire 14
I.D.1) Le modèle de Maxwell 14
I.D.2) Les modèles moléculaires 16
I.D.2.(a) Les polymères linéaires 16
I.D.2.(b) Les polymères ramifiés 21
I.D.2.(c) Conclusion 25

II. Caractérisation physico-chimique des polymères **26**
II.A. Introduction 26
II.B. Distribution et masse molaire moyenne 27
II.B.1) Préambule 27
II.B.2) GPC-réfractométrie 28
II.C. Les ramifications 30
II.C.1) Les différents types de ramifications 30
II.C.2) RMN-^{13}C 30
II.C.3) Les ramifications courtes (SCB) 31
II.C.3.(a) GPC-TFIR 32
II.C.3.(b) TREF 33
II.C.3.(c) CRYSTAF 35
II.C.3.(d) Analyse calorimétrique 37
II.C.4) Les ramifications longues (LCB): 39
II.D. Conclusion : 41

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES **43**

La littérature fait état de deux grandes classes de méthodes d'analyse permettant d'obtenir des informations sur la microstructure des chaînes de polymère :

- ☞ des méthodes rhéologiques,
- ☞ des méthodes plus physico-chimiques telles que la chromatographie, le fractionnement par cristallisation ou la RMN.

Toutes ces méthodes forment, comme nous allons le voir, un ensemble de techniques complémentaires donnant une information relativement complète sur la structure moléculaire des chaînes polymères.
Les modèles théoriques de la reptation [Doi et Edwards, 1986] décrivant, par une approche moléculaire, le comportement en écoulement des polymères permettent de confirmer les observations expérimentales selon lesquelles les méthodes basées sur la rhéologie ne sont sensibles qu'aux chaînes suffisamment longues pour s'enchevêtrer avec ses chaînes voisines. Ainsi, ces méthodes ne sont susceptibles de fournir des informations que sur la polymolécularité ou la présence de branchements longs dans les polymères par des approches plus ou moins empiriques. Les méthodes physico-chimiques quant à elles, du fait de la diversité des principes physiques qui les régissent, permettent d'obtenir plus d'informations sur la structure moléculaire des chaînes polymères car elles réalisent une analyse plus locale des entités chimiques constituant la chaîne. Des informations sur la polymolécularité, la distribution et la nature des branchements courts et longs sont alors classiquement obtenues par ces méthodes.

I. Caractérisation rhéologique des polymères

I.A. Introduction :

La rhéologie est la science qui permet de caractériser la réponse des matériaux à une sollicitation mécanique. Pour cela, le comportement des matériaux est exprimé en termes de tenseurs des contraintes et des déformations qui permettent de définir des fonctions viscoélastiques caractérisant le comportement des polymères et donc indirectement la structure moléculaire de leurs chaînes.
Classiquement les tests rhéologiques sont menés à déformation imposée même si depuis quelques années des rhéomètres à contrainte imposée ont vu le jour. Dans ces conditions, les tests réalisés se répartissent en trois régimes : faible déformation, forte déformation et déformation à vitesse de déformation constante ('steady strain rate'). Selon le régime de sollicitation accessible, les fonctions viscoélastiques telles que la viscosité ne dépendent pas des mêmes variables physiques ainsi, plus la sollicitation sera de grande amplitude ou rapide plus la réponse du polymère deviendra dépendante de l'amplitude, de la vitesse et de la nature de la déformation [Macosko, 1994].
Actuellement, les rhéomètres permettent d'imposer des écoulements en cisaillement ou en élongation. Cependant, même si les rhéomètres élongationnels prennent de plus en plus d'importance, le comportement des polymères est classiquement caractérisé à l'état fondu en cisaillement sous des sollicitations de faible amplitude ou de faible vitesse de déformation. L'avantage de ces conditions expérimentales est qu'il existe une théorie, la théorie de la viscoélasticité linéaire régie par le principe de Boltzmann, qui permet de corréler de façon simple le comportement des polymères à certains de leurs paramètres structuraux tels que leur masse molaire moyenne ou leur polymolécularité [Thimm et al.,1999] [Maier et al., 1998] [Shroff et al., 1995]. Leur inconvénient est que les chaînes polymères y sont caractérisées dans des conditions très éloignées de celles imposées durant leur mise en forme. Un autre

inconvénient majeur des écoulements en cisaillement est que les polymères branchés (branchements longs) et linéaires présentent de façon non différentiable un comportement d'adoucissement 'strain-softening' (diminution de la viscosité au cours du temps par rapport à la prédiction de la viscoélasticité linéaire [Zülle et al., 1987]) alors que sous des écoulements en élongation, ils se distinguent facilement par le phénomène de durcissement 'strain-hardening' (augmentation de la viscosité au cours du temps par rapport à la prédiction de la viscoélasticité linéaire) [McLeish et Larson, 1998]. Chaque type d'écoulement permet donc de révéler des caractéristiques structurales des polymères différentes.

L'objectif de cette partie est de présenter l'information sur le comportement et la structure des polymères qui peut être obtenue par chaque test rhéologique en soulignant la limite des méthodes utilisées. Cependant, pour extraire des informations sur la structure moléculaire des chaînes polymères à partir de leur comportement en écoulement, des modèles moléculaires doivent être utilisés. Pour cette raison, les modèles de la reptation développés par Doi et Edwards pour les polymères linéaires et étendus par la suite aux polymères branchés par McLeish et Larson seront présentés.

I.B. Le principe de superposition de Boltzmann

Ce principe régit toute la théorie de la viscoélasticité linéaire (domaine des petites déformations) et est également à la base des théories de la viscoélasticité non-linéaire (domaine des grandes déformations) qui seront présentées ultérieurement. Il permet notamment d'expliciter pourquoi les tests rhéologiques caractérisant le comportement viscoélastique des polymères mesurent leur module de relaxation $G(t,\gamma_0)$, défini comme le rapport entre la contrainte de cisaillement $\sigma(t)$ mesurée et la déformation imposée γ_0 [Dealy et Wissbrun, 1990]. Dans le domaine linéaire ou des petites déformations, le module de relaxation est indépendant de l'amplitude de la déformation imposée γ_0, la réponse du matériau apparaît alors comme proportionnelle à chaque instant à la déformation.

Le principe de superposition de Boltzmann consiste à considérer que pour une expérience où une série de sauts de déformation est imposée, la contrainte résiduelle mesurée est la somme des contributions en contrainte de chaque déformation élémentaire. Ce principe peut être généralisé à une déformation non constituée d'une suite finie de sauts de déformation où l'histoire du matériau est prise en compte par une intégrale depuis l'instant t = 0 :

$$\sigma(t) = \int_0^t G(t-t')d\gamma(t') = \int_0^t G(t-t')\dot{\gamma}(t')dt' \qquad \textbf{(I.A.1)}$$

Dans le domaine de la viscoélasticité linéaire, le processus de relaxation des polymères est indépendant de l'amplitude de la déformation appliquée mais aussi de sa cinétique. Il en résulte que la contrainte de cisaillement $\sigma(t)$ peut-être remplacée par le tenseur de contrainte τ_{ij} et la déformation $d\gamma(t)$ par le tenseur de déformation infinitésimale γ_{ij}. L'expression (I.A.1) se généralise alors sous la forme suivante :

Principe de Boltzmann

$$\tau_{ij}(t) = \int_0^t G(t-t')\dot{\gamma}_{ij}(t')dt' \qquad \textbf{(I.A.2)}$$

Le principe de Boltzmann permet donc de relier, via le module de relaxation du polymère, le tenseur des déformations infinitésimales au tenseur des contraintes. Tout l'intérêt de ce principe repose dans le fait que, dans le domaine des petites déformations, la réponse du polymère étant indépendante de la nature de la déformation imposée, le comportement du polymère sous n'importe quel type de déformation est caractérisé à partir du moment où son module de relaxation est connu. Pour cette raison, tous les tests expérimentaux ainsi que les modèles théoriques développés cherchent à caractériser ou à proposer une expression analytique du module de relaxation des polymères.

I.C. Les tests rhéologiques

I.C.1) Les tests en cisaillement

Les rhéomètres appliquant des déformations en cisaillement peuvent être subdivisés en deux groupes selon la façon dont l'écoulement est généré :

- par cisaillement du fluide entre une surface solide fixe et une autre mobile : tests en plan-plan, cône-plan, Couette…
- par une différence de pression entre les extrémités d'un capillaire : tests en rhéomètrie capillaire.

Tous ces tests permettent d'obtenir plus ou moins facilement des informations sur le module de relaxation G(t) ou G(ω), les fonctions viscoélastiques telles que la viscosité en fonction du temps ou du taux de cisaillement et les coefficients de première et seconde force normale [Macosko, 1994a].

La rhéométrie capillaire met en jeu un écoulement de Poiseuille au cours duquel la déformation est hétérogène dans la section du capillaire. Les tests menés dans ce domaine ont pour principal objectif de mesurer des fonctions viscoélastiques telles que la viscosité. Ce type de rhéomètre est très utilisé car il permet d'appliquer des taux de cisaillement plus élevés ($\dot{\gamma} \geq 10\ s^{-1}$) qu'avec les rhéomètres à rotation tels que ARES, RMS et d'approcher ainsi les conditions intervenant dans les procédés de mise en forme des polymères. Cette technique est donc souvent utilisée comme un premier test de la faisabilité de mise en forme des polymères.

Malgré les avantages de la rhéométrie capillaire, la littérature fait peu état de méthodes d'analyse de la structure moléculaire des polymères utilisant les données obtenues par cette technique car elle ne permet pas d'obtenir le module de relaxation intervenant dans les modèles moléculaires (voir paragraphe 'Les modèles moléculaires'). Ainsi, les méthodes développées préfèrent utiliser les données issues des rhéomètres à rotation.

Pour le polyéthylène, les tests les plus utilisés en rhéométrie rotationnelle sont réalisés avec des outils en configuration plan-plan ou cône-plan. Bien que la configuration des outils plan-plan n'engendre pas, contrairement à la configuration cône-plan, une déformation homogène dans tout l'échantillon, les deux géométries d'outil sont en pratique utilisées de façon équivalente en petite déformation. Les tests réalisés, dans ce cas, peuvent être réalisés en transitoire ou en dynamique pour obtenir respectivement le module de relaxation temporel G(t) ou fréquentiel G*(ω).

En pratique pour limiter la durée des expériences, les polymères sont classiquement étudiés dans le domaine fréquentiel sur la plage de pulsations [10^{-2} ;100]rad/s en utilisant le principe de superposition temps-température [Dealy et Wissbrun, 1990]. Dans ce cas, la déformation, le taux de cisaillement et la contrainte varient de façon sinusoïdale au cours du temps. Des

grandeurs complexes de ces fonctions sont alors définies et notées respectivement $\gamma^*(\omega)$, $\dot{\gamma}^*(\omega)$ *et* $\sigma^*(\omega)$ où ω est la pulsation en rad/s de la sollicitation. Dans ces conditions, le module de cisaillement complexe G*(ω) est défini comme le rapport entre la contrainte complexe σ*(ω) et la déformation complexe γ*(ω) et correspond donc à la transformée de Fourier du module de relaxation défini dans l'espace temporel (I.C.1).

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = j\omega\int_0^\infty G(t)e^{-j\omega t}dt = G'(\omega) + jG''(\omega) \qquad \textbf{(I.C.1)}$$

avec
$$\begin{cases} G'(\omega) = \omega\int_0^\infty G(t)\sin(\omega t)dt = \dfrac{\sigma_0}{\gamma_0}\cos\varphi & \textbf{Module élastique} \\ G''(\omega) = \omega\int_0^\infty G(t)\cos(\omega t)dt = \dfrac{\sigma_0}{\gamma_0}\sin\varphi & \textbf{Module visqueux ou de perte} \end{cases}$$

φ rend compte du déphasage entre la contrainte et la déformation et varie entre 0 et π/2 (φ=0 pour un fluide purement élastique et φ=π/2 pour un fluide purement visqueux).

Un autre avantage du domaine fréquentiel est que dans cet espace, les relations entre les fonctions viscoélastiques sont algébriques et simples [Dealy et Wissbrun, 1990].

La littérature fait état d'un certain nombre de méthodes plus ou moins empiriques donnant des informations sur la polymolécularité des polymères ou la présence de branchements longs à partir de ces données rhéologiques.

I.C.1.(a) Polymolécularité

Les méthodes les plus raffinées reposent sur les modèles de la reptation [Doi et Edwards, 1986] [Des Cloizeaux, 1989] qui permettent de relier la distribution des masses molaires des chaînes à leur module de relaxation. La première méthode développée a été proposée par Maier [Maier et al., 1998] qui a montré que la distribution des masses molaires d'un mélange bimodal de polystyrènes pouvait être déterminée par une méthode inverse avec une relative bonne précision à partir de la loi de mélange de Anderssen [Anderssen et al., 1998] qui rend compte, en un seul formalisme, des résultats théoriques obtenus par le modèle de la reptation et de la double reptation (I.C.1.a.1).

$$\frac{G(t)}{G_N^0} = \left(\int_{m_e}^{\infty} F^{1/\beta}(t,m)\frac{w(m)}{m}dm\right)^{\beta} \qquad \textbf{(I.C.1.a.1)}$$

F(t,m) est une fonction de Kernel décrivant le comportement en relaxation des polymères enchevêtrés [Wasserman, 1992], $m=M/M_0$ et $m_e=M_e/M_0$ (M : masse molaire du polymère, M_0 : masse molaire du monomère et M_e : masse entre deux enchevêtrements) est le degré de polymérisation du polymère, G_N^0 est la valeur du module au plateau, w(m) la distribution des masses molaires et β le paramètre de la loi de mélange généralisée dont la valeur dépend de la nature du polymère [Thimm et al., 2000].

La méthode de Maier fait donc intervenir deux calculs inverses pour déterminer la distribution w(m) des masse molaires des polymères à partir de leurs données rhéologiques :

1. Pour déterminer le spectre des temps de relaxation h(τ), à partir de G'(ω) et G''(ω) pour déterminer ensuite G(t) puisque

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \int_0^\infty h(\tau)\frac{\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2}\frac{d\tau}{\tau} \\ G''(w) &= \int_0^\infty h(\tau)\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}\frac{d\tau}{\tau} \end{aligned} \Rightarrow G(t) = \int_0^\infty \frac{h(\tau)}{\tau} e^{-t/\tau} d\tau \qquad \textbf{(I.C.1.a.2)}$$

2. Pour obtenir w(m) à partir de G(t) par la relation (I.C.1.a.1)

Or, les calculs inverses sont souvent difficiles à réaliser car ils entrent dans la classe des problèmes mal posés 'ill-posed problems' [Friedrich, 1996], qui aboutissent à des ambiguïtés puisque plusieurs solutions sont alors possibles. Dans l'approche de Maier la difficulté provient du fait qu'il cherche à déterminer une fonction inconnue (la distribution des masses molaires) à travers l'intégrale d'une grandeur (le module de relaxation) déterminée expérimentalement et donc incomplète et bruitée [Honerkamp, 1989]. Ces problèmes sont très nombreux dans le domaine de la rhéologie. Aussi, pour les résoudre et obtenir une solution unique, des méthodes de régularisation sont utilisées [Honerkamp et Weese, 1993]. Cependant du fait de ces calculs inverses, le domaine de validité des méthodes développées se limite à des polymères linéaires de polymolécularité étroite dont les caractéristiques sont plus facilement obtenues expérimentalement.

Thimm et al. [Thimm et al., 1999a] ont cherché à étendre le domaine de validité de la méthode de Maier en limitant le nombre de calculs inverses à réaliser. Pour cela, ils s'appuient sur une relation analytique reliant la distribution des masses molaires w(m) au spectre des temps de relaxation h(τ) du polymère (I.C.1.a.3).

$$w(m) = \frac{1}{\beta}\frac{\alpha^{1/\beta}}{\left(G_N^0\right)^{1/\beta}} h(km^\alpha)\left[\int_m^\infty \frac{h\left(km'^\alpha\right)}{m'} dm'\right]^{\left(\frac{1}{\beta}-1\right)} \qquad \textbf{(I.C.1.a.3)}$$

où β est, comme précédemment, le paramètre de la loi de mélange et α l'exposant reliant le temps de relaxation et la masse molaire : $\tau = km^\alpha$ avec α ≈ 3,4.

La méthode de Thimm et al. permet donc de supprimer un calcul inverse par rapport à la méthode de Maier puisque la relation (I.C.1.a.3) donne directement la distribution des masses molaires connaissant le spectre de relaxation h(τ) des polymères. Par contre, elle conserve les difficultés liées à la détermination du spectre des temps de relaxation h(τ) à partir des données rhéologiques G'(ω) et G''(ω) des polymères (I.C.a.2) et au choix de la valeur du paramètre β (I.C.1.a.3) [Thimm et al., 2000]. L'amélioration apportée par Thimm et al. se situe donc essentiellement au niveau d'un gain de temps par rapport à la méthode de Maier ce qui leur permet d'étudier des polymères linéaires légèrement plus polymoléculaires. Cependant, la distribution des masse molaires des polymères étudiés excède rarement deux décades [Thimm et al., 2000].

D'autres approches basées sur des formulations mathématiques plus simples que celles de Maier et Thimm sont également présentées dans la littérature : Bersted 'The partition Model' [Mavridis et Shroff, 1993] et Garcia-Franco et Mead 'Le modèle Cole-Cole' [Garcia-Franco et Mead, 1999]. Cependant, bien que les fondements de ces méthodes soient plus simples, elles reposent également sur la détermination expérimentale du spectre de relaxation des polymères à partir de leurs modules dynamiques G'(ω) et G''(ω). Or, pour obtenir une information précise sur la polymolécularité des polymères, il faut pouvoir expérimentalement accéder à l'ensemble de leurs temps de relaxation. Ceci étant d'autant plus difficile à réaliser que le polymère présente une polymolécularité importante, ce dernier point constitue une

limitation importante de toutes ces méthodes qui sont alors peu utilisables dans le domaine des polymères commerciaux.

Pour contourner le problème précédent, des méthodes ne nécessitant pas la détermination des spectres de relaxation des polymères ont été développées. Elles proposent de rendre compte de la polymolécularité des polymères par des indices plus ou moins empiriques dont Shroff et Mavridis proposent une description détaillée [Shroff et Mavridis, 1995]. Les indices présentés dans la littérature sont basés, pour la plupart, sur les équations de la viscoélasticité linéaire et permettent de rendre compte de la polymolécularité des chaînes car ils sont proportionnels à la valeur au plateau de la complaisance J_e^0 , grandeur elle-même proportionnelle à la polymolécularité du spectre des temps de relaxation (τ_w / τ_n). Mais ceci n'est valable que dans le cas de la limite asymptotique des faibles fréquences où le comportement du polymère est essentiellement dominé par les chaînes de forte masse molaire. La plupart des indices développés permettent donc de rendre compte principalement de la distribution de ces chaînes. Pour contourner cette restriction, Shroff et Mavridis ont proposé un indice de polymolécularité noté PDR défini à partir de trois valeurs de la viscosité dynamique choisies de sorte à couvrir la plus large plage de fréquence et qui soient accessibles expérimentalement [Shroff et Mavridis, 1995].
Le problème commun à tous ces indices de polymolécularité est leur sensibilité à la présence de ramifications longues qui augmentent artificiellement la polymolécularité des polymères. Leur utilisation pour les polymères branchés qui constituent une grande partie des polymères commerciaux, est donc difficile [Shroff et Mavridis, 1995].

I.C.1.(b) Ramifications longues

La littérature fait état de deux types de méthodes pour rendre compte de ces ramifications, reposant sur deux influences différentes des branchements longs sur le comportement des chaînes :

- ils induisent une diminution du rayon de giration R_g des chaînes macromoléculaires,
- ils modifient fortement le comportement rhéologique des polymères et notamment, leur spectre de relaxation.

Bien que l'influence des branchements longs sur le comportement rhéologique des polymères soit plus importante que sur leur rayon de giration, la méthode d'analyse traditionnelle repose sur la comparaison du rayon de giration d'un polymère branché par rapport à son homologue linéaire. Le principe de cette méthode est présenté à la fin de ce chapitre. L'existence de peu de méthodes purement rhéologiques pour caractériser la présence de ces ramifications dans les polymères provient du fait que la rhéologie linéaire (domaine des petites déformations) distingue difficilement leur influence de celle des chaînes de forte masse molaire. Malgré cela, quelques méthodes d'analyse rhéologiques d'origine souvent empiriques ont été développées. Parmi elles, on trouve des indices introduits pour rendre compte de l'influence des branchements longs sur leur viscosité tels que le Long Chain Branching Index, LCBI [Shroff et Mavridis, 1999] ou le Dow Rheology Index, DRI [Lai et al., 1994] ainsi que des méthodes basées sur le rapport de la masse molaire moyenne des polymères obtenue par GPC et à partir de leur comportement en rhéologie linéaire [Wood-Adams et Dealy, 2000]. L'inconvénient majeur de ces approches est que leurs domaines de validité se restreignent aux polymères faiblement branchés et présentant une faible polymolécularité (I~2).
Des méthodes utilisant l'influence des branchements longs sur l'énergie d'activation caractérisant les polymères ont également été proposées [Shroff et Mavridis, 1999]. Cependant l'inconvénient majeur de ces méthodes est que s'il est certain que la présence de

branchements longs induit une augmentation de l'énergie d'activation des polymères [Crosby et al., 2002], l'implication réciproque n'est pas nécessairement vraie.

On retrouve donc les faiblesses de la rhéologie en cisaillement dans le domaine des petites déformations pour caractériser, de façon univoque, l'influence de la présence de branchements longs dans les polymères commerciaux.

I.C.2) Les tests en élongation

Il existe plusieurs types d'écoulement élongationnel : uniaxial, biaxial équilibré ou non. Cependant, classiquement, les mesures rhéologiques réalisées en laboratoire portent le plus souvent sur des écoulements uniaxiaux car ce sont les plus simples à mettre en œuvre et à interpréter. Au cours de ce type de test, la déformation est appliquée à une éprouvette liquide à vitesse de déformation et température constantes en cherchant à maîtriser les forces de masse. Or, si l'échantillon est sollicité à une vitesse de déformation constante cela signifie qu'un allongement exponentiel lui est appliqué.
Dans le domaine de l'élongation uniaxiale principalement deux types de rhéomètres sont présents :

- le rhéomètre de Münstedt qui permet l'étirage, entre un mors fixe et un mors mobile, d'un échantillon placé dans un bain d'huile à température contrôlée choisie pour supprimer les effets des forces de masse. Il existe une autre version de ce rhéomètre où les deux mors sont mobiles. L'inconvénient majeur de ce dispositif est que la déformation subie par l'échantillon est limitée par les dimensions du bain d'étirage. Un allongement d'un facteur 10 et des vitesses de déformation faibles ($<1s^{-1}$) sont alors applicables.
- le rhéomètre de Meissner permet d'étirer les échantillons à longueur constante entre deux systèmes munis de roues crantées. L'échantillon est chauffé par un four à convection et l'éprouvette est supportée par un coussin de gaz. Cette méthode présente l'avantage de permettre des allongements plus grands, de l'ordre de 1000, et d'appliquer des vitesses de déformation plus importantes qu'avec le rhéomètre de Münstedt (quelques s^{-1}). Cependant les vitesses accessibles restent inférieures à celles mises en jeu dans les procédés de mise en forme.

Remarque :

La difficulté liée aux tests en élongation est de s'assurer que la déformation dans l'échantillon est homogène. De nombreuses précautions expérimentales doivent donc être prises pour vérifier les conditions précédentes. De ce fait, les tests en élongation sont réputés pour leur difficulté de mise en œuvre par rapport à ceux menés en cisaillement.

Pour se rapprocher le plus possible des conditions de sollicitation présentes dans les procédés de mise en forme d'autres types d'écoulement en élongation ont été développés tels que le filage isotherme instrumenté ou des écoulements convergents. Cependant bien que ces écoulements soient plus proches de la réalité, leur interprétation se trouve complexifiée par un déformation non homogène dans l'échantillon (filage) ou l'existence d'un écoulement mixte cisaillement-élongation (écoulements convergents).

Une autre difficulté liée aux tests en élongation par rapport à ceux développés en cisaillement est que la déformation imposée écarte fortement les chaînes de polymère de leur conformation d'équilibre. On entre alors dans le domaine de la rhéologie en grande déformation et la théorie de la viscoélasticité linéaire des polymères n'est plus applicable. Depuis quelques années des modèles relativement performants tels que celui développé par Wagner [Wagner et al., 2000] dont les principes sont présentés dans le chapitre 4 de ce document, ont vu le jour et

permettent à l'heure actuelle de rendre relativement bien compte du comportement de polymères commerciaux en élongation. Ce développement théorique a fortement contribué à l'intérêt scientifique actuellement porté aux forts écoulements. Cependant malgré ces progrès, la littérature ne fait état d'aucune méthode permettant de quantifier la présence de branchements longs le long des chaînes par des données obtenues en rhéologie en élongation. Par contre, elle s'étend largement sur la capacité de ce type de test à différencier avec une bonne sensibilité le comportement des polymères linéaires et branchés du fait que les polymères branchés révèlent un comportement de durcissement 'strain-hardening' sous un écoulement en élongation contrairement à leurs homologues linéaires présentent un phénomène d'adoucissement 'strain-softening' [McLeish et Larson, 1998] [Bin Wadud et al., 2000].

⚠

La rhéologie en élongation qui se situe dans le domaine des grandes déformations apparaît comme un écoulement pertinent pour mettre en évidence rapidement la présence de branchements longs dans les polymères. Au cours de ce type d'écoulement les matériaux sont soumis à une déformation évoluant exponentiellement au cours du temps.

I.D. Les modèles de la viscoélasticité linéaire

La présentation des tests rhéologiques a révélé la nécessité de s'appuyer sur des modèles théoriques pour obtenir des informations sur la microstructure des chaînes de polymère à partir de ce type de données. La littérature propose, en général, deux types de modèles : des modèles phénoménologiques (modèle de Maxwell) et des modèles microscopiques plus complets et donc plus complexes, qui décrivent, à partir du microscopique, le comportement macroscopique des matériaux (modèle de la reptation). Bien évidemment seule la deuxième catégorie de modèle permet d'envisager de déduire des informations quantitatives sur la structure moléculaire des chaînes.
L'objectif ici est de présenter les principes sur lesquels ces modèles reposent, leur domaine de validité ainsi que leurs principales prédictions.

I.D.1) Le modèle de Maxwell

C'est le modèle le plus simple de la viscoélasticité linéaire et le plus utilisé [Dealy et Wissbrun, 1990] [Agassant et al., 1996]. Il rend compte du caractère à la fois élastique et visqueux des polymères en associant en série un ressort, de module élastique G, et un amortisseur, de viscosité η (Figure I-1).

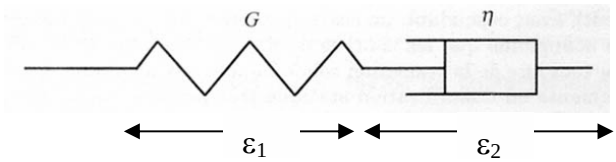


Figure I-1 : Elément de Maxwell linéaire, liquide de Maxwell.

Dans la version la plus simple du modèle de Maxwell, un seul temps de relaxation $\lambda=\eta/G$ est défini pour le polymère. Cependant sous cette forme, ce modèle ne permet de rendre compte que partiellement du comportement des polymères commerciaux qui ont une large distribution de temps de relaxation. Pour pallier à cette limitation, le modèle de Maxwell linéaire généralisé constitué de N éléments (γ_i ; G_i) disposés en parallèle, a été développé.

La déformation totale du fluide de Maxwell apparaît alors comme la somme de celle du ressort et de l'amortisseur. Dans ces conditions, le comportement du fluide de Maxwell généralisé est caractérisé par la suite d'équations différentielles suivante :

$$\begin{cases} \sigma_i + \lambda_i \dfrac{d\sigma_i}{dt} = \eta_i \dfrac{d\gamma}{dt} \\ \sigma(t) = \sum_{i=1}^{N} \sigma_i(t) \end{cases} \qquad \textbf{(I.D.1.1)}$$

où $\sigma_i(t)$ est la contribution à la contrainte du $i^{ième}$ élément de Maxwell et $\lambda_i=\eta_i/G_i$.

L'avantage du modèle de Maxwell est qu'il permet, de manière simple, de décrire de nombreux comportements caractéristiques des polymères tels que le retard à l'établissement de la contrainte lors d'un saut de déformation d'amplitude γ_0 ou sa relaxation lors de la suppression de l'écoulement. Il permet également d'obtenir une expression analytique du module de relaxation (I.D.1.2) et donc de toutes les grandeurs viscoélastiques et, notamment de la viscosité (I.D.1.3), à partir d'un ensemble de deux paramètres (G_i, λ_i) où G_i est le module élastique et λ_i, le temps de relaxation de l'élément i.

$$G(t) = \sum_{i=1}^{N} G_i \times \exp(-t/\lambda_i) \qquad \textbf{(I.D.1.2)}$$

$$\eta(t) = \sum_{i=1}^{N} \eta_i \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_i}\right)\right] \text{ avec } \eta_i = G_i\lambda_i \qquad \textbf{(I.D.1.3)}$$

De la relation (I.D.1.3), il ressort que la viscosité limite aux temps longs η_0 n'est rien d'autre que la viscosité de Maxwell et est déterminée à partir de la seule connaissance des paramètres (G_i, λ_i) du modèle de Maxwell. Classiquement, les valeurs de ces paramètres sont déterminées à partir des caractéristiques dynamiques des polymères telles que les courbes maîtresses de G' et G'' obtenues à une température T_0 donnée afin d'avoir la plage de fréquence la plus large possible.

Dans notre étude, la détermination des valeurs des paramètres de Maxwell se fait sur 11 termes avec le mode non linéaire du logiciel Rhios de Rheometrics Scientific. Cette procédure fixe les modules de Maxwell G_i à des valeurs positives et ajuste les temps de relaxation λ_i en fonction. Les paramètres de Maxwell (G_i ;λ_i) n'ont donc pas de signification physique. La détermination de ces paramètres est un « problème mathématiquement mal posé » car les valeurs proposées ne sont pas uniques puisque les valeurs des paramètres λ_i dépendent fortement du choix de la valeur du paramètre G_i imposée.

Modèle de Maxwell généralisé en régime périodique :

A partir de l'équation caractéristique du fluide de Maxwell (I.D.1.1), le modèle de Maxwell généralisé permet également d'obtenir une expression analytique des modules élastique et visqueux G'(ω)et G''(ω) en écrivant la contrainte et la déformation sous leur forme complexe $\sigma = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \varphi)]$ et $\gamma = \gamma_0 \exp(i\omega t)$[Dealy et Wissbrun, 1990].

Le modèle de Maxwell permet de décrire rapidement et avec une relativement bonne approximation, le comportement rhéologique des polymères à partir d'une série de deux paramètres sans signification physique (G_i ;λ_i) dont les valeurs sont déduites des courbes de G' et G'' en fonction de la fréquence. Il fournit ainsi rapidement une information sur le temps de relaxation moyen des polymères et sur leur viscosité limite. Par contre, il ne peut pas donner une interprétation moléculaire du comportement des polymères.

I.D.2) Les modèles moléculaires

Ils proposent une expression analytique du module de relaxation des polymères à partir de la description des mouvements microscopiques mis en jeu durant le processus de relaxation des chaînes macromoléculaires qui les composent. Toutes les approches développées dans ce domaine, bien qu'elles fassent intervenir des phénomènes de relaxation des chaînes différents selon que les polymères sont linéaires ou branchés, s'appuient sur la théorie du tube introduite par de Gennes dans les années 1970.
Dans un premier temps, les principes et les limites du modèle de Doi et Edwards [Doi et Edwards, 1986], premier modèle développé à partir de la théorie du tube pour rendre compte du comportement en écoulement des polymères linéaires monomoléculaires, seront présentés afin de mieux comprendre les améliorations apportées, par la suite, par Marrucci [Marrucci, 1985] et des Cloizeaux [des Cloizeaux, 1989] pour étendre le domaine de validité du modèle de Doi et Edwards aux polymères linéaires polymoléculaires. Les extensions apportées au modèle du tube par McLeish et Milner [McLeish et Milner, 1999], pour rendre compte du comportement rhéologique des polymères ramifiés, seront ensuite abordées. Notamment, nous chercherons à souligner les mouvements microscopiques mis en jeu dans les polymères ramifiés qui permettent d'expliquer leurs différences de comportement par rapport à leurs homologues linéaires.

I.D.2.(a) Les polymères linéaires

Le modèle de Doi et Edwards permet de rendre compte du comportement rhéologique des polymères monomoléculaires linéaires de forte masse molaire fondus ou en solution concentrée [Doi et Edwards, 1986a] qui implique de prendre en compte la notion d'enchevêtrement. Cette notion a été introduite pour expliquer la différence de rhéologie mise en évidence expérimentalement entre les polymères fondus de forte masse molaire ou en solution concentrée et les polymères fondus de faible masse molaire ou en solution diluée dont le comportement peut être décrit par les modèles de Rouse ou de Bueche (modèle de Rouse modifié) [Dealy et Wissbrun, 1990]. Parmi ces différences de comportement, les plus marquantes sont [Dealy et Wissbrun, 1990]:

- une dépendance en $(M_w)^{3,4}$ de la viscosité pour des polymères de masse molaire $M_w>M_c=2M_e$ (M_e : masse entre deux enchevêtrements) au lieu d'une relation linéaire entre ces deux grandeurs dans le cas des polymères de faible masse ou en solution diluée,
- l'apparition au niveau du module de relaxation d'un plateau caoutchoutique pour les polymères de forte masse molaire ou en solution concentrée.

<u>Les modèles de Rouse et de Bueche</u> : [Dealy et Wissbrun, 1990]

Rouse considère qu'une chaîne est constituée de N segments reliant des masses m_i décrites par deux composantes pour caractériser leur comportement en écoulement (Figure I-2) :

- une composante visqueuse qui décrit le frottement des molécules les unes sur les autres et le saut d'une position à une autre, dont il est rendu compte par un coefficient de friction ζ, identique pour toutes les molécules, liant la force nécessaire à leur déplacement et leur vitesse,
- une composante élastique liée, lorsque la chaîne est étendue, aux restrictions du nombre de conformations accessibles qui diminue l'entropie du système. Par contre en l'absence de toute sollicitation, la chaîne revient à sa conformation d'équilibre moyenne (exploration de toutes ses conformations possibles), ce qui engendre une augmentation de l'entropie et donc une diminution de l'enthalpie libre du système. Cette composante est décrite par un ressort de Hooke de constante élastique k_i.

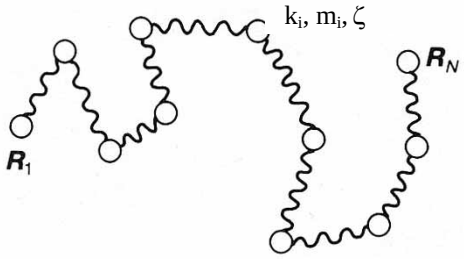


Figure I-2 : Représentation d'une chaîne de Rouse [Doi et Edwards, 1986]

Bueche étend le domaine de validité du modèle de Rouse au cas des polymères fondus de faible masse molaire sans y incorporer la notion d'enchevêtrement des chaînes. Il rend ainsi compte de la dépendance linéaire de leur viscosité limite avec leur masse molaire et du lien entre le temps de jonction entre le comportement newtonien et pseudo plastique des polymères et le temps de relaxation le plus long dont le modèle propose une expression.

Bien que l'accord quantitatif entre les prédictions des modèles de Rouse et de Bueche et l'expérience soit mauvais, la chaîne de Rouse est à la base du modèle développé par Doi et Edwards [Doi et Edwards, 1986].

La notion d'enchevêtrement précédemment introduite pour les polymères de forte masse molaire ou en solution concentrée permet de rendre compte d'un effet purement topologique qui ne traduit pas l'existence de points d'ancrage spécifiques le long des chaînes de polymère mais plutôt d'un état de contrainte de ces dernières dû à leur environnement qui réduit leurs mouvements. Les chaînes de polymère décrites comme des chaînes de Rouse ne peuvent alors plus se déplacer que selon leur propre longueur d'où l'introduction de la notion de la reptation des chaînes. Doi et Edwards décrivent alors leurs mouvements par un phénomène de diffusion à une dimension le long d'un tube défini par leur environnement et dont les dimensions (longueur L et diamètre a, $a \propto M_e^{1/2}$ où M_e est la masse entre deux enchevêtrements [Doi et Edwards, 1986a]) sont fixes au cours du temps.
Dans ce contexte, Doi et Edwards décrivent, par une approche mathématique, le comportement viscoélastique linéaire des polymères en associant au mouvement des chaînes deux temps caractéristiques, notés τ_e et τ_d :

- τ_e correspond aux temps de rééquilibrage des contraintes le long des segments de la chaîne de Rouse après sa déformation. Les mouvements qui se produisent durant cette échelle de temps très courte sont décrits par le modèle de Rouse car ils se produisent à une échelle bien inférieure à celle des enchevêtrements,

- τ_d correspond au temps de désenchevêtrement complet de la chaîne de son tube. Ce temps appelé temps de reptation correspond donc au temps de relaxation le plus long du polymère.

En général en plus des deux processus décrits précédemment, un autre processus de relaxation de la chaîne dans son tube est défini. Cette relaxation appelée dans la littérature 'Contour Length Fluctuation' [Doi et Edwards,1986a] correspond au retour de la chaîne à sa longueur d'équilibre après sa déformation. Cependant dans l'approche mathématique des modèles de la reptation [Doi et al., 1987], [Viovy et al., 1991] [Marrucci, 1985], cette relaxation est souvent considérée comme instantanée. En effet, Doi et Edwards montrent que le temps caractéristique de ces fluctuations de longueur de la chaîne pour revenir à sa conformation d'équilibre est de l'ordre du temps de relaxation de Rouse τ_R et que ce phénomène est donc négligeable pour des polymères pour lesquels τ_R/τ_d <<1 [Doi et Edwards, 1986b]. Cependant, si cette hypothèse se justifie pour les polymères linéaires soumis à de petites déformations pour lesquels le rapport M_e/M n'est pas très important (M :masse molaire du polymère ; Me : masse entre deux enchevêtrements) [Doi et Edwards, 1986a], elle n'est plus vraiment valable pour les polymères ramifiés ou soumis à de grandes déformations [Dealy et Wissbrun, 1990a] [Doi et Edwards, 1986a].

Dans ces conditions, Doi et Edwards proposent une expression analytique du module de relaxation (I.C.2.a.1) d'un polymère linéaire en considérant que seule la fraction $\psi(t)$ de chaîne encore confinée dans le tube contribue à sa relaxation.

$$G(t) = G_N^0 \psi(t) \qquad \textbf{(I.C.2.a.1)}$$

$$\text{avec } \psi(t) = \sum_{p,\text{impair}} \frac{8}{p^2\pi^2} \exp\left(-p^2 t/\tau_d\right) \qquad \textbf{(I.C.2.a.2)}$$

où G_N^0 est la valeur du module au plateau caoutchoutique et τ_d le temps de reptation de la chaîne

<u>Remarque</u> :
Comme nous allons le voir, tous les modèles moléculaires développés par la suite proposent une expression similaire à celle du modèle de Doi et Edwards (I.C.2.a.1) pour le module de relaxation des polymères avec une expression de la fraction $\psi(t)$ de polymère confiné dans le tube à l'instant t plus ou moins complexe en fonction des mouvements moléculaires pris en compte.

Par ailleurs Doi et Edwards montrent que, dans le cas des polymères linéaires, le temps de relaxation des chaînes s'exprime comme une loi de puissance cubique du nombre d'enchevêtrements le long de la chaîne (I.C.2.a.3)

$$\tau_d \propto (M/M_e)^3 \qquad \textbf{(I.C.2.a.3)}$$

avec M la masse du polymère et M_e la masse entre deux enchevêtrements [Doi et Edwards, 1986a].

Ce modèle, bien que simple et restrictif, présente l'avantage d'avoir été le premier modèle moléculaire permettant de décrire qualitativement le comportement viscoélastique linéaire des polymères ; au niveau quantitatif des écarts entre les prédictions de ce modèle et l'expérience sont encore observés. Notamment, le modèle sous-estime la dépendance de la viscosité limite et du temps de relaxation maximum des chaînes avec la masse molaire des polymères

puisqu'il prévoit $\eta_0 \propto M^3$ et $\tau_{max} \propto M^3$ alors que l'expérience met en évidence des exposants dont les valeurs sont plutôt comprises entre 3 et 3,7 [Doi et Edwards, 1987a]. Malgré cela, Graessley [Graessley, 1980] montre que globalement, le modèle surestime les valeurs de la viscosité limite et du temps de relaxation maximum des chaînes par rapport à l'expérience. Ces écarts s'expliquent par le fait qu'outre la reptation des chaînes d'autres processus de relaxation, non pris en compte par le modèle de Doi et Edwards, se produisent en réalité. Parmi ces phénomènes négligés, on trouve :

- le phénomène de fluctuation de la longueur du tube de la chaîne qui réduit la longueur du tube le long duquel la chaîne se déplace du fait de son retour à sa position d'équilibre nommé 'Contour Length Fluctuation' dans la littérature. Ce phénomène réduit le temps caractéristique de reptation de la chaîne de polymère τ_d de façon d'autant plus importante que le rapport (M_e/M) est important.
- le phénomène de relaxation des contraintes qui prend en compte l'évolution au cours du temps de l'environnement des chaînes [Doi et Edwards, 1987a]. Ce phénomène appelé 'Convection Constraint Release' dans la littérature revient à considérer qu'un point de contrainte près d'une chaîne donnée peut apparaître ou disparaître par convection du fait de l'écoulement (Figure I-3). Cette évolution au cours du temps de l'environnement des chaînes est à l'origine de deux phénomènes distincts jouant sur la géométrie du tube dans lequel la chaîne se déplace [Viovy et al., 1991] [Doi et al., 1987] :

    - le phénomène de réorganisation du tube qui correspond à un changement de sa conformation sans modification de ses dimensions (Figure I-3 c)),
    - le phénomène de dilatation du tube qui rend compte uniquement d'un changement de diamètre de ce dernier sans changement de sa conformation (Figure I-3 d)).

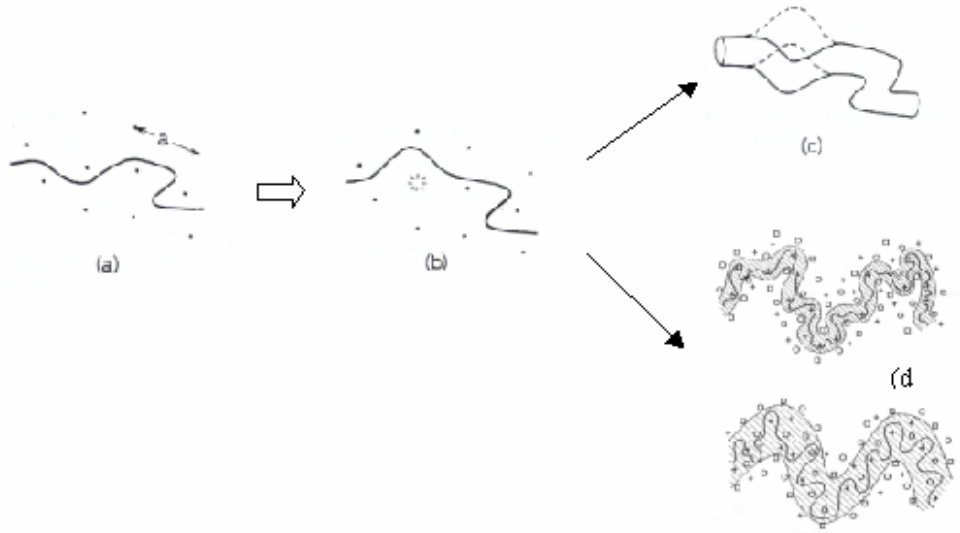


Figure I-3 : (a) Représentation 2D de la topologie des contraintes imposées à une chaîne donnée. Les contraintes sont représentées par les points par lesquels la chaînes ne peut pas passer
(b) Relaxation des contraintes se traduisant par la disparition d'un point
(c) Processus correspondant à un changement de conformation (sans changement de dimension) du tube lié à la relaxation d'une contrainte autour de la chaîne [Doi, 1987]
(d) Processus correspondant à une dilatation du tube (modification du diamètre du tube) liée à la relaxation d'une contrainte autour de la chaîne [Marrucci, 1985].

La littérature montre que pour décrire le comportement de la plupart des polymères commerciaux qui sont polymoléculaires et non pas monomoléculaires, la relaxation ne peut plus être attribuée uniquement au phénomène de reptation de la chaîne dans un environnement figé. Le modèle doit alors nécessairement prendre en compte le fait que la chaîne évolue dans un environnement mobile dont l'influence se traduit par une variation au cours du temps de la topographie du champ de contrainte autour de la chaîne et donc du tube dans lequel elle se déplace. Les premières approches [Klein, 1978] qui ont tenté de compléter le modèle de la reptation de Doi et Edwards pour rendre compte du comportement des polymères polymoléculaires en y incorporant le phénomène de relaxation des contraintes, n'ont pris en compte, dans un premier temps, que le phénomène de réorganisation du tube en le décrivant comme un phénomène de Rouse, de temps caractéristique τ_R. Cependant Viovy et Doi [Viovy et al., 1991] [Doi et al., 1987] ont montré que dans le cas de polymères polymoléculaires (cas de la plupart des polymères commerciaux) le phénomène de dilatation du tube ne pouvait pas être occulté. Pour cette raison Marrucci [Marrucci, 1985] a proposé un modèle pour les polymères polymoléculaires prenant en compte les phénomènes de relaxation par reptation et par dilatation du tube.

Le modèle de Marrucci s'appuie sur les bases du modèle de la reptation en considérant que le diamètre a et la longueur L du tube contenant une chaîne de polymère augmentent au cours du temps selon la relation $L/a=NF^{\nu}\cong NF$, où N ($=L_0/a_0$) correspond au nombre d'enchevêtrements par chaîne, ν à un exposant le plus souvent pris égal à 1 et F à la fraction de polymère qui n'a pas encore relaxé et qui est donc le pendant de la fonction ψ introduite par Doi et Edwards. Marrucci en propose d'ailleurs une expression dérivée de celle du modèle de Doi et Edwards (I.C.2.a.2) en considérant que le tube n'a plus un diamètre constant [Marrucci, 1985]. Marrucci conserve, de l'approche de Doi et Edwards, un coefficient de diffusion D de la chaîne de polymère le long de son tube constant au cours du temps.
Dans ce contexte, les prédictions du modèle de Marrucci révèlent que seule la dépendance du module de relaxation avec la fraction F de chaîne non relaxée, est modifiée par la prise en compte du phénomène de relaxation des contraintes par rapport au modèle de Doi et Edwards, telle que :

$$G(t) = G_N^0 F^{1+\nu}(t) \cong G_N^0 F^2(t) \qquad \textbf{(I.C.2.a.4)}$$

Globalement, le modèle de Marrucci propose une meilleure description du comportement rhéologique des polymères. Cependant, il ne prend toujours pas en compte le phénomène de rétraction de la chaîne dans son tube et ne fournit, ainsi, pas une meilleure description de la dépendance de la viscosité et du temps de relaxation du polymère avec sa masse molaire que celle du modèle de Doi et Edwards (I.C.2.a.3) [Marrucci, 1985]. Malgré cela, son approche constitue une avancée significative dans la description du comportement des polymères linéaires polymoléculaires car elle met en évidence que la prise en compte du phénomène de relaxation des contraintes prédit non plus une dépendance linéaire mais quadratique entre le module de relaxation des polymères et la fraction de chaîne qui n'a pas relaxé. Cependant ce résultat découle du choix de la valeur du paramètre ν dont Marrucci ne donne qu'une justification empirique.
des Cloizeaux [des Cloizeaux, 1989] par son modèle de la double reptation confirme par une approche moins empirique que celle de Marrucci les résultats de ce dernier. Pour cela, il décrit le phénomène de la relaxation des polymères comme un problème non plus à un seul corps mais à deux corps d'où le nom de son approche. Dans ce contexte, la fraction de chaîne qui n'a pas relaxé est équivalente à la probabilité P(t) d'existence d'un enchevêtrement le long de la chaîne définie par $P(t) = p_A(t)\times p_B(t)$ où $p_A(t)$ et $p_B(t)$ sont les probabilités de présence des deux chaînes mises en jeu dans l'enchevêtrement. La dépendance quadratique du module de relaxation en fonction de la fraction de chaîne non relaxée apparaît alors de façon explicite

d'un formalisme mathématique. Il justifie également la dépendance exponentielle en fonction du temps de la fraction de chaîne qui n'a pas relaxé en décrivant la reptation des chaînes comme un phénomène de pure diffusion et en montrant que l'expression de la fonction P(t) est solution de l'équation de Langevin [des Cloizeaux, 1989].

⚠

La prise en compte indispensable du phénomène de relaxation des contraintes en plus de celui de la reptation des chaînes pour décrire le comportement des polymères linéaires polymoléculaires implique que le module de relaxation G(t) des polymères devient, quelle que soit l'approche utilisée (Marrucci, des Cloizeaux), une fonction quadratique de la fraction de chaîne qui n'est pas sortie du tube au temps t. Par contre, le temps caractéristique de reptation des chaînes varie toujours, comme dans le modèle de Doi et Edwards, selon une loi de puissance cubique du nombre d'enchevêtrements le long des chaînes de polymère car le phénomène de fluctuation de la longueur du tube n'est pas pris en compte [McLeish et Milner, 1999].

I.D.2.(b) Les polymères ramifiés

Dans ce domaine, le modèle de la reptation des chaînes de Doi et Edwards échoue complètement. Notamment, il n'arrive pas à expliquer que les polymères, avec des branchements dont la longueur est au moins égale à la distance entre deux enchevêtrements, présentent :

- un spectre de relaxation plus large que celui des polymères linéaires,
- une plage de temps de relaxation qui varie exponentiellement avec le nombre d'enchevêtrements le long des branchements des chaînes de polymère,
- une viscosité peu sensible à la masse molaire du polymère.

McLeish et Milner [McLeish et Milner, 1999] expliquent cet échec par le fait que la reptation de la chaîne carbonée principale ne peut avoir lieu que si ses ramifications ont préalablement relaxé selon un phénomène de relaxation activée. Pour expliquer son approche McLeish se base sur la description des mouvements mis en jeu dans un polymère en étoile monomoléculaire (Figure I-4) dont la forme est équivalente à celle d'un polymère présentant un branchement long latéral (bras 3) [McLeish et Milner, 1999]. Il conserve l'approche de la théorie du tube de de Gennes et considère donc que chaque segment de la chaîne se comporte comme s'il était confiné dans un tube de diamètre a.

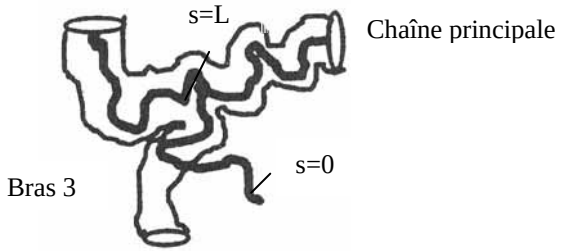


Figure I-4 : Mécanisme de relaxation d'un polymère en étoile. La rétraction du branchement commence par l'extrémité du branchement s=0.

A partir de la Figure I-4, on constate que la diffusion du centre de masse de la chaîne principale selon un phénomène de reptation implique la pénétration du branchement latéral (bras 3) dans le tube de la chaîne principale. Or, ce phénomène est défavorable pour des raisons entropiques car une énergie libre de 3kT est nécessaire pour chaque segment de chaîne

parcourant une distance a dans le tube d'un autre segment de chaîne. Il en résulte que le point d'ancrage de la ramification est peu favorable à des fluctuations de position et que la chaîne principale de la molécule ne pourra relaxer qu'après son branchement.

McLeish décrit, comme pour les polymères linéaires, la relaxation des polymères branchés à partir de deux paramètres : la valeur au plateau G_0 du module et un temps caractéristique τ_e qui n'est pas ici le temps de reptation de la chaîne, comme dans le modèle de Doi et Edwards, mais le temps de relaxation d'un enchevêtrement.

- Pour des temps inférieurs au temps caractéristique τ_e ($\omega>1/\tau_e$), les mouvements de l'extrémité libre du branchement ne sont pas gênés par la présence du tube, la relaxation se fait selon un processus de Rouse avec un temps caractéristique $\tau_R = \left(N_a / N_e \right)^2 \tau_e$ où N_a est le nombre de segments de la chaîne de Rouse de la ramification et N_e le nombre de segments entre deux enchevêtrements.

- Pour des temps supérieurs au temps caractéristique τ_e ($\omega<1/\tau_e$), les mouvements de la chaîne sentent la présence du tube. McLeish décrit alors la relaxation du branchement comme une succession de mouvements activés afin de rendre compte de la contrainte engendrée par le voisinage du branchement. Il attribue alors, à chaque segment de longueur a du branchement, un potentiel U(s) où s est l'abscisse curviligne le long du branchement dont l'origine est à l'extrémité libre de la ramification. Dans la version la plus simple de son approche, McLeish considère la relaxation des ramifications dans un environnement fixe et introduit un potentiel quadratique en fonction de l'abscisse curviligne s :

$$U(s) = \frac{3kT}{2Nb^2} s^2 + cte \qquad \textbf{(I.D.2.b.1)}$$

Logiquement, U(s) apparaît comme une fonction croissante de l'abscisse curviligne s. Chaque segment du branchement possède alors son propre temps de relaxation en fonction de son potentiel d'activation U(s) défini de la façon suivante :

$$\tau(s) = \tau_0 \exp\left[\frac{U(s)}{kT} \right] \qquad \textbf{(I.D.2.b.2)}$$

où τ_0 correspond à l'inverse d'une fréquence de tentative de relaxation et est proportionnel à $(M_a/M_e)^{3/2}$ [McLeish et Milner, 1999].

Des expressions (I.D.2.b.1) et (I.D.2.b.2), il apparaît que le temps de relaxation du polymère est dominé par les segments du branchement les plus près de son point d'ancrage puisque

$$\tau_{max} = \tau(L) = \tau_0 \exp\left(\frac{U(L)}{kT} \right) \approx \tau_0 \exp\left(\nu \frac{M_a}{M_e} \right) \qquad \textbf{(I.D.2.b.3)}$$

où M_a est la masse du branchement, M_e la masse entre deux enchevêtrements et ν une constante égale théoriquement à 15/8.

En accord avec le modèle de Doi et Edwards, McLeish définit le module de relaxation des polymères branchés comme l'intégrale le long du tube de la fraction ψ de la ramification qui n'a pas encore relaxé hors du tube (I.D.2.b.4). La fonction ψ proposée par McLeish présente une dépendance temporelle similaire à celle de Doi et Edwards puisqu'il l'exprime par une fonction de Poisson de sorte à rendre compte du caractère activé du processus de relaxation mis en jeu.

$$G(t) = G_0 \int_0^L \psi(s,t)ds \text{ avec } \psi(s,t) = \exp(-t/\tau(s)) \qquad \textbf{(I.D.2.b.4)}$$

où L est la longueur initiale du tube et $\tau(s)$ les temps de relaxation des segments du branchement donnés par l'expression (I.D.2.b.2).

L'expérience montre que le modèle de McLeish permet d'obtenir un bon facteur d'échelle entre les grandeurs dynamiques τ_{max} et η et la masse molaire des branchements. Par contre quantitativement, il surestime les données expérimentales. Pour obtenir un meilleur accord entre la théorie et l'expérience, la constante ν (cf I.D.2.b.3) doit être ajustée à 0,6 et non pas à 15/8. Ce désaccord entre le modèle et l'expérience s'explique, comme dans le cas du modèle de Doi et Edwards, par la non prise en compte de l'évolution au cours du temps de l'environnement des branchements. Pour prendre en compte ce phénomène, McLeish et Milner [McLeish et Milner, 1999] introduisent la notion de dilution dynamique du nombre d'enchevêtrements et définissent un nouveau potentiel pour la relaxation du branchement appelé potentiel effectif U_{eff}. Pour cela, ils s'appuient sur la dépendance exponentielle des temps de relaxation en fonction du potentiel U(s) qui leur permet de considérer que lorsqu'un segment s d'un branchement est en train de relaxer, les segments aux positions s' telles que s'< s (segments plus proches de l'extrémité libre du branchement) ont déjà relaxé depuis longtemps. Cela revient à considérer que les segments qui relaxent vite agissent comme des molécules de solvant sur les segments de chaîne qui n'ont pas encore relaxé. Pour tenir compte, de façon quantitative, de ce phénomène dans le processus de relaxation des polymères, il suffit alors de relier la masse entre enchevêtrements M_e à la concentration ϕ de segments qui n'a pas relaxé. Pour cela McLeish et Milner utilisent une relation analogue à celle obtenue pour rendre compte de la dilution des polymères dans un solvant theta [Daniels et al., 2001] :

$$M_e(\phi) = M_{e0}/\phi = M_{e0}/\left(1 - \frac{s}{L}\right) \qquad \textbf{(I.D.2.b.5)}$$

où M_{e0} et L sont respectivement la masse entre enchevêtrements et la longueur d'équilibre du tube du branchement au départ de la relaxation.

Dans ces conditions, le potentiel effectif $U_{eff}(s)$ n'est plus une fonction quadratique de l'abscisse curviligne s le long du branchement mais une fonction cubique de cette dernière (I.D.2.b.6).

$$U_{eff}(s) = kT\frac{15}{4}\frac{M_a}{M_{e0}}\left(\frac{s^2}{2L^2} - \frac{s^3}{3L^3}\right) \qquad \textbf{(I.D.2.b.6)}$$

L'utilisation de ce nouveau potentiel pour décrire la relaxation des différents segments du branchement permet de conserver la dépendance exponentielle du temps de relaxation du polymère avec le nombre d'enchevêtrements le long du branchement mais avec une meilleure prédiction quantitative [McLeish et Milner, 1999]. Par contre, la prise en compte de la notion de dilution dynamique du nombre d'enchevêtrements modifie légèrement l'expression (I.D.2.b.4) du module de relaxation décrivant les polymères ramifiés puisque l'évolution dans un environnement dilué de chaque élément du branchement doit être incorporée dans l'intégrale [McLeish et Milner, 1999] :

$$G(t) = \int_0^1 \frac{\partial G(\phi(x))}{\partial x} e^{-t/\tau(x)} dx \text{ avec } x=s/L. \qquad \textbf{(I.D.2.b.7)}$$

Un raffinement du modèle consiste à considérer que la masse M_e entre deux enchevêtrements n'est plus inversement proportionnelle à la concentration ϕ de segments de la chaîne qui n'a pas relaxé (I.D.2.b.5) mais est telle que $M_e(\phi) = M_{e0} / \phi^{\alpha}$ où α=4/3. Dans ce cas, McLeish propose une expression du potentiel effectif faisant intervenir le coefficient α et dont l'expression (I.D.2.b.6) est un cas particulier obtenu pour α=1 [McLeish et Milner, 1999].
Cependant, les raffinements précédents du modèle ne permettent pas de combler les lacunes de l'approche de McLeish et Milner au niveau de la description du comportement aux hautes fréquences des polymères branchés. L'échec du modèle pour ces fréquences provient du fait que, dans ces conditions, l'hypothèse de la diffusion activée des segments de chaîne pour relaxer n'est plus valable puisque $\omega > 1/\tau_e$ donc $U_{eff} < kT$ (relaxation de Rouse) [McLeish et Milner, 1999].

Dans la forme la plus raffinée de leur modèle, McLeish et Milner proposent une expression du temps de relaxation des polymères en étoile tenant compte du domaine de relaxation activée et non activée des segments de chaîne (I.D.2.b.9) :

$$\tau(x) = \tau_a(x)\tau_e(x)/(\tau_a(x)\exp(-U_{eff}/kT) + \tau_e(x)) \qquad \textbf{(I.D.2.b.9)}$$

où $\tau(x) \rightarrow \tau_a(x)$ pour $U_{eff} > kT$ et $\tau(x) \rightarrow \tau_e(x)$ pour $U_{eff} < kT$

De façon générale, pour décrire le comportement d'une ramification il faut :
- un spectre de relaxation hiérarchique entre les segments constituant la chaîne en fonction d'une longueur curviligne s dont l'origine est située à l'extrémité libre de la chaîne et dont la forme exacte dépend de la nature du polymère. Certains auteurs, pour rendre compte de cet ordre hiérarchique entre les segments, introduisent la notion de séniorité des segments qui augmente de l'extrémité libre de la chaîne vers son centre.
- une expression analytique du potentiel effectif attribué aux différents segments du branchement afin de définir un module de relaxation effectif qui va dépendre de la concentration de segments qui n'aura pas relaxé: hypothèse de la dilution

Dans ce contexte, pour rendre compte de la relaxation des polymères ramifiés commerciaux de structure moléculaire plus complexe que les polymères en étoiles, McLeish combine la relaxation activée des branchements selon un processus identique à celui d'un polymère en étoile et la reptation de la chaîne carbonée en représentant les chaînes par une molécule générique de type pom-pom (cf chapitre 4). La prise en compte de ces deux phénomènes qui se produisent consécutivement lui permettent de montrer que la relaxation des polymères ramifiés dépend bien exponentiellement du degré d'enchevêtrements de ses ramifications [McLeish et Larson, 1998].

⚠

L'approche de McLeish est le premier modèle qui permet de montrer, en accord avec l'expérience, que le spectre de relaxation des polymères ramifiés dépend exponentiellement du nombre d'enchevêtrements le long des branchements.

Remarque :

De façon paradoxale, les prédictions données pour le temps de relaxation le plus long et la viscosité sont meilleures pour les polymères branchés que pour les polymères linéaires. Cela

provient directement du fait que la théorie des polymères branchés prend en compte des mouvements moléculaires à une échelle bien inférieure à celle considérée dans la relaxation des polymères linéaires où seul la reptation du centre de masse de la chaîne est considérée. Notamment, McLeish souligne que si on regardait la relaxation des polymères branchés à l'échelle du temps de reptation des polymères linéaires, ils ne présenteraient pas de phénomène de relaxation [McLeish et Milner, 1999]. L'approche de McLeish met donc en avant la nécessité de prendre en compte le phénomène de fluctuation de longueur du tube dans lequel la chaîne linéaire se déplace afin d'affiner les prédictions des modèles pour les polymères linéaires.

Milner [Milner et McLeish, 1998] propose une expression du temps de relaxation d'une chaîne linéaire en décrivant cette dernière comme un polymère en étoile à deux bras. Dans ce cas, la chaîne commence par relaxer à ses extrémités par des mouvements de Rouse puis, selon un processus activé décrit par un potentiel dont la forme est semblable à celle utilisée pour les polymères en étoile sur une longueur s_d au delà de laquelle la relaxation devient très lente et est dominée par la reptation de la chaîne avec un temps caractéristique τ_d. Dans ces conditions, le temps de reptation est réduit par rapport à celui introduit par Doi et Edwards puisqu'il est tel que $\tau_d = \tau_e \left(N/N_e \right)^3 (1 - s_d)^2$. Par son approche, Milner améliore fortement les prédictions du comportement des polymères linéaires par rapport aux modèles présentés au paragraphe (I.D.2.(a)). Notamment, il met en évidence une dépendance en loi de puissance proche de $M_w^{3,4}$ pour la viscosité des polymères linéaires sur une gamme de masses molaires beaucoup plus large que par l'approche de Doi et Edwards [McLeish et Milner, 1999]. Cependant, le modèle de la dilution dynamique introduit pour décrire la relaxation activée des polymères branchés est valable pour les polymères linéaires uniquement dans le cas où ces derniers sont fortement polymoléculaires [McLeish et Milner, 1999].

I.D.2.(c) Conclusion

Les modèles moléculaires dans le domaine de la viscoélasticité linéaire (domaine des petites déformations), basés sur la théorie du tube introduite par de Gennes, présentent actuellement un degré de sophistication qui leur permet de prédire avec une bonne approximation le comportement des polymères linéaires et ramifiés. La force de ces modèles et notamment, de ceux introduits par McLeish, repose sur le fait qu'ils font intervenir uniquement deux paramètres libres : le module au plateau G_0 et le temps de relaxation d'un segment enchevêtré τ_e. Ils permettent alors d'exprimer, de façon universelle, la dépendance de certaines caractéristiques structurales telles que le temps de relaxation le plus long ou la viscosité des polymères à partir de leur degré d'enchevêtrement. Notamment, ces modèles sont maintenant suffisamment élaborés pour mettre en évidence la différence de dynamique de relaxation entre les polymères linéaires et ramifiés qui est dominée respectivement par la relaxation de leur chaîne principale et de leurs branchements:

Polymère linéaire	**Polymère branché**
$\tau_{\text{linéaire}} = \tau_{\text{rept}} = \tau_e \times \left(\frac{M}{M_e(\phi)} \right)^{3,4}$	$\tau_{\text{branché}} \propto \tau_{\text{arm}} \approx \tau_e \exp\left(\nu \frac{M_a}{M_e(\phi)} \right)$

Les polymères linéaires et branchés présentent donc une sensibilité très différente à une variation du nombre d'enchevêtrements le long de leurs chaînes.

II. Caractérisation physico-chimique des polymères

II.A. Introduction

Nous avons vu précédemment que les méthodes de rhéologie ne permettent d'obtenir que des informations qualitatives sur la structure moléculaire des chaînes de polymère. L'intérêt des méthodes présentées ici est qu'elles fournissent des informations quantitatives sur les paramètres structuraux des chaînes de polymère tels que leur masse molaire moyenne, leur polymolécularité, la présence de branchements longs ou courts ainsi que leur répartition le long des chaînes. Pour obtenir des informations sur ces paramètres, plusieurs méthodes ont été développées en fonction de l'information recherchée. Cependant parmi toutes les techniques existantes certaines se sont imposées par rapport aux autres.

Le Tableau II-1 présente les méthodes d'analyse les plus utilisées en fonction de l'information sur la structure moléculaire de la chaîne recherchée. On constate alors que les techniques mises en jeu sont de nature très différentes : Chromatographie, RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), IR (Infra Rouge), viscosimétrie, méthodes de fractionnement par cristallisation (TREF, CRYSTAF, DSC..). Une caractéristique commune à toutes ces techniques est qu'elles fournissent une information moyenne sur l'ensemble des chaînes composant l'échantillon. On ne peut pas caractériser un échantillon chaîne par chaîne. Cependant, l'information obtenue peut être une moyenne sur l'ensemble de toutes les chaînes composant le polymère ou sur un ensemble de chaînes de même masse molaire. Cette dernière catégorie d'information est obtenue à partir du moment où la chromatographie par perméation de gel (GPC) permettant de fractionner les chaînes de polymère en fonction de leur masse molaire est mise en jeu. Outre cette différence, les techniques présentées dans le Tableau II-1 peuvent être réparties en deux catégories :

- celles qui s'appuient sur l'analyse directe de la structure des chaînes polymère, en mettant en évidence des déplacements chimiques ou des vibrations caractéristiques de certains enchaînements : IR et RMN,
- celles qui utilisent des méthodes d'analyses indirectes consistant à observer l'influence de la structure de la chaîne sur une de ses propriétés telle que sa capacité à cristalliser ou son volume hydrodynamique: TREF, CRYSTAF, DSC et la GPC.

L'objectif de cette partie est de présenter les principes régissant les méthodes les plus utilisées pour caractériser la structure moléculaire des polymères en soulignant leurs avantages et inconvénients afin de faire ressortir les améliorations qui peuvent leur être apportées. Cette étude permet également de révéler les principes physiques qui doivent être utilisés pour étudier les différentes caractéristiques structurales des chaînes.

Caractéristiques	Technique	Sensibilité	Précision (%)	Remarques
Masse molaire moyenne (M_w) ***Polymolécularité (I)***	GPC-réfractométrie	5.10^2-5.10^6 g/mol	$\overline{M}_w$: +/- 15 I : +/- 10	Informations sur la distribution des masses molaires (MWD)-Nécessité d'une calibration. **Durée ~ 6 heures**
Branchements courts (SCB/1000C)	GPC-FTIR	- 0,5 SCB/1000C pour le milieu de la MWD - 14 SCB/1000C pour les fortes et faibles masses molaires	+/- 0,2	Informations peu fiables pour les fortes et faibles masses molaires. **Durée ~ 6 heures**
	RMN-^{13}C	0,2 SCB/1000C	+/- 5-50	Informations peu fiables pour des branchements > 6 carbones **Durée de 7h à 2 semaines**
Distance entre branchements courts (SCB/1000C)	TREF	0-35 SCB/1000C	5-10	Méthode de référence **Durée ~ 3 jours**
	CRYSTAF	0-40 SCB/1000C	5-10	**Durée ~ 6 heures**
	DSC	0-25 SCB/1000C	10	**Durée ~ 6 heures à plusieurs jours**
Branchements longs (LCB/1000C)	GPC-viscosimétrie	0,06 LCB/1000C	+/- 20	Nécessité d'analyser le polymère linéaire associé **Durée ~ 6 heures**

Tableau II-1 : Méthodes d'analyse de la structure moléculaire des polymères les plus utilisées pour chaque caractéristique structurale recherchée.

II.B. Distribution et masse molaire moyenne

II.B.1) Préambule

L'expérience montre que même les procédés de synthèse les plus modernes ne permettent pas de synthétiser des chaînes macromoléculaires avec des degrés de polymérisation parfaitement identiques. Un polymère est donc constitué d'un ensemble de chaînes macromoléculaires de masse molaire différente. Pour chaque matériau, une masse molaire moyenne et une distribution de masses molaires sont donc définies [Monasse, 1995]. Classiquement, trois moyennes différentes sont définies pour rendre compte de la masse moyenne d'un polymère :

- la masse molaire en nombre ($\overline{M}_n$)
- la masse molaire en poids ($\overline{M}_w$)
- la masse molaire en z ($\overline{M}_z$)

selon que l'on souhaite, respectivement, souligner la présence de faibles, fortes ou très fortes masses. A partir de la définition de la masse moyenne en poids M_w et en nombre M_n des chaînes de polymère, un indice de polymolécularité ou polymolécularité I est défini pour rendre compte de leur distribution autour de leur valeur moyenne (II.B.1).

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \qquad \textbf{(II.B.1)}$$

Il existe de nombreuses méthodes pour mesurer ces masses molaires moyennes telles que l'osmométrie, la diffusion de la lumière ou des techniques basées sur la mesure de la viscosité intrinsèque des polymères en solution en utilisant la relation de Mark-Houwink. Cependant depuis quelques années, ces techniques ont été supplantées par la chromatographie par perméation de gel (GPC ou SEC) qui présente l'avantage de fractionner les chaînes de polymère en fonction de leur longueur et donc de leur masse molaire. Cette méthode fournit donc directement une information sur la masse molaire moyenne des chaînes et sur leur polymolécularité.

II.B.2) GPC-réfractométrie

La GPC 'Gel Permeation Chromatography' est également nommée dans la littérature SEC 'Steric Exclusion Chromatography' [Rholdhing et Meehan,1995]. Cette technique a vu le jour dans les années 50 mais a subi une véritable explosion surtout depuis 1964, date où Waters a commercialisé le procédé.
La GPC est une technique de chromatographie liquide où les molécules de polymère sont dissoutes en petite quantité (0,1-0,5% en poids) dans un éluant (v =50-100µl) et fractionnées en fonction de leur taille ou, plus précisément, du volume hydrodynamique des pelotes statistiques de leurs chaînes macromoléculaires en solution, qui dépend de leur longueur et donc de leur masse. La séparation des chaînes est alors basée sur leur capacité à pénétrer, selon leur rayon de giration, dans les pores d'un gel de polymère réticulé, gonflé et placé dans une colonne de chromatographie. Quand une solution constituée de molécules de différentes tailles passe à travers le gel, les chaînes de taille inférieure à la taille des pores pénètrent dans ces derniers et sont donc retardées alors que les autres chaînes s'écoulent dans les interstices avec le solvant. Les chaînes de fortes masse molaires sont donc éluées en premier. L'utilisation d'un réfractomètre en sortie de colonne estimant la variation de l'indice de réfraction donc, la concentration du mélange élué par rapport à une référence constituée de solvant pur, donne alors la quantité de chaîne éluée à chaque instant. Cette technique requiert donc une calibration de la colonne pour corréler la longueur des chaînes et, plus précisément, leur masse molaire moyenne à leur temps de rétention dans la colonne.

La littérature fait état de plusieurs types de calibration :

La calibration conventionnelle :
Elle permet de relier le logarithme de la masse molaire des chaînes (LogM) à leur temps de rétention. Pour cela un polymère de référence, le polystyrène le plus souvent, monomoléculaire est utilisé. Le problème de ce type de calibration est qu'elle dépend du type de polymère utilisé.
La calibration universelle :
Elle s'appuie sur le fait que le volume hydrodynamique des chaînes est une fonction linéaire du produit M×[η] où M est la masse molaire des chaînes et [η] leur viscosité intrinsèque [Amin Sanayei, 1993]. Cette méthode propose donc une relation entre le logarithme du produit M×[η] et le temps de rétention des chaînes. L'avantage de cette procédure est qu'elle propose une calibration de la colonne indépendante du type de polymère utilisé. Son principal inconvénient est qu'elle nécessite de coupler la colonne de chromatographie à un viscosimètre mesurant, pour chaque fraction éluée, sa viscosité intrinsèque reliée à la masse molaire des chaînes de polymère par la relation de Mark-Houwink : $[\eta] = KM^{\alpha}$ où M est la masse molaire des chaînes de polymère et K et α des constantes.

Une analyse par GPC-réfractométrie permet donc d'obtenir la distribution de la masse molaire des chaînes de polymère (Figure II-1). Des données expérimentales, des informations sur les masses molaires moyennes des polymères à partir de l'aire sous les courbes peuvent donc être également facilement obtenues. Le problème majeur de cette méthode d'analyse est que ses résultats dépendent fortement du choix de la ligne de base pour mesurer l'aire sous les courbes. Pour cette raison les analyses sont souvent répétées deux à trois fois. Malgré cela, cette méthode est très utilisée surtout depuis que les procédures d'analyse ont été standardisées par l'utilisation de logiciels déterminant la ligne de base.

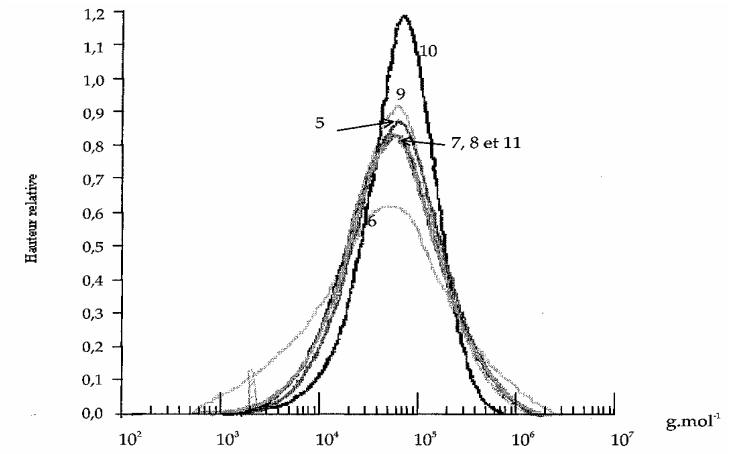


Figure II-1 : Distribution des masses moléculaires de différents PEBDL [Bellet, 1999]

Cette technique, par son principe même, présente principalement trois inconvénients :

- une mauvaise résolution au niveau des fortes masses molaires car au-delà d'un certain volume hydrodynamique aucune molécule n'est retenue dans la colonne. La résolution de cette méthode résulte donc d'un bon accord entre la gamme de masses molaires étudiée et le type de gel utilisé. Pour obtenir le meilleur fractionnement des chaînes possible, plusieurs colonnes sont souvent mises en série,

- le choix de l'éluant doit être pertinent car le polymère doit y être parfaitement soluble. Ainsi, des solvants de polarité moyenne tels que le THF (Tétrahydrofurane), le chloroforme ou le toluène sont très utilisés car ils sont solvants de beaucoup de polymères synthétiques. De plus, il est indispensable, pour avoir une bonne détection au niveau du réfractomètre de la quantité de chaînes de polymère présentes, que l'augmentation de l'indice de réfraction (dn/dc) pour un couple polymère/solvant donné soit significative,

- cette méthode est également sensible à la présence de branchements longs le long des chaînes de polymère qui entraînent artificiellement une augmentation de leur volume hydrodynamique, pour une longueur de chaîne donnée. Il en résulte que le temps de rétention d'une chaîne branchée de masse molaire M sera augmenté par rapport à son homologue linéaire. La distribution des masses molaires obtenue est alors faussée.

⚠

La GPC couplée à un réfractomètre fournit une information sur la distribution des chaînes en fonction de leur masse molaire. Cependant si cette méthode permet d'obtenir de bons résultats pour les polymères linéaires, elle doit être utilisée avec beaucoup plus de précaution pour les polymères présentant des branchements longs.

II.C. Les ramifications

II.C.1) Les différents types de ramifications

Nous avons vu que, dans le domaine des polymères, les ramifications des chaînes macromoléculaires sont classées en deux catégories :

- les ramifications courtes (Short Chain Branching :SCB),
- les ramifications longues (Long Chain Branching :LCB) > 175 carbones.

La première catégorie de ramification, les ramifications courtes, regroupe tous les branchements dont les temps de relaxation sont trop courts pour perturber la rhéologie du polymère. Par contre, leur présence modifie sa capacité à cristalliser à une température donnée. Les méthodes classiquement utilisées pour rendre compte de la présence de ces branchements sont alors des méthodes de fractionnement des chaînes par cristallisations successives telles que TREF,CRYSTAF, DSC...

La deuxième catégorie de ramifications, les ramifications longues, regroupe, quant à elle, tous les branchements suffisamment longs pour s'enchevêtrer avec les chaînes macromoléculaires voisines ce qui perturbe la rhéologie du polymère en augmentant de façon générale, les temps de relaxation des chaînes. Dans le cas du polyéthylène, un branchement est considéré comme long lorsque sa masse molaire excède la masse entre deux enchevêtrements soit environ 2100g/mol~175 carbones [Bin Wadud et al., 2000]. La méthode d'analyse classiquement utilisée pour ce type de branchement est une méthode de chromatographie couplée à un viscosimètre ou à un dispositif de diffusion de la lumière car la présence des branchements longs modifie le volume hydrodynamique des chaînes macromoléculaires par rapport à leurs homologues linéaires.

L'objectif ici est de présenter les principes ainsi que les limites des méthodes utilisées pour caractériser la présence de ces ramifications. En premier lieu, nous nous intéresserons à la RMN-^{13}C (Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13) qui est la seule méthode couramment utilisée qui analyse directement le nombre de branchements le long des chaînes polymères. Cette technique nous permet donc d'envisager d'obtenir, en une seule analyse, des informations sur les ramifications courtes et longues le long des chaînes.

II.C.2) RMN-^{13}C

Cette technique permet d'étudier la présence, la nature et la distribution des ramifications le long des chaînes grâce à la fréquence de résonance caractéristique du carbone tertiaire en tête de ramification. De plus grâce à sa grande sensibilité à l'environnement des atomes, la RMN permet de distinguer, dans le spectre d'un polymère ramifié, les carbones de la chaîne principale de ceux des ramifications par la simple observation de l'intensité de leurs pics caractéristiques respectifs. Les atomes (α à ε) de la chaîne carbonée principale (Figure II-2) se répartissant dans deux directions à partir du carbone tertiaire portant une ramification, auront donc une intensité deux fois plus grande que celle des carbones des ramifications [Randall, 1973].

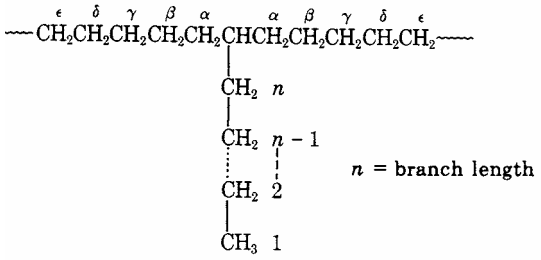


Figure II-2 : Représentation d'une chaîne de polymère branchée [Randall, 1973]

Cependant, la RMN ne peut détecter une influence de la présence du carbone tertiaire sur la résonance caractéristique des atomes voisins que sur une distance de six carbones [Randall, 1973]. Cela signifie donc que cette technique ne peut pas distinguer un comonomère octène d'un branchement long. Cette limite a été repoussée à une dizaine de carbones depuis quelques années [Larbi et al., 1985] [Liu et al., 1999]. Par ailleurs, la sensibilité de la RMN ne permet pas de révéler avec une très bonne précision des taux de branchements longs inférieurs à 0,1LCB/1000C [Janzen et Colby, 1999]. Cependant, Woods-Adams et Dealy [Wood-Adams et Dealy, 2000] ont mis en évidence des taux de branchements longs dans des polyéthylènes homopolymères de l'ordre de 0,026 LCB/1000C en appliquant des durées d'analyse de l'ordre de 7h à 2 semaines [Crosby et al., 2002].

⚠

Même si la RMN ne permet pas de caractériser la longueur des branchements au-delà d'une longueur de six carbones, elle présente une bonne sensibilité pour rendre compte de la distribution des branchements. Cependant du fait de ses temps d'analyse très longs, elle n'est souvent utilisée qu'en dernier ressort ou comme méthode de validation.

II.C.3) Les ramifications courtes (SCB)

Les limites de la RMN, présentées précédemment, permettent d'expliquer pourquoi de nombreuses méthodes de caractérisation non plus basées sur l'analyse directe de la structure chimique des polymères mais sur l'influence de la présence des branchements courts sur leur comportement en cristallisation, ont vu le jour. Les méthodes traditionnellement utilisées telles que les techniques TREF (Temperature Rising Elution Fractionation), CRYSTAF (Crystallization Analysis Fractionation) et les méthodes d'analyse par DSC (Differential Scanning Calorimetry) reposent toutes sur un même postulat :

Les défauts des chaînes macromoléculaires, à savoir les ramifications courtes, ne sont pas incorporés dans le cristal pour des raisons énergétiques.

Ainsi, la distance entre chaque branchement le long d'une chaîne va fixer l'épaisseur des lamelles cristallines qui vont alors fondre à une température de fusion donnée ou, de façon équivalente, cristalliser à une température donnée. Il en résulte que pour avoir une information la plus précise possible sur la distribution des défauts le long des chaînes, il faut fractionner ces dernières par des paliers en température proches. La précision de l'information recherchée fixe donc la durée des analyses souvent à plusieurs heures. Cependant, ces méthodes sont déjà plus rapides que la RMN.

Outre les méthodes présentées précédemment qui fournissent une information sur la répartition moyenne des branchements courts le long des chaînes, il existe une technique dont la durée d'analyse est du même ordre de grandeur que celles des techniques TREF, CRYSTAF…et qui permet de connaître la quantité de branchements courts présents sur les chaînes en fonction de leur masse molaire ; information non accessible par les autres méthodes. Cette méthode est basée sur une méthode de chromatographie (GPC) couplée à un spectromètre infra-rouge par transformée de Fourier (TFIR). Cependant, si cette technique fournit une information différente de celle des méthodes telles que TREF, elle ne permet pas d'obtenir, comme nous allons le voir, d'information sur la distance entre défauts.

II.C.3.(a) GPC-TFIR

Cette méthode, très utilisée pour la caractérisation du polyéthylène basse densité linéaire [Markovich et al., 1993], rend compte de la composition chimique de leurs chaînes en fonction de leur masse molaire. L'utilisation d'un spectromètre IR par transformée de Fourier en sortie de colonne permet d'obtenir, pour chaque fraction éluée, un spectre IR entre 700-4000cm^{-1}en moins d'une seconde. Le spectromètre est réglé de façon à percevoir l'absorbance des méthyles à 2950, 2958, 2966 cm^{-1} et des méthylènes à 2846, 2854, 2862 cm^{-1} (mouvements symétriques) et 2918, 2826, 2934 cm^{-1} (mouvements non symétriques).

Markovich et al. [Markovich et al., 1993] ont montré, à l'aide de polymères de distribution en groupements méthyles connue qu'il existait une relation linéaire entre le nombre de groupements méthyles pour 1000 carbones (M/1000C) et le rapport de l'absorbance des méthyles sur l'absorbance totale. L'absorbance des méthyles est définie par la somme des absorbances à 2950, 2958, 2966 cm^{-1} et l'absorbance totale par la somme des absorbances de toutes les longueurs d'ondes étudiées. Il ressort alors qu'à partir des mesures d'absorbance, on peut accéder à la composition des chaînes éluées en supposant que la correction des bouts de chaînes est faible.

En conclusion, le couplage entre une GPC et un détecteur IR permet d'obtenir le nombre de ramifications pour 1000 carbones et donc, la composition chimique des chaînes en fonction de leur masse molaire. La Figure II-3 donne les résultats obtenus pour un polyéthylène ultra-basse densité (ULDPE : Ultra Low Density Polethylene) lors d'une analyse par GPC-TFIR.

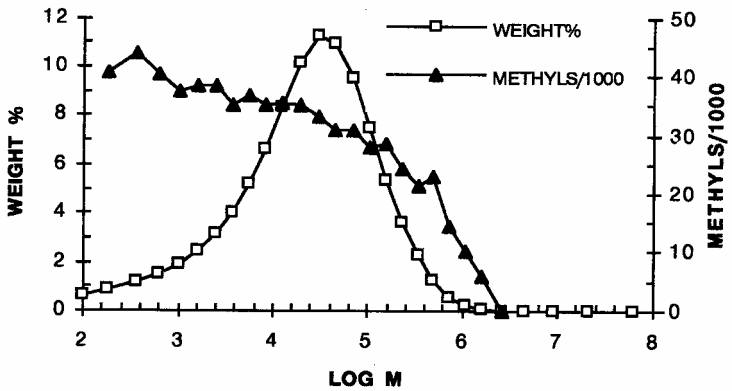


Figure II-3 : Courbe obtenue par GPC-TFIR pour un ULDPE [Markovich et al., 1993]

La principale précaution à prendre lors de ce type d'analyse est que le spectre IR du solvant ne se superpose pas à celui des groupements chimiques que l'on souhaite mesurer. Pour cela des solvants chlorés, dont les spectres IR sont relativement simples, sont utilisés.

Comme l'indique les résultats de la Figure II-3, le détecteur IR placé en sortie de colonne permet également d'obtenir une information sur le pourcentage en poids de polymère contenu dans chaque fraction éluée par la relation suivante :

$$Weight\% = 100 \times \left(\frac{A_1}{A_{total}} \right)$$

où A_1 est la somme des absorbances des différentes longueurs d'ondes étudiées pour un spectre pris à un instant t et A_{total} la somme des absorbances des différentes longueurs d'ondes étudiées pour l'ensemble des spectres pris pendant toute l'analyse.

⚠

La GPC-TFIR constitue une avancée par rapport à la GPC classique puisqu'elle permet d'obtenir des informations à la fois sur la distribution des masses molaires et sur la composition chimique des chaînes macromoléculaires en fonction de leur longueur. Notamment dans le cas des PEBDL, elle permet d'obtenir la quantité de comonomère introduite dans les chaînes macromoléculaires en fonction de leur longueur. Cependant, elle ne peut pas donner d'information sur la manière dont les comonomères sont répartis le long des chaînes. Pour cela d'autres méthodes d'analyse doivent être utilisées.

II.C.3.(b) TREF

La technique TREF (Temperature Rising Elution Fractionnation) est la technique de référence pour étudier la répartition des branchements courts ou comonomères le long des chaînes de polymère (SCBD : 'Short Chain Branching Distribution'). Cette information est obtenue sur l'ensemble des chaînes constituant le polymère et est exprimée en termes de distance entre branchements ou de longueur de séquences méthylène [Bonner et al., 1993]. Cette méthode a été introduite par Desreux et Spieglels en 1950 puis améliorée dans les années 1970 par les travaux de Wild et al. [Wild et al., 1982] pour obtenir une méthode TREF analytique.

Pour ce type d'analyse, les polymères sont mis en solution, le plus souvent, dans le 1,2,4-trichlorobenzène (TCB) à des concentrations très faibles de l'ordre de 0,2%w/w. Les analyses nécessitent donc très peu de matière.
Le dispositif expérimental est constitué d'une colonne en acier inoxydable (longueur 300 mm, diamètre 7 mm) contenant des billes de verre (Φ=200 µm) sur lesquelles le polymère cristallise. Un four muni d'un programmateur en température est utilisé pour bien contrôler la température de la colonne. La solution de polymère est introduite dans la colonne et subit un cycle de température :

1) un refroidissement à une vitesse de l'ordre de 1,5°C/h durant lequel les chaînes de polymère cristallisent autour des billes de verre à des températures différentes selon leur quantité de défauts. La distance entre deux branchements fixe alors l'épaisseur du cristal formé. Les premières fractions de chaîne qui cristallisent sont celles qui ont le moins de défauts. Ainsi, on obtient autour des billes de verre **des couches de polymère cristallisé selon un taux croissant en ramification.** Cette cristallisation se fait très lentement afin de former un maximum de cristaux de tailles différentes et de fractionner, ainsi, le mieux possible les chaînes polymères,
2) un chauffage à une vitesse de l'ordre de 20°C/h durant lequel l**es fractions de polymère sont éluées selon un taux décroissant en ramification**. La quantité d'espèces éluées est détectée à l'aide d'un détecteur infrarouge réglé à la longueur d'onde de 3,48µm (vibration de la liaison C-H).

Le choix des vitesses de refroidissement et de chauffage lors des deux étapes précédentes définit la précision des résultats obtenus car, plus les pas en température seront petits, plus le fractionnement des chaînes de polymère en fonction de leur structure moléculaire sera précis. Cependant, l'utilisation de vitesses de cristallisation et de chauffage très lentes induit des temps d'analyse très longs. Un compromis entre la précision du fractionnement des chaînes et la durée des analyses doit donc être trouvé.

En fin d'analyse, une courbe d'absorption IR en fonction de la température d'élution donne la quantité de cristaux formée à une température donnée. Pour tous les chromatogrammes, la fraction éluée à température ambiante contient toutes les espèces de basse masse molaire qui

restent solubles dans le TCB à cette température [Monrabal, 1994]. Des études ont montré l'existence d'une relation linéaire entre la température d'élution et la quantité de SCB/1000C des chaînes. La technique TREF peut donc être quantitative après calibration du dispositif à partir de polymères de référence [Mirabella et al., 1987], [Wild et al., 1982].

La Figure II-4 présente les thermogrammes de trois polyéthylènes synthétisés de façon différente. Les résultats indiquent que cette méthode permet de retrouver que les polymères métallocènes présentent une distribution de défauts plus étroite que les polymères Ziegler-Natta.

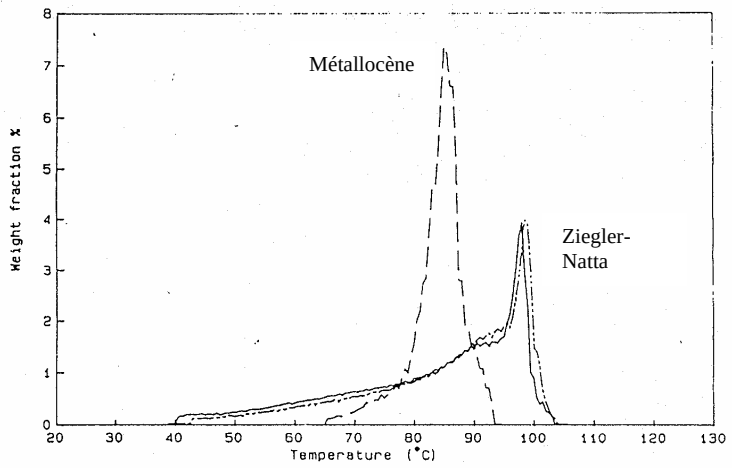


Figure II-4 : Courbes obtenues par analyse TREF pour trois polyéthylènes (--) : catalyseur métallocène, (_) et (_._) : catalyseur Ziegler-Natta (données internes BP Chemicals)

La technique TREF repose donc sur le fractionnement des chaînes polymères en fonction de leur capacité à cristalliser à une température donnée. Pour obtenir une information sur la distribution des défauts le long des chaînes, il est donc indispensable que leur capacité à cristalliser à une température donnée soit indépendante de facteurs tels que leur masse molaire ou la présence d'autres types de chaînes polymères. Wild et al. [Wild et al., 1982] ont montré, par l'analyse TREF de plusieurs polyéthylènes, que leur température d'élution est indépendante de leur masse molaire uniquement si cette dernière est supérieure à 10^4g/mol. Dans le cas contraire, leur température d'élution augmente fortement avec leur masse molaire. Dans les polyéthylènes industriels, les faibles masses sont quasiment absentes et nous pouvons considérer que leur température d'élution est indépendante de leur masse molaire. Wild et al. [Wild et al., 1982] ont également montré que la co-cristallisation n'influence pas les températures d'élution des différents polymères. Les mêmes distributions de défauts sont donc obtenues que les polymères soient analysés séparément ou ensemble.

Les diagrammes obtenus par la technique TREF peuvent être interprétés non pas, en termes de nombre de ramifications, mais de longueurs de séquence linéaire entre deux ramifications autrement dit, de longueurs de séquence méthylène MSL (Methylene Sequence Length) puisque les chaînes de polymère se replient sur elles-mêmes pour former des lamelles dont l'épaisseur l_0 dépend des conditions de cristallisation. Ce type de calibration a été proposé par Bonner et al. [Bonner et al., 1993] qui ont montré, en utilisant des échantillons de référence c'est-à-dire de longueurs de séquence méthylène connue, que la courbe donnant leur température d'élution en fonction de leurs longueurs de séquence méthylène, pouvait s'ajuster par une équation de la forme suivante :

$$T_d^{teb} + 273{,}2 = \frac{1}{\dfrac{1}{T_0^{teb} + 273{,}2} + C\dfrac{\ln MSL}{MSL}} \qquad \textbf{(II.C.3.b.1)}$$

où T^{teb}_d est la température de dissolution dans le TCB ou d'élution (en °C), T^{teb}_0 la température de dissolution d'équilibre thermodynamique dans le TCB et C est une constante d'ajustement. **La relation (II.C.3.b.1) est donc une relation empirique qui ne permet qu'une comparaison qualitative des polymères**.

Pour fractionner les chaînes en fonction de leurs longueurs de séquence méthylène, il faut que chaque longueur de séquence méthylène corresponde à une température d'élution et donc à une taille de cristal différente. Il en résulte une longueur de séquence méthylène limite au-delà de laquelle, les défauts trop espacés n'auront plus d'influence sur l'épaisseur du cristal. Dans le cas de polymères hydrocarbonés, cette valeur limite se situe aux alentours de 250 MSL [Bonner et al., 1993]. Pour l'étude des PEBDL, ceci constitue une contrainte uniquement pour les polymères contenant de très faibles taux de comonomère.

Par le principe même de l'analyse TREF, une chaîne macromoléculaire présentant des branchements répartis de façon non-homogène, peut être impliquée dans plusieurs cristaux de taille différente durant l'étape de cristallisation. Lors du chauffage, la chaîne sera donc éluée uniquement à la température de fusion la plus élevée des cristaux dans laquelle elle est impliquée. Ainsi, la technique TREF propose une mauvaise caractérisation des chaînes présentant une forte hétérogénéité dans la distribution de leur comonomère [Gabriel et al., 2000]. Cette technique rend donc compte uniquement de l'hétérogénéité intermoléculaire des chaînes de polymère [Ma et al., 2000].

- L'analyse TREF fournit directement une information sur la quantité de chaînes présentant une longueur de défaut donnée par contre, pour traduire les températures d'élution en termes de quantité de branchements courts pour 1000 carbones (SCB/1000C) ou de longueur de séquences méthylènes entre défauts (MSL), une calibration est indispensable.
- La technique TREF, par son principe, présente une mauvaise résolution pour les petites longueurs de séquences méthylènes et donc les fractions de chaînes fortement branchées. Seule une information sur l'hétérogénéité inter-chaîne de la distribution des branchements courts est accessible.
- les temps d'analyse sont longs.

II.C.3.(c) CRYSTAF

L'analyse CRYSTAF (Crystallization Analysis Fractionnation) est également basée sur une caractérisation par cristallisation fractionnée du polymère en solution. Cependant, la fraction de polymère étudiée **n'est pas celle cristallisée mais plutôt celle qui reste en solution durant le refroidissement en température** [Monrabal, 1994]. L'expérience montre que cette méthode d'analyse permet d'obtenir des résultats similaires à ceux de la technique TREF mais de façon plus rapide.

Le dispositif expérimental, très proche de celui utilisé en TREF, est constitué d'une colonne connectée à un détecteur infra-rouge et d'un four servant à en contrôler la température. Les polymères sont également mis en solution dans le TCB (1,2,4-trichlorobenzène) en faible concentration (0,2%w/w) avant d'être introduits dans la colonne et laissés en température pendant environ 1h. La cristallisation est réalisée, en général à des vitesses supérieures à celles utilisées en TREF, de l'ordre de 12 à 24°C/h. Durant la cristallisation, le polymère est élué par l'application d'une pression d'azote d'environ 2 bars sur la colonne. Ceci permet de transférer une fraction de polymère (0,5 à 0,7 ml) sur le détecteur qui est maintenu à 120°C dans le cas du polyéthylène. La concentration en polymère et la température de la colonne

dont provient l'échantillon, sont alors déterminées. L'analyse d'une fraction prend environ 2 min et est répétée 30 à 40 fois sur toute la gamme de température balayée. Ainsi, en environ 6h, l'analyse CRYSTAF est réalisée.
Au final, cette méthode fournit une courbe donnant la fraction de polymère soluble en fonction de la température dont la dérivée première donne une information sur la distribution des ramifications courtes en terme de nombre de CH_3/1000C après calibration (Figure II-5).

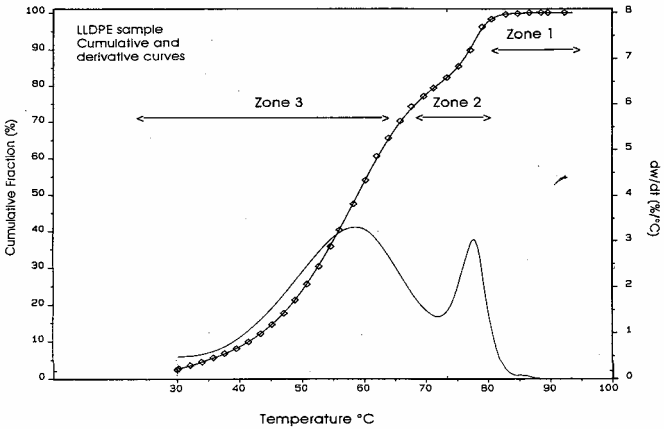


Figure II-5 : Analyse d'un PEBDL par CRYSTAF à une vitesse de cristallisation de 24°C/h [Monrabal, 1994]

La courbe de la Figure II-5 se divise en trois zones distinctes :

Zone 1 : La température est supérieure à toute température de cristallisation des chaînes de polymère. Le détecteur indique donc une concentration en polymère constante et égale à la concentration initiale.
Zone 2 : Pour des températures plus basses, les fractions de polymère composées de macromolécules avec peu de ramifications cristallisent et disparaissent donc de la fraction soluble du polymère. Ceci se traduit par une diminution du signal au niveau du détecteur proportionnelle à la fraction de polymère qui a cristallisé dans la colonne.
Zone 3 et suivantes : Les chaînes de polymère avec de plus en plus de défauts peuvent à leur tour cristalliser et disparaître de la solution. La concentration en polymère des échantillons prélevés diminue donc avec la température.
En fin d'analyse, la colonne contient un reste de solution avec un précipité qui n'affecte pas le résultat de l'analyse. On considère, en général, que l'analyse est terminée lorsque le volume résiduel est de 30 à 50% du volume initial. La comparaison des résultats obtenus par des analyses TREF et CRYSTAF sur des polyéthylènes basse densité montre que les deux techniques donnent des distributions de défauts le long des chaînes équivalentes dans leur forme mais décalées en température du fait qu'en TREF l'analyse est réalisée à partir de la fusion des chaînes de polymère alors qu'en CRYSTAF elle est menée lors de leur cristallisation.

De façon similaire à la technique TREF, les analyses CRYSTAF sous-estiment les faibles longueurs de séquence méthylène lorsque la répartition des comonomères le long des chaînes est irrégulière puisque la chaîne précipitera dans la colonne dès lors que la température imposée permettra à sa plus longue séquence méthylène de cristalliser. Une autre source d'erreur sur la détermination de la quantité de chaînes présentant un défaut donné est due aux prélèvements de matière durant l'analyse, qui modifient la composition de l'échantillon initialement dissout dans le solvant. Cette erreur influence principalement les longueurs de séquence méthylène présentes en faible quantité.
Les analyses CRYSTAF présentent également des difficultés liées à leur propre dispositif expérimental et notamment, aux jonctions entre les colonnes et le détecteur IR. En effet, dans

ces zones de transfert l'échantillon prélevé n'est plus en température. Pour éviter des problèmes d'obturation des tuyaux de raccordement, ces derniers doivent donc être les plus courts possibles et l'échantillon doit être transféré rapidement. Ces précautions expérimentales compliquent alors fortement les analyses CRYSTAF.

⚠

L'expérience montre que les analyses CRYSTAF permettent d'obtenir en moins de temps des informations similaires à la technique TREF. Cependant, du fait que l'analyse est réalisée à partir d'échantillon prélevé lors du cycle de cristallisation, les procédures d'analyse et de traitement des données sont fortement compliquées. Pour cette raison malgré le gain de temps proposé par l'analyse CRYSTAF, cette méthode s'est peu imposée dans le secteur industriel.

II.C.3.(d) Analyse calorimétrique

Cette méthode consiste à analyser le thermogramme de fusion obtenu en DSC (Differential Scanning Calorimetry) après que les polymères étudiés aient subi des recuits isothermes à des températures décroissantes à partir de leur température de fusion [Adisson et al., 1992][Ma et al., 2000]. Ce traitement peut être réalisé par platine chauffante ou DSC [Xu et al., 1999] [Adisson et al, 1992] [Starck, 1996].

Le principe de cette méthode est donc similaire à celui de la technique TREF à savoir qu'elle permet de fractionner les chaînes en fonction de leur capacité à cristalliser à une température donnée. Cette méthode est présentée dans la littérature comme la grande rivale de la technique TREF car elle fournit des informations équivalentes et présente principalement deux avantages :

- elle utilise un dispositif expérimental classiquement présent dans l'industrie et pouvant être utilisé pour d'autres types d'analyses,
- elle ne nécessite pas la mise en solution des polymères [Starck, 1996].

Bien qu'à l'origine cette technique ait été développée pour obtenir plus rapidement des informations sur la distribution des comonomères le long des chaînes, elle ne peut pas être réellement qualifiée de méthode rapide puisque ses temps d'analyse se situent autour de 2 à 3 jours. La difficulté pour réduire la durée d'analyse dans ce type d'expérience a principalement deux origines :

1. la précision du fractionnement des chaînes résulte des intervalles de température utilisés lors du traitement thermique. Plus ces derniers seront petits mieux les chaînes seront fractionnées.
2. la cristallisation est un phénomène cinétique et de ce fait, la quantité de matière transformée, à une température donnée, dépend du temps d'attente à chaque palier de cristallisation. Pour s'approcher des conditions d'équilibre thermodynamique, il est donc préférable de réaliser des paliers en température longs de 2,5 à 17h [Adisson et al., 1992] [Starck, 1996] [Ma et al., 2000]

Par ces techniques, la durée des analyses est principalement liée au traitement thermique subi par l'échantillon car les thermogrammes de fusion sont ensuite obtenus avec des vitesses de chauffage relativement importantes de l'ordre de 5 à 20°C/min selon les auteurs [Starck, 1996].

La Figure II-6 présente le thermogramme de fusion d'un polyéthylène basse densité linéaire (Ziegler-Natta) analysé en calorimétrie après un traitement thermique entre 128 et 92°C avec

des paliers de 17h tous les 6°C. Le thermogramme est comparé à celui obtenu, pour le même polymère, après une cristallisation à 10°C/min entre 180 et 0°C.

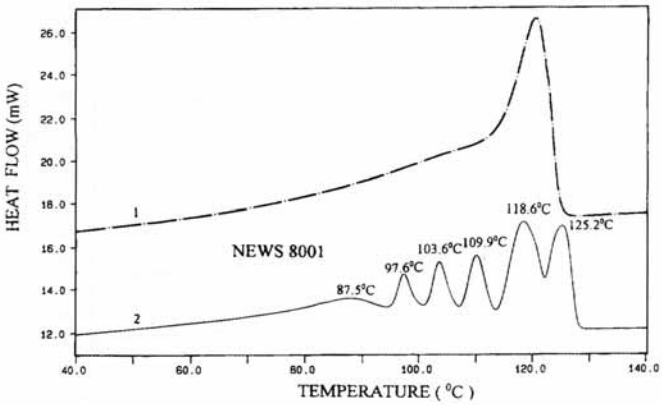


Figure II-6 : Comparaison du thermogramme de fusion d'un Z-LLDPE (IUPAC, News 8001) obtenu à 5°C/min avec (2) et sans (1) traitement thermique entre 128 et 92°C [Starck, 1996]

La Figure II-6 révèle que le traitement thermique par paliers de température décroissante fait apparaître au niveau du thermogramme de fusion de l'échantillon une succession de pics. La notion de dépression du point de fusion des polymères permet d'attribuer à chaque pic observé une famille de chaînes présentant une distance entre défauts donnée [Starck, 1996] [Ma et al., 2000] [Xu et al., 1999] [Gabriel et al., 2001] [Pietikäinen et al., 1998] [Adisson et al., 1992]. Une analyse par DSC d'un échantillon cristallisé par paliers de température fournit donc rapidement un information qualitative sur la distribution des comonomères. Par contre, pour obtenir des données plus quantitatives en terme de nombre de branchements courts pour 1000 carbones (SCB/1000CH_2), une calibration reliant la température de fusion des pics à un taux de branchements courts doit être utilisée comme pour la technique TREF [Zhang et al., 2002]. Plusieurs types de calibration sont proposés par différents auteurs [Adisson et al., 1992] [Keating et al., 1996] en fonction du type de copolymère étudié.

Une caractéristique de l'analyse calorimétrique est que, contrairement à la technique TREF, un traitement du signal brut doit être réalisé pour en extraire une information sur la quantité d'entités fondant à une température donnée puisque cette information est fournie par l'enthalpie de fusion de chaque pic du thermogramme qui correspond à l'aire sous les pics. Les résultats obtenus sont donc entachés de toutes les erreurs liées à la détermination de cette grandeur par analyse calorimétrique (Annexe 1).

Attention, même si le principe de l'analyse calorimétrique est similaire à la technique TREF, le mode de ségrégation des chaînes est différent. Notamment, le fait que les chaînes ne soient pas éluées au cours du temps permet de distinguer les différents segments de la chaîne qui peuvent être incorporés dans des cristaux de taille différente [Zhang et al., 2002]. Ainsi, cette technique présente la particularité d'être sensible à la répartition inter et intra-moléculaire des comonomères le long des chaînes.
Pour conclure sur l'analyse calorimétrique, les avantages et les inconvénients de cette technique par rapport à la méthode de référence TREF ont été résumés dans le tableau ci-dessous :

	TREF	***Analyse calorimétrique***
Avantages	- très bonne résolution dans le fractionnement des chaînes - information quantitative sur la quantité d'entités présentant une répartition de comonomères donnée	- utilisation d'un dispositif couramment répandu dans l'industrie - accès par la relation de Gibbs-Thomson à la répartition des comonomères le long des chaînes - meilleure résolution que TREF pour les fractions de chaînes fortement branchées - information sur la distribution inter et intramoléculaire des branchements courts le long des chaînes
Inconvénients	- une calibration empirique est utilisée pour transformer les températures d'élution en longueur de défauts - mauvaise résolution pour les fractions de chaînes fortement branchées - information uniquement sur la distribution intermoléculaire des branchements courts - utilisation d'un dispositif spécifique - temps d'analyse très longs	- pour obtenir la quantité de chaîne possédant une longueur de défauts donnée, l'enthalpie de fusion des pics du thermogramme doit être déterminée. - les temps d'analyse restent longs

Tableau II-2 : Avantages et inconvénients des deux principales méthodes d'analyse de la distribution des branchements courts dans les polymères

II.C.4) Les ramifications longues (LCB):

McLeish et Larson [McLeish et Larson, 1998] ont confirmé, par leur approche théorique du comportement des polymères branchés, l'influence importante de leurs branchements longs sur leurs comportements en écoulement et sur leurs propriétés de mise en forme. De plus, en accord avec l'expérience, ils ont montré que seules la longueur et la quantité de ses branchements influençaient la rhéologie des polymères, leur répartition ne jouant, par contre, aucun rôle.

La méthode traditionnellement utilisée pour caractériser le nombre de branchements est une méthode de chromatographie en phase liquide de type GPC (colonne chromatographie + réfractomètre) couplée à un viscosimètre qui mesure, en ligne, la viscosité intrinsèque de chaque fraction de polymère éluée [Larbi et al., 1985].
La présence de ramifications longues dans les polymères est caractérisée par un paramètre g' défini par la relation (II.C.4.1) comme le rapport de la viscosité intrinsèque du polymère branché sur celle de son homologue linéaire de même masse molaire :

$$g' = \frac{[\eta]_b}{[\eta]_l} \qquad \textbf{(II.C.4.1)}$$

La viscosité intrinsèque $[\eta]_l$ du polymère linéaire étant plus importante que celle du polymère branché $[\eta]_b$, la variation du paramètre g' par rapport à un est donc reliée au taux de branchements des polymères.
Par ailleurs, Zimm et Stockmayer [Zimm et Stockmayer, 1949] ont défini, pour une distribution aléatoire de branchements longs le long des chaînes, un paramètre g défini

comme le rapport du carré du rayon de giration du polymère branché par rapport à son homologue linéaire de même masse molaire

$$g = \frac{\left\langle R_G^2 \right\rangle_b}{\left\langle R_G^2 \right\rangle_l} \qquad \textbf{(II.C.4.2)}$$

qui est relié d'une part au paramètre g' défini précédemment par une relation de la forme [Larbi et al., 1985]:

$$g' = g^x \qquad \textbf{(II.C.4.3)}$$

où x est une constante dont la valeur est comprise, pour le polyéthylène, dans la plage [0,5 ; 1,3] selon le type de synthèse du polymère et sa masse molaire. Généralement une valeur de 1,0±0,3 est considérée [Larbi et al., 1985],

d'autre part, au nombre de ramifications longues par chaîne N_b :

$$g = \frac{6}{N_b}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{2+N_b}{N_b}\right)^{1/2} Ln\left[\frac{(2+N_b)^{1/2}+N_b^{1/2}}{(2+N_b)^{1/2}-N_b^{1/2}}\right]-1\right]. \qquad \textbf{(II.C.4.4)}$$

Le nombre de ramifications longues par chaîne N_b déduit de la relation de Zimm-Stockmayer (II.C.4.4) est ensuite converti en nombre de branchements longs pour 1000 carbones (LCB/1000C) :

$$LCB/1000C = \frac{N_b \times 14000}{M_b} \qquad \textbf{(II.C.4.5)}$$

où M_b est la masse molaire du polymère ramifié mesurée à chaque volume d'élution [Pang et al., 1993].

La méthode d'analyse développée pour caractériser le taux de ramifications longues dans les polymères consiste donc, dans un premier temps, à déterminer la viscosité intrinsèque $[\eta]_b$ et la masse molaire M_b du polymère ramifié respectivement par le viscosimétrie et GPC. Dans un deuxième temps, la viscosité intrinsèque du polymère linéaire de même masse M_b que le polymère branché étudié est déterminée via la relation de Mark-Houwink établie pour des polymères linéaires [Larbi et al., 1985] : $[\eta] = K_v \times M^{\alpha}$ où K_v et α sont des constantes. Ainsi, la valeur du paramètre g' défini précédemment (II.C.4.1) peut être définie. Par la suite, la combinaison des relations (II.C.4.3), (II.C.4.4) et (II.C.4.5) permet d'estimer le taux de branchements longs du polymère.

Cette méthode d'analyse repose principalement sur trois importantes hypothèses [Crosby et al., 2002] qui limitent son domaine de validité :

- des modèles, plus ou moins empiriques, sont utilisés pour relier le rapport g' au taux de branchements longs des polymères. Notamment, une importante incertitude sur la valeur exacte du paramètre x reliant g et g' persiste. Pang et al. attribuent d'ailleurs les écarts de valeurs obtenus pour le taux de LCB/1000C par GPC-viscosimétrie et RMN-^{13}C au choix de la valeur de ce paramètre x [Pang et al., 1993],
- les effets de la polymolécularité et des branchements longs sur le fractionnement des chaînes polymères sont ignorés,
- la structure chimique des polymères linéaires, utilisées pour déterminer la relation de Mark-Houwink permettant d'évaluer la viscosité intrinsèque de l'homologue linéaire du polymère branché étudié, est supposée identique à celle des polymères analysés.

Malgré ces hypothèses relativement fortes, Larbi et al. montrent que les résultats obtenus par GPC-viscosimétrie sont cohérents avec ceux donnés par la RMN-^{13}C [Larbi et al., 1985] dans le cas d'homopolymères. Par contre, pour les copolymères (PEBDL), Sun et al. [Sun et al., 2001] montrent que la valeur du paramètre g' défini précédemment doit être remplacée, dans la relation de Zimm-Stockmayer, par le paramètre g'_{LCB} défini par la relation $g' = g'_{LCB} \times g'_{SCB}$ où g'_{SCB} rend compte de la contribution des comonomères sur la valeur du paramètre g'. Dans ces conditions, des résultats définis avec une précision de l'ordre de 20% sur la valeur des taux de branchements longs mesurés peuvent être obtenus [Crosby et al., 2002].

Remarque : La contribution des comonomères g'_{SCB} est définie par le rapport des constantes de Mark-Houwink K_v obtenues pour le copolymère et son homopolymère équivalent [Sun et al., 2001] :

$$g'_{SCB} = \frac{K_v}{(K_v)_{PE}}$$

Une amélioration peut être apportée à la méthode d'analyse présentée précédemment en ajoutant au viscosimètre, en sortie de colonne, un détecteur de diffusion de lumière aux petits angles qui permet de mesurer, de façon plus réaliste, la masse molaire des polymères branchés élués [Sun et al., 2001]. A part cela, cette technique nommée dans la littérature GPC-IV/M_w repose sur les mêmes principes que la méthode présentée précédemment.

⚠

Le couplage entre la GPC et un viscosimètre permet de mesurer la quantité de branchements longs présents le long des chaînes de polymère avec une précision de l'ordre de 20% et pour des taux de LCB/1000C ≥0,1. Cette méthode malgré ses hypothèses relativement importantes constitue la référence dans le domaine de la caractérisation des longues ramifications.

II.D. Conclusion :

L'étude des méthodes de caractérisation de la structure moléculaire des polymères a permis de confirmer qu'il n'existe pas une méthode de caractérisation parfaite mais un ensemble de méthodes qui permettent par leur complémentarité d'avoir une information relativement complète sur la structure moléculaire des chaînes de polymère. De plus, il est apparu, aussi bien dans le domaine de la caractérisation des branchements longs que courts, que toutes les méthodes actuellement existantes présentent l'inconvénient majeur d'être lentes. Ainsi, l'étude bibliographique réalisée sur les méthodes d'analyse a permis de mettre en avant trois points importants pour notre étude :

- il n'est pas possible d'envisager de caractériser la structure moléculaire des polymères par une seule méthode d'analyse,
- les méthodes pour caractériser la distribution des branchements courts doivent être basées sur des techniques de fractionnement par cristallisation,
- celles pour les branchements longs peuvent utiliser la rhéologie. Cependant, actuellement il n'existe aucune méthode d'analyse quantitative pour caractériser la présence et la nature des branchements longs à partir, uniquement, du comportement rhéologique à l'état fondu des polymères.

L'étude menée par Gabriel et al. [Gabriel et al., 2000] sur les distributions des comonomères dans des PEBDL Ziegler-Natta et métallocène par les trois techniques TREF, CRYSTAF et analyse calorimétrique, confirme que les résultats obtenus par ces trois méthodes sont qualitativement comparables en termes de distribution et de degré de branchements des polymères. Ce résultat est peu surprenant étant donné que ces méthodes reposent sur le même principe physique de fractionnement par cristallisation des chaînes polymères. Cependant même si elles fournissent des informations équivalentes, elles présentent des avantages et des inconvénients différents. Du fait des objectifs imposés dans le cadre de notre étude, nous allons nous intéresser principalement aux techniques d'analyse par calorimétrie et microscopie optique qui présentent l'avantage de ne pas exiger un dispositif expérimental spécifique. Dans ce domaine, notre but sera donc essentiellement de proposer des protocoles et des méthodes d'analyse permettant de réduire les temps d'analyse.

Pour caractériser les branchements longs, il apparaît que seuls les écoulements en élongation permettent de différencier rapidement le comportement d'un polymère branché de celui de son homologue linéaire. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés à des techniques de rhéologie dans le domaine des grandes déformations. Cependant pour contourner les difficultés expérimentales liées à la rhéologie en élongation, des méthodes de rhéologie en cisaillement utilisant un rhéomètre classique ont été préférentiellement retenues :

- *la rhéologie exponentielle* qui présente l'avantage d'appliquer une déformation variant exponentiellement dans le temps comme dans le cas des écoulements en élongation,
- *la rhéologie par transformée* de Fourier qui permet, par l'application de déformations sinusoïdales d'amplitude croissante, d'étudier l'apparition du comportement non-linéaire des polymères qui est une signature de la structure moléculaire de leurs chaînes.

Le principe de ces deux techniques de rhéologie sont exposés dans la littérature (chapitre 3). Cependant, bien que de nombreux auteurs vantent leur potentialité pour caractériser facilement et rapidement la présence de branchements longs dans les polymères, aucune étude systématique n'a jamais été réalisée. Notre objectif est de les confronter en cherchant à répondre aux trois questions suivantes :

- comment mettre en œuvre expérimentalement ces deux techniques de rhéologie avec le matériel disponible au laboratoire,
- un écoulement de cisaillement qui présente un caractère rotationnel par rapport à un écoulement d'élongation, peut-il caractériser la structure moléculaire d'un polymère branché ?
- les modèles moléculaires existants sont-ils suffisamment performants pour fournir, à partir du comportement en écoulement des polymères, une information sur leur structure moléculaire ?

Références bibliographiques

[Adisson et al.,1992]
E. Adisson, M. Ribeiro, A. Deffieux et M. Fontanille, '*Evaluation of the heterogeneity in linear low-density polyethylene comonomer unit distribution by differentiel scanning calorimetry characterization of thermally treated samples*', Polymer, 33(20), 4337-4342 (1992)

[Agassant et al., 1996]
J.F. Agassant, P. Avenas, J. Ph. Sergent, B. Vergnes et M. Vincent, '*Comportement rhéologique des polymères fondus*' dans La mise en forme des matières plastiques, Tec and Doc, Lavoisier, 27-125 (1996)

[Amin Sanayei, 1993]
R. Amin Sanayei, K.F. O'Driscoll et A. Rudin, '*Single-parameter universal calibration curve*' dans Chromatography of Polymers, Characterization by SEC and FFF, Theodore Provder, Washington DC, 103-113 (1993)

[Anderssen et al., 1998]
R.S. Anderssen et D.W. Mead, '*Theorical deviation of molecular weight scaling for rheological parameters*', J. Non-Newtonian Fluid Mech., 76, 299-306 (1998)

[Bellet,1999]
G. Bellet, '*Relations structure-propriétés optiques et mécaniques de films de polyéthylène basse densité linéaire mis en œuvre par soufflage de gaine*', Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis (1999)

[Bin Wadud et al., 2000]
S.E. Bin Wadud et D.G. Baird, '*Shear and extension rheology of sparsely branched metallocene-catalyzed polyethylenes*', J. Rheol., 44(5), 1151-1167 (2000)

[Bonner at al., 1993]
J.G. Bonner, C.J. Frye and G. Capaccio, '*A novel calibration for characterization of polyethylene copolymers by temperature rising elution factionation*', Polymer, 34(16), 3532-3534 (1993)

[Crosby et al., 2002]
B.J. Crosby, M. Magnus, W. de Groot, R. Daniels et T.C.B McLeish, 'Characterization of long chain branching : Dilution rheology of industrial polyethylenes', J. Rheol., 46(2), 401-426 (2002)

[Daniels et al., 2001]
D.R .Daniels, T.C.B.McLeish, R .Kant, B.J.Crosby, R.N.Young, A.Pryke, J.Allgaier, D.J. Groves and R.J.Hawkins, '*Linear rheology of diluted linear, star and model long chain branched polymer melts*', Rheol. Acta, 40, 403-415 (2001)

[Dealy et Wissbrun, 1990]
J.M. Dealy et K.F. Wissbrun, '*Linear viscoelasticity*' in melt rheology and its role in plastics processing, chap.2, van Nostrand Reinhold, New York, 43-102 (1990)

[Dealy et Wissbrun, 1990a]
J.M. Dealy et K.F. Wissbrun, '*Linear viscoelasticity*' in melt rheology and its role in plastics processing, chap.3, van Nostrand Reinhold, New York, 103-151 (1990)

[des Cloizeaux, 1989]
J. des Cloizeaux, '*Relaxation of entangled polymers in melt*', Macromolecules, 23(17), 3992-4006 (1989)

[Doi et al., 1987]
M. Doi, W.W Graessley, E. Helfand et D.S. Pearson, '*Dynamics of polymers in polydisperse melts*', Macromolecules, 20, 1900-1906 (1987)

[Doi et Edwards, 1986]
M. Doi, S.F. Edwards, 'Molecular theory for the viscoelasticity of polymeric liquids' in : *The theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford, (1986)

[Doi et Edwards, 1986a]
M. Doi, S.F. Edwards, 'Molecular theory for the viscoelasticity of polymeric liquids' in : *The theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford, 218-237 (1986)

[Doi et Edwards, 1986b]
M. Doi, S.F. Edwards, 'Molecular theory for the viscoelasticity of polymeric liquids' in : *The theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford, 205-210 (1986)

[Friedrich, 1996]
C. Friedrich, J. Honerkamp et J. Weese, '*New ill-posed problems in rheology*', Rheol. Acta., 35, 186-193 (1996)

[Gabriel et al., 2000]
C. Gabriel et D. Lilge, '*Comparison of different methods for the investigation of the short-chain branching distribution of LLDPE*', Polymer, 42, 297-303 (2000)

[Garcia-Franco et Mead, 1999]
C.A. Garcia-Franco, D.W. Mead, '*Rheological and molecular characterization of linear backbone flexible polymers with the Cole-Cole model relaxation spectrum*', Rheol. Acta., 38, 34-47 (1999)

[Graessley, 1980]
W.W. Graessley, '*Some phenomenological consequences of the Doi-Edwards theory of viscoelasticity*', J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed., 18, 27-34 (1980)

[Honerkamp, 1989]
J. Honerkamp, '*Ill-posed problems in rheology*', Rheol. Acta., 28, 363-371 (1989)

[Honerkamp et Weese, 1993]
J. Honerkamp et J. Weese, '*A nonlinear regularization method for the calculation of relaxation spectra*', Rheol. Acta., 32, 65-73 (1993)

[Janzen et Colby, 1999]
J.Janzen et R.H. Colby, '*Diagnosing long-chain branching in polyethylenes*', J. Mol. Struct., 48, 569-584 (1999)

[Klein, 1978]
J. Klein, '*The onset of entangled behavior in semidilute as concentrated polymer solutions*', Macromolecules, 11(9), 852-857 (1978)

[Lai et al., 1994]
S. Lai, T.A. Plumley, T.I. Butler, G.W. Knight, C.I. Kao, '*Dow Rheology Index (DRI) for insite technology polyolefins (ITP): Unique structure-processing relationships*', SPE ANTEC Technol. Pap., 40, 1814 (1994)

[Larbi et al., 1985]
F. ben Cheick Larbi, M. Hert, M.F. Grenier and J. Rault, '*Assessment of long branches in free radical polyethylene : Correlation between the Melt and Solid State*', Macromolecules, 18, 164-170 (1985)

[Liu et al., 1999]
W. Liu, D.G. Ray III et P.L. Rinaldi, '*Resolution of signals from long-chain branching in polyethylene by 13C NMR at 188.6MHz*', Macromolecules, 32, 3817-3819 (1999)

[Ma et al., 2000]
Y. Ma et M. Xu, '*Structural characterization of polyethylenes by DSC analysis after crystallization segregation*', Chinese J. Polym. Sci., 18(6), 557-564 (2000)

[Macosko, 1994]
C.W. Macosko, '*Measurements :rheometry*' in : Rheology principles, measurements and applications, Wiley-VCH, USA, 175-179 (1994)

[Macosko, 1994a]
C.W. Macosko, 'Shear rheometry : drag flows' in : Rheology principles, measurements and applications, Wiley-VCH, USA, 181-236 (1994)

[Maier et al., 1998]
D. Maier, A. Eckstein, C. Friedrich, J. Honerkamp, '*Evaluation of models combining rheological data with the molecular weight distribution*', J. Rheol., 42, 1153-1173 (1998)

[Markovich et al., 1993]
R.P. Markovich, L.G. Hazlitt and L. Smith-Courtney, '*Gel permeation chromatography-Fourier transform IR spectroscopy to characterize ethylene-based polyolefin copolymers'* in : Chromatography of Polymers, Characterization by SEC and FFF, Theodore Provder, Washington DC, 270-276 (1993)

[Marrucci, 1985]
G. Marrucci, '*Relaxation by reptation and tube enlargement : A model for polydisperse polymers*', J. Polm. Sci.: Polym. Phys. Ed., 23, 159-177 (1985)

[Mavridis et Shroff, 1993]
H. Mavridis et R. Shroff, '*Appraisal of a molecular weight distribution-to-rheology conversion scheme for linear polyethylenes*', J. Appl. Polym. Sci., 49, 299-318 (1993)

[McLeish et Larson, 1998]
T.C.B McLeish et R.G Larson, '*Molecular constitutive equations for a class of branched polymers :The pom-pom polymer*', J. Rheol., 42(1), 81-110 (1998)

[McLeish et Milner, 1999]
T.C.B. McLeish et S.Milner, '*Entangled dynamics and melt flow of branched polymers*', Adv. in Polym. Sci., 143, 211-238 (1999)

[Milner et McLeish, 1998]
ST. Milner et T.C.B. McLeish, '*Reptation and contour-lenght fluctuations in melts of linear polymers*', Phys. Rev. Lett., 81, 725-728 (1998)

[Mirabella et al., 1987]
F.M. Mirabella Jr. and E.A Ford, '*Characterization of linear low-density polyethylene : Cross-fractionation according to copolymer composition and molecular weight*', J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed., 25, 777-790 (1987)

[Monrabal, 1994]
B. Monrabal, '*Crystallization Analysis Fractionation : A New Technique for the Analysis of Branching Distribution in Polyolefins*', J. Appl. Polym. Sci., 52, 491-499 (1994)

[Monasse, 1995]
B. Monasse and J.M. Haudin, '*Molecular structure of polypropylene homo-and copolymers*' in Polypropylene, structure and morphology, Chapman & Hall, Cambridge, 1-25 (1995)

[Pang et al., 1993]
S. Pang and A. Rudin, '*Size-Exclusion Chromatographic Assessment of Long-Chain Branch Frequency in Polyethylenes*' in : Chromatography of Polymers, Characterization by SEC and FFF, Theodore Provder, Washington DC, 254-269 (1993)

[Pietikäinen et al., 1998]
P. Pietikäinen, P. Starck et J.V. Seppälä, '*Characterization of comonomer distributions in ethylene/diene copolymers by ^{13}C-NMR, and using the segregation fractionation technique by DSC and DMTA*', J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 37, 2379-2389 (1999)

[Randall, 1973]
J. Randall, '*Carbon-13 NMR of ethylene-1-olefin copolymers : Extension to the short-chain branch distribution in a low-density polyethylene*', J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed., 11, 275-287 (1973)

[Rholdhing et Meehan,1995]
S. Rholding and E. Meehan, '*Molecular weight characterization of synthetic polymers*', Rapra Review Report, 7(11) (1995)

[Shroff et Mavridis, 1995]
R. Shroff et H. Mavridis, '*New measures of polydispersity from rheological data on polymer melts*', J. Appl. Polym. Sci., 57, 1605-1626 (1995).

[Shroff et Mavridis, 1999]
R. Shroff et H. Mavridis, '*Long-chain-branching index for essentially linear polyethylenes*', Macromolecules, 32, 8454-8464 (1999)

[Starck, 1996]
P. Starck, '*Studies of the comonomer distributions in low density polyethylenes using temperature rising elution fractionation and stepwise crystallization by DSC*', Polym. Intern., 40(2), 111-122 (1996)

[Sun et al., 2001]
T. Sun, P. Brant, R.R. Chance et W.W Graessley, '*Effect of short chain branching on the coil dimensions of polyolefins in dilute solution*', Macromolecules, 34(19), 6812-6820 (2001)

[Thimm et al., 1999a]
W. Thimm, C. Friedrich, M. Marth, J. Honerkamp, '*An analytical relation between relaxation time spectrum and molecular weight distribution*', J. Rheol., 43(6), 1663-1672 (1999).

[Thimm et al., 1999b]
W. Thimm, C. Friedrich, D. Maier, M. Marth et J. Honerkamp, '*Determination of molecular weight distributions from rheological data: An application to polystyrene, polymethylmethacrylate and isotactic polypropylene*', Appl. Rheol., 9, 150-157 (1999).

[Thimm et al., 2000]
W. Thimm, C. Friedrich, M. Marth, J. Honerkamp, '*On the Rouse spectrum and the determination of the molecular weight distribution from rheological data*', J. Rheol., 44(2), 429-438 (2000).

[Viovy et al., 1991]
J.P. Viovy, M. Rubinstein et A.H. Colby, '*Constraint Release in Polymer Melts : Tube Reorganisation versus Tube Dilation*', Macromolecules, 24, 3587-3596 (1991)

[Wagner et al., 2000]
M.H. Wagner, H. Bastian, P. Hachmann, J. Meissner, S. Kurtzbeck, H. Münstedt et F. Langouche, '*The strain-hardening behaviour of linear and long-chain-branched polyolefin melts in extensional flows*', Rheol. Acta., 39, 97-109 (2000)

[Wasserman, 1992]
S.H. Wasserman S.H. et W.W Grassley, '*Effect of polydispersity on linear viscoelasticity in entangled polymer melts*', J. Rheol., 36, 543-572 (1992).

[Wild et al., 1982]
L. Wild, T. Ryle, D.C. Knobeloch and I.R. Peat, '*Determination of branching distributions in polyethylene and ethylene copolymers*', J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed., 20, 441-445 (1982)

[Wood-Adams et Dealy, 2000]
P.M. Wood-Adams, J.M. Dealy, '*Using rheological data to determine the branching level in metallocene polyethylenes*', Macromolecules, 33, 7481-7488 (2000)

[Xu et al., 1999]
J. Xiu, X. Xu et L. Feng, '*Short chain branching disributions of metallocene-based ethylene copolymers*', Eur. Polym. J., 36, 685-693 (1999)

[Zhang et al., 2002]
F.Zhang, Q. Fu, T. Lü, H. Huang et T. He, '*Improved thermal fractionation technique for chain structure analysis of ethylene/a-olefin copolymers*', Polymer, 43(3), 1031-1034 (2002)

[Zimm et al., 1949]
B.H. Zimm, W.H. Stockmayer, '*The dimensions of chain molecules containing branches and rings*', J. Chem. Phys., 17, 1301-1314 (1949)

[Zülle et al., 1987]
B. Zülle, J.J. Linster, J. Meissner et H.P. Hürlimann, '*Deformation hardening and thinning in both elongation and shear of low density polyethylene melt*', J. Rheol., 31(7), 583-598 (1987)

I. Caractérisation rhéologique des polymères 7
I.A. Introduction : 7
I.B. Le principe de superposition de Boltzmann 8
I.C. Les tests rhéologiques 9
I.C.1) Les tests en cisaillement 9
I.C.1.(a) Polymolécularité 10
I.C.1.(b) Ramifications longues 12
I.C.2) Les tests en élongation 13
I.D. Les modèles de la viscoélasticité linéaire 14
I.D.1) Le modèle de Maxwell 14
I.D.2) Les modèles moléculaires 16
I.D.2.(a) Les polymères linéaires 16
I.D.2.(b) Les polymères ramifiés 21
I.D.2.(c) Conclusion 25

II. Caractérisation physico-chimique des polymères 26
II.A. Introduction 26
II.B. Distribution et masse molaire moyenne 27
II.B.1) Préambule 27
II.B.2) GPC-réfractométrie 28
II.C. Les ramifications 30
II.C.1) Les différents types de ramifications 30
II.C.2) RMN-^{13}C 30
II.C.3) Les ramifications courtes (SCB) 31
II.C.3.(a) GPC-TFIR 32
II.C.3.(b) TREF 33
II.C.3.(c) CRYSTAF 35
II.C.3.(d) Analyse calorimétrique 37
II.C.4) Les ramifications longues (LCB): 39
II.D. Conclusion : 41

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 43

Chapitre 2 :

Les polymères et les solutions de polyéthylènes

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les techniques de caractérisation les plus utilisées dans le domaine des polymères. Dans ce chapitre, nous allons les utiliser afin de caractériser la structure moléculaire ainsi que le comportement en écoulement et en cristallisation des polymères étudiés dans ce manuscrit.

Une étude sur la mise en solution du polyéthylène dans le squalane est également présentée dans ce chapitre. Cette étude présente notamment les protocoles de mise en solution utilisés ainsi que les caractéristiques rhéologies et thermodynamiques de ces solutions jusqu'alors peu étudiées.

I. LES POLYETHYLENES 51
I.A. Le choix des polymères 51
I.B. Caractéristiques moléculaires des polymères 52
I.B.1) Taux de comonomère dans les PEBDL 52
I.B.2) Distribution des ramifications courtes dans les PEBDL 53
I.C. Caractéristiques rhéologiques dynamiques des polymères 54
I.D. Caractéristiques thermodynamiques des polymères 58

II. LES SOLUTIONS DE POLYETHYLENE 60
II.A. Introduction 60
II.B. Le choix du solvant : le squalane 60
II.C. Préparation des solutions 62
II.C.1) Les solutions préparées 62
II.C.2) Le protocole de mise en solution 62
II.D. Homogénéité et composition des mélanges de polyéthylène/squalane 63
II.D.1) Etude de l'homogénéité des mélanges 63
II.D.2) Etude de la composition des mélanges 67
II.E. Etude des solutions de polyéthylène/squalane 67
II.E.1) Caractéristiques rhéologiques dynamiques des solutions 68
II.E.2) Caractéristiques thermodynamiques des solutions 69
II.E.2.a) Les thermogrammes 69
II.E.2.b) Origine du double pic de fusion 72
II.E.2.c) Conclusion 82
II.F. Conclusion générale sur les solutions de polyéthylène 82

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 83

I. Les polyéthylènes

I.A. Le choix des polymères

Les trois polymères principalement utilisés pour cette étude appartiennent à la famille des PEBDL et ont été fournis par BP Chemicals. Ils seront nommés **PE9**, **PE10** et **PEY**. L'intérêt de ces polymères est que, bien qu'appartenant à la même famille de polyéthylènes, ils présentent des structures moléculaires différentes. Leurs différences structurales sont faibles et se situent essentiellement au niveau de la présence (PEY) ou non (PE10) de longues ramifications, d'une distribution différente des comonomères le long de leurs chaînes (PE10, PEY et PE9) et de la présence de chaînes de forte masse molaire (PE9) (Tableau I.A-1). Cependant, une information quantitative sur ces différences structurales ne sont pas toujours disponible. La mise en évidence de leurs petites différences structurales constitue donc un véritable challenge surtout que certaines d'entre elles, tels que les branchements longs et les chaînes de grande masse molaire, ont une influence identique sur le comportement rhéologique des polymères [Wagner et al., 1999] et sont donc intrinsèquement difficiles à distinguer.

PEBDL	***Producteur***	***Catalyseur***	***Comonomère***	***Branchements longs***	***E_a (kJ/molK)***	***M_w [g/mol]***	**M_w/M_n**
PE9	BP Chemicals	Ziegler-Natta	C_6	non	26,3	108 000	3
PE10	BP Chemicals	Métallocène	C_6	non	31,1	96 000	2,1
PEY	BP Chemicals	Métallocène	C_6	oui	34,6	93 400	2,2

Tableau I.A-1 : Principales caractéristiques moléculaires des PEBDL PE9, PE10 et PEY.

L'énergie d'activation E_a des PEBDL qui traduit la sensibilité de la viscosité à la température a été déterminée à partir des expériences de rhéologie en dynamique présentées dans la suite de ce chapitre et du principe de superposition temps-température en utilisant une loi d'Arrhenius. Cette grandeur est utilisée comme un indicateur de la présence de branchements longs dans les polymères. En effet, Crosby et al. [Crosby et al., 2002] montrent que plus le polymère présente un fort taux de ramifications longues, plus leur énergie d'activation est élevée. Une relation empirique pour estimer le nombre de branchements longs pour 1000 carbones (LCB/1000CH_2) a également été établie :

$$\mathrm{LCB} = \frac{(\mathrm{E_a} / 4{,}186) - 6{,}24}{7{,}93.10^5} \times 1{,}4.10^4 \qquad \textbf{(I.A.1)}$$

Par cette relation empirique, la quantité de LCB/10^3CH_2 a été estimée à 0,03 LCB/10^3CH_2 pour le polymère PEY et à 0,02 LCB/10^3CH_2 pour le polymère PE10. Cependant, ces résultats ne doivent être considérés qu'à titre indicatif car l'expérience montre que le polymère PE10 a le comportement d'un polymère linéaire et non pas celui d'un polymère ramifié, même très faiblement. Ces valeurs permettent donc uniquement de souligner la faible différence structurale entre les polymères PE10 et PEY.

Une autre série de polymères, appartenant également à la famille des PEBDL, a également été utilisée pour cette étude. Ces polymères seront principalement utilisés pour compléter l'étude menée en rhéologie exponentielle sur les polymères PE9, PE10 et PEY (chapitre 4). Ils seront

nommés PEX, HTB3, HTB4, LCB5 et LCB7. Ils présentent également l'avantage d'avoir une structure moléculaire bien définie (Tableau I.A-2):

- le polymère PEX est un métallocène très ramifié que nous utiliserons pour vérifier l'influence des branchements longs sur le comportement rhéologique des polymères. Son important taux de branchements longs par rapport au polymère PEY apparaît au niveau de sa forte énergie d'activation par rapport aux autres PEBDL ($LCB/10^3CH_2$ =0,14),
- les polymères HTB3, HTB4, LCB5 et LCB7 du fait de leurs caractéristiques moléculaires seront utilisés pour distinguer l'influence des branchements longs de celle de la masse molaire des polymères sur leur comportement en rhéologie exponentielle essentiellement (chapitre 4). Une autre caractéristique de ces quatre PEBDL est que leur procédé de synthèse est différent des autres PEBDL étudiés (procédé en solution développé à Leeds).

PEBDL	***Producteur***	***Catalyseur***	***Comonomère***	***Branchements longs*** **($/10^3/CH_2$)**	***Energie d'activation (kJ/molK)***	***M_w [g/mol]***	**M_w/M_n**
PEX	BP Chemicals	Métallocène	C_6	oui	43,2	87 000	2,2
HTB3	Leeds	Métallocène	C_6	non	28,3	108 000	2,8
HTB4	Leeds	Métallocène	C_6	non	28,7	126 000	3,2
LCB5	Leeds	Métallocène	C_6	oui	32,6	106 000	3,9
LCB7	Leeds	Métallocène	C_6	oui	33 ,6	120 000	3,9

Tableau I.A-2: Principales caractéristiques moléculaires des PEBDL PEX, HTB3, HTB4, LCB5 et LCB7.

Remarque :

Les polymères PEY et LCB7 devraient avoir une structure moléculaire relativement proche. Cependant, comme ils ont été synthétisés par des procédés différents, il se peut que leur structure moléculaire diffèrent légèrement au niveau notamment, de leur taux de branchement ou de l'existence de réticulations secondaires au cours de la synthèse du polymère LCB7.

I.B. Caractéristiques moléculaires des polymères

Dans cette partie, seules les données dont nous aurons besoin pour la suite de notre étude seront présentées.

I.B.1) Taux de comonomère dans les PEBDL

Le taux de comonomère est obtenu par mesure de l'intensité de bandes infrarouges obtenues en transmission à partir de films moulés par compression d'une épaisseur de 200 à 250 microns. Le calibrage est effectué à l'aide de polymères caractérisés par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire). Après correction de la ligne de base, le taux de comonomère dérive des rapports d'absorbance de diverses bandes :

Butène-1 A_{772}/A_{4320}
Hexène-1 A_{1377}/A_{1368}
4-méthyl pentène-1 A_{920}/A_{4320}

L'absorbance à 1377 cm^{-1}, utilisée pour caractériser la quantité d'Hexène-1 présente dans les polymères, inclut aussi bien les contributions des groupements méthyles en bout de

ramifications que de chaînes. Par conséquent, une correction est appliquée, basée sur la masse moléculaire moyenne en nombre, en faisant l'hypothèse que chaque chaîne contient deux groupements méthyles terminaux. Les mesures ont été réalisées au Centre de Recherche et Technologie de BP Chemicals à Lavéra sur les polymères PE9 et PE10.

PEBDL	*Comonomère*	*% massique*
PE9	C_6	10,8
PE10	C_6	6,6

Tableau I.B-1 : Teneur en comonomère des PEBDL PE9 et PE10.

I.B.2) Distribution des ramifications courtes dans les PEBDL

Ces données ont été obtenues par analyse TREF (Temperature Rising Elution Fractionation) dont le principe a été présenté dans le premier chapitre. Les essais ont été réalisés au Centre de Recherche et de Technologie de BP Chemicals à Lavéra.

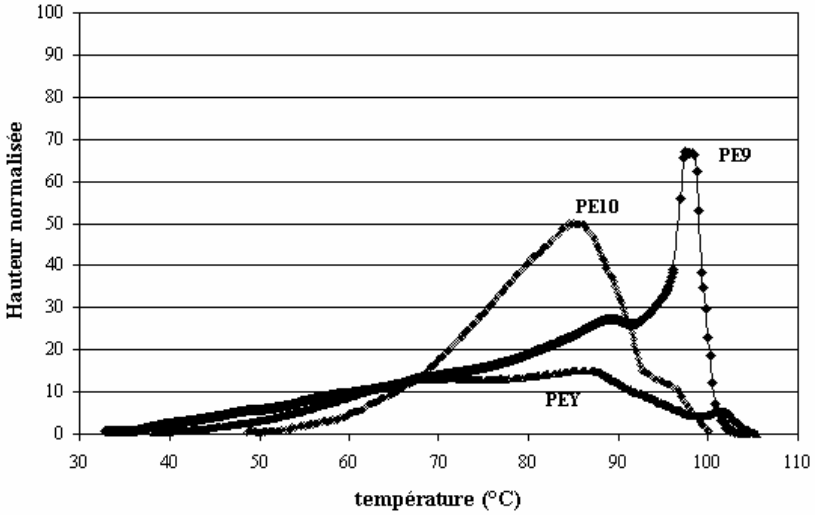


Figure I.B-1 : Courbes TREF pour les PEBDL PE9, PE10 et PEY.

Les résultats de la Figure I.B-1 soulignent bien la différence de répartition des ramifications courtes (hexène) selon le type de catalyseur utilisé pour synthétiser les polymères. Notamment, on retrouve que les catalyseurs métallocènes permettent d'obtenir une répartition beaucoup plus régulière des comonomères le long des chaînes de polymère que les catalyseurs Ziegler-Natta.

Par ailleurs, une analyse GPC-IR (Figure I.B-2)des polymères PE9, PE10 et PEY montre que la répartition des comonomères dépend également de la masse molaire de leurs chaînes. Pour le polymère PE9, les comonomères sont intégrés essentiellement sur les faibles masses molaires alors que pour le polymère PEY, ils sont plutôt répartis sur les chaînes de forte masse molaire. La répartition des comonomères pour le polymère PE10 apparaît par contre comme indépendante de la masse molaire de ses chaînes. Ces différences d'incorporation des comonomères jouent ensuite sur les propriétés finales du polymère à l'état solide.

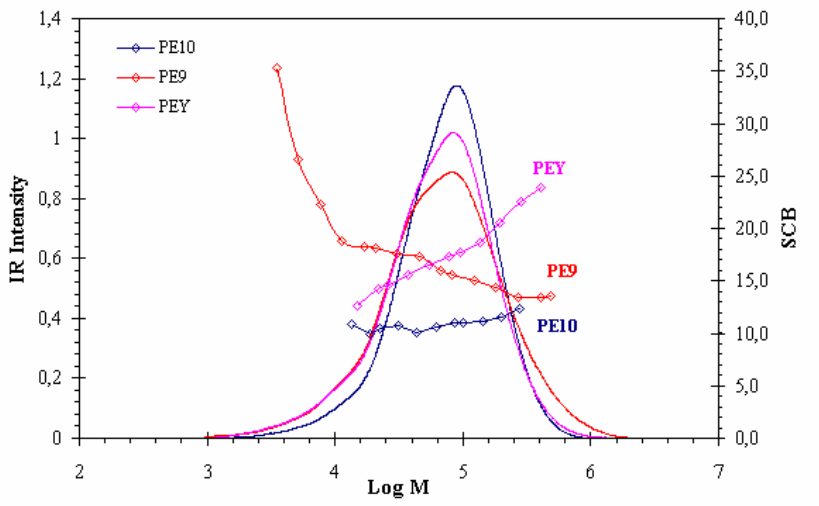


Figure I.B-2 : Courbes GPC-IR pour les trois PEBDL PE9, PE10 et PEY.

I.C. Caractéristiques rhéologiques dynamiques des polymères

Tous les polymères présentés dans la partie I.A de ce chapitre ont été caractérisés en rhéologie oscillatoire plan-plan (ϕ=25mm) à déformation imposée (ε=10%).

- Les polymères PE9, PE10, PEY et PEX ont été caractérisés au CEMEF sur un RMS800 de Rheometrics sur la gamme de fréquences [0,01 ;100]rad/s pour quatre températures différentes 130, 150, 170 et 190°C,
- Les polymères HTB3, HTB4, LCB5 et LCB7 ont été caractérisés au centre de Centre de Recherche et de Technologie de BP Chemicals à Lavéra sur un ARES sur la gamme de fréquences [0,01 ;100]rad/s pour trois températures différentes 150, 170 et 190°C.

Le principe de supersposition temps-température a été utilisé pour tous les polymères afin d'établir leur courbe maîtresse à 150°C (Figure I.C-1).

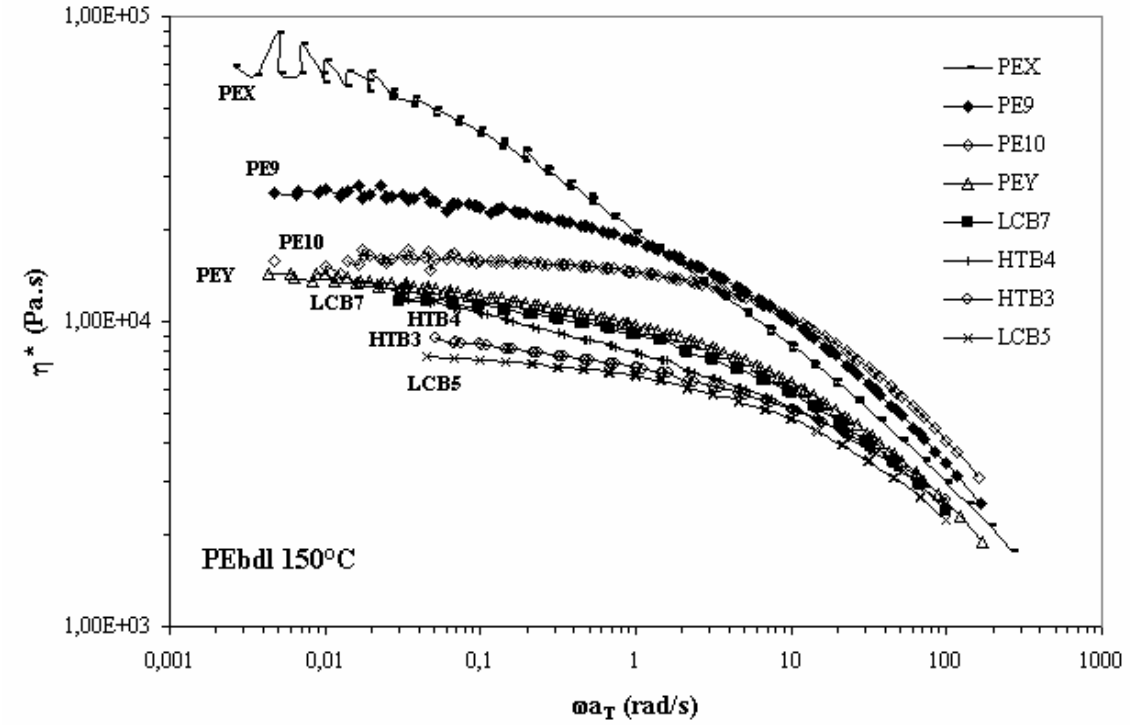


Figure I.C-1 : Viscosité dynamique à 150°C des PEBDL étudiés.

A partir de leurs caractéristiques dynamiques, les temps de relaxation de Maxwell en fonction de la fréquence ont été estimés pour chaque polymère (Figure I.C-2). Cette information fournit rapidement une première estimation du spectre de relaxation des différents polymères.

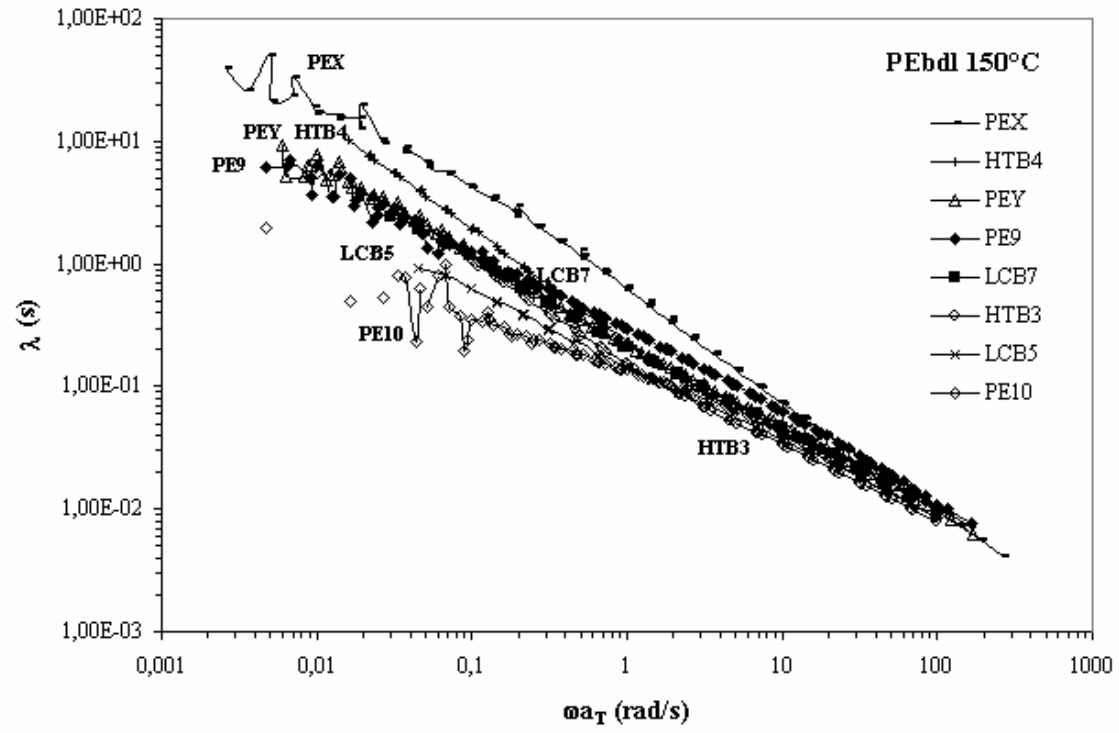


Figure I.C-2 : Evolution du temps de relaxation de Maxwell λ=(G'/(ωG'')) en fonction de la fréquence en rad/s pour les PEBDL étudiés à 150°C.

De la Figure I.C-2 une bonne corrélation entre le comportement rhéologique des PEBDL et leur structure moléculaire ressort :

- le polymère PEX a un spectre de relaxation très large du fait de son important taux de branchements longs. Cette caractéristique apparaît également à travers la forme de sa viscosité dynamique (Figure I.C-1) à partir de laquelle on constate que l'on est très loin, expérimentalement, d'atteindre le plateau newtonien,
- à l'inverse du polymère PEX, le polymère PE10, qui est un PEBDL linéaire, a un spectre de relaxation étroit par rapport aux autres PEBDL. D'ailleurs, expérimentalement son plateau newtonien est observé (Figure I.C-1),
- la comparaison de la plage des temps de relaxation des polymères PE9 et PEY en fonction de la fréquence montre que les chaînes de forte masse molaire et les branchements longs produisent, tous deux, l'élargissement du spectre de relaxation des polymères. Cependant, d'après la théorie du tube, appliquée aux polymères branchés et linéaires (chapitre 1), le spectre de relaxation des polymères branchés s'élargit selon une loi exponentielle en fonction du nombre d'enchevêtrements le long de ses branchements alors que pour les polymères linéaires cet accroissement se fait selon une loi de puissance du nombre d'enchevêtrements le long de ses chaînes. En accord avec la théorie, la faible différence au niveau des spectres de relaxation des polymères PE9 et PEY souligne la faible quantité de branchements longs présents dans le polymère PEY par rapport au nombre de chaînes de forte masse molaire dans le polymère PE9. Ces caractéristiques sont également soulignées sur la Figure I.C-1 par le fait que le plateau newtonien du polymère PE9 est supérieur à celui du polymère PEY dont la valeur est proche de celle du polymère PE10,

- ☞ en accord avec leurs similitudes moléculaires, les caractéristiques dynamiques des polymères PEY et LCB7 ne sont pas différentiables,
- ☞ le polymère HTB4 présente un spectre de relaxation dont la largeur est intermédiaire entre celle des polymères PE9 et PEX. Ce comportement indique la présence de chaînes de forte masse molaire dans ce polymère,
- ☞ le comportement en rhéologie dynamique du polymère LCB5 met en évidence que son taux de branchements longs est faible car son spectre de relaxation moyen est plus étroit que celui du polymère HTB3 qui est un polymère linéaire.

En conclusion

Les polymères PEY, LCB7 et LCB5 sont des polymères très faiblement branchés (le polymère LCB5 étant celui présentant le moins de branchements).

Les caractéristiques dynamiques des PEBDL montrent que du fait de leur structure moléculaire, il est difficile d'obtenir leur viscosité limite par simple extrapolation de leur comportement à faible fréquence car souvent, leur plateau newtonien n'est pas atteignable expérimentalement. Deux autres méthodes ont alors été utilisées pour obtenir cette information : le diagramme Cole-Cole (Figure I.C-3) et le modèle de Maxwell généralisé qui propose une expression analytique de la viscosité limite η_0 des polymères à partir de :

$$\eta(t) = \sum_{i=1}^{N} \eta_i \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_i} \right) \right] \qquad \textbf{(I.C.1)}$$

Les valeurs obtenues par ces deux méthodes pour tous les PEBDL étudiés sont présentées dans le Tableau I.C-1.

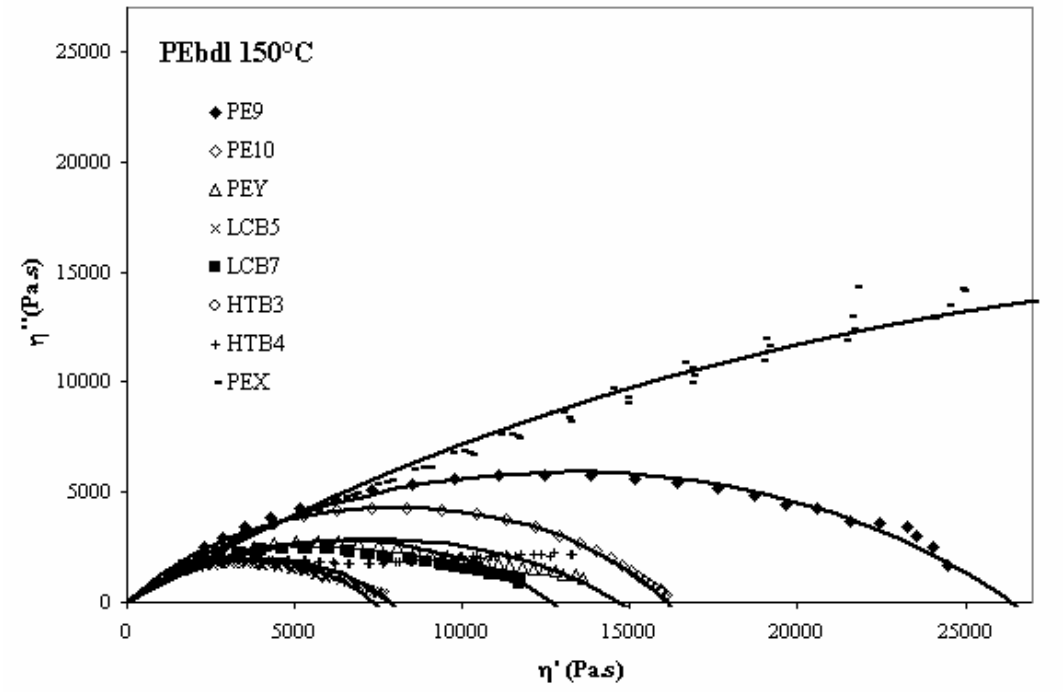


Figure I.C-3 : Représentation Cole-Cole des PEBDL à 150°C.

PEBDL	*η_0 Cole-Cole (Pa.s)*	*η_0 Maxwell généralisé (Pa.s)*	*Temps de relaxation moyen (s)*	*Distribution des temps de relaxation (h)*
PE10	16 130	14 470	0,07	0,37
PE9	26 350	25 740	0,26	0,46
PEY	14 360	14 120	0,19	0,46
PEX	79 000	69 800	10	0,54
HTB3	7 350	11 800	0,03	0,38
HTB4	-	25 600	-	-
LCB5	7 840	8 320	0,05	0,4
LCB7	13 000	12 600	0,1	0,47

Tableau I.C-1 : Viscosité limite et temps de relaxation moyen déterminés à partir du diagramme Cole-Cole et du modèle de Maxwell généralisé pour les différents PEBDL étudiés.

Les résultats du Tableau I.C-1 montrent que, bien que les deux méthodes utilisées donnent des résultats différents, ces derniers restent du même ordre de grandeur. Ce résultat est d'autant plus intéressant qu'il n'est pas toujours facile d'obtenir une information par la méthode Cole-Cole car il peut être difficile de faire passer un arc de cercle par les points expérimentaux (cas du polymère HTB4).

Le diagramme Cole-Cole permet également d'obtenir des informations sur la distribution du spectre de relaxation des polymères ainsi que sur leur temps moyen de relaxation (Tableau I.C-1. On constate alors que les résultats obtenus permettent de mettre en évidence les mêmes différences de comportement entre les polymères que par l'analyse de leurs caractéristiques rhéologiques :

- ☞ Les polymères PEY, PE9 et LCB7 ont des spectres de relaxation très semblables. Notamment, on retrouve que le comportement des polymères PEY et LCB7 ne sont pas différentiables,
- ☞ Le polymère PEX, du fait de son taux de branchement très important, présente un spectre de relaxation très large par rapport aux autres polymères,
- ☞ Les polymères HTB3 et LCB5 ont des caractéristiques très proches,
- ☞ Le polymère HTB4 semble posséder des chaînes de forte masse molaire.

⚠

En s'appuyant sur la théorie du tube développée dans le cas des polymères linéaires et branchés, l'étude du comportement dynamique des polymères souligne le fait que les PEBDL PEY, LCB7 et LCB5 sont des polymères très faiblement branchés et que proportionnellement, les polymères PE9 et HTB4 possèdent une plus grande quantité de chaînes de forte masse molaire que ne possèdent les polymères PEY, LCB7 et LCB5 de branchements longs.

I.D. Caractéristiques thermodynamiques des polymères

Les caractéristiques thermodynamiques (températures et enthalpies de cristallisation et de fusion) des polymères PE9, PEY et PE10 ont été étudiées par DSC (Annexe 1).

Les échantillons sont initialement fondus à 150°C dans une platine chauffante Mettler FP52 entre deux lamelles de verre afin d'obtenir un échantillon d'épaisseur homogène (environ 300µm). A partir de ces échantillons, des pastilles de 6mm de diamètre sont prélevées à l'aide d'un poinçon métallique. Ces pastilles sont ensuite placées dans des capsules en aluminium. Les échantillons, ainsi préparés, sont placés dans le four du DSC, chauffés à 150°C pour effacer leur histoire thermique avant d'être refroidis à 10°C/min jusqu'à –20°C. Cette étape permet de caractériser le comportement du polymère en cristallisation : la température et l'enthalpie de cristallisation du polymère qui est proportionnelle à la quantité de polymère qui cristallise sur cette plage de température, sont alors obtenues. Les échantillons ainsi refroidis sont ensuite chauffés à 10°C/min entre –20°C et 150°C afin de caractériser le comportement du polymère en fusion et d'obtenir ainsi son enthalpie et sa température de fusion.
Les thermogrammes de fusion et de cristallisation obtenus pour les polymères PE10, PE9 et PEY sont donnés sur la Figure I.D-1 ci-dessous. Les thermogrammes ont été redressés avec une ligne de base quadratique selon la méthode présentée en Annexe 1.

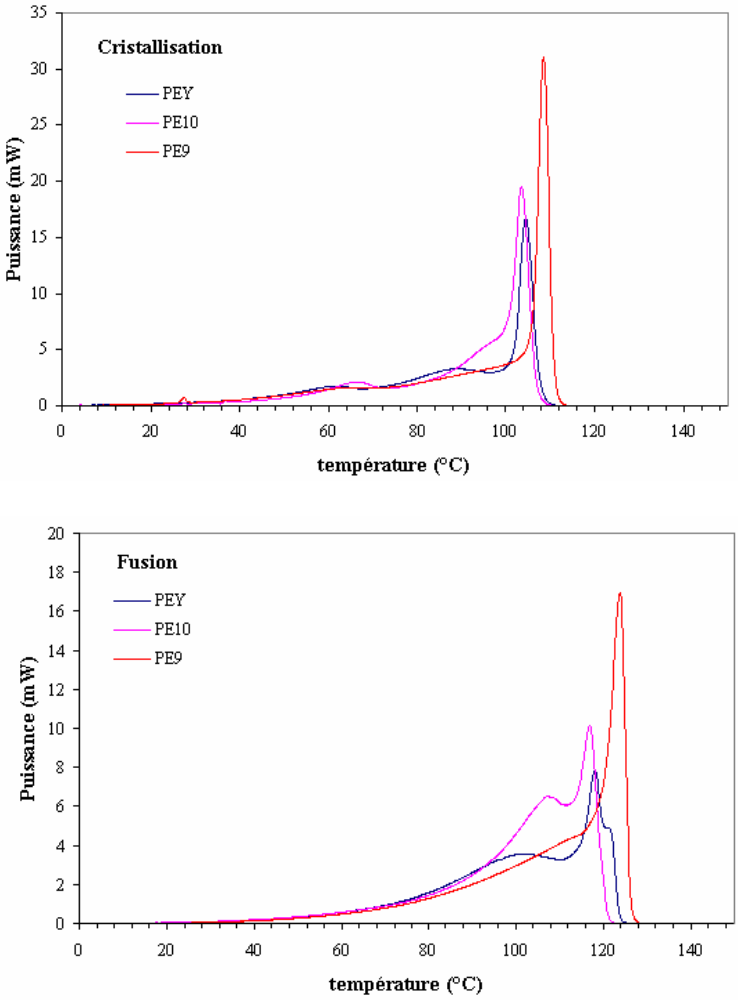


Figure I.D-1: Thermogrammes de cristallisation et de fusion obtenus entre –20 et 150°C à 10°C/min pour les PEBDL : PE9, PE10 et PEY.

Comme on pouvait s'y attendre d'après sa structure moléculaire, le polymère PEY a des températures de cristallisation et de fusion intermédiaires entre celles des polymères PE9 et PE10 (Tableau I.D-1).

Polymère	*PE9*	*PE10*	*PEY*
T_C (°C)	108,5	103,6	104,5
T_F (°C)	123,9	117	118,2
ΔH_C (J/g)	120	123	121
ΔH_F (J/g)	109	118	109

Tableau I.D-1 : Températures et enthalpies de cristallisation et de fusion des polymères PE9, PE10 et PEY.

Les formes des thermogrammes de fusion et de cristallisation du polymère PEY sont très proches de celles du polymère PE10. Ce résultat est cohérent avec le fait que ces deux polymères sont deux métallocènes. En effet, la répartition des branchements courts le long des chaînes de polymère qui dépend du procédé de synthèse, influence directement la manière dont les chaînes s'arrangent au cours de la cristallisation. Cependant, à la différence du polymère PE10, le polymère PEY présente sur le thermogramme de fusion un épaulement à haute température correspondant à des chaînes pouvant cristalliser à haute température et présentant donc peu de défauts. Ce résultat est en accord avec les différences mises en évidence à partir des courbes TREF obtenues pour les deux polymères (Figure I.B-1).

A partir des courbes présentées sur la Figure I.D-1, l'évolution de l'enthalpie de fusion au cours du chauffage des polymères entre –20 et 150°C peut être déterminée (Figure I.D-2).

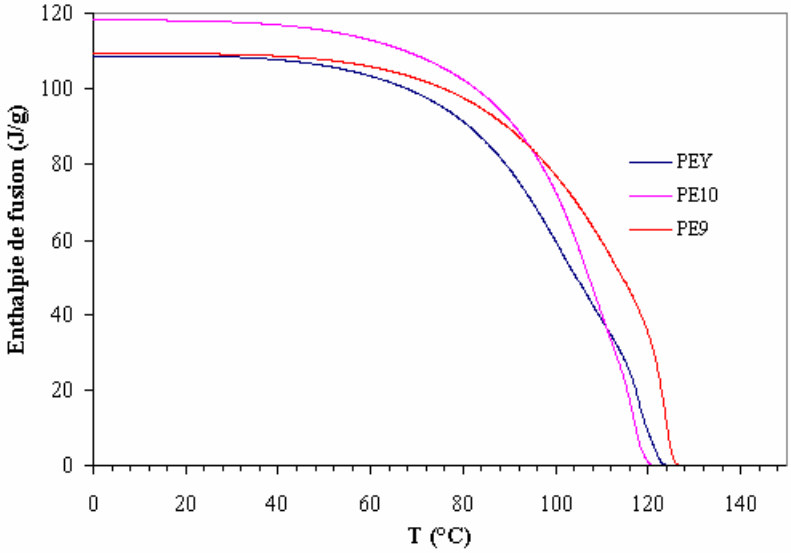


Figure I.D-2 : Variation de l'enthalpie de fusion en fonction de la température pour les trois PEBDL.

Les résultats de la Figure I.D-2 sont à comparer aux données TREF de la Figure I.B-1. Notamment, ils révèlent que le polymère PE10 présente une répartition de défauts plus régulière que le polymère PE9 et que la plupart de ses chaînes cristallisent à plus basse température que le polymère PE9. On retrouve aussi le résultat selon lequel le polymère PEY a une structure moléculaire intermédiaire entre le polymère PE10 et PE9 et qu'il présente, contrairement au polymère PE10, une petite quantité de segments de chaîne cristallisant à haute température.

II. Les solutions de polyéthylène

II.A. Introduction

Nous avons montré dans le chapitre 1 que les temps de relaxation des chaînes d'un polymère linéaire et branché dépendent directement de l'état d'enchevêtrement de leurs chaînes linéaires ou de leurs branchements selon respectivement une loi de puissance ($\tau_{rept} \propto \tau_e \times \left(\frac{M}{M_e}\right)^3$) et une loi exponentielle ($\tau \propto \tau_e \times e^{\nu\left(M_a/M_e\right)}$). Par ailleurs, Daniels et al. [Daniels et al., 2001] montrent que le nombre d'enchevêtrements donc la masse entre enchevêtrements, est reliée à l'état de dilution du polymère par une loi de puissance de la forme $M_e \approx \phi^{-\alpha}$ où α=5/4 ou 4/3 (ϕ concentration en polymère) selon le solvant utilisé. Il en résulte que le comportement rhéologique des polymères peut être fortement modifié par une dilution [Daniels et al., 2001].

En considérant uniquement que la dilution influence le nombre d'enchevêtrements N_e par l'intermédiaire des paramètres τ_e, temps de rééquilibrage de la chaîne entre deux enchevêtrements et ξ le coefficient de frottement entre les chaînes, Daniels et al. [Daniels et al., 2001] rendent compte de la rhéologie des polymères en fonction de leur concentration et notamment, de la diminution de la valeur au plateau G_o du module et des temps de relaxation des polymères en fonction de leur dilution (décalage du point d'intersection entre G' et G'' vers les hautes fréquences).
L'intérêt majeur de la dilution résulte directement du fait que les polymères linéaires et branchés dépendent de façon différente de leur état d'enchevêtrement. Notamment, d'après les théories moléculaires on s'attend à ce que **la dilution ait un effet plus important sur les polymères branchés que sur les polymères linéaires puisqu'ils dépendent selon une loi exponentielle de leur état d'enchevêtrement**.

Cette remarque suggère que la dilution peut être une nouvelle méthode pour analyser le taux de branchements longs présents le long des chaînes de polymère. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés au cours de notre étude aux solutions de polyéthylène.

Crosby [Crosby et al., 2002] a commencé à explorer cette voie en montrant qu'à partir uniquement de données rhéologiques dans le domaine linéaire, la dilution de polyéthylènes commerciaux à différentes concentrations permet de différencier de façon significative un polymère linéaire d'un polymère branché. De plus connaissant le type de catalyseur utilisé, il accède à une information quantitative sur la structure moléculaire des polymères. Un autre point révélé par cette étude est que la partie délicate d'une telle méthode se situe essentiellement au niveau de la préparation des solutions de polyéthylène. Pour cette raison, avant de tester sur nos polymères la méthode développée par Crosby et al., nous avons essayé de mettre au point un protocole de mise en solution du polyéthylène qui permet de préparer des solutions homogènes et de composition connue. De plus, nous avons cherché à caractériser les comportements rhéologiques et thermodynamiques de ces solutions de polyéthylène qui sont peu décrits dans la littérature.

II.B. Le choix du solvant : le squalane

Le squalane a été choisi comme solvant du polyéthylène pour plusieurs raisons :

1. il possède une structure chimique très proche de celle du polyéthylène puisqu'il est constitué de chaînes carbonées en $C_{30}H_{62}$ (Figure II.B-1), ce qui limite les problèmes de démixtion,

2. il présente un bon compromis entre un solvant de haute masse molaire qui aurait nécessité des efforts de mélange importants pouvant entraîner des problèmes de dégradation et un solvant de faible masse molaire qui n'aurait pas réussi à solubiliser les chaînes de polymère.

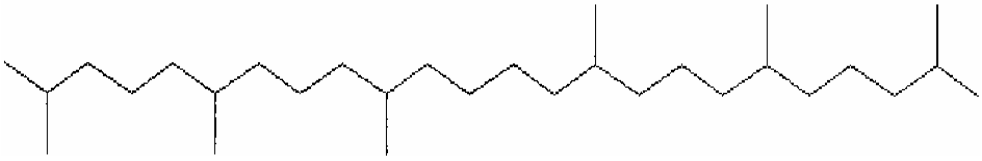


Figure II.B-1 : Structure moléculaire du squalane $C_{30}H_{62}$

Le squalane utilisé est pur à 99% et ses caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le Tableau II.B-1.

Nom	*Masse molaire (g/mol)*	*Densité (g/cm^3)*	*Viscosité à 20°C (mPa.s)*	*Point de fusion (°C)*	*Point éclair (°C)*	*Point d'ébullition (°C)*
Squalane 99%	422,8	0,81	35,7	-38	218	350

Tableau II.B-1 : Caractéristiques physico-chimiques du squalane [Guide de la chimie international (Secteur Chimie), Rhône-Poulenc, 1988]

La littérature attribue au squalane une température de fusion de –38°C. Cependant, les thermogrammes de cristallisation et de fusion obtenus en analyse calorimétrique entre –70 et 20°C lors de cycles de refroidissement et de chauffage à 5°C/min montrent que le squalane ne cristallise pas sur cette gamme de température (Figure II.B-2).

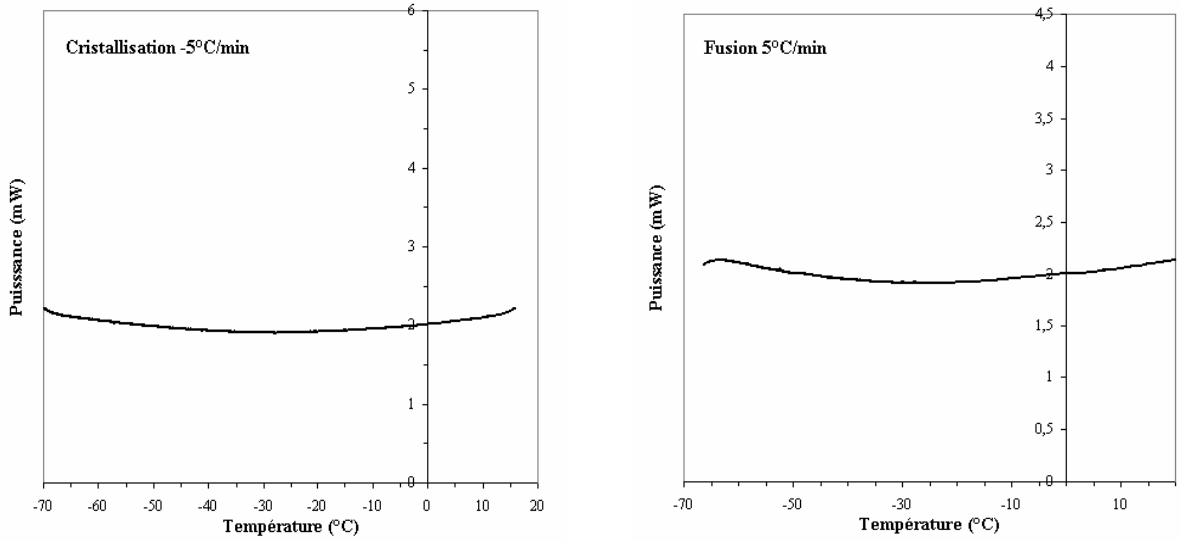


Figure II.B-2 : Thermogrammes de fusion et de cristallisation du squalane obtenus entre –70 et 20°C/min à 5°C/min.

Dans la plage de température accessible expérimentalement, le squalane ne cristallise pas .

Cette caractéristique va constituer une difficulté au niveau expérimental aussi bien au cours de la préparation des solutions que de leur stockage car elle augmente les risques de perte de solvant et donc de modification involontaire de la composition des mélanges.

II.C. Préparation des solutions

II.C.1) Les solutions préparées

L'objectif est de mélanger avec le squalane, dans des proportions différentes, les PEBDL PE9, PE10 et PEY dont les caractéristiques ont été présentées précédemment. ***Les mélanges réalisés sont des mélanges en poids dont, par convention, le premier chiffre indique la proportion en poids de polymère dans le mélange***. Les teneurs en polymère des mélanges préparés varient de 90% à 10% en poids : 90/10w/w, 80/20w/w, 65/35w/w, 50/50w/w, 35/65w/w 20/80w/w, 10/90w/w. L'intérêt de préparer des mélanges à des concentrations différentes est de vérifier que les polymères sont solubles dans le squalane dans un large domaine de composition.

II.C.2) Le protocole de mise en solution

La difficulté dans la préparation de solutions de polyéthylène/squalane réside dans l'obtention de mélanges homogènes et de composition connue et contrôlée. Ces exigences sont indispensables car elles permettent d'assurer une bonne reproductibilité au niveau de la préparation des mélanges pour une composition donnée.

Les mélanges sont réalisés à 130°C avec un Brabender Plasticorder de Rheometrics pendant environ 10 minutes avec une vitesse de malaxage de l'ordre de 40 tours/min pour limiter les problèmes de dégradation des polymères. Pour éviter les débordements de polymère hors de l'enceinte du malaxeur lors du malaxage dus à l'augmentation de volume du polymère fondu, cette dernière est remplie à environ 60% uniquement. Cela revient à préparer, dans notre cas, 30 à 40g de mélange à chaque fois. Au cours du mélange, l'évolution de la température du polymère dans l'enceinte et du couple développé au niveau des rotors est enregistrée en fonction du temps. Ces enregistrements permettent de contrôler la dégradation des polymères. Par ailleurs pour limiter les pertes de solvant au cours du malaxage, un pré-mélange à la main du solvant et du polymère est réalisé dans un récipient en verre chauffé à 130°C ; cependant, cette étape initiale peut être supprimée si l'étanchéité au solvant de l'enceinte du malaxeur le permet. Dans ce cas, le solvant peut être alors ajouté lentement au polymère fondu dans l'enceinte du malaxeur à l'aide d'une pipette. Quel que soit le protocole d'incorporation du solvant choisi, une variation de poids inférieure à 1g des mélanges est observée en fin de préparation. Cette variation résulte essentiellement de perte de matière lors de l'étape de récupération du mélange en sortie du malaxeur. Si on considère que cette perte était due à une perte de solvant cela reviendrait à une variation de composition au maximum de 2%. Quelle que soit la teneur du mélange préparé, ce dernier se présente, en fin de préparation, sous la forme d'un amas blanc plus ou moins visqueux selon sa teneur en squalane. Des fractions de cet amas blanc sont ensuite moulées pour préparer les pastilles utilisées en rhéologie ou en DSC.

Bien que le protocole utilisé permette d'éviter de fortes variations de la composition des mélanges au cours de leur préparation, il est indispensable de disposer de méthodes d'analyse qui nous permettent de quantifier la composition exacte des mélanges préparés. De plus jusqu'ici, même si on a un bon contrôle de la composition des mélanges, on n'a par contre aucune information ni sur leur homogénéité ni sur la solubilité des polyéthylènes dans le squalane. Or, pour la suite de notre étude, il est indispensable de s'assurer que nous avons préparé de vraies solutions de polyéthylène/squalane.

II.D. Homogénéité et composition des mélanges de polyéthylène/squalane

L'étude de l'homogénéité et de la composition des mélanges de polyéthylène/squalane a été réalisée au travers respectivement d'études rhéologiques et thermodynamiques.

II.D.1) Etude de l'homogénéité des mélanges

Pour étudier l'homogénéité des mélanges de polyéthylène/squalane, nous avons comparé leur comportement en rhéologie dynamique à la prédiction du modèle de Doi et Edwards dans le cas de solutions de polymère concentrées. Il est vrai que la théorie de Doi et Edwards est connue pour ne pas avoir de bonnes prédictions quantitatives du comportement des polymères commerciaux (chapitre 1). Cependant, ce qui nous intéresse dans notre étude comparative est de montrer que qualitativement, le comportement des mélanges polyéthylène/squalane correspond à cette théorie, et donc que ces derniers sont bien des solutions et non pas des suspensions.

Le modèle de Doi et Ewards rend compte, via un certain nombre d'hypothèses, du comportement rhéologique des polymères en utilisant uniquement deux paramètres ajustables [Doi et Edwards, 1986a] :

- la valeur des modules au plateau $G_n^{(0)}$,
- le temps de reptation τ_d du polymère assimilable au temps de relaxation le plus long du polymère.

Dans ce cadre, Doi et Edwards proposent une expression analytique du module élastique pour des temps supérieurs au temps de rééquilibrage τ_e des contraintes le long de la chaîne de polymère, dont l'ordre de grandeur est celui d'un temps de Rouse (II.D.1.1) :

$$G'(\omega) = G_n^{(0)} \sum_{p;\text{impair}} \frac{8}{\pi^2} \frac{1}{p^2} \frac{\left(\omega\tau_d / p^2\right)^2}{1+\left(\omega\tau_d / p^2\right)^2} \text{ pour } \omega\tau_e \leq 1 \qquad \textbf{(II.D.1.1)}$$

Pour réaliser cette étude, les polymères ainsi que leurs mélanges à différentes teneurs en polymère dans le squalane ont été caractérisés avec le rhéomètre Stress Tech en configuration plan-plan 25mm sur la gamme de fréquences [0,1 ;100]rad/s à trois températures différentes 125, 140 et 160°C. La comparaison de ces résultats avec la modèle de Doi et Edwards aboutit à la même conclusion pour tous les mélanges préparés, quelle que soit la température d'étude. Aussi, seuls les résultats obtenus à 125°C pour le polymère PE9 seront présentés et serviront d'exemple pour valider nos conclusions.

<u>Cas du polymère PE9 à 125°C</u> :

Les valeurs des paramètres de Doi et Edwards utilisées pour ajuster les données expérimentales sont données dans le Tableau II.D-1. On constate tout de suite à partir des Figure II.D-1 et Figure II.D-2 que les valeurs du module au plateau obtenues par le modèle de Doi et Edwards sont à peu près cohérentes avec l'expérience mais que, par contre, les valeurs des temps de reptation sont faibles (facteur 10) par rapport aux valeurs que l'on peut estimer à partir de la rupture de pente de la viscosité dynamique. Les temps de reptation obtenus par le modèle de Doi et Edwards ont donc peu de validité car ils proviennent d'un modèle trop simple. Ces grandeurs seront donc peu exploitées par la suite alors que les valeurs des modules au plateau, qui représentent une bonne approximation de la réalité, seront utilisées.

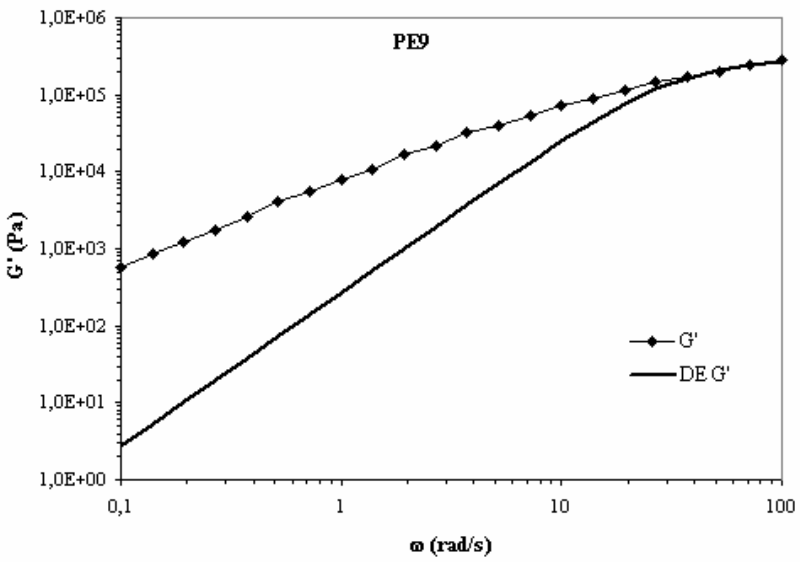


Figure II.D-1 : Comparaison du comportement rhéologique du polymère PE9 à 125°C avec le modèle de Doi et Edwards.

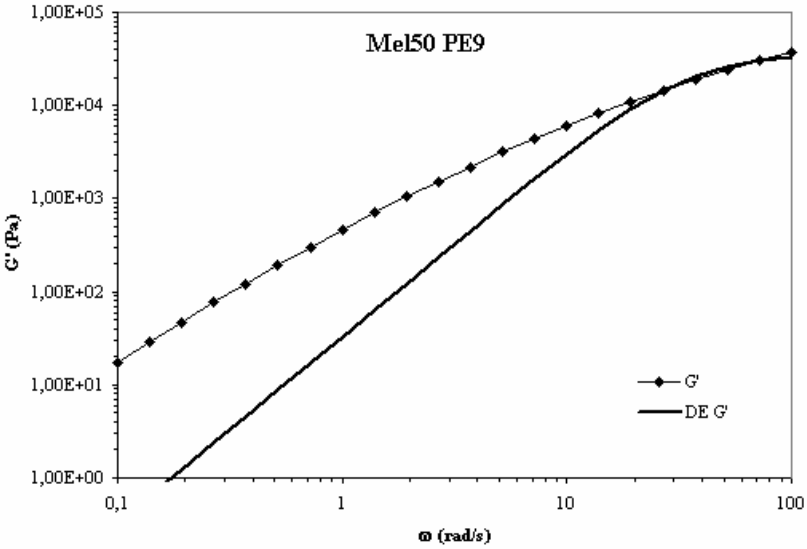


Figure II.D-2 : Comparaison du comportement rhéologique du mélange PE9/squalane à 50% en poids de polymère à 125°C avec le modèle de Doi et Edwards.

échantillon	$G'_n^{(0)}$ *(Pa)*	τ_d*(s)pour G'*
PE9	$3{,}6.10^5$	0,03
Mel50	$4{,}5.10^4$	0,03

Tableau II.D-1 : Valeurs des paramètres, module au plateau et temps de relaxation, intervenant dans le modèle de Doi et Edwards pour ajuster les résultats présentés sur les figures II.D.1 et II.D.2.

Des figures II.D.1 et II.D.2, il ressort que le modèle de Doi et Edwards, qui ne décrit le comportement des polymères qu'à partir d'un seul temps de relaxation et d'une seule longueur de chaîne, est un modèle trop simple pour rendre compte quantitativement du comportement réel du polymère PE9 et de son mélange à 50% en poids dans le squalane. Cependant, il permet de mettre en évidence une similitude de comportement entre nos mélanges de polymère/squalane et celui de solutions concentrées de polymère. Ceci nous

permet d'en déduire que le comportement de nos mélanges ne correspond pas à celui d'une suspension.

Pour confirmer les résultats précédents, les évolutions de la valeur du module au plateau $G_n^{(0)}$, de la viscosité limite des échantillons η_0 et de leur temps de relaxation moyen τ en fonction de la teneur en polymère des solutions ont été étudiées et comparées aux prédictions du modèle de la reptation de Doi et Edwards (Figure II.D-3, Figure II.D-4 et Figure II.D-5). Ces derniers [Doi et Edwards, 1986a] ont montré que dans le cas de solutions concentrées de polymère, la valeur au plateau du module élastique varie comme le carré de la teneur en polymère dans la solution : $G_n^{(0)} \propto C^2$. La valeur au plateau du module élastique étant difficilement accessible expérimentalement dans le cas des PEBDL (Figure II.D-1 et Figure II.D-2), la valeur estimée à partir du modèle de Doi et Edwards a été utilisée pour réaliser cette étude (Figure II.D-3).

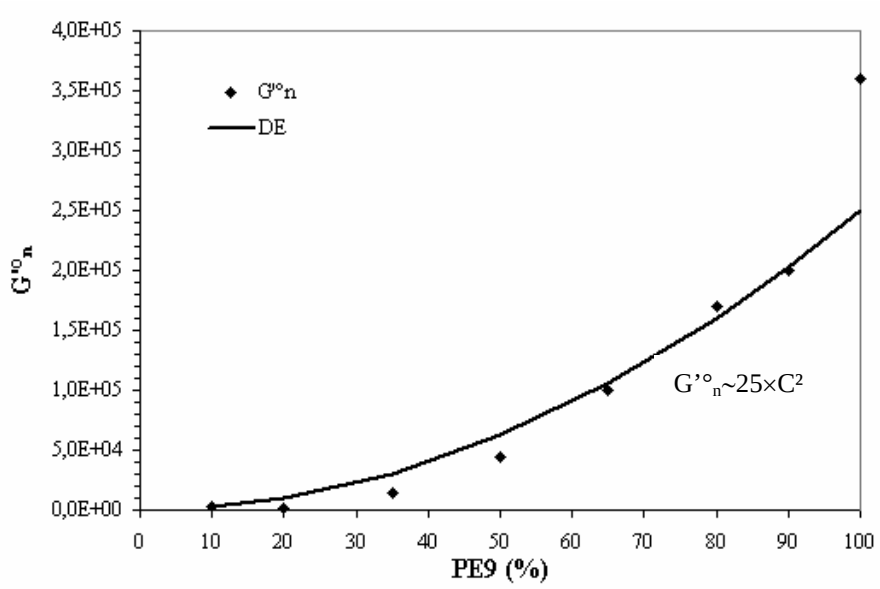


Figure II.D-3 : Evolution du module au plateau en fonction de la teneur en polymère PE9 des mélanges polymère/squalane à 125°C.

Les résultats de la Figure II.D-3 montrent que, malgré une approximation assez grossière de la valeur au plateau du module élastique, on retrouve une dépendance en fonction de la teneur en polymère des mélanges PE9/squalane en accord avec la prévision de Doi et Edwards dans le cas d'une solution concentrée. Ce résultat nous permet donc de nous assurer que les mélanges préparés sont bien des solutions concentrées de polymère et que le polymère est soluble dans le squalane jusqu'à une teneur de 90% en poids.

Doi et Edwards ont également rendu compte des évolutions de la viscosité limite du polymère et de son temps de relaxation caractéristique en fonction de sa teneur en solution :

$$\eta_0 \propto \eta_s C^{3.75} \text{ et } \tau \propto C^{1.5} \qquad \textbf{(II.D.1.3)}$$

Les relations précédentes ont été établies par Doi et Edwards pour des solutions de polymère semi-diluées car, pour des solutions concentrées, le coefficient de frottement introduit par Rouse pour rendre compte du comportement visqueux du polymère dépend, de façon non évidente, de la concentration [Doi et Edwards, 1986a]. Les résultats précédents seront tout de même utilisés, en première approximation, pour ajuster les données obtenues pour le PE9 et ses solutions.

Remarques :
Les temps de relaxation de la Figure II.D-4 correspondent aux valeurs obtenues à partir de la rupture de pente de la viscosité dynamique en fonction de la fréquence en supposant qu'à cette rupture, $\omega=1/\tau$. Les valeurs de la viscosité limite de la Figure II.D-5 quant à elles ont été déterminées à partir des diagrammes Cole-Cole des mélanges PE9/squalane.

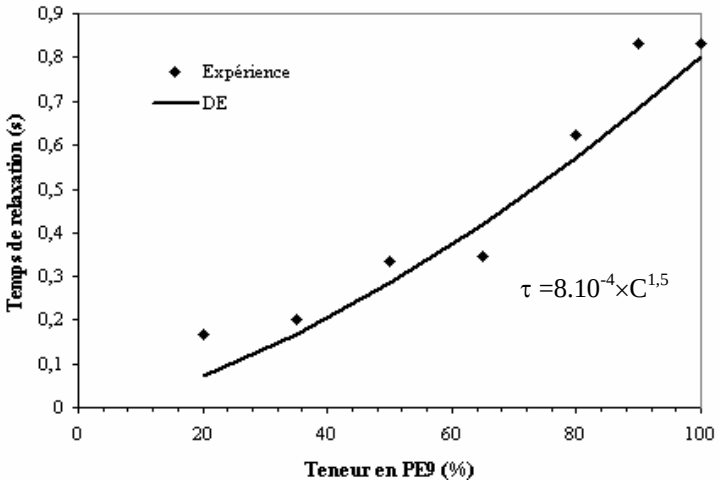


Figure II.D-4 : Evolution du temps de relaxation déterminé à partir de la viscosité dynamique à 125°C des solutions de PE9/squalane à différentes teneurs en polymère.

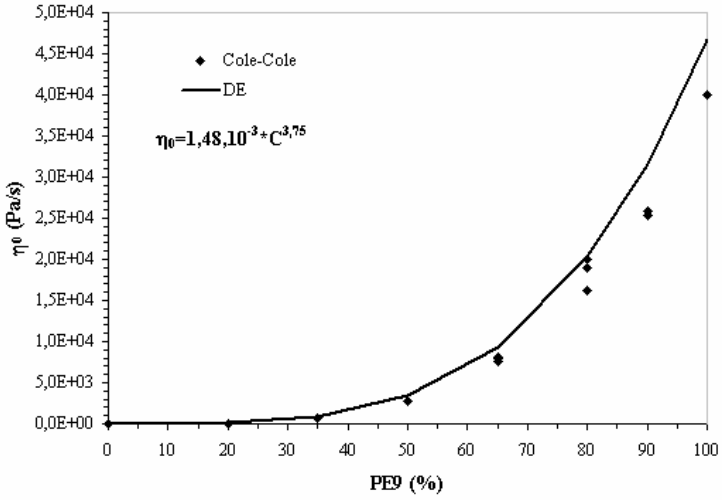


Figure II.D-5 : Evolution de la viscosité limite déterminée à partir des diagrammes Cole-Cole en fonction de la teneur en polymère PE9 des mélanges PE9/squalane à 125°C.

Des figures II.D.4 et II.D.5, il ressort que les variations du temps de relaxation moyen des mélanges PE9/squalane et de leur viscosité limite en fonction de leur teneur en polymère ne correspondent pas à une évolution en accord avec celles d'une suspension hétérogène.

- ☞ les mélanges de polyéthylène/squalane sont des solutions homogènes,
- ☞ le polyéthylène est soluble dans le squalane jusqu'à des teneurs au moins égales à 90% en poids de polymère.

II.D.2) Etude de la composition des mélanges

Pour obtenir cette information, il faut avoir recours à une méthode qui permette de quantifier les proportions relatives de solvant et de polymère présentes dans les solutions préparées. La DSC permet, par l'intermédiaire des enthalpies de fusion ou de cristallisation, d'obtenir cette information puisqu'elles sont proportionnelles à la quantité de matière qui cristallise dans le mélange. Dans notre cas, les enthalpies mesurées donneront directement la quantité de polymère présente dans le mélange puisque le squalane ne cristallise pas dans la plage de températures accessible expérimentalement et est rejeté hors des cristaux de polymère.

Pour réaliser cette étude, les polymères purs ainsi que leurs mélanges sont étudiés au cours de cycles de refroidissement et de chauffage à 10°C/min entre –20 et 150°C. La principale difficulté dans cette méthode réside dans la détermination des enthalpies de cristallisation ou de fusion qui dépendent du choix de la ligne de base (Annexe1).

Les résultats présentés sont ceux obtenus pour le polymère PE9 et ses solutions, à différentes teneurs dans le squalane (Figure II.D-6). Des résultats identiques sont obtenus pour les autres polymères.

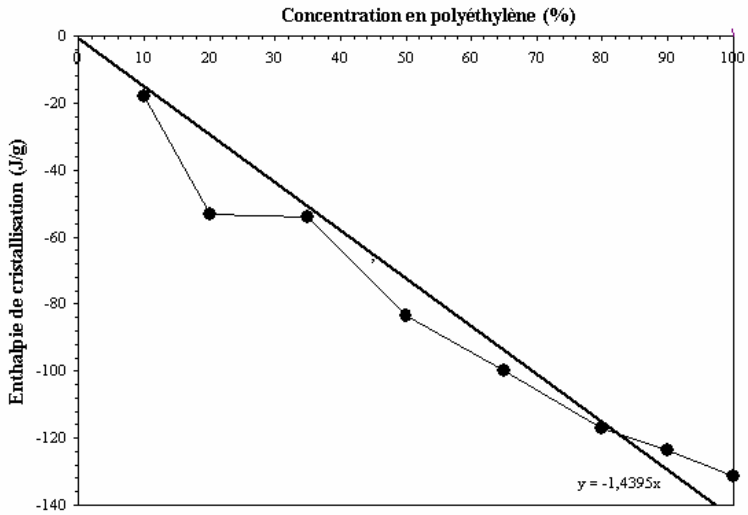


Figure II.D-6 : Enthalpie de cristallisation des solutions de PE9/squalane en fonction de leur teneur en polymère

La Figure II.D-6 indique que l'enthalpie de cristallisation des solutions de PE9/squalane exprimée en J/g de mélange diminue en valeurs négatives en fonction de la teneur en polymère dans les mélanges. Aux erreurs expérimentales près, on constate que l'enthalpie de cristallisation des solutions suit une loi de mélange cohérente avec la teneur supposée des mélanges de polymère/squalane préparés.

Le protocole développé permet de bien contrôler la composition des mélanges préparés et de fabriquer, de façon reproductible, des mélanges de même composition.

II.E. Etude des solutions de polyéthylène/squalane

L'objectif est de caractériser le comportement en rhéologie et en cristallisation des solutions de polyéthylène/squalane. Milner [Milner et al., 1998] et Daniels [Daniels et al., 2001] ont travaillé sur la rhéologie de solutions de polyisoprène ou de polybutadiène dans le squalane. Nous essayerons de voir si dans le cas de nos solutions de polyéthylène, les mêmes

caractéristiques que celles mises en évidence par Milner et Daniels peuvent être observées. Par ailleurs, aucune étude thermodynamique de ces solutions n'est proposée dans la littérature.

II.E.1) Caractéristiques rhéologiques dynamiques des solutions

Les polymères PE9, PE10 et PEY ont été caractérisés en rhéologie plan-plan (25mm) oscillatoire à déformation imposée (10%) sur la gamme de fréquences [0,1-100] rad/s pour des températures comprises entre 130 et 210°C. Pour limiter les risques de perte de solvant, les solutions de ces polymères dans le squalane à 80 et 50% en poids ont été étudiées dans les mêmes conditions mais sur une plage de températures moins étendue [125-190]°C. Ces résultats permettent d'obtenir la courbe maîtresse du comportement rhéologique de ces polymères à 150°C en utilisant le principe de superposition temps-température (Figure II.E-1).

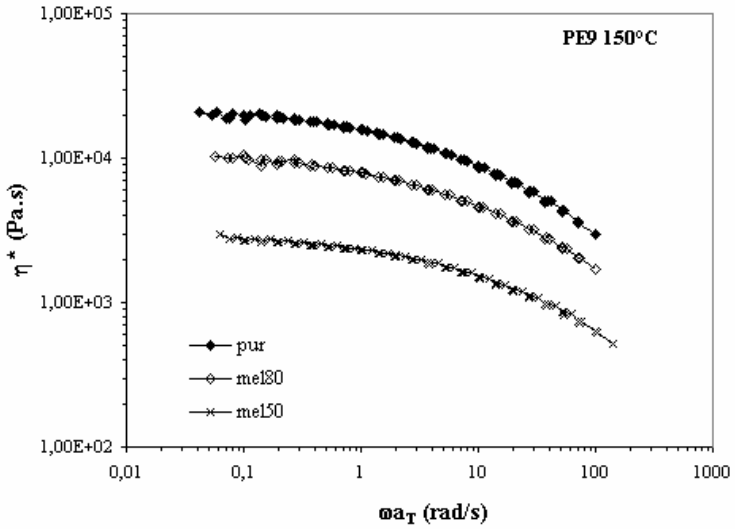


Figure II.E-1 : Viscosité dynamique à 150°C du polymère pur PE9 et de ses solutions à 80 et 50% en poids dans le squalane.

Les résultats de la Figure II.E-1 obtenus pour le polymère PE9 mettent en évidence deux influences bien connues de la mise en solution des polymères sur leur comportement en écoulement [Daniels et al., 2001]:

- une diminution de la viscosité des solutions lorsque leur teneur en polymère décroît,
- une réduction du temps caractéristique de relaxation des chaînes de polymère.

D'ailleurs, l'étude plus précise de la réduction du temps de relaxation moyen des chaînes de polymère lors de leur mise en solution, symbolisée par le déplacement vers les hautes fréquences du point de croisement des courbes du module élastique et visqueux (Figure II.E-2 et Figure II.E-3), montre que, pour un même état de dilution, ce décalage est plus important pour le polymère PEY que pour le polymère PE10. Ces résultats sont cohérents avec les travaux de Daniels et al. [Daniels et al., 2001] et la théorie de la reptation qui prévoit une dépendance exponentielle ou en loi de puissance des temps de relaxation des polymères avec leur masse M_e entre deux enchevêtrements selon que le polymère est respectivement ramifié ou linéaire (chapitre 1).

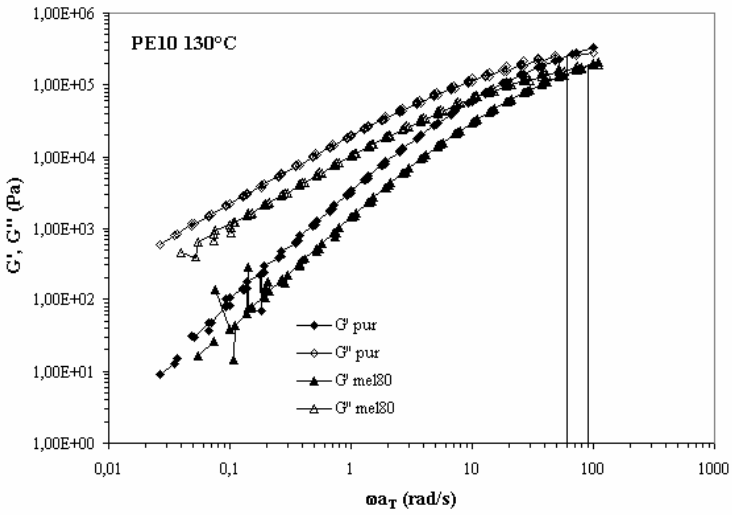


Figure II.E-2 : G'(ω) et G''(ω) en fonction de la fréquence pour le polymère PE10 et la solution PE10/squalane à 80% en poids à 130°C.

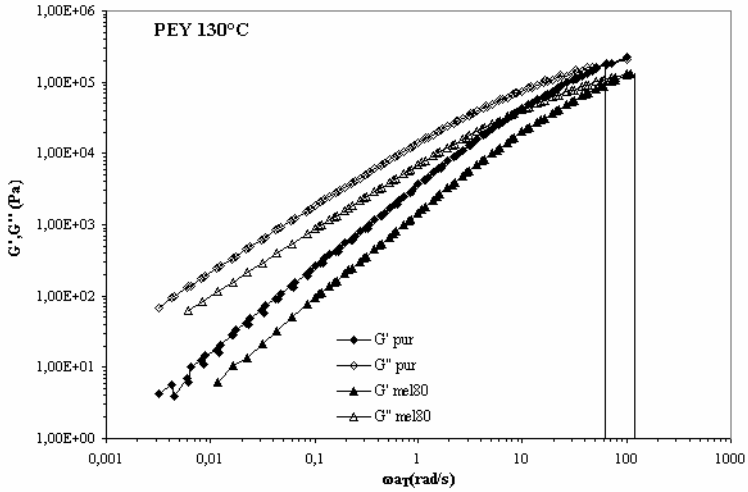


Figure II.E-3 : G'(ω) et G''(ω) en fonction de la fréquence pour le polymère PEY et la solution PEY/squalane à 80% en poids à 130°C.

L'influence de la dilution du polyéthylène sur son comportement rhéologique suit les prédictions de la théorie de la reptation et dépend donc de la structure moléculaire des chaînes macromoléculaires qui le constitue (linéaires ou ramifiés).

II.E.2) Caractéristiques thermodynamiques des solutions

II.E.2.a) Les thermogrammes

Les PEBDL PE9, PE10 et PEY mis en solution à différentes teneurs dans le squalane (de 100% à 10% en poids) ont été étudiés en DSC au cours de cycles de refroidissement et de chauffage à 10°C/min afin d'obtenir les thermogrammes de fusion et de cristallisation des polymères en fonction de leur teneur dans le squalane (Figure II.E-4).

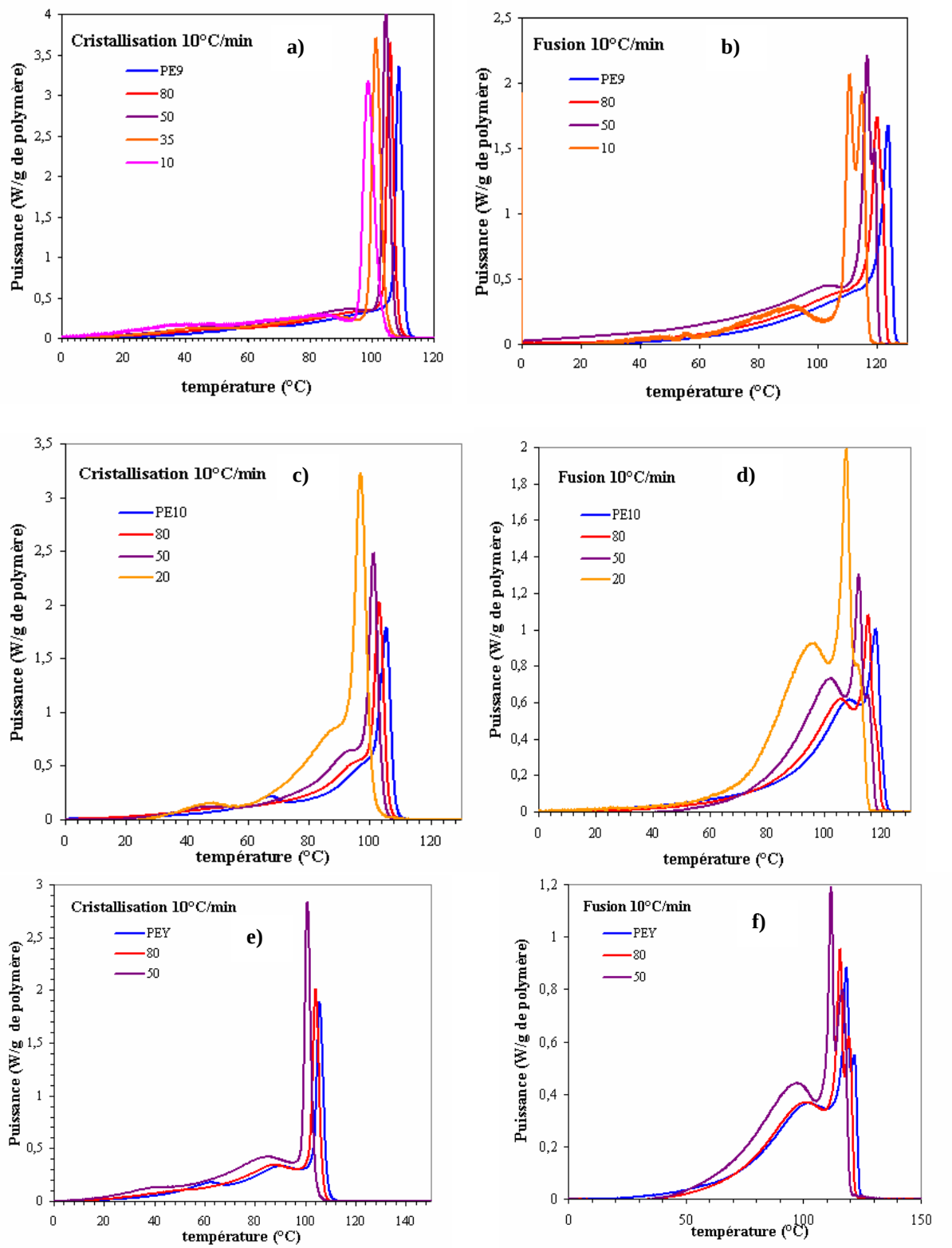


Figure II.E-4 : Thermogrammes de cristallisation et de fusion* obtenus à 10°C/min entre –20 et 150°C pour les PEBDL PE9, PE10 et PEY dilués à différentes teneurs (de 100 à 10%wt) dans le squalane.

Les figures II.E.4 a), c) et e) font apparaître que les thermogrammes de cristallisation des solutions des PEBDL PE9, PEY et PE10/squalane restent en général semblables dans leur forme en fonction de leur teneur en polymère (un pic principal et une traîne à basse température) mais se décalent vers les basses températures lorsque la concentration en polymère des solutions diminue. La Figure II.E-5, présentant de façon plus explicite

l'évolution de la température de cristallisation des polymères en fonction de leur teneur dans les solutions, montre que la diminution de la température de cristallisation des polymères par leur mise en solution est à peu près semblable pour les trois PEBDL et est significative (diminution d'environ 10°C entre le polymère pur et en solution à 20% en poids dans le squalane). Les barres d'erreur correspondent aux écarts de température de cristallisation obtenus pour différents mélanges de même concentration

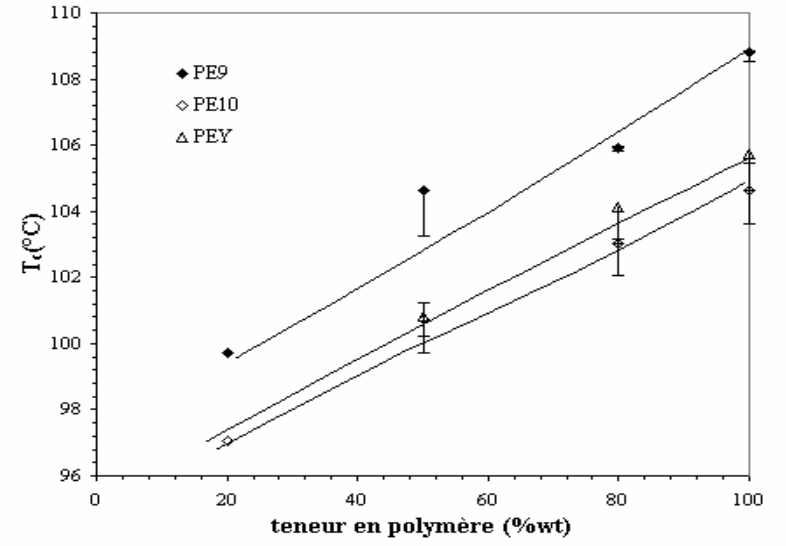


Figure II.E-5 : Evolution de la température de cristallisation des solutions de PEBDL/squalane en fonction de leur teneur en polymère dans la squalane.

Par contre, la forme des thermogrammes de fusion varie en fonction de la teneur en polymère des solutions (Figure II.E-4 b), d) et f)). Notamment, on observe un dédoublement du pic de fusion plus ou moins important selon le PEBDL pour des teneurs inférieures à 50% en poids. Par ailleurs, de façon similaire à la température de cristallisation, la température de fusion des polymères (température du pic principal) décroît lorsque la teneur en polymère diminue dans les solutions (Figure II.E-6).

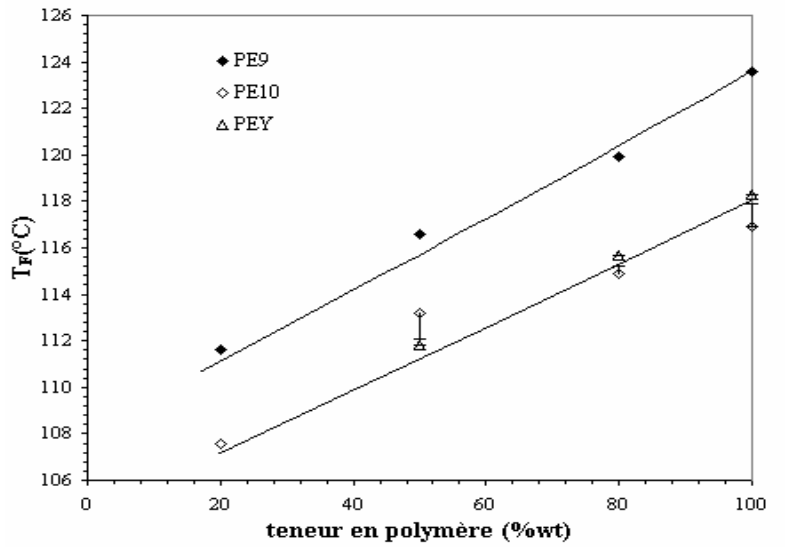


Figure II.E-6 : Evolution de la température de fusion des solutions de PEBDL/squalane en fonction de leur teneur en polymère.

Remarque :
Les résultats des figures II.E.5 et II.E.6 montrent qu'il est difficile de distinguer l'influence de la mise en solution des polymères PEY et PE10 sur leur température de cristallisation et de fusion. Par contre, la forme de leur thermogramme de fusion est très différente notamment, l'épaulement aux hautes températures du pic principal de fusion est plus important pour le polymère PEY. Ce résultat est peu surprenant si on a en mémoire que le polymère PEY possède, contrairement au polymère PE10, une fraction de chaînes pouvant cristalliser à haute température (Figure I.B-1).

II.E.2.b) Origine du double pic de fusion

Nous avons cherché à expliquer l'apparition du double pic de fusion dans le cas des solutions de PE9, PE10/squalane pour des teneurs inférieures à 50% en poids qui peut-être due à une réorganisation des cristaux lors du chauffage. Pour cela, nous avons étudié l'influence de la vitesse de chauffage sur la forme des thermogrammes de fusion obtenus en DSC pour ces polymères purs et mis en solution à 50% en poids dans le squalane (Figures II.E.7 et II.E.8). Au cours de cette étude, les températures sont corrigées pour tenir compte du gradient thermique entre l'échantillon et le four.
Les échantillons utilisés sont cristallisés dans des conditions identiques puis chauffés à différentes vitesses comprises entre 80 et 1,2°C/min entre –20°C et 150°C.

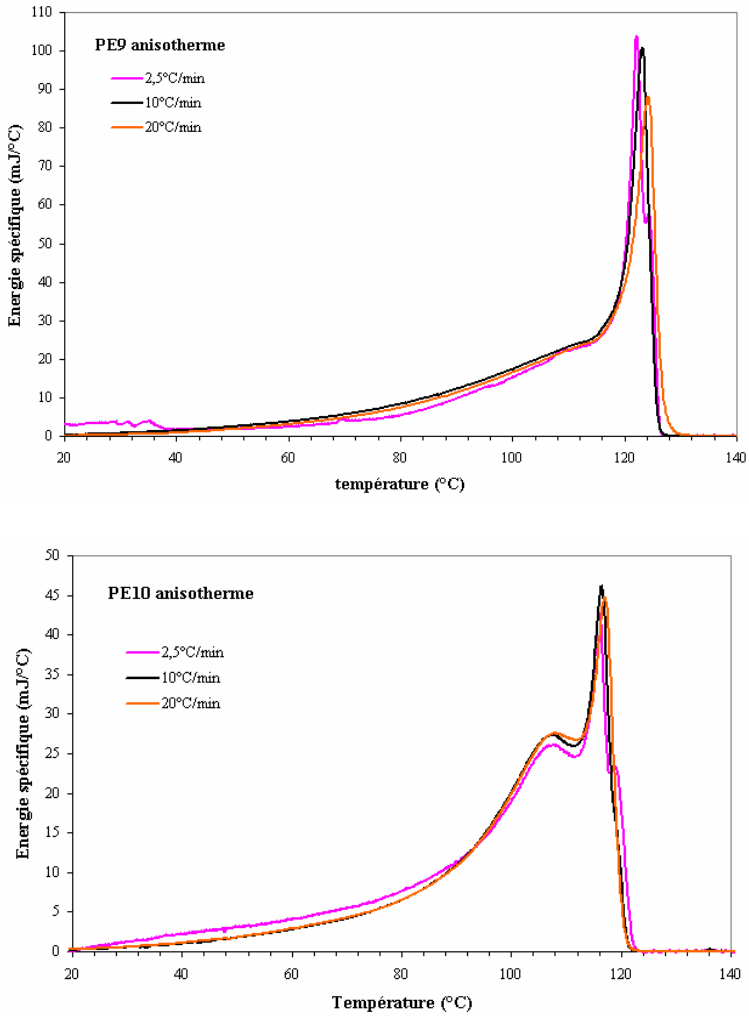
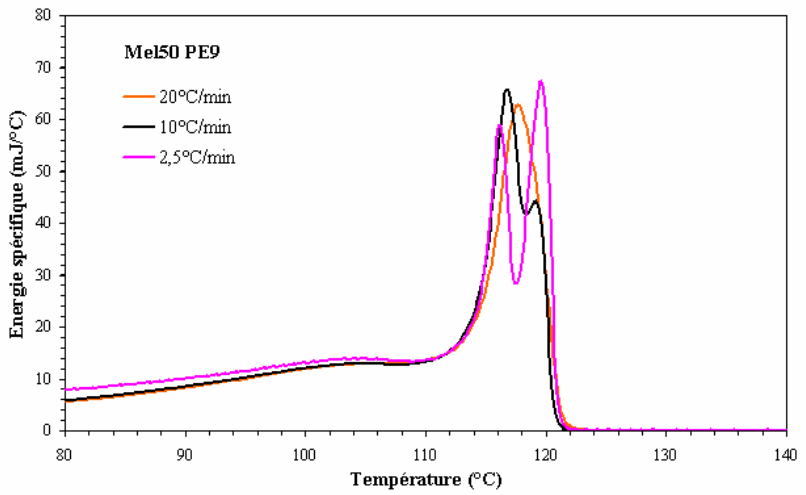


Figure II.E-7 : Influence de la vitesse de chauffage sur la forme du thermogramme de fusion des polymères PE9 et PE10 cristallisés préalablement en anisotherme.



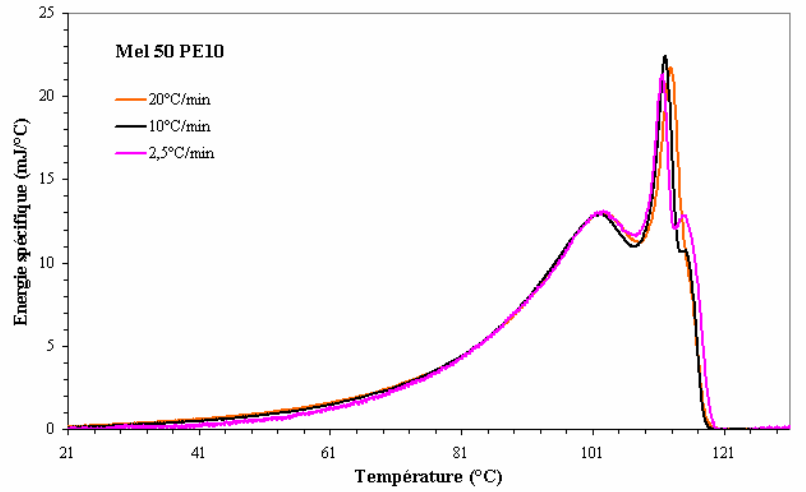


Figure II.E-8 : Influence de la vitesse de chauffage sur la forme du thermogramme de fusion des polymères PE9 et PE10 en solution à 50% en poids dans le squalane cristallisés préalablement en anisotherme.

Pour des raisons de lisibilité des figures, seuls les thermogrammes obtenus pour des vitesses de chauffage de 2,5, 10 et 20°C/min sont présentés sur les figures II.E.7 et II.E.8. Ces trois vitesses de chauffage permettent de montrer que pour les polymères PE9 et PE10 purs, un épaulement au haute température du pic principal de fusion apparaît à faible vitesse $(\dot{T} \leq 5°C/min)$ comme lors de leur dilution à des teneurs inférieures à 50% en poids dans le squalane (Figure II.E-7, Figure II.E-4). Les résultats obtenus dans les mêmes conditions expérimentales pour les mélanges à 50% en poids dans le squalane de ces polymères mettent également en évidence l'apparition d'un épaulement à haute température du pic principal mais pour des vitesses de chauffage supérieures à celles observées pour les polymères purs (Figure II.E-8). Ainsi contrairement aux polymères purs, pour une vitesse de chauffage de 10°C/min l'épaulement à haute température du pic de fusion est déjà observé pour les solutions de polymères. Ce résultat est cohérent avec les observations faites précédemment sur les courbes des figures II.E.4 b) et d).

Ces expériences permettent également de vérifier le fait que cet épaulement à haute température est plus important pour le polymère PE9 que pour le polymère PE10.

⚠

L'apparition de l'épaulement à haute température du pic de fusion des polymères PE9 et PE10 dépend uniquement de la vitesse de chauffage utilisée et ne provient pas de la mise en solution des polymères. Cet épaulement semble donc avoir une origine purement cinétique.

Pour étudier de façon plus précise les conditions d'apparition de l'épaulement du pic de fusion en fonction de la vitesse de chauffage utilisée, des expériences similaires à celles effectuées précédemment sur les polymères PE10 et PE9 et leurs solutions à 50% en poids dans le squalane ont été réalisées à partir des mêmes échantillons cristallisés cette fois en condition isotherme. Dans ce cas, la cristallisation est effectuée en platine chauffante sous flux d'azote à une température donnée pour chaque polymère pendant au minimum deux jours (Tableau I.A-1). Les échantillons ainsi cristallisés sont ensuite étudiés en DSC.

PEBDL	***Tc(°C)***	***Temps (h)***
PE9	110	72-73
PE10	116	49
Mel50 PE9	106	73
Mel50 PE10	112	56

Tableau II.E-1 : Températures et temps de cristallisation en isotherme pour les polymères PE9 et PE10 ainsi que leurs solutions à 50% en poids dans le squalane.

Choix des températures de cristallisation :

D'après la Figure II.E-7 correspondant aux thermogrammes de fusion des polymères PE9 et PE10 initialement cristallisés à 10°C/min entre 150 et –20°C, on constate que la majorité des chaînes fondent entre 120-124°C pour le polymère PE9 et 116-120°C pour le polymère PE10. Pour cette raison, une étude sur la forme des thermogrammes de fusion en fonction de la vitesse de chauffage a été initialement réalisée pour des températures de cristallisation de 120,3°C pour le polymère PE9 et 116°C pour le polymère PE10. La température de fusion des polymères purs étant réduite d'environ 4-5°C (Figure II.E-6) lors de leur mise en solution à 50% en poids dans le squalane, les températures de cristallisation choisies pour l'étude des mélanges à 50% en poids des polymères PE9 et PE10 ont été alors respectivement 116°C et 112°C.
Les résultats obtenus dans ces conditions montrent que le polymère PE9 ainsi que son mélange à 50% en poids dans le squalane ne présentent pas, pour les températures de cristallisation de 120,3 et 116°C, de double pic de fusion à hautes températures pour des vitesses de chauffage inférieures à 5°C/min (Figure II.E-9) contrairement au polymère PE10 et à son mélange à 50% en poids dans le squalane (Figure II.E-10 et Figure II.E-12). Pour cette raison nous avons choisi d'abaisser la température de cristallisation du polymère PE9 à 110°C et donc celle de son mélange à 106°C afin de pouvoir étudier l'apparition du double pic de fusion.

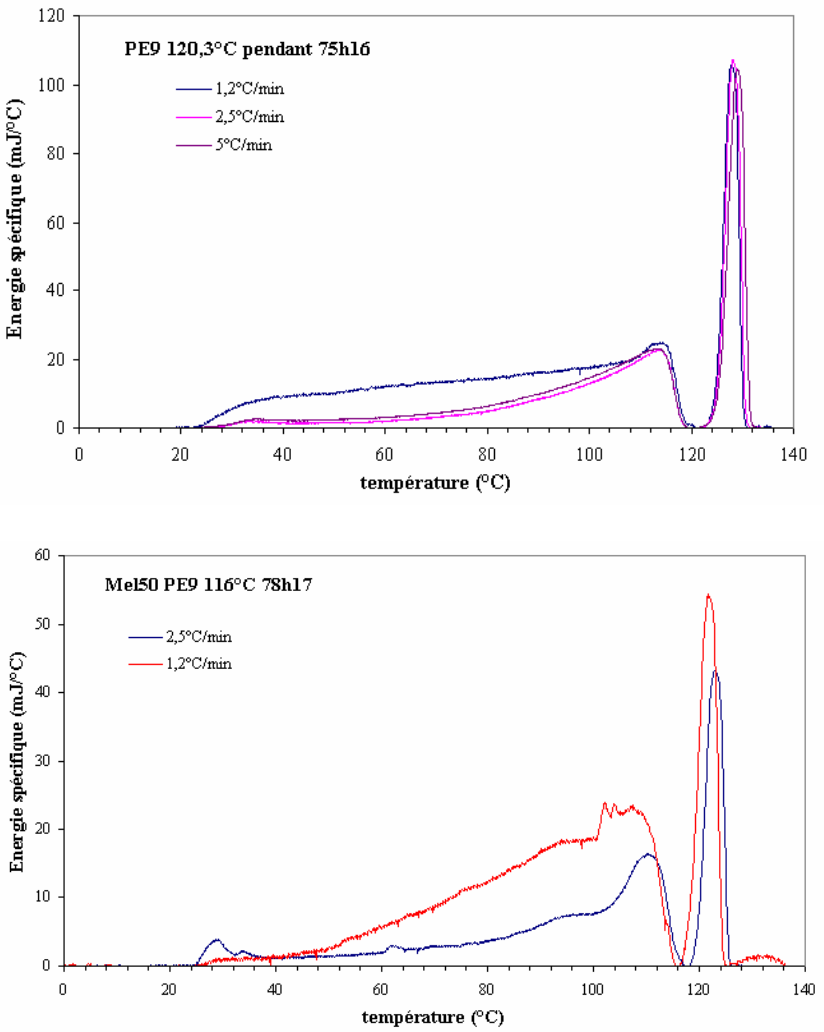
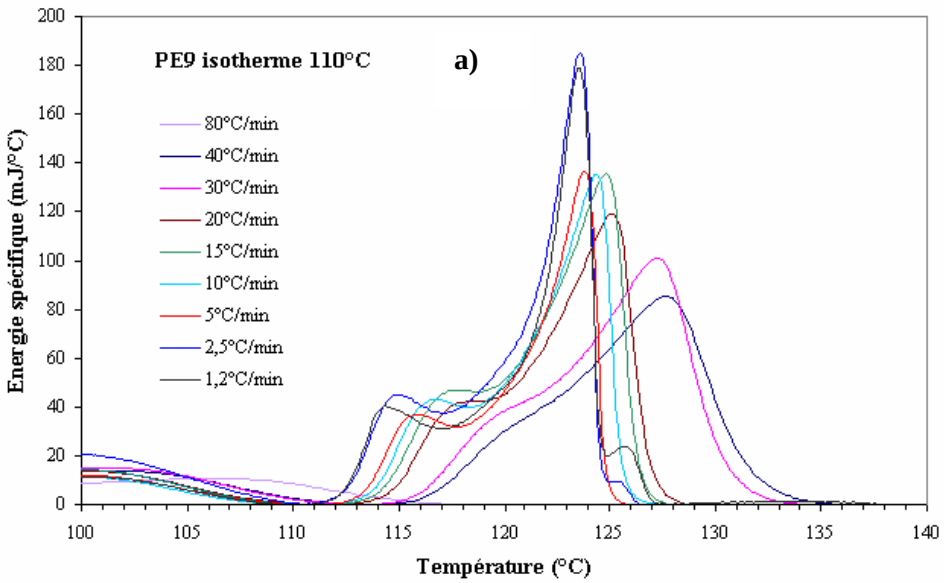


Figure II.E-9 : Influence de la vitesse de chauffage sur la forme des thermogrammes de fusion entre –20 et 150°C du polymère PE9 et de son mélange à 50% en poids dans le squalane

Après une cristallisation isotherme, les thermogrammes de fusion obtenus entre –20 et 150°C sont constitués de deux pics (Figure II.E-9):

- ☞ le pic à haute température correspond à la fraction de polymère qui a cristallisé en condition isotherme,
- ☞ le pic à basse température correspond à ce qui a cristallisé lors du refroidissement non contrôlé de l'échantillon entre sa température de cristallisation isotherme et la température ambiante.

Au cours de notre étude, nous nous intéresserons uniquement à la fraction de polymère qui a cristallisé en condition isotherme et notamment, à l'influence de la vitesse de chauffage sur la forme du pic de cette fraction de polymère. Les vitesses de chauffage étudiées sont comprises entre 1,2 et 80°C/min comme précédemment. Les résultats obtenus dans ces conditions pour les polymères PE9 et PE10 purs sont présentés sur la Figure II.E-10.



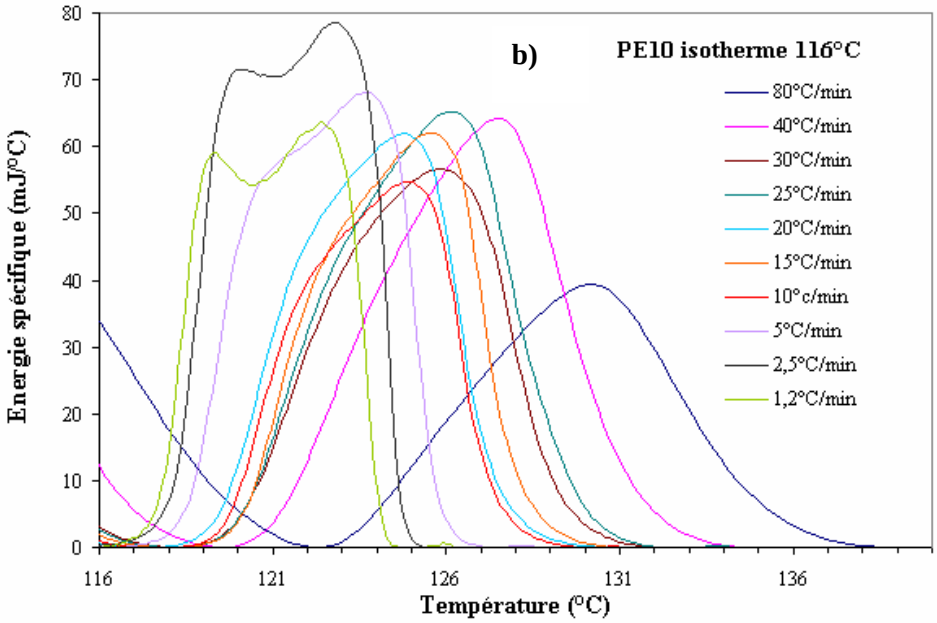


Figure II.E-10 : Influence de la vitesse de chauffage sur la forme du pic de fusion de la fraction de polymère cristallisée en condition isotherme pour les polymères PE9 (a)) et PE10 (b))

Remarque :

Les courbes de la Figure II.E-10 ont été redressées en traitant les deux pics du thermogramme de fusion indépendamment l'un de l'autre. Cette méthode d'analyse permet de déterminer l'enthalpie de fusion de chaque pic observé sur le thermogramme. On obtient ainsi une information sur la proportion de chaîne cristallisée en conditions anisotherme et isotherme. Afin de vérifier la validité de notre méthode d'analyse, nous avons étudié l'enthalpie totale de fusion des échantillons de polymère étudiés en DSC en fonction de la vitesse de chauffage utilisée (Figure II.E-11). Cette grandeur doit être indépendante de la vitesse de chauffage car toutes les pastilles de DSC sont issues, pour un polymère ou un mélange de polymère donné, d'un même échantillon cristallisé initialement dans des conditions identiques. C'est bien ce qui est observé expérimentalement pour les polymères PE9, PE10 et leurs solutions à 50% en poids dans le squalane (Figure II.E-11).

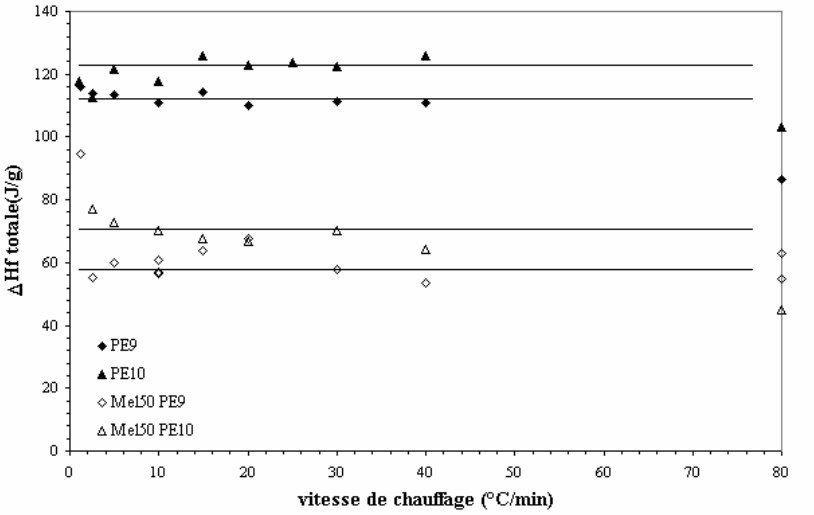
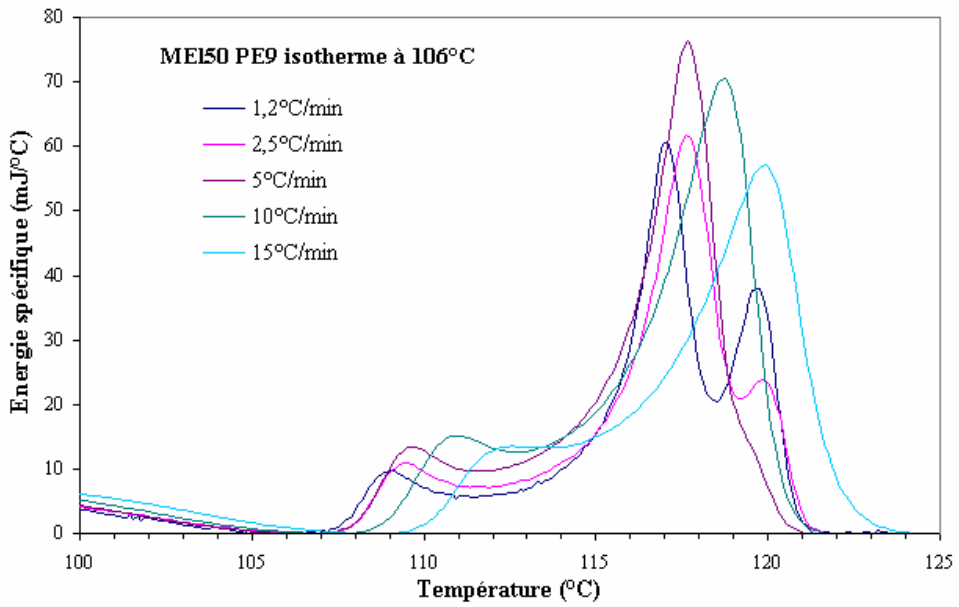


Figure II.E-11 : Enthalpie de fusion totale obtenue pour les polymères PE9, PE10 et leurs mélanges à 50% en poids dans le squalane cristallisés initialement en condition isotherme, pour différentes vitesses de chauffage.

Les résultats de la Figure II.E-10 montrent que le pic principal de fusion situé à haute température se dédouble également après une cristallisation isotherme pour les polymères PE9 et PE10 pour des vitesses de chauffage du même ordre de grandeur qu'en condition anisotherme à savoir $\dot{T} \leq 5°C/min$. Le phénomène physique à l'origine du dédoublement du pic de fusion dans les polymères PE9 et PE10 semble donc indépendant du mode de cristallisation des polymères. Cependant, contrairement à l'anisotherme, l'épaulement du pic n'apparaît pas en condition isotherme aux mêmes températures en fonction du polymère :

- ☞ pour le polymère PE9, le dédoublement du pic principal de fusion se produit à haute température comme en condition anisotherme. L'épaulement aux alentours de 115°C provient quant à lui de la fraction de chaîne de polymère qui cristallise aux alentours de 114°C en condition anisotherme (Figure II.E-7),
- ☞ pour le polymère PE10, le dédoublement du pic principal de fusion se produit au niveau des basses températures du pic principal.

Pour confirmer les remarques faites à partir du comportement des polymères purs, la même étude a été menée à partir des polymères PE10 et PE9 à 50% en poids dans le squalane (Figure II.E-12).



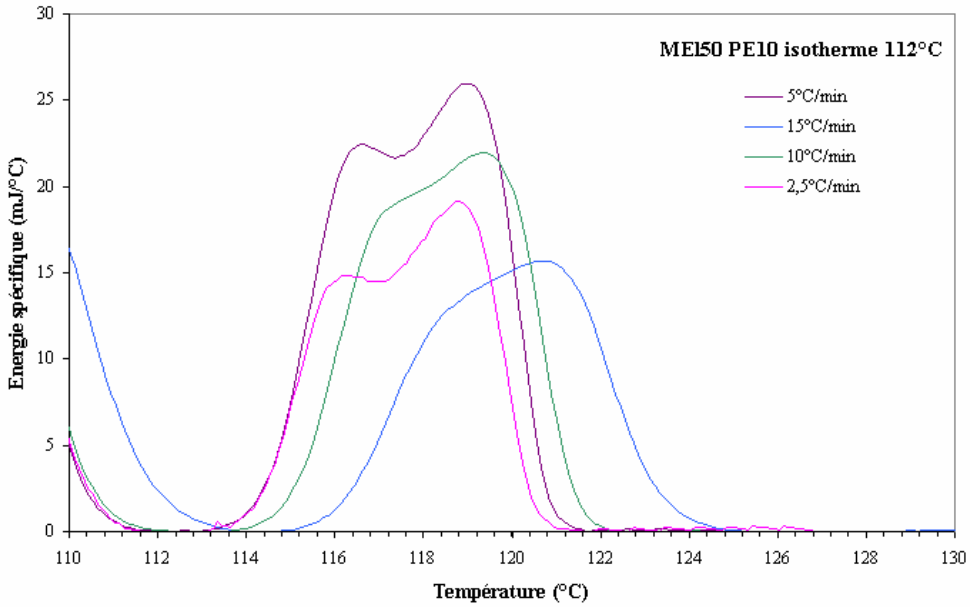


Figure II.E-12 : Influence de la vitesse de chauffage sur la forme du pic de fusion de la fraction de polymère cristallisée en condition isotherme pour les mélanges à 50% en poids des polymères PE9 et PE10.

Les résultats de la Figure II.E-12 indiquent qu'en solution à 50% en poids dans le squalane, les polymères PE9 et PE10 présentent un comportement similaire à celui mis en évidence pour les polymères purs lors d'une cristallisation isotherme à savoir que selon le polymère, le dédoublement du pic principal de fusion apparaît soit aux basses températures (PE10) soit aux hautes températures (PE9). Cependant, contrairement à l'étude menée en anisotherme, il apparaît que la survenue du deuxième pic pour les polymères PE10 et PE9 se produit pour la même gamme de vitesses de chauffage que les polymères soient en solution ou non $(\dot{T} \leq 5°C/min)$.

Pour identifier si l'apparition de l'épaulement du pic de fusion pour les polymères PE9 et PE10 se fait au détriment ou non du pic principal, l'évolution de l'enthalpie de fusion de la

fraction de polymère cristallisée en isotherme en fonction de la vitesse de chauffage a été étudiée (Figure II.E-13).

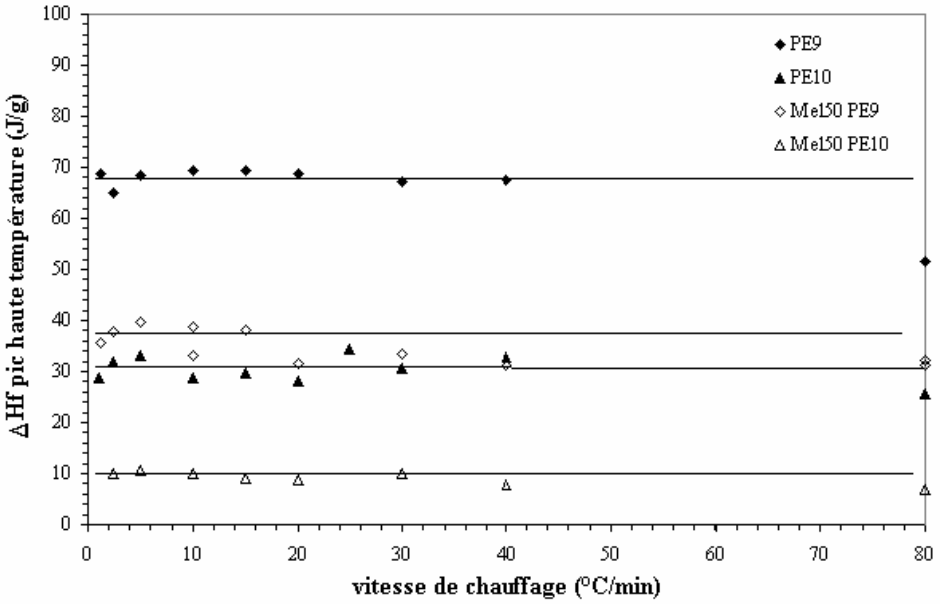


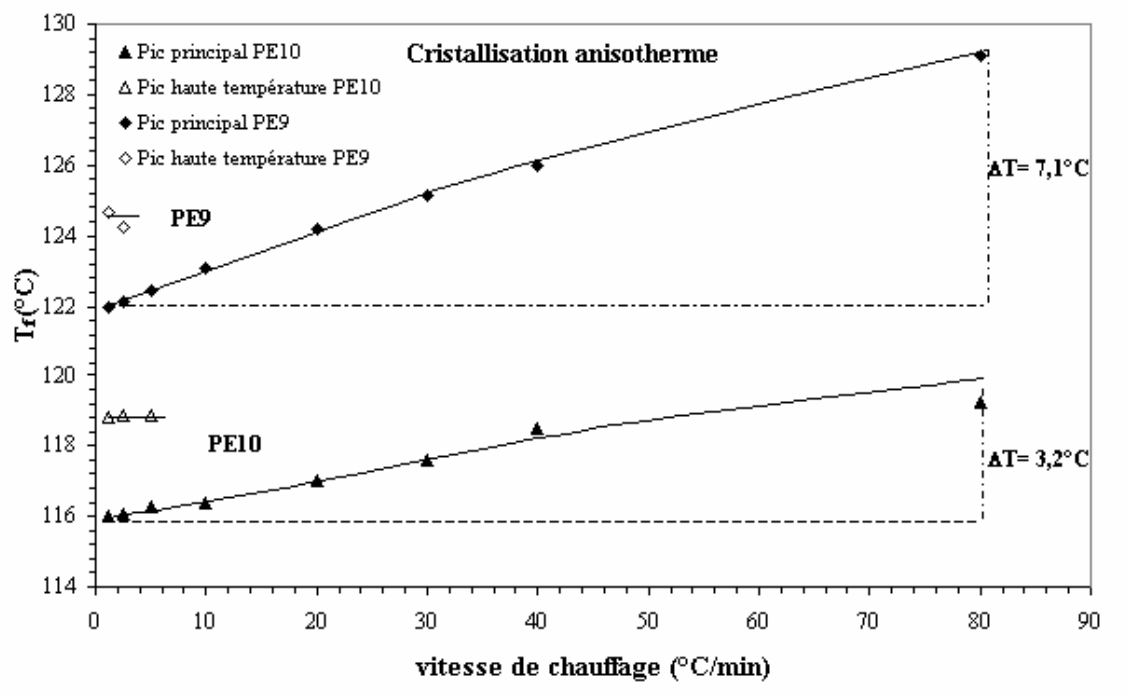
Figure II.E-13 : Enthalpie de fusion du pic haute température obtenue pour les polymères PE9, PE10 et leurs mélanges à 50% en poids dans le squalane lors de leur cristallisation isotherme (Figure II.E-10 et Figure II.E-12)

Les droites représentées sur la Figure II.E-13 servent de guide visuel. Elles révèlent que l'enthalpie de fusion correspondant à la fraction de polymère cristallisée en isotherme est indépendante de la vitesse de chauffage utilisée et ce, que le polymère soit à l'état pur ou en solution.

L'épaulement du pic principal de fusion qui apparaît pour des vitesses de chauffage inférieures à 5°C/min se fait au détriment du pic principal de fusion.

Pour savoir si l'apparition du double pic de fusion est due à un phénomène de recuit des lamelles cristallines (épaississement des lamelles lorsque la vitesse de chauffage diminue) ou à un phénomène de retard à la fusion, l'évolution de la température de fusion du pic principal et de son épaulement en fonction de la vitesse de chauffage a été étudiée. Cette étude a été menée pour des échantillons de PE9, PE10 purs et leurs mélanges à 50% en poids dans le squalane cristallisés initialement en condition isotherme et anisotherme (Figure II.E-14 et Figure II.E-15).

Cristallisation anisotherme : 10°C/min



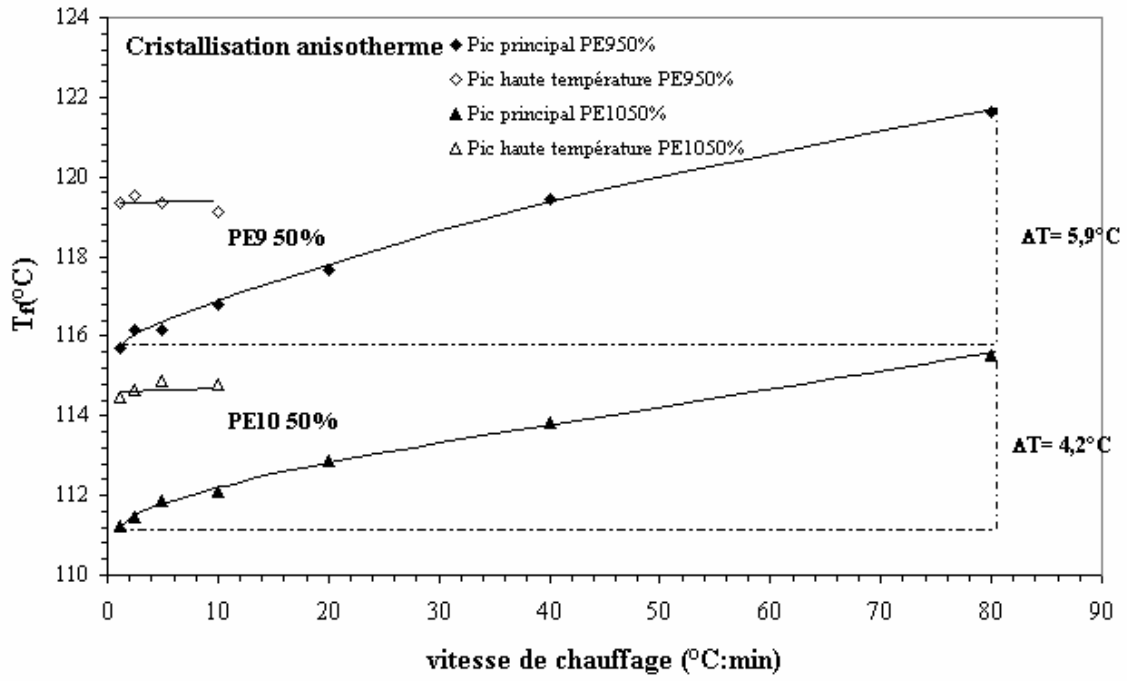
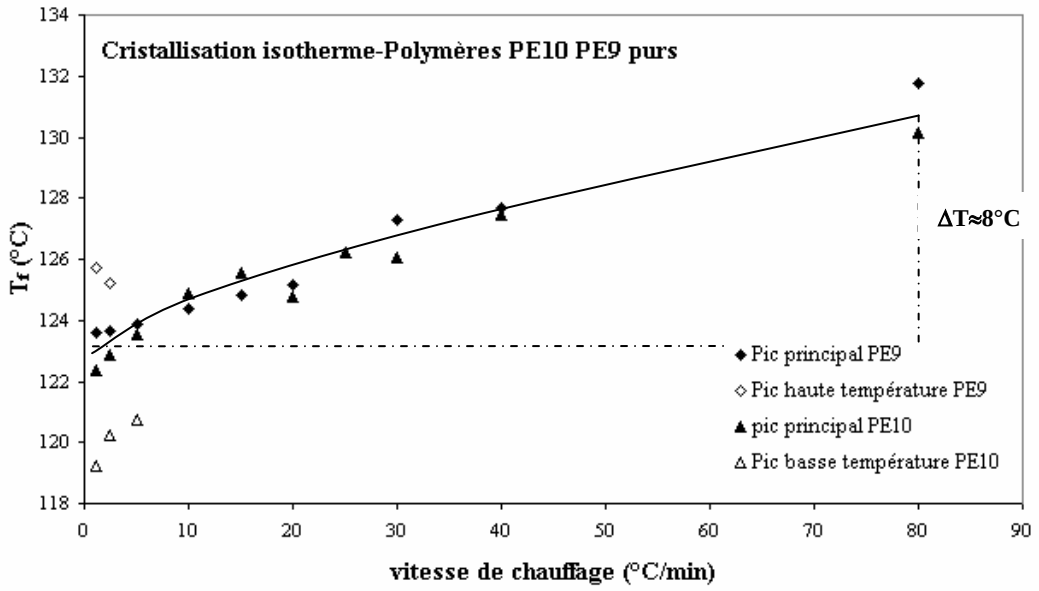


Figure II.E-14 : Evolution de la température de fusion du pic principal et de son épaulement pour les polymères PE9 et PE10 purs et en solution à 50% en poids dans le squalane après une cristallisation à 10°C/min.

Cristallisation isotherme (Tableau II.E-1) :



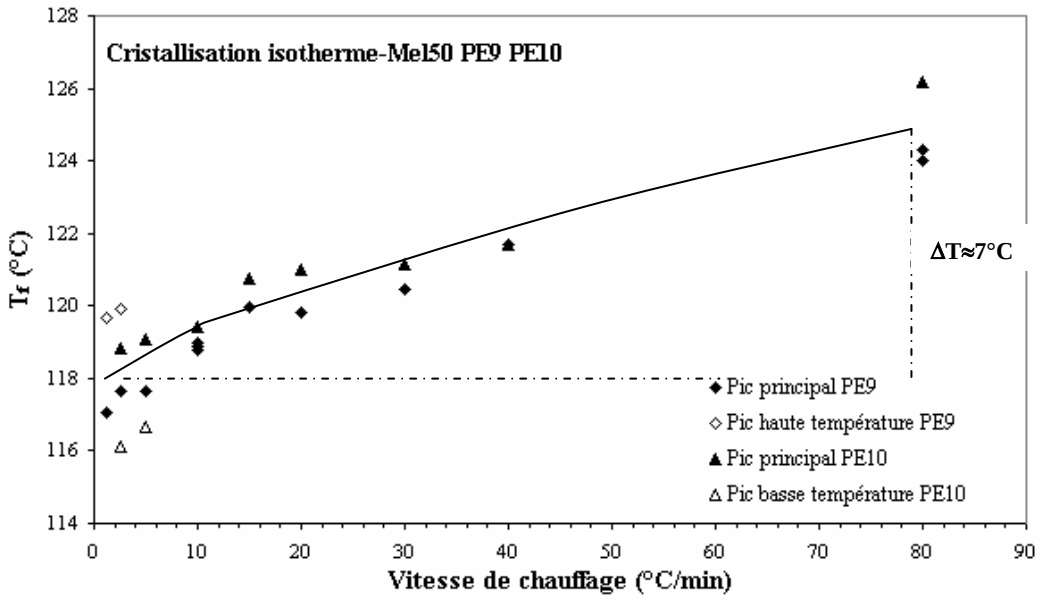


Figure II.E-15 : Evolution de la température de fusion du pic principal et de son épaulement pour les polymères PE9 et PE10 purs et en solution à 50% en poids dans le squalane après une cristallisation isotherme.

Les résultats des figures II.E.14 et II.E.15 montrent que quel que soit le type de cristallisation isotherme ou anisotherme, la température de fusion du pic principal augmente avec la vitesse de chauffage. **L'origine du dédoublement du pic de fusion est donc d'origine cinétique et semble plutôt liée à un phénomène de surchauffe** c'est à dire un retard dû à la cinétique de fusion des cristaux. Il n'y a pas de phénomène de recuit qui soit détecté dans ces conditions.

Dans le cas où les échantillons étudiés sont initialement cristallisés en condition anisotherme, on constate que la température de fusion du pic principal en fonction de la vitesse de chauffage varie de façon différente en fonction de la nature du polymère. Notamment, cette variation est plus importante pour le polymère PE9 que pour le PE10, qu'ils soient en solution

ou non. De plus dans ces conditions, la température de l'épaulement à haute température apparaissant pour de faibles vitesses de chauffage, semble rester constante quelle que soit la vitesse de chauffage utilisée (Figure II.E-14). Ce résultat soutient le fait que cet épaulement correspond à une fraction de chaînes très linéaires qui fondent à haute température mais dont la mise en évidence du phénomène est masquée par le retard à la fusion des chaînes moins linéaires. La mise en solution des polymères, réduisant le retard à la fusion des polymères PE9 et PE10 (Figure II.E-14), permet d'observer la fusion de ces chaînes pour des vitesses de chauffage plus importantes.

Les mêmes remarques qu'en anisotherme peuvent être faites dans le cas où les polymères sont initialement cristallisés en condition isotherme à la différence que, dans ce cas, le retard à la fusion mis en évidence pour les polymères PE9 et PE10 est moins sensible à la nature du polymère. De plus, il apparaît que la mise en solution des polymères permet de réduire, dans une moindre mesure, le phénomène de retard à la fusion des polymères en fonction de la vitesse de chauffage utilisée.

II.E.2.c) Conclusion

Les études menées sur l'origine du dédoublement du pic de fusion lors de la mise en solution des polymères PE9 et PE10 pour des teneurs en polymère inférieures à 50% en poids montrent que ce phénomène n'est pas lié à la mise en solution des polymères puisqu'il s'observe également dans le cas des polymères purs pour de faibles vitesses de chauffage. Tous les résultats présentés s'accordent alors pour affirmer que le dédoublement du pic de fusion des polymères est d'origine cinétique.

Par ailleurs, il apparaît que le phénomène de retard à la fusion mis en évidence pour les polymères PE9 et PE10 dépend de la structure moléculaire des polymères lorsque ces derniers sont initialement cristallisés en condition anisotherme.

II.F. Conclusion générale sur les solutions de polyéthylène

Les études menées sur le comportement en rhéologie et en cristallisation des solutions de polyéthylène-squalane ont montré que l'intérêt majeur de la dilution des polymères est de modifier leur cinétique en réduisant le nombre d'enchevêtrements de leurs chaînes polymères. Cela permet alors de mettre en évidence des caractéristiques des polymères dans des conditions expérimentales plus facilement accessibles. Cependant, comme nous le verrons par la suite, la réduction des temps de relaxation des chaînes de polymère par leur mise en solution n'est pas toujours un atout pour caractériser le plus rapidement possible leur structure moléculaire.

Références bibliographiques

[Crosby et al., 2002]
B.J. Crosby, M. Magnus, W. de Groot, R. Daniels et T.C.B. McLeish, '*Characterization of long chain branching : Dilution rheology of industrial polyethylenes*', J. Rheol., 46(2), 401-426 (2002)

[Daniels et al., 2001]
D.R. Daniels, T.C.B. McLeish, R. Kant, B.J. Crosby, R.N. Young, A. Pryke, J. Allgaier, D.J. Groves and R.J. Hawkins, '*Linear rheology of diluted linear, star and model long chain branched polymer melts*', Rheol. Acta, 40, 403-415 (2001)

[Doi et Edwards, 1986]
M. Doi et S.F. Edwards, 'The Theory of Polymer Dynamics', Clarendon Press, Oxford (1986)

[Doi et Edwards, 1986a]
M. Doi, S.F. Edwards, '*Molecular theory for the viscoelasticity of polymeric liquids*' in : The Theory of Polymer Dynamics, Clarendon Press, Oxford, 218-237 (1986).

[Milner et al., 1998]
S.T. Milner, T.C.B.McLeish, R.N Young, A. Hakiki et J.M. Johnson, '*Dynamic Dilution, Constraint-Release, and Star-Linear Blends*', Macromolecules, 31, 9345-9353 (1998)

I. LES POLYETHYLENES 51

I.A. Le choix des polymères 51

I.B. Caractéristiques moléculaires des polymères 52
I.B.1) Taux de comonomère dans les PEBDL 52
I.B.2) Distribution des ramifications courtes dans les PEBDL 53

I.C. Caractéristiques rhéologiques dynamiques des polymères 54

I.D. Caractéristiques thermodynamiques des polymères 58

II. LES SOLUTIONS DE POLYETHYLENE 60

II.A. Introduction 60

II.B. Le choix du solvant : le squalane 60

II.C. Préparation des solutions 62
II.C.1) Les solutions préparées 62
II.C.2) Le protocole de mise en solution 62

II.D. Homogénéité et composition des mélanges de polyéthylène/squalane 63
II.D.1) Etude de l'homogénéité des mélanges 63
II.D.2) Etude de la composition des mélanges 67

II.E. Etude des solutions de polyéthylène/squalane 67
II.E.1) Caractéristiques rhéologiques dynamiques des solutions 68
II.E.2) Caractéristiques thermodynamiques des solutions 69
II.E.2.a) Les thermogrammes 69
II.E.2.b) Origine du double pic de fusion 72
II.E.2.c) Conclusion 82

II.F. Conclusion générale sur les solutions de polyéthylène 82

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 83

Chapitre 3 :
Les techniques

Dans ce chapitre, les principes et les protocoles expérimentaux des méthodes testées ou développées pour caractériser la présence de ramifications longues ou courtes le long des chaînes polymères sont présentées. Ces méthodes sont classées en deux catégories selon qu'elles font intervenir des techniques de rhéologie ou de cristallisation. En effet comme nous l'avons vu, il est impossible d'utiliser les mêmes méthodes d'analyse pour caractériser la présence de ces deux types de ramifications car elles possèdent des temps de relaxation très différents. Notamment, les ramifications courtes relaxent beaucoup trop rapidement pour perturber le comportement rhéologique des chaînes polymères qui dépend de leur état d'enchevêtrements. Les méthodes développées en rhéologie ne pourront donc rendre compte que de la présence des longues ramifications alors que les méthodes de cristallisation, utilisant l'auto-ensemencement, auront pour objectif de caractériser la répartition des ramifications courtes le long des chaînes polymères. Par ailleurs, une étude bibliographique a été réalisée afin de faire le point sur les connaissances antérieures existantes pour chaque technique développée. Ce chapitre 3 constitue donc un chapitre introductif pour les chapitres 4 et 5 de ce document.

LES TECHNIQUES EN RHÉOLOGIE 87

I. Introduction : Fonctionnement d'un rhéomètre 88

II. Rhéologie et dilution 89
II.A. Principe 89
II.B. Conclusion 93

III. La rhéologie par transformée de Fourier 93
III.A. Introduction 93
III.B. Approche théorique de la rhéologie par transformée de Fourier 93
III.B.1) Introduction 93
III.B.2) La rhéologie par transformée de Fourier [Wilhelm, 2000b] 94
III.B.3) Conclusion 96
III.C. Approche expérimentale de la rhéologie par transformée de Fourier 96
III.C.1) Le dispositif expérimental de Wilhelm [Wilhelm, 2000b] 97
III.C.1.(1) Le montage 97
III.C.1.(2) Bruits et perturbations 97
III.C.1.(3) Calcul de la transformée de Fourier : choix de l'algorithme 98
III.C.1.(4) Conclusion 99
III.C.2) Les dispositifs expérimentaux utilisés 100
III.C.2.(1) Le montage 100
III.C.2.(2) Le système d'acquisition 101
III.C.2.(3) Conclusion 101
III.C.3) Les conditions expérimentales 102
III.C.4) Le protocole de traitement des données 102

IV. La rhéologie exponentielle 103
IV.A. Introduction 103
IV.B. Approche théorique de la rhéologie exponentielle 104
IV.C. Approche expérimentale de la rhéologie exponentielle 108
IV.C.1) Le montage 108
IV.C.2) Les protocoles expérimentaux 108
IV.C.3) Les conditions expérimentales 110

V. Conclusion 111

LES TECHNIQUES EN CRISTALLISATION 113

I. Introduction : Principe de l'auto-ensemencement 114

II. Microscopie optique 115
II.A. Acquisition des données 115
II.A.1) Le montage 115
II.A.2) Le protocole expérimental 116
II.B. Traitement des données 117
II.B.1) La théorie d'Avrami [Avrami, 1939, 1940] 118
II.B.2) Application de la théorie d'Avrami 120
II.C. Conclusion 123

III. DSC : 'Differential Scanning Calorimetry' 123
III.A. Acquisition des données 124
III.A.1) Le montage 124
III.A.2) Le protocole expérimental 124
III.B. Traitement des données 125
III.C. Conclusion 126

IV. Discussion 126

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 128

Les techniques en rhéologie

- ☞ Rhéologie et dilution
- ☞ La rhéologie par transformée de Fourier
- ☞ La rhéologie exponentielle

I. Introduction : Fonctionnement d'un rhéomètre

Les méthodes développées dans ce domaine reposent sur l'utilisation d'un rhéomètre qui peut être un RMS800 ou un ARES de Rheometrics Scientific. Ces deux appareils fonctionnent sur le même principe mais l'ARES, version récente du RMS800, permet un gain d'un facteur 100 au niveau du couple minimum détectable ce qui permet d'envisager d'étudier, plus proprement, des signaux de faible amplitude (Tableau I-1).
Notre objectif ici n'est pas de présenter en détail le principe de fonctionnement de ces rhéomètres qui est relativement complexe, mais d'insister plus particulièrement sur leurs caractéristiques qui nous imposeront par la suite des limites expérimentales que nous ne pourrons pas dépasser.

	RMS 800	**ARES**
Capteur du couple (Nm)	2.10^{-4}-0,2	2.10^{-6}-0,2
Moteur		
Plage de fréquence (rad/s)	10^{-5}-500	10^{-5}-500
Plage de déformation (mrad)	0,05-500	0,05-500
Chauffage	Par convection	Par convection
Logiciel	Rhios	Orchestrator

Tableau I-1: Principales caractéristiques des rhéomètres ARES et RMS 800 influençant notre étude.

Classiquement, ces rhéomètres permettent d'étudier la réponse, en termes de couple, des matériaux soumis à une déformation en cisaillement imposée via les logiciels d'implémentation de tests tels que Rhios ou Orchestrator. Le principe de fonctionnement des rhéomètres ainsi que la zone où l'échantillon est déformé (zoom) sont représentés sur la Figure I-1.

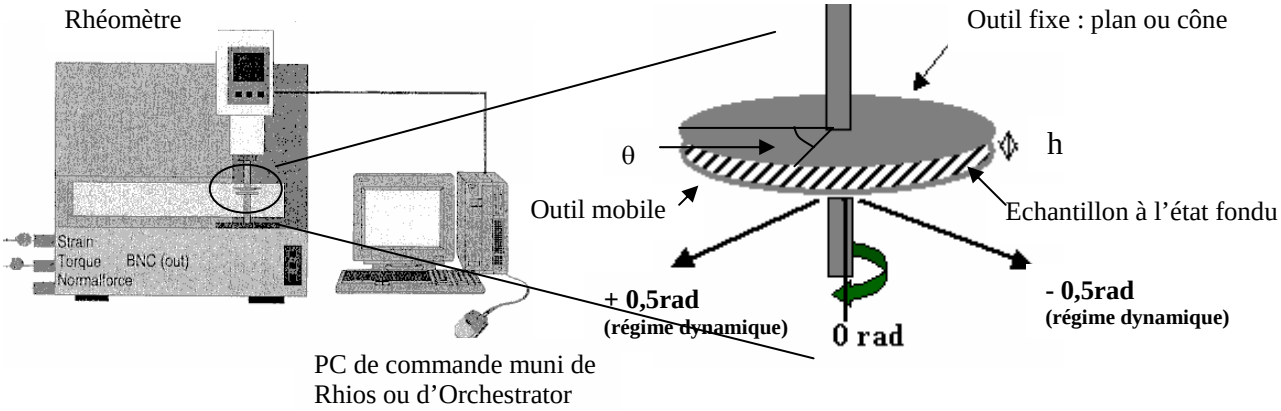


Figure I-1: Schéma de fonctionnement en cisaillement des rhéomètres.

Pour être déformé, l'échantillon est placé entre deux outils qui peuvent être soit deux plans (configuration plan-plan), soit un plan et un cône (configuration cône-plan). L'échantillon est cisaillé en imposant une rotation θ à l'outil inférieur alors que l'outil supérieur reste fixe. La déformation γ subie par l'échantillon dépend alors de la configuration des outils.

Configuration plan-plan $\gamma = \frac{r\theta}{h}$ r : abscisse radial de l'échantillon, h : entrefer et θ : angle de rotation imposé	***La déformation imposée est non uniforme dans l'échantillon*** et varie du centre au rayon R de l'outil. Par convention, la déformation maximale au rayon R de l'outil est utilisée pour définir les grandeurs viscosimétriques à partir du couple résultant.
Configuration cône-plan $\gamma = \frac{\theta}{\alpha}$ α : angle du cône et θ : angle de rotation imposé	***La déformation imposée est uniforme dans tout l'échantillon***

Les rhéomètres permettent de réaliser des tests en mode dynamique ou continu pour lesquels le mouvement de l'outil inférieur n'est pas le même :

- ☞ mode continu : l'angle de rotation θ de l'outil inférieur n'est pas restreint et la position initiale de l'outil n'est pas imposée,
- ☞ mode dynamique : l'outil est programmé pour osciller autour de sa position 0rad (Figure I-1). En mode dynamique, il se positionne donc automatiquement à la position 0rad au début de chaque test et l'angle de rotation de l'outil inférieur est borné sur la plage [-0,5 ;+0,5]rad.

Les méthodes rhéologiques présentées par la suite sont toutes implémentées à partir du mode dynamique. Il en résulte, d'après les caractéristiques utilisées qu'il existe une déformation maximale applicable correspondant à θ_{max}=0,5 rad dont la valeur exacte dépend uniquement de la géométrie des outils. Contrairement à la géométrie cône-plan, la configuration plan-plan permet de modifier facilement cette valeur en faisant varier uniquement l'entrefer h entre les outils. C'est cette liberté laissée par la configuration plan-plan qui nous a incité, dans la suite de notre étude, à utiliser préférentiellement cette configuration bien qu'elle n'engendre pas une déformation uniforme dans tout l'échantillon. Comme nous le verrons par la suite, cette contrainte technique sera principalement contraignante pour la rhéologie exponentielle.

⚠

L'utilisation du mode dynamique pour implémenter les tests développés dans ce document implique l'existence d'une déformation maximale applicable, quelle que soit la configuration des outils, due à la rotation limitée de l'outil imposant la sollicitation.

II. Rhéologie et dilution

II.A. Principe

Crosby et McLeish [Crosby et al., 2001] ont montré qu'en combinant la rhéologie et l'influence de la dilution sur le spectre de relaxation des polymères, on pouvait distinguer avec une bonne sensibilité le comportement d'un polymère branché de son homologue linéaire. Leur approche permet même de quantifier les différences structurales entre ces deux types de polymère en nombre de LCB/1000C. Cette méthode s'appuie directement sur le fait que les temps de relaxation des polymères branchés dépendent plus fortement, que ceux des polymères linéaires, du nombre d'enchevêtrements présents par branchement (chapitre 1).

Ainsi, la dilution des polymères influence différemment les longs temps de relaxation des polymères et donc leur viscosité limite en fonction de leur structure moléculaire. Crosby et al. mettent en évidence cet effet sur des polymères linéaires et en étoile mis en solution dans le squalane en comparant la variation du rapport $\ln(\eta_{0c}/\eta_0)$ (η_{0c} :viscosité limite du polymère à la concentration c ; η_0: viscosité du polymère fondu) en fonction de la teneur en polymère des solutions étudiées. Ils montrent que ce rapport $\ln(\eta_{0c}/\eta_0)$ varie linéairement en fonction de la concentration en polymère des solutions et que la pente des courbes $g_\phi = d\ln(\eta_{0c}/\eta_0)/d\phi$ dépend, en accord avec la théorie, de la nature des polymères (Figure II-1) [Crosby et al., 2001]. Notamment, ils retrouvent que la pente la plus importante correspond aux polymères en étoile.

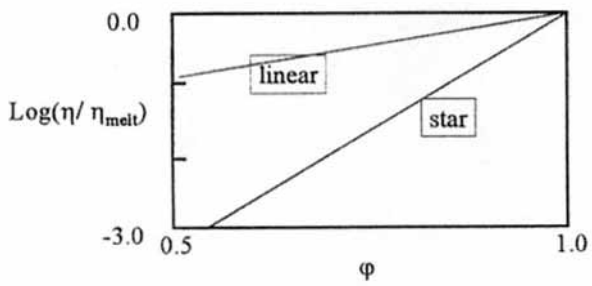


Figure II-1 : Dépendance schématique des polymères linéaires et en étoile en fonction de leur état de dilution [Crosby et al., 2001]

Pour obtenir une information quantitative sur le nombre de branchements longs, Crosby et al. proposent un expression analytique reliant la pente g_ϕ de la courbe $\ln(\eta_{0c}/\eta_0)$ en fonction de la concentration en polymère au taux de branchements longs présents dans les polymères. Pour cela, ils s'appuient sur la théorie de la reptation généralisée au cas des polymères branchés qui tient compte du fait que la relaxation de ces derniers se fait selon un processus activé de rétraction des branchements impliquant un désenchevêtrement hiérarchique des segments de la chaîne. Il en résulte que le temps de relaxation d'un segment de chaîne va dépendre de sa position par rapport à l'extrémité libre de la chaîne [McLeish et Milner, 1999]. Rubinstein a alors introduit le terme de 'séniorité' pour rendre compte de cette hiérarchisation dans la relaxation des segments de chaîne [Rubinstein et al., 1990]. Dans ce contexte, la viscosité limite des polymères branchés apparaît alors comme l'intégrale du spectre de la distribution des séniorités C(s) et des temps de relaxation $\tau(s)$ (II.A.1) :

$$\eta = G_0 \int_0^\infty ds C^\alpha(s) \frac{dC(s)}{ds} \tau(s) \qquad \textbf{(II.A.1)}$$

$$\text{avec } \frac{d\ln\tau(s)}{ds} = 2\nu n C^\alpha(s) \qquad \textbf{(II.A.2)}$$

avec ν=15/8, α=4/3, $n=M_x/M_e$ (M_x : masse entre deux branchements et M_e : masse entre deux enchevêtrements), G_0 le module au plateau du polymère et C(s) la fraction de polymère de séniorité supérieure à s dont l'expression dépend de la famille topologique des polymères. Le paramètre n apparaît comme le nombre d'enchevêtrements entre deux branchements.

⚠

Pour obtenir une expression analytique du paramètre $g_\phi = d\ln(\eta_{0c}/\eta_0)/d\phi$, il faut définir dans l'équation II.A.1 une distribution des séniorités C(s) pour chaque famille topologique de polymères.

Crosby et al. ont proposé une expression pour la distribution des séniorités C(s) dans le cas des polymères radicalaires et métallocènes. Notre étude ne portant sur aucun polymère radicalaire, nous présenterons uniquement les résultats obtenus pour les polymères métallocènes.

Pour cette famille de polymère, la distribution C(s) des séniorités s'exprime par la relation (II.A.3) [Crosby et al., 2001] :

$$C(s) \cong \phi_b \phi \times s^{-\sigma'} \times \exp\left(-\frac{(s-1)}{s_{max}}\right) \qquad \textbf{(II.A.3)}$$

où s_{max} est la séniorité la plus grande, ϕ_b la fraction de chaînes branchées, ϕ la concentration du polymère et σ' une constante égale à 0,5. Dans leur approche, Crosby et al. considèrent donc que les chaînes branchées dominent la relaxation des polymères [Mc Leish et Larson, 1998].
A partir des expressions II.A.1, II.A.2 et II.A.3, on obtient, pour les polymères métallocènes, une expression analytique de la pente g_ϕ de la courbe $d\ln(\eta_{0c}/\eta_0)/d\phi$ en fonction de la concentration ϕ des solutions en polymère telle que

$$g_\phi = \frac{d\ln \eta_0(\phi)}{d\phi} = 2\nu n \phi_b^{\alpha} s_{max} \phi^{\alpha-1} \qquad \textbf{(II.A.4)}$$

avec ν=15/8, α=4/3 et n= M_x/M_e (M_x : masse entre deux branchements ; M_e : masse entre deux enchevêtrements) qui correspond au nombre d'enchevêtrements entre deux branchements. Par ailleurs, les grandeurs s_{max} et ϕ_b intervenant dans l'expression II.A.4 sont exprimées en fonction d'un paramètre topologique b^U (relations II.A.5) très utilisé dans le cas des métallocènes car ce sont des polymères d'architecture bien contrôlée. Ce paramètre b^U rend compte de la probabilité de rencontrer un branchement le long de la chaîne dans la direction inverse de la polymérisation [Read et al, 2001]:

$$s_{max} = \frac{1}{2(1-2b^U)}$$
$$\phi_{lin} = 1-\phi_b = (1-b^U)(1-2b^U) \qquad \textbf{(II.A.5)}$$

où ϕ_{lin} est la fraction de chaînes linéaires.

<u>Remarque</u> :
La distribution des séniorités considérée par Crosby et al. (II.A.3) restreint les valeurs de la probabilité de trouver un branchement b^U à des valeurs inférieures à 0,25 [Read et al., 2001]. Cette limitation provient également du fait que la séniorité maximale d'un segment de chaîne ne peut excéder la valeur 1.

Les paramètres n et b^U introduits dans les relations II.A.4 et II.A.5 ne sont pas indépendants l'un de l'autre et sont reliés entre eux par la masse molaire moyenne en poids du polymère M_w et la masse entre deux enchevêtrements M_e (II.A.6) :

$$M_w = nM_e \frac{2(1-b^U)}{(1-2b^U)^2} \qquad \textbf{(II.A.6)}$$

L'avantage d'introduire dans l'expression de la pente g_ϕ les deux paramètres n et b^U est qu'ils sont reliés simplement au nombre de branchements longs (LCB/1000C) présents dans les polymères étudiés par la relation :

$$LCB/1000C = \frac{14000 \times b^U}{nM_e} \qquad \textbf{(II.A.7)}$$

⚠

La valeur de la pente g_ϕ de la courbe de $\ln(\eta_{0c}/\eta_0)$ en fonction de la concentration en polymère ϕ de solutions de polymère, est reliée au taux de branchements longs des polymères par l'intermédiaire des paramètres n et b^U, de la masse molaire moyenne en poids M_w des polymères et de la masse entre deux enchevêtrements M_e.

La méthode développée par Crosby et al. pour obtenir une information quantitative sur le taux de branchements longs des polymères consiste donc à déterminer un couple de valeurs pour les paramètres n et b^U en résolvant simultanément :

$$g_\phi = \left.\frac{d\ln\eta_0(\phi)}{d\phi}\right|_{\phi=1} = 2\nu n\phi_b^\alpha s_{max} \qquad \textbf{(II.A.8)}$$

$$\text{avec } \phi_{lin} = 1-\phi_b = \left(1-b^U\right)\left(1-2b^U\right)$$

$$\text{et} \qquad M_w = nM_e\frac{2\left(1-b^U\right)}{\left(1-2b^U\right)^2}$$

<u>Remarque</u> :
Dans le cas limite d'un polymère linéaire, les termes n et ϕ_b de l'expression (II.A.8) se compensent car n tend vers l'infini (la masse entre deux branchements devient infinie) et ϕ_b tend vers zéro. La pente g_ϕ définie en (II.A.8) est alors telle que $g_\phi \to 2\times\frac{15}{8}\times\frac{1}{2}\approx 2$. Cette valeur correspond bien à celle qui est obtenue expérimentalement.

Pour caractériser la structure moléculaire des polymères métallocènes par l'approche de Crosby et al., il faut donc initialement disposer de la valeur de la pente de la courbe $\ln(\eta_{0c}/\eta_0)$ en fonction de la concentration en polymère ϕ des solutions. Crosby et al. montrent que cette valeur peut être obtenue de façon équivalente soit par des mesures en fluage permettant de tracer directement la courbe $\ln(\eta_{0c}/\eta_0)$ en fonction de la concentration en polymère des solutions soit par des mesures en rhéologie dynamique, en traçant $\ln a_c$ en fonction de la concentration en polymère des solutions. Le paramètre a_c correspond au coefficient de translation des courbes tan(δ) en fonction de la fréquence entre les polymères en solution à différentes teneurs et le polymère pur. Ceci permet d'obtenir, pour des plages de valeurs de tan(δ) dépendant du polymère et du rhéomètre, une valeur de g_ϕ à partir des données rhéologiques dynamiques pertinente par rapport à celle donnée par la courbe $\ln(\eta_{0c}/\eta_0)$ en fonction de ϕ. La difficulté liée à la méthode développée par Crosby et al. est que la relation II.A.6 étant du second ordre deux solutions pour b^U sont possibles ; la solution choisie est celle permettant d'obtenir une valeur de $s_{max}<1$ soit $b^U<0{,}25$ d'après la relation II.A.5.

La limite de sensibilité de cette méthode est atteinte à partir du moment où la pente g_ϕ obtenue pour un polymère branché n'est plus différentiable de celle d'un polymère linéaire pour laquelle $g_\phi=2$ [Read et al., 2001]. De la relation II.A.6, il résulte que la limite de sensibilité de cette méthode dépend de la masse molaire moyenne des polymères. Ainsi, elle sera de l'ordre de 0,007 LCB/1000C pour un polymère de masse d'environ 80 000g/mol et de 0,001 LCB/1000C pour une polymère de masse d'environ 150 000g/mol [Crosby et al., 2002]. Ces

valeurs nous permettent donc d'estimer la limite de sensibilité de cette méthode aux alentours de 0,005-0,006 LCB/1000C dans le cas de nos polymères dont la masse molaire moyenne est d'environ 90 000g/mol.

II.B. Conclusion

A partir de mesures simples de rhéologie dynamique sur des solutions de polymère à différentes concentrations et de la connaissance de la masse molaire en poids M_w du polymère, la méthode de Crosby et al. permet d'obtenir, connaissant la famille topologique du polymère, des informations quantitatives sur la distribution des branchements longs le long des chaînes avec une bonne sensibilité. L'information obtenue est une information moyenne sur l'ensemble des chaînes. La méthode révèle également que la rhéologie seule ne suffit pas pour caractériser la présence de branchements longs.

III. La rhéologie par transformée de Fourier

III.A. Introduction

La rhéologie par transformée de Fourier consiste à solliciter les matériaux avec une déformation périodique de grande amplitude et d'étudier le spectre en fréquence de sa réponse en contrainte. L'idée du couplage entre la rhéologie oscillatoire et la transformée de Fourier n'est pas nouvelle puisque le concept avait déjà été proposé dans les années 1970 mais à cette époque, les limitations du domaine informatique et traitement du signal en avaient alors limité l'expansion. Cette technique a été re-développée depuis quelques années par l'équipe de M. Wilhelm (Max Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, Allemagne). Les améliorations apportées résident essentiellement dans l'utilisation de systèmes de détection très sensibles, l'application d'un algorithme spécifique de transformée de Fourier qui supprime les inconvénients de l'algorithme 'Butterfly' (algorithme de base de la FFT : Fast Fourier Transformation) et la facilité de mise en œuvre de cette méthode qui s'appuie sur un rhéomètre classique. Tous ces progrès techniques, en améliorant le rapport signal sur bruit d'un facteur 100-1000, ont remis cette méthode au goût du jour. Elle apparaît dès lors comme une méthode de choix pour caractériser, avec une très grande sensibilité, le comportement non-linéaire en écoulement des polymères [Wilhelm, 2000a].
Jusqu'à présent, cette technique n'a pas été utilisée pour la caractérisation de la structure moléculaire de polymères. Les seules études menées dans ce domaine ont porté sur l'influence de la masse molaire du polystyrène sur son comportement non-linéaire [Wilhelm, 2000c]. De façon plus générale, le polyéthylène n'a pas été étudié par cette technique. Aucune information sur le comportement de ce polymère ni sur les conditions expérimentales à utiliser pour l'étudier n'est donc disponible dans la littérature. Nous sommes donc ici dans un contexte nouveau de la caractérisation de la structure moléculaire du polyéthylène.

III.B. Approche théorique de la rhéologie par transformée de Fourier

III.B.1) Introduction

Au cours des expériences, la réponse en contrainte du matériau à une sollicitation périodique est observée sur un temps fini. Il en résulte que le signal enregistré présente une énergie finie ce qui nous permet d'en définir sa transformée de Fourier [Cottet, 1997]. Par ailleurs, Fourier a montré qu'une fonction périodique peut se décomposer en une somme de fonctions

sinusoïdales de fréquences f, appelées harmoniques, multiples de la fréquence fondamentale f_0 (III.B.1.1) ou plus généralement sous la forme d'un développement d'harmoniques (III.B.1.2).

Théorème de Fourier $$s(t) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty}\left(a_n \cos(2\pi f_0 nt) + b_n \sin(2\pi f_0 nt)\right) \quad \textbf{(III.B.1.1)}$$

où a_0, a_n et b_n sont les coefficients de la série de Fourier définis par

$$a_0 = \frac{1}{T}\int_0^{T_0} s(t)dt\,,\ a_n = \frac{2}{T_0}\int_0^{T_0} s(t)\cos(2\pi f_0 nt)dt \text{ et } b_n = \frac{2}{T_0}\int_0^{T_0} s(t)\sin(2\pi f_0 nt)dt \text{ pour } n \geq 1$$

$$s(t) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \cos(2\pi f_0 nt + \varphi_n) \quad \textbf{(III.B.1.2)}$$

$$\text{avec } c_n = \sqrt{\left(a_n^2 + b_n^2\right)} \text{ et } \varphi_n = \text{Arctg}\left(-\frac{b_n}{a_n}\right)$$

De l'expression (III.B.1.2), il ressort que le spectre d'une fonction périodique dans l'espace des fréquences est un spectre discret constitué de raies équidistantes d'une fréquence f_0 et dont l'amplitude est proportionnelle à l'intensité de l'harmonique (III.B.1.3).

$$S(f) = TF[s(t)] = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \delta(f - nf_0) \quad \textbf{(III.B.1.3)}$$

où δ est la distribution de Dirac ou pic de Dirac

De l'approche mathématique précédente de la transformée de Fourier, on s'attend donc à un spectre discret pour la réponse en contrainte des polymères lors de leur étude en rhéologie par transformée de Fourier.

III.B.2) La rhéologie par transformée de Fourier [Wilhelm, 2000b]

La rhéologie par transformée de Fourier consiste à appliquer au matériau <u>une déformation périodique de grande amplitude</u> telle que

$$\gamma = A_0 \sin \omega_1 t \quad \textbf{(III.B.2.1)}$$

où A_0 est l'amplitude du signal et ω_1 la pulsation de la fondamentale et à calculer, ensuite, le spectre en fréquence de la contrainte résultante qui est reliée à la force visqueuse F par la relation suivante :

$$F \propto \eta \dot{\gamma} \quad \textbf{(III.B.2.2)}$$

puisque σ=F/A où A est l'aire sur laquelle est appliquée la force F. De la relation (III.B.2.2), il en résulte qu'une forme théorique du spectre en fréquence de la contrainte σ peut être déterminée.

Le taux de cisaillement appliqué durant les expériences est tel que $|\dot{\gamma}| = |A_0\omega_1 \cos\omega_1 t| = A_0\omega_1|\cos\omega_1 t|$. D'après le théorème de Fourier, ce dernier peut donc s'écrire sous la forme d'une somme de fonctions sinusoïdales dont les fréquences sont des multiples de la fréquence fondamentale f_1 imposée (III.B.2.3 et III.B.2.4) :

$$|\dot{\gamma}| = \omega_1 A_0 \left[\frac{2}{\pi} + \frac{4}{\pi} \left(\frac{\cos 2\omega_1 t}{3} - \frac{\cos 4\omega_1 t}{3*5} + \frac{\cos 6\omega_1 t}{5*7} - ... \right) \right] \quad \textbf{(III.B.2.3)}$$

$$\text{soit} \quad |\dot{\gamma}| = a' + b' \cos 2\omega_1 t + c' \cos 4\omega_1 t + ... \quad \textbf{(III.B.2.4)}$$

Par ailleurs dans le domaine des grandes déformations, la viscosité dépend du temps et du taux de cisaillement : $\eta = \eta\left(\dot{\gamma}, t\right)$. Cependant, dans le cas où la déformation imposée est périodique, la viscosité ne dépend plus que du taux de cisaillement appliqué et est alors souvent représentée par un polynôme tel que:

$$\eta = \eta_0 + a|\dot{\gamma}| + b|\dot{\gamma}|^2 + ... \quad \textbf{(III.B.2.5)}$$

où les coefficients η_0, a et b sont réels ou complexes selon le type de déformation imposé.

En intégrant dans l'expression de la force visqueuse (III.B.2.2) les expressions du taux de cisaillement (III.B.2.4) et de la viscosité (III.B.2.5), une expression analytique de la réponse du matériau à la sollicitation imposée est obtenue (III.B.2.6) :

$$\begin{aligned} &F\alpha \left[\eta_0 + a\left(a' + b' \cos 2\omega_1 t + c' \cos 4\omega_1 t ...\right) + b\left(a' + b' \cos 2\omega_1 t + c' \cos 4\omega_1 t ...\right)^2 ... \right] \cos \omega_1 t \\ &F\alpha \left[a'' + b'' \cos 2\omega_1 t + c'' \cos 4\omega_1 t + ... \right] \cos \omega_1 t \end{aligned} \quad \textbf{(III.B.2.6)}$$

Compte tenu que la multiplication d'harmoniques de fréquence multiple pair de la fondamentale par une harmonique de fréquence multiple impair conduit à une somme d'harmoniques de fréquence multiple impair de la fondamentale, les expressions (III.B.2.6) deviennent :

$$\mathbf{F\alpha \ \ A \cos \omega_1 t + B \cos 3\omega_1 t + C \cos 5\omega_1 t + ...}$$

$$\text{soit} \quad \mathbf{F\alpha \sum_{n,impair} a_n \cos\left(n\omega_1 t + \varphi_n\right)} \quad \textbf{(III.B.2.7)}$$

où a_n et φ_n sont des nombres réels représentant respectivement les valeurs absolues de l'amplitude et du déphasage de chaque harmonique par rapport à la fondamentale.

Le spectre en fréquence de la réponse du matériau est donc un spectre discret composé de raies ***à des fréquences multiples impairs de la fondamentale imposée*** dont les hauteurs sont proportionnelles à l'amplitude de chaque harmonique.

Le résultat précédent découle directement de l'application de déformations de forte amplitude qui écartent les molécules de leur conformation d'équilibre. Dans ce cas, la réponse du matériau n'est plus proportionnelle à la déformation imposée. L'apparition des harmoniques, à une fréquence de sollicitation donnée, caractérise donc le comportement non-linéaire des polymères.

Wilhelm s'est intéressé uniquement à la variation de l'amplitude des harmoniques en fonction de la déformation imposée et non à leur phase. De plus, la qualité de son dispositif expérimental lui permet de réaliser des analyses spectrales jusqu'à la 21ième harmonique sur de l'Oppanol B (polyisobutylène en solution dans de l'oligoisobutylène) à 0,1Hz avec un très bon rapport signal sur bruit [Wilhelm, 1999]. En pratique les analyses réalisées portent

essentiellement sur l'intensité de la troisième harmonique normalisée par l'intensité de la fondamentale, en fonction de l'amplitude de la déformation imposée. Des expériences menées sur des polystyrènes fondus de masses molaires différentes ont montré que cette grandeur est sensible à la masse molaire des polymères [Wilhelm, 2000c]. Notamment, la réponse non-linéaire des polymères croît lorsque leur masse molaire augmente. Ce résultat s'interprète par le fait qu'au cours d'expériences de type LAOS ('Large Amplitude Oscillation Shear') les chaînes sont simultanément étirées et orientées mais dans des proportions liées à leur structure moléculaire. Une approche théorique [van Dusschoten et al., 2001] a permis de montrer que si les chaînes ne subissaient qu'une orientation lors de leur déformation par une sollicitation périodique alors leur réponse tendrait vers un signal carré périodique à valeur moyenne nulle dont la transformée de Fourier présente une 3ième harmonique négative ; d'un autre côté, si elles étaient uniquement étirées alors la réponse de la contrainte se rapprocherait d'un signal périodique triangulaire à valeur moyenne nulle dont la transformée de Fourier présente une 3ième harmonique positive. Il en résulte que suivant la proportion des phénomènes d'étirage et d'orientation l'un par rapport à l'autre au cours d'une expérience, l'évolution de la troisième harmonique en fonction du taux de déformation sera d'importance variable. Cependant, actuellement les études réalisées en rhéologie par transformée de Fourier sont uniquement qualitatives car aucune approche théorique ne permet de corréler le comportement non-linéaire des polymères à leur structure moléculaire [Wilhelm, 2000b].

Remarque : La rhéologie par transformée de Fourier se distingue clairement du test multiwave développé par Rhéometrics. Celui-ci consiste à appliquer en même temps plusieurs sinusoïdes de fréquence différente mais de faible amplitude (domaine linéaire). Il permet ainsi de mesurer le module élastique et visqueux simultanément pour plusieurs fréquences mais ne permet en aucun cas d'obtenir les mêmes résultats qu'en rhéologie par transformée de Fourier.

III.B.3) Conclusion

L'analyse de la transformée de Fourier ainsi que les études de l'équipe de Wilhelm mettent en évidence que l'intensité de la troisième harmonique est caractéristique du comportement non-linéaire de certains polymères et dépend de leur masse molaire. Nous reprendrons cette analyse de la troisième harmonique en fonction de l'amplitude de la déformation imposée pour des polyéthylènes de structure moléculaire différente afin de tester la sensibilité de cette technique aux branchements longs et aux fortes masses molaires.

III.C. Approche expérimentale de la rhéologie par transformée de Fourier

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur le dispositif expérimental utilisé en rhéologie par transformée de Fourier. Dans un premier temps sera présenté celui développé par l'équipe de Wilhelm avant de nous intéresser, plus spécifiquement, à ceux utilisés au CEMEF et à BP Chemicals.

III.C.1) Le dispositif expérimental de Wilhelm [Wilhelm, 2000b]

III.C.1.(1) Le montage

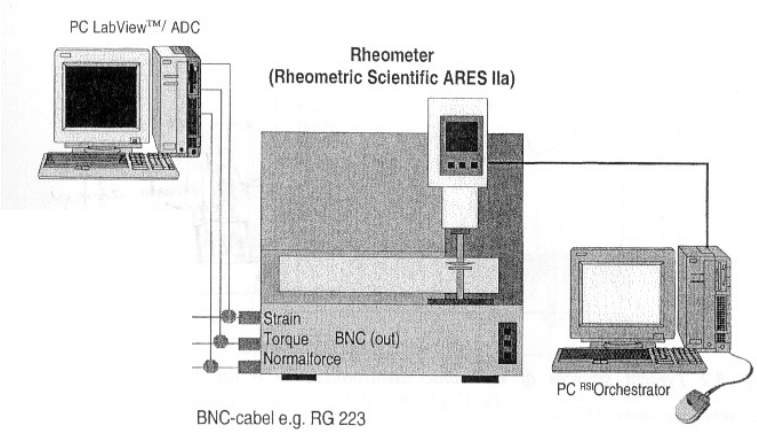


Figure III-1: Dispositif utilisé par Wilhelm pour la rhéologie par transformée de Fourier [Wilhelm, 2000b]

Le dispositif de Wilhelm utilise un rhéomètre ARES (Rheometrics Scientific) dont le signal du couple est traité séparément par un appareillage spécifique (Figure III-1). Les signaux acquis par le PC muni de Lab View 5.1 sont la déformation et la contrainte. Ils sont digitalisés par un convertisseur analogique-16bits de type PCI-ADC (PCI-MOI-16XE ; National Instrument) possédant une fréquence maximale d'échantillonnage de 50kHz pour chacun des canaux (soit 50points/ms). Le signal du couple subit un oversampling pour accroître le rapport signal sur bruit (S/N) (Figure III-2).

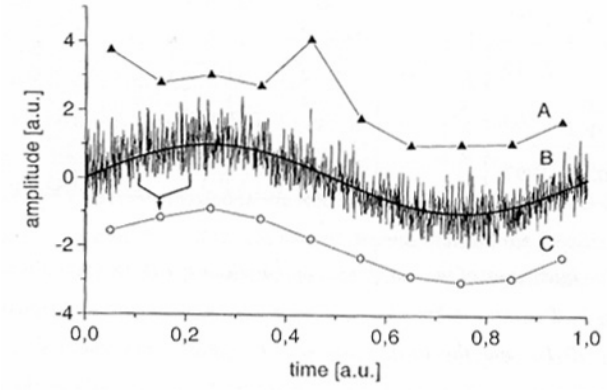


Figure III-2 : Principe de l'oversampling. La courbe B représente le signal acquis. La courbe A représente un simple échantillonnage du signal B avec un temps d'échantillonnage de 0,1s. La courbe C représente le résultat obtenu avec la méthode de l'oversampling (moyenne sur 100 points) [Wilhelm, 2000b]

Cette technique permet d'augmenter le rapport signal sur bruit d'un facteur $\sqrt{n}$ où n est le nombre de points moyennés. Ainsi une moyenne réalisée sur 1000 points permet une amélioration du S/N d'un facteur 30 environ. Une telle utilisation de l'oversampling pour traiter le signal revient alors à réaliser une acquisition à une fréquence de 50points/s.

III.C.1.(2) Bruits et perturbations

En rhéologie par transformée de Fourier, la fréquence de la fondamentale est, pour des raisons de commodité, généralement choisie dans l'intervalle de fréquences [0,01-100]Hz. Il en résulte que pour réaliser des mesures avec une bonne sensibilité par cette technique, il est indispensable de s'affranchir des bruits d'origine mécanique ou électronique dont la plage de

perturbation risque de se superposer à celle utilisée. Pour cette raison, le rhéomètre est placé sur une dalle de marbre (réduction du bruit mécanique) et les connections, entre les différents appareils, sont réalisées avec des câbles BNC (réduction du bruit électronique). Ces précautions prises, seule une perturbation du courant d'alimentation de fréquence 50 Hz peut se produire (Figure III-3). Pour s'affranchir de ce problème, il suffit de ne pas choisir une fréquence multiple de 5 ou de 10Hz pour la fondamentale.

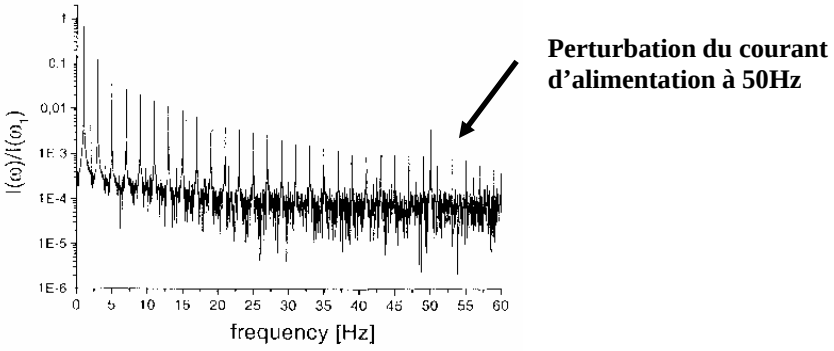


Figure III-3 : Spectre de rhéologie par transformée de Fourier mesuré pour une dispersion de polymère à une fréquence d'excitation de 1Hz et une amplitude de déformation de 2450%. Un pic intense à 50Hz indique clairement la contribution du courant d'alimentation [Wilhelm, 2000b]

III.C.1.(3) Calcul de la transformée de Fourier : choix de l'algorithme

Le signal du couple est acquis avec une période d'échantillonnage T_e fixée par la carte ADC à 1/50s et un temps d'acquisition t_{aq} tel que $t_{aq} = N\ T_e$ où N est le nombre de points enregistrés (t_{aq} et N sont au choix de l'opérateur). Le signal échantillonné s_e s'écrit alors comme le produit du signal analogique s(t) multiplié par une fonction peigne tel que :

$$s_e(t) = \sum_{k=0}^{N-1} s(kT_e)\delta(t - kT_e)$$

Pour calculer la transformée de Fourier d'un tel signal, il faut utiliser la notion de transformée de Fourier discrète. Or par définition, la Transformée de Fourier Discrète (TFD) d'un signal constitué de N valeurs échantillonnées avec une période temporelle T_e acquises sur un temps τ, est une suite de N points équidistants d'une fréquence f =1/ τ telle que (Figure III-4):

$$S_e(f) = \sum_{m=0}^{N-1} S_m \delta\left(f - m\frac{F_e}{N}\right)$$

$$\text{avec } S_m = F_d\{s(kT_e)\} = \sum_{k=0}^{N-1} s(kT_e)\exp(-j2\pi\frac{km}{N})$$

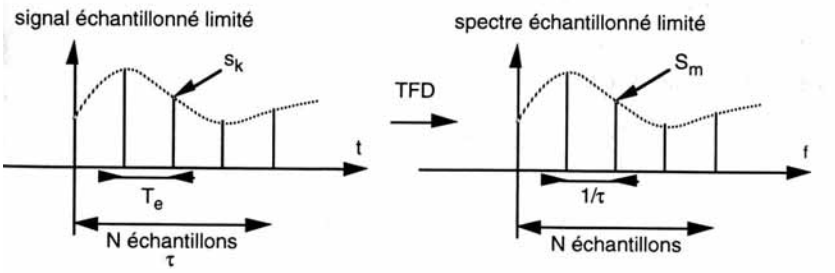


Figure III-4 : Transformée de Fourier discrète d'un signal échantillonné en N points avec une période d'échantillonnage T_e [Cottet, 1997]

La transformée de Fourier discrète réalise donc la correspondance entre deux suites de N termes (Figure III-4). Cette caractéristique nécessite des algorithmes de transformée de Fourier rapides (FFT) qui réduisent le nombre de multiplications qui est l'opération la plus lente à $\frac{N}{2} \times \log_2 N$ (algorithme de Cooley-Turkey ou algorithme de réduction à base 2). L'inconvénient majeur de ces algorithmes est qu'ils ne s'appliquent qu'à des systèmes contenant 2^L points [Cottet, 1997]. Pour le dispositif de Wilhelm cela revient, sachant que la fréquence d'échantillonnage T_e est fixée par la carte ADC, à imposer le temps d'acquisition puisque $t_{aq} = N \times T_e$. Or, la résolution spectrale (intervalle de fréquence minimum entre deux points du spectre) en rhéologie par transformée de Fourier dépend directement du temps d'acquisition puisque $\Delta\nu = 1/t_{aq}$ (Figure III-5 b)).

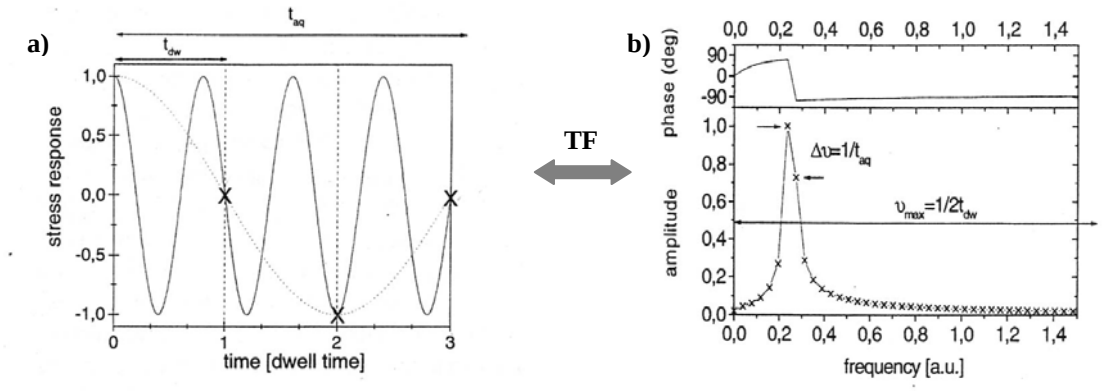


Figure III-5 : Définition du temps d'échantillonnage, du temps d'acquisition, de la résolution spectrale et de la fréquence de Nyquist [Wilhelm, 2000b]. a) signal périodique acquit sur un temps t_{aq} avec un temps d'échantillonnage t_{dw} b) transformée de Fourier du signal acquis et définition de la résolution spectrale $\Delta\nu$ inversement proportionnelle au temps d'acquisition t_{aq} et de la fréquence maximale détectable (fréquence de Nyquist) ν_{max} inversement proportionnelle au temps d'échantillonnage du signal.

De ce fait, les algorithmes de FFT construits sur le même principe que celui de Cooley-Turkey peuvent entraîner des erreurs sur l'intensité et la fréquence des harmoniques. Pour éviter ces problèmes, Wilhelm utilise un algorithme de FFT plus complexe qui n'impose plus le nombre de points d'acquisition. Cependant, ce paramètre ainsi que le temps d'acquisition doivent être choisis avec pertinence. En effet, pour définir une harmonique sur le spectre du signal de la contrainte, il suffit que le pic, associé à cette harmonique, soit caractérisé par un seul point à son sommet (Figure III-5). Ceci permet d'utiliser des résolutions spectrales relativement grandes et donc des temps d'acquisition relativement courts.

III.C.1.(4) Conclusion

Le dispositif expérimental est relativement simple puisqu'il utilise un ARES classique en test dynamique et un système de traitement du signal. La précision de la méthode réside dans l'utilisation d'une carte PCI-ADC de 16-bits de grande capacité d'échantillonnage (50kHz par voie) et du principe de l'oversampling réalisant un sur-échantillonnage des signaux sur 1000 points. La durée des expériences est alors fixée par un compromis entre la fréquence de la fondamentale et le temps d'acquisition souhaité du fait que l'acquisition du nombre N de points doit être suffisamment importante (2000 points au moins) et réalisée sur plusieurs oscillations du signal du couple pour des raisons de précision dans le calcul de la transformée de Fourier. Toutefois, cette grande dynamique de mesure permet d'accéder à des temps de mesure courts et de placer la rhéologie par transformée de Fourier dans le domaine de l'analyse rapide.

Exemple : En tenant compte des contraintes d'acquisition des données, pour une fréquence de la fondamentale imposée à 0,1 Hz, la durée des expériences est d'environ 100s (acquisition sur 10 oscillations).

III.C.2) Les dispositifs expérimentaux utilisés

Seul un rhéomètre et un système d'acquisition, permettant de traiter le signal du couple et de calculer sa transformée de Fourier, sont nécessaires. Ainsi, le dispositif suivant a été mis au point au CEMEF et à BP Chemicals.

III.C.2.(1) Le montage

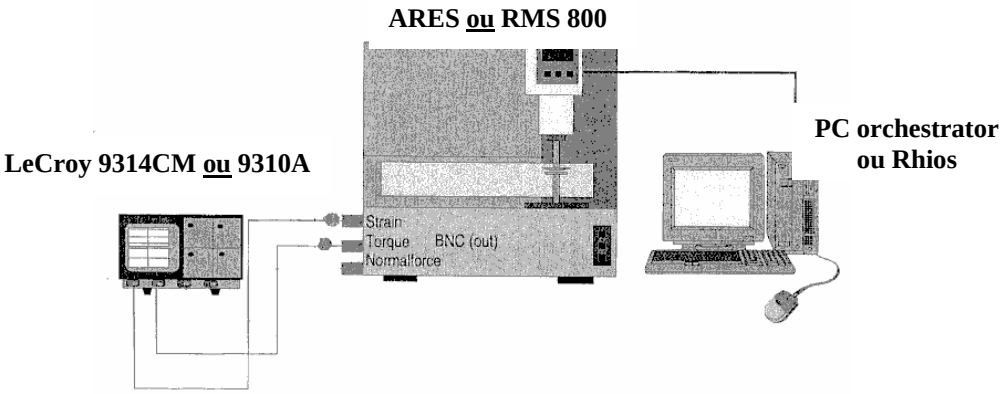


Figure III-6 : Dispositif expérimental utilisé en France pour la rhéologie par transformée de Fourier.

Les expériences ont été réalisées avec les deux types de rhéomètre présentés au début de ce chapitre. D'après leurs caractéristiques (Tableau III-1), on s'attend donc à avoir une meilleure résolution des signaux de faible amplitude avec l'ARES qu'avec le RMS800. De plus, le signal du couple brut sera très certainement moins bruité avec l'ARES qu'avec le RMS.
L'avantage du logiciel de contrôle Orchestrator par rapport à Rhios est de posséder une fonction 'Non Linear Monitoring' permettant de calculer en ligne l'intensité de la troisième harmonique normalisée par l'intensité de la fondamentale. Les résultats obtenus par cette méthode serviront d'éléments de comparaison par rapport aux résultats obtenus avec le dispositif de traitement du signal LeCroy.
Comme pour le dispositif de Wilhelm le dispositif de traitement du signal, constitué d'un oscilloscope LeCroy, est indépendant du système de contrôle des rhéomètres. Ce dispositif permet d'acquérir et de calculer la transformée de Fourier du signal acquis. Il est branché directement sur les capteurs de déformation et de couple et enregistre, en temps réel, leurs variations. Au cours de notre étude, deux séries différentes d'oscilloscopes LeCroy (9314CM et 9310A) présentant les mêmes caractéristiques d'acquisition (Tableau III-1) seront utilisées. Ils sont munis du même algorithme de transformée de Fourier basé sur un algorithme de transformée de Fourier rapide n'imposant pas le nombre de points N.

Caractéristiques	LeCroy 9310A	LeCroy 9314CM
Résistance d'entrée	1MΩ	1MΩ
Bande passante	230MHz	230MHz
Résolution en amplitude	±2%	±2%
Algorithme FT	WPO2	WPO2

Tableau III-1 : Caractéristiques des oscilloscopes LeCroy 9314CM et 9310A utilisés

Par ailleurs, comme avec le dispositif de Wilhelm, les connexions entre les différents appareils utilisés sont réalisées avec des câbles BNC pour réduire le bruit électronique.

III.C.2.(2) Le système d'acquisition

L'avantage des oscilloscopes LeCroy est qu'ils sont munis de plusieurs voies qui leur permettent d'acquérir, simultanément, des données sur certaines et de réaliser des opérations mathématiques sur d'autres à partir des données acquises. Cependant, un tel mode de fonctionnement ne permet pas de découpler l'acquisition et le traitement du signal du couple comme dans le dispositif de Wilhelm. Cela a pour inconvénient de rallonger considérablement la durée des expériences. Sur chaque canal, les signaux sont numérisés sur 8-bits. Les intensités du signal du couple sont ainsi réparties sur 2^8=256 niveaux au lieu de 65 536 (16 bits) pour le dispositif de Wilhelm. On s'attend donc à une moins bonne résolution en amplitude des harmoniques.
Au cours des expériences, on considère que l'oscilloscope a réalisé une acquisition lorsqu'il a enregistré sur ses voies 1 et 2 respectivement, la déformation imposée et le couple résultant pendant un temps t correspondant au temps nécessaire au signal pour parcourir tout l'écran de l'appareil. *Le spectre en amplitude du signal du couple* (voie 2) est alors calculé à la fin de chaque acquisition et enregistré sur la voie A de l'oscilloscope.
Avec ce dispositif d'acquisition, l'amélioration du rapport signal sur bruit des expériences est réalisée en moyennant sur une voie de l'oscilloscope (voie B), plusieurs spectres en amplitude du signal du couple issus de la voie A. Cette méthode permet d'améliorer le rapport S/N d'un facteur $\sqrt{n}$ où n est le nombre de spectres moyennés. Plus le nombre de spectres moyennés est important plus la précision des résultats est grande. Cependant ces opérations allongent considérablement le temps d'analyse des expériences ; un compromis entre le temps de traitement des données et la précision recherchée doit être trouvé. Pour cette raison, le nombre de spectres moyennés a été fixé à 50, ce qui correspond à une amélioration d'un facteur 7 du rapport signal sur bruit.
Par ailleurs, le nombre de points N sur lequel la transformée de Fourier est calculée ainsi que la base de temps sur laquelle l'acquisition est réalisée sont choisis de sorte à obtenir un échantillonnage identique à celui de Wilhelm (50 points/s).

III.C.2.(3) Conclusion

Les dispositifs expérimentaux utilisés diffèrent de celui de Wilhelm essentiellement par leur système d'acquisition qui présente des performances d'acquisition et de traitement des données moins bonnes. On s'attend donc par rapport aux résultats donnés par le dispositif de Wilhelm à

- ☞ des spectres plus bruités et présentant une résolution en amplitude moins bonne,
- ☞ des temps d'analyse fortement augmentés du fait que le traitement du signal n'est pas découplé de l'acquisition des données et que l'augmentation du rapport signal sur bruit se fait en moyennant 50 spectres en amplitude du signal du couple.

Face à l'augmentation de la durée des expériences avec les dispositifs développés au CEMEF et à BP Chemicals, des problèmes de dégradation des échantillons peuvent s'ajouter aux problèmes d'éjection des polymères d'entre les outils durant les tests. Ils se traduisent par une diminution au cours du temps de l'amplitude du signal et perturbent donc l'amplitude des harmoniques calculées. Pour tenir compte de ces problèmes, les évolutions du module élastique et visqueux au cours des expériences sont enregistrées et l'état de l'échantillon est observé à la fin de chaque expérience.

III.C.3) Les conditions expérimentales

L'implémentation du test est simple puisqu'elle est réalisée à partir du test type « Dynamic time sweep default test » où uniquement des paramètres d'amplitude, de pulsation et de température de consigne du four sont à fixer.

L'amplitude de la déformation :

La déformation appliquée dépend de la géométrie des outils (plan-plan ou cône-plan). Dans le domaine des petites déformations, les résultats obtenus avec les deux configurations d'outils se correspondent par une simple translation et sont donc équivalents, mais ceci n'est plus vérifié dans le domaine des grandes déformations [Wilhelm, 1999]. Cependant, la différence de comportement mise en évidence est très faible et n'est observée que pour les très grandes déformations (>1000%) et des valeurs du rapport I_3/I_1 supérieures à 0,12 que nous n'atteignons pas dans le cadre de nos expériences. Pour des raisons de commodité, les expériences ont alors été réalisées en configuration plan-plan 25mm avec un entrefer de 1,2mm. L'amplitude de la déformation appliquée est donc choisie sur la plage [0 ;520]%.

La fréquence de la fondamentale :

Le choix de la fréquence de la fondamentale constitue la partie délicate du protocole expérimental car elle doit être adaptée au phénomène que l'on cherche à caractériser et fixe indirectement la durée des expériences. Un compromis entre ces deux contraintes doit donc être trouvé. Pour ces raisons, nous avons choisi une fréquence basse de 0,1Hz pour caractériser les branchements longs. 5000 points sont alors enregistrés sur 10 oscillations afin que la fréquence d'échantillonnage soit de 50 points/s. Dans ces conditions, chaque acquisition se fait sur 100s. Sachant que 50 acquisitions doivent être réalisées pour améliorer le rapport signal sur bruit, la durée totale des expériences est de l'ordre de 5000s soit 1h40 ce qui est relativement long !!. Ce résultat est à comparer aux 100s nécessaires pour réaliser, dans les mêmes conditions que précédemment, ces expériences avec le dispositif de Wilhelm.

L'oscilloscope LeCroy est programmé de sorte à être re-déclencher automatiquement 50 fois après chaque acquisition. Ainsi, l'acquisition bien que longue est automatisée.

Ces conditions d'acquisition permettent également d'obtenir une fréquence d'échantillonnage, une fréquence de Nyquist et une résolution spectrale du même ordre de grandeur que celles obtenues avec le dispositif de Wilhelm (T_e=1/50 s, $\nu_{max} = 1/2t_{ech} = 25\text{Hz}$ et $\Delta\nu$ = 0,02Hz).

La température de consigne :

Les expériences sont réalisées à 150°C, température à laquelle les PEBDL sont fondus.

III.C.4) Le protocole de traitement des données

Tous les spectres présentés dans ce manuscrit ont subi le traitement suivant :

1. La traîne du spectre est ramenée à zéro en soustrayant aux données expérimentales la valeur moyenne du signal sur la fin de la courbe afin d'être le moins possible perturbé par les pics des harmoniques.
2. Les données sont normalisées par l'amplitude de la fondamentale.
3. L'intensité de la 3ième harmonique donnée sur les courbes de l'évolution du rapport I_3/I_1 en fonction de la déformation tient compte du fait que la base du pic de cette harmonique ne revient pas forcément à zéro entre chaque harmonique.

4. Le rapport signal sur bruit est calculé pour chaque expérience afin d'assurer la validité des résultats obtenus. Le bruit est défini comme l'écart type des points expérimentaux à haute fréquence et le signal utilisé pour calculer le rapport S/N est le signal non normalisé. Les résultats sont considérés comme pertinents à partir du moment ou le rapport S/N est supérieur à 2 ou 3.

IV. La rhéologie exponentielle

IV.A. Introduction

Le principe de la rhéologie exponentielle est d'imposer au matériau une déformation en cisaillement qui augmente exponentiellement au cours du temps. Ce type d'écoulement a été initialement introduit par Doshi et Dealy [Doschi et Dealy, 1987] qui cherchaient, en s'appuyant sur les critères cinétiques et moléculaires introduits par Tanner [Tanner et al., 1975], un nouveau type d'écoulement permettant un fort étirage des chaînes macromoléculaires comme dans un écoulement en élongation sans en posséder les difficultés de mise en oeuvre. Le critère cinétique de Tanner [Tanner et al., 1975] considère qu'un écoulement est fort si un terme de son tenseur des déformations augmente exponentiellement avec le temps. Cependant en 1987 Larson propose, en utilisant la différence entre le premier et le second invariant du tenseur de Finger (I_1-I_2), de classer les écoulements non plus en fonction de leur capacité à étirer les chaînes mais plutôt en fonction de leur capacité à les aligner [Larson, 1987]. En accord avec ce critère, les écoulements pour lesquels (I_1-I_2) est supérieur/égal/inférieur à zéro sont respectivement classés comme des écoulements forts/neutres/faibles. Pour un écoulement en cisaillement I_1-I_2=0 donc, selon le critère de Larson, un écoulement en cisaillement exponentiel est un écoulement neutre pour l'alignement des chaînes alors qu'un écoulement en élongation uniaxial entraîne une forte orientation de ces dernières. L'équivalence entre les écoulements en cisaillement exponentiel et en élongation annoncée par Doshi et Dealy, à partir du modèle de la viscoélasticité quasi-linéaire [Doshi et Dealy, 1987], a alors été remise en question.

L'existence d'une différence fondamentale entre les écoulements en cisaillement exponentiel et en élongation a été confirmée par une étude menée par Venerus [Venerus, 2000] sur du polyéthylène basse densité linéaire, qui met en évidence des différences notables de comportement du polymère sous ces deux types d'écoulement par rapport au modèle de la viscoélasticité quasi-linéaire. Il corrèle les différences observées au caractère rotationnel des écoulements en cisaillement, qui est absent dans les écoulements en élongation et qui tend à réduire l'étirage des chaînes. Ainsi les chaînes ne s'orientent pas autant que dans le cas des écoulements en élongation. Ce résultat a été confirmé par Graham [Graham et McLeish, 2001] qui a montré par une approche théorique utilisant le modèle Pom-Pom développé par McLeish et Larson [McLeish et Larson, 1998] qu'un écoulement en cisaillement exponentiel étirait les chaînes comme un écoulement en élongation mais les orientait en même temps comme un écoulement en cisaillement simple. C'est cette positon intermédiaire entre les écoulements en élongation et en cisaillement simple qui a sollicité l'intérêt des scientifiques pour l'écoulement en cisaillement exponentiel.

Cependant bien que beaucoup d'auteurs confèrent à la rhéologie exponentielle un fort potentiel pour caractériser les polymères branchés, aucune étude n'a jamais été réellement menée pour vérifier ces suppositions. En effet, jusqu'à présent, les études menées sur la rhéologie exponentielle portent essentiellement sur la comparaison du comportement des polymères en élongation et en cisaillement exponentiel ou sur la description théorique du comportement des polymères en cisaillement exponentiel. Comme pour la rhéologie par transformée de Fourier, nous sommes donc ici aussi dans une approche nouvelle de la

caractérisation de la structure moléculaire du polyéthylène. Notre objectif est de voir si, malgré son caractère rotationnel, le cisaillement exponentiel est sensible à la structure moléculaire des polymères.

IV.B. Approche théorique de la rhéologie exponentielle

Zülle et al. [Zülle et al., 1987] mettent en évidence que deux types de sollicitation exponentielle, appelés le vrai cisaillement exponentiel et le pseudo-cisaillement exponentiel, peuvent être appliqués.

Le vrai cisaillement exponentiel (‘True Exponential Shear’) :

$$\gamma(t) = e^{\alpha t} - e^{-\alpha t} = 2\sinh(\alpha \times t)$$
$$\dot{\gamma}(t) = \alpha\left(e^{\alpha t} + e^{-\alpha t}\right) = 2\alpha \times \cosh(\alpha \times t) \qquad \textbf{(IV.B.1)}$$

Le pseudo-cisaillement exponentiel (‘Pseudo-Exponential Shear’) :

$$\gamma(t) = e^{\alpha t} - 1$$
$$\dot{\gamma}(t) = \alpha \times e^{\alpha t} \qquad \textbf{(IV.B.2)}$$

où α est appelée la constante du taux de cisaillement [Doshi et Dealy, 1987] et définit la vitesse de croissance de l’exponentielle avec le temps (plus la valeur attribuée à α est grande plus la déformation varie vite avec le temps). Ce paramètre peut prendre en théorie n’importe quelle valeur réelle positive. Cependant comme nous le verrons plus tard, en pratique, la plage des valeurs attribuables à ce paramètre présente une borne supérieure due aux limites techniques des rhéomètres.

La différence entre les deux types de déformation précédents provient du fait que, dans le cas d’un pseudo-cisaillement exponentiel, le taux d’étirage des chaînes définie en cisaillement par $\lambda = \left(\gamma + \sqrt{4+\gamma^2}\right)/2$ [Lodge, 1964], augmente exponentiellement avec le temps uniquement dans l’approximation des longs temps ($t >> 1/\alpha$). Ainsi, les deux écoulements présentés précédemment (IV.B.1 et IV.B.2) sont identiques pour les longs temps ou les grandes déformations (Figure IV-1), domaine qui nous intéresse. Les deux types de cisaillement précédents peuvent donc être utilisés indifféremment [Graham et McLeish, 2001].

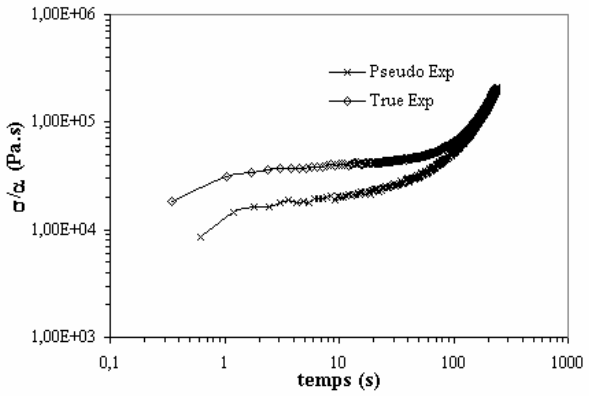


Figure IV-1 : Evolution de la viscosité réduite en fonction du temps pour un vrai et un pseudo cisaillement exponentiel appliqué sur un échantillon de PE9.

Au cours d'un écoulement en cisaillement exponentiel, le taux de cisaillement appliqué n'est pas constant au cours du temps, la notion de viscosité définie par $\eta\left(t,\dot{\gamma}\right)=\sigma_{xy}/\dot{\gamma}$ n'est alors pas facile à transcrire. Dans la littérature, trois définitions de la viscosité (Tableau IV-1) ont alors été proposées afin que les données obtenues pour différents matériaux puissent être comparées entre elles et aux prédictions obtenues par les modèles théoriques de la viscoélasticité.

Nom	**Fonctions**	**Caractéristiques**
Viscosité réduite	$\eta(\alpha,t)=\dfrac{\sigma^e(t)}{\dot{\gamma}_0}$	$\sigma^e(t)$ la contrainte en cisaillement exponentiel $\dot{\gamma}_0$ le taux de cisaillement initial $\dot{\gamma}_0=2\alpha$ Vrai cisaillement exponentiel (III.B.1) $\dot{\gamma}_0=\alpha$ Pseudo cisaillement exponentiel (III.B.2)
Exponential shear stress coefficient	$\eta_e(\alpha,t)=\dfrac{\sigma^e(t)}{\dot{\gamma}(t)}$	$\sigma^e(t)$ la contrainte en cisaillement exponentiel $\dot{\gamma}(t)$ le taux de cisaillement instantané ⇩ Dérivée en fonction du temps de la déformation appliquée
Principal stress growth coefficient	$\eta_p(\alpha,t)=\dfrac{\sigma_1^e(t)}{2\dot{\gamma}(t)}$	$\sigma_1^e(t)=\left[N_1^2(t)+4\sigma^e(t)\right]^{0,5}$ la différence entre la première et la seconde contrainte principale du tenseur des contraintes *définie avec* $N_1(t)$ la première différence de contraintes normales et $\sigma^e(t)$ la contrainte en cisaillement exponentiel $\dot{\gamma}(t)$ le taux de cisaillement instantané ⇩ Dérivée en fonction du temps de la déformation appliquée

Tableau IV-1: Les trois définitions de la viscosité au cours d'un cisaillement exponentiel [Doshi et Dealy, 1987]

☞ *La viscosité réduite* : $\eta(\alpha,t)=\dfrac{\sigma^e(t)}{\dot{\gamma}_0}$

Cette grandeur présente l'inconvénient de toujours être une fonction croissante du temps même pour un fluide de Maxwell (domaine linéaire) quelle que soit la valeur de α choisie. Cela est cohérent avec l'étude de Zülle et al. qui met en évidence que toute déformation variant exponentiellement au cours du temps engendre, par définition, une augmentation de la fonction $\eta(\alpha,t)$ avec le temps [Zülle et al., 1987] (IV.B.3).

$$\sigma_e=\eta\dot{\gamma}(t)=\eta\alpha\times e^{\alpha\times t}\Rightarrow\frac{\sigma_e}{\alpha}=\frac{\sigma_e}{\dot{\gamma}_0}=\eta\times e^{\alpha t} \qquad \textbf{(IV.B.3)}$$

Il en résulte que la représentation de la grandeur viscosité réduite $\eta(\alpha,t)$ en fonction du temps n'est pas pertinente pour caractériser l'apparition du comportement non-linéaire des

matériaux puisque l'augmentation de la contrainte au cours du temps dans ce type d'écoulement n'est pas une signature du phénomène de durcissement comme dans un écoulement en élongation. Cependant, c'est une représentation simple des résultats qui, bien que ne correspondant pas à une représentation physique significative puisque le taux de cisaillement n'est pas constant au cours des expériences, permet de comparer rapidement le comportement des polymères. Cette représentation a été très utilisée par l'équipe de McLeish notamment lors de son étude du modèle Pom-Pom pour rendre compte théoriquement du comportement des polymères en rhéologie exponentielle [Graham et McLeish, 2001]. Nous utiliserons également cette représentation pour comparer rapidement le comportement des polymères étudiés.
Doshi et Dealy [Doshi et Dealy,1987] donnent, avec fondement, beaucoup plus de pertinence aux fonctions $\eta_e(\alpha,t)$ et $\eta_P(\alpha,t)$ qu'à la fonction $\eta(\alpha,t)$.

☞ <u>*Exponential shear stress coefficient*</u> : $\eta_e(\alpha,t)=\dfrac{\sigma^e(t)}{\dot{\gamma}(t)}$

L'avantage de cette fonction est qu'elle présente, contrairement à la fonction $\eta(\alpha,t)$, une valeur finie aux longs temps. Notamment, Venerus [Venerus, 2000] montre, pour un PEBD, que dans le domaine non-linéaire, cette fonction passe par un maximum puis décroît continûment au lieu d'atteindre, comme dans le domaine linéaire, une valeur limite prédite par le modèle de la viscoélasticité linéaire tel que le modèle de Maxwell (Figure IV-2). Il en résulte que le polyéthylène présente, sous un cisaillement exponentiel, un phénomène d'adoucissement ('strain-softening') et non-pas de durcissement ('strain-hardening') comme en élongation. Le comportement des polymères au cours d'un cisaillement exponentiel est donc le même que celui observé pour un écoulement en cisaillement simple.
Par ailleurs, l'expérience montre que le phénomène d'adoucissement des polymères sous cisaillement exponentiel est d'autant plus important que la valeur du paramètre α est grande. Dans ce cas, le maximum de la fonction $\eta_e(\alpha,t)$ s'écarte de plus en plus de la valeur limite prédite par le modèle de la viscoélasticité linéaire. Cela provient du fait que l'on s'écarte de plus en plus du domaine linéaire et donc, du domaine de validité du modèle de Maxwell. Pour les grandes valeurs du paramètre α, il est préférable d'utiliser des modèles non-linéaires tel que le modèle de Lodge pour déterminer la valeur de l'asymptote de la courbe de $\eta_e(\alpha,t)$ en fonction du temps [Venerus, 2000] [Doshi et Dealy,1987]. L'expérience et la théorie montrent alors que la valeur de l'asymptote de la courbe diminue lorsque la valeur du paramètre α augmente. Cependant, le modèle de Lodge ne permet de rendre compte que des premiers écarts au comportement linéaire des polymères. Par conséquent, les prédictions sur la valeur de l'asymptote de la courbe de $\eta_e(\alpha,t)$ en fonction du temps seront d'autant plus fausses que l'on sera dans le domaine non-linéaire (Figure IV-2).

⚠

Les polymères au cours d'un cisaillement exponentiel présentent un phénomène d'adoucissement 'strain-softening' et non pas de durcissement 'strain-hardening' comme au cours d'un écoulement en élongation.

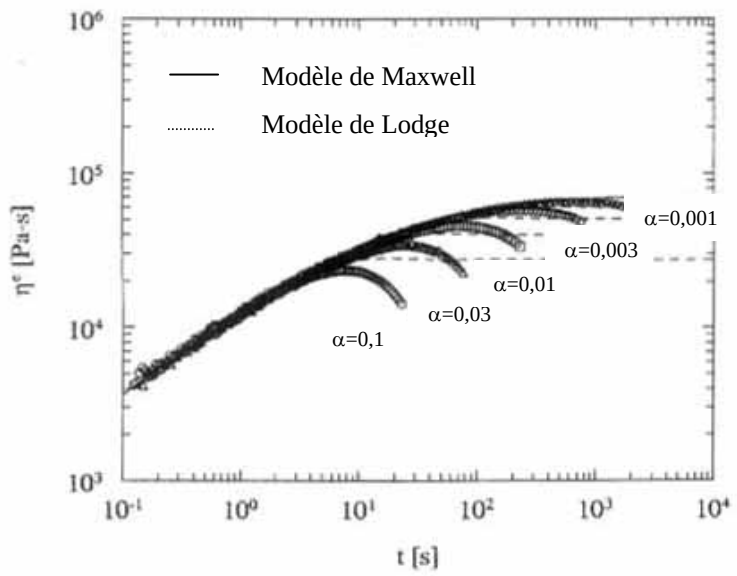


Figure IV-2 : Evolution de la fonction 'Exponential shear stress coefficient' d'un LDPE pour différentes valeurs du paramètre α (α=0,1, 0,03, 0,01, 0,003, 0,001). La courbe pleine :Modèle de Maxwell. Les courbes en pointillés :Modèle de Lodge [Venerus, 2000].

☞ *Principal stress growth coefficient* : $\eta_P(\alpha, t) = \dfrac{\sigma_1^e(t)}{2\dot{\gamma}(t)}$

Cette fonction a été définie par Doshi et Dealy afin d'avoir une grandeur qui permette de comparer le comportement des polymères en élongation et en cisaillement [Doshi et Dealy,1987]. C'est par cette approche du cisaillement exponentiel que Venerus a pu montrer, à partir d'une étude expérimentale sur un polyéthylène basse densité, que le comportement de ce polymère était différent dans un écoulement en élongation et en cisaillement exponentiel contrairement aux prédictions du modèle de Lodge (Figure IV-3).

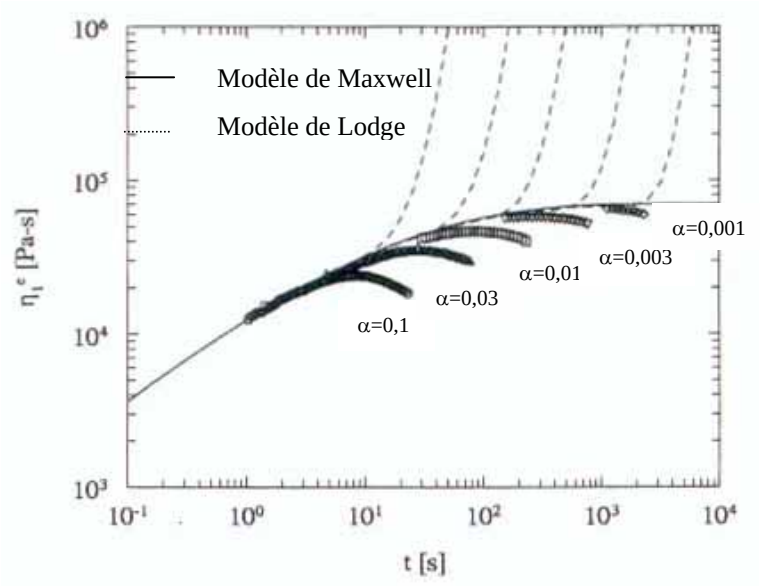


Figure IV-3 : Evolution de la fonction $\eta_p(\alpha, t)$ d'un LDPE pour différentes valeurs du paramètre α (α=0,1, 0,03, 0,01, 0,003, 0,001). La courbe pleine : Modèle de Maxwell. Les courbes en pointillés : Modèle de Lodge [Venerus, 2000].

Il apparaît que le modèle de Lodge ne permet pas de rendre compte du comportement des polymères en cisaillement exponentiel. Ce résultat permet d'expliquer pourquoi Dealy et

Doshi [Doshi et Dealy,1987], en utilisant ce modèle, ont classé le cisaillement exponentiel comme un écoulement fort alors que c'est un écoulement faible du fait de son caractère rotationnel.

D'après leur définition, les évolutions au cours du temps des fonctions $\eta_e(t,\alpha)$ et $\eta_P(t,\alpha)$ sont peu différentes l'une de l'autre. En réalité, elles ne se distinguent qu'aux longs temps ou aux grandes déformations pour lesquels, la valeur de la force normale devient comparable à la contrainte en cisaillement. Pour les temps courts ou les faibles déformations, la première différence de contraintes normales $N_1(t)$ est négligeable devant la contrainte en cisaillement $\sigma_e(t)$ d'où $\eta_e(t,\alpha) = \eta_P(t,\alpha)$. Ainsi, si à la remarque précédente, on ajoute la difficulté expérimentale liée à la détermination de la première différence de contraintes normales $N_1(t)$, on comprend pourquoi la fonction Exponential stress growth coefficient est moins usitée dans la littérature que la fonction Exponential shear stress coefficient, malgré son importance.

IV.C. Approche expérimentale de la rhéologie exponentielle

Dans le paragraphe précédent, nous avons présenté les fondements de la rhéologie exponentielle ainsi que les différentes fonctions définies pour rendre compte des résultats avec leurs avantages et inconvénients. Dans cette partie, le dispositif expérimental ainsi que les différentes conditions expérimentales utilisées pour étudier les polymères présentés dans le chapitre 2 de ce document, seront exposés.

IV.C.1) Le montage

Le dispositif expérimental se compose uniquement d'un rhéomètre classique travaillant à déformation imposée. Dans notre cas, les essais sont réalisés soit avec un RMS800 soit avec un ARES de Rheometrics Scientific dont les caractéristiques et les limites de fonctionnement ont été présentées au début de ce chapitre. Le test est implémenté avec la fonction 'Arbitrary Waveshape Test' proposée dans les logiciels de contrôle Rhios ou Orchestrator.

La mise en œuvre de ce type de test est donc encore plus simple que pour la rhéologie par transformée de Fourier puisque les données n'ont même pas besoin d'être traitées par un dispositif extérieur au système d'acquisition du rhéomètre.

IV.C.2) Les protocoles expérimentaux

Du fait que la gamme des déformations imposables est limitée par la restriction de l'angle de rotation des outils à [-0,5 ; +0,5] radian autour de la position initiale 0 radian, deux protocoles expérimentaux différents ont été utilisés. La différence majeure entre les deux protocoles se situe au niveau de la plage de déformation accessible.

☞ ***Protocole 1 :***

Ce protocole est similaire à celui utilisé par Venerus au cours de son étude sur le polyéthylène basse densité de BASF [Venerus, 2000]. Il permet d'étendre la plage de déformation accessible pour une géométrie d'outils donnée en positionnant, avant d'appliquer la déformation exponentielle, l'outil à la position –0,5 radian. Dans ces conditions, l'angle de rotation maximum de l'outil atteint 1 radian. La plage de déformation accessible est alors artificiellement doublée. Ce protocole est implémenté en deux étapes (Figure IV-4) :

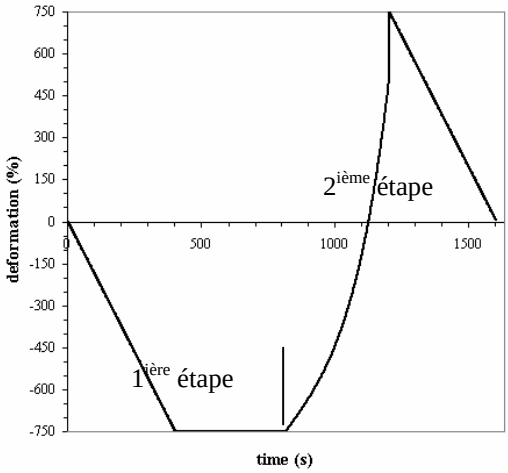


Figure IV-4: Forme caractéristique de la déformation appliquée avec le protocole expérimental 1 lors d'un test réalisé en configuration plan-plan 25mm (γ_{max}= 750%).

<u>1ière étape</u> : *Etape préliminaire*

L'outil est positionné à la position –0,5rad par une fonction qui peut prendre n'importe quelle forme du moment qu'un temps suffisamment long soit laissé au matériau pour relaxer (retour de la contrainte à une valeur nulle). Ce temps dépend uniquement de la nature du polymère. Au cours de nos études deux types de déformation ont été appliqués pour pré-positionner l'outil :

- une déformation exponentielle de la forme $\underline{\gamma(t,\alpha) = A \times \exp(-\alpha' \times t_r) - A}$

Le pré-positionnement de l'outil est réalisé jusqu'à la position $A = \gamma_{max}$ avec un accroissement du taux de cisaillement pour une valeur du paramètre α' (α' =0,02) suffisamment faible pour éviter les problèmes d'éjection des polymères d'entre les outils. La déformation est appliquée pendant un temps t_r= 300s pour que l'orientation des chaînes polymères se relaxe.

- une déformation linéaire de la forme <u>(–A/300)×t</u>

Le pré-positionnement de l'outil est cette fois réalisé jusqu'à la position $A = \gamma_{max}$ avec un taux de cisaillement constant et est suivi d'une période de relaxation de durée similaire à celle appliquée dans le cas précédent.

<u>2ième étape</u> : *Test*

Une déformation augmentant exponentiellement avec le temps est appliquée sous une forme pseudo-exponentielle ou exponentielle vraie :

<u>Pseudo-exponentielle</u> : $\gamma(t,\alpha) = -(A+1) + \exp[\alpha \times (t - t_r)]$

<u>Vraie-exponentielle</u> : $\gamma(t,\alpha) = 2\sinh[\alpha \times (t - t_r)] - A$

où α est la constante du taux de cisaillement introduite par Doshi et Dealy et présentée précédemment et t le temps d'application de l'exponentielle. Les valeurs des paramètres A et t_r sont celles choisies pour la première étape du protocole.

☞ ***Protocole 2 :***

Dans ce protocole, l'étape du pré-positionnement de l'outil à –0,5 radian est supprimée ; l'angle maximal de rotation de l'outil est seulement de 0,5 radian. Ce protocole donne donc accès à une plage de déformation plus étroite que le protocole précédent, mais présente l'avantage de réduire les temps d'analyse des expériences qui ne dépendent alors plus que de la valeur du paramètre α attribuée à l'exponentielle.

Par ce protocole, seuls des tests où une vraie déformation exponentielle de la forme $\gamma(\mathrm{t},\alpha) = 2\sinh(\alpha \times \mathrm{t})$ est appliquée, ont été réalisés.

Quel que soit le protocole expérimental utilisé (1 ou 2), le temps d'application de l'exponentielle est fixé, du fait de la plage limitée de l'angle de rotation de l'outil, par la déformation maximale autorisée et la valeur du paramètre α choisie. Ainsi pour une configuration d'outils donnée, le temps d'application de l'exponentielle sera d'autant plus court que la valeur du paramètre α sera grande (IV.C.2.1) :

$$\mathrm{t} = \frac{\sinh^{-1}\left[\frac{\gamma_{\max}}{2}\right]}{\alpha} \qquad \textbf{(IV.C.2.1)}$$

L'existence d'un angle limite de rotation des outils impose donc une borne supérieure aux valeurs du paramètre α applicables au-delà de laquelle le temps d'application de la déformation sera trop rapide par rapport aux temps de réponse des capteurs de force du rhéomètre qui se mettent alors à osciller. En pratique, les valeurs du paramètre α applicables présentent aussi une borne inférieure définie par le seuil de sensibilité du capteur.

⚠

La plage des valeurs du paramètre α est bornée par des limitations techniques liées aux capteurs et au mode de fonctionnement intrinsèque des rhéomètres.

IV.C.3) Les conditions expérimentales

Pour solliciter les chaînes en grande déformation en cisaillement exponentiel, un compromis entre les temps de relaxation des chaînes et la vitesse d'étirage de ces dernières doit être trouvé. La plage de valeur du paramètre α applicable étant limitée pour les raisons techniques énoncées précédemment, nous avons fait varier la température de consigne du four du rhéomètre afin de modifier les temps de relaxation des chaînes de polymère. Des essais à deux températures de consigne différentes (150 et 130°C) ont été réalisés pour caractériser le comportement des polymères. Dans le chapitre 4 de ce document, les résultats obtenus pour ces deux températures seront exposés afin de présenter l'avantage d'utiliser l'une ou l'autre de ces températures.

Par ailleurs, Wilhelm a montré qu'en rhéologie par transformée de Fourier les configurations plan-plan et cône-plan des outils du rhéomètre ne donnaient pas des résultats équivalents. Aucune information sur ce sujet n'est donnée dans la littérature dans le cas de la rhéologie exponentielle. Pour cette raison des essais seront réalisés avec les deux types de configurations d'outils disponibles au laboratoire à savoir plan-plan 25mm et cône-plan 25mm (0,1rad). Cependant, la grande majorité des résultats présentés seront obtenus à partir de la configuration plan-plan 25mm afin de pouvoir modifier facilement la déformation maximale atteignable et étudier son influence sur le comportement des polymères.

V. Conclusion

Outre la méthode développée par Crosby et al. [Crosby et al., 2001] qui fait appel à la rhéologie dynamique classique, les méthodes présentées, rhéologie par transformée de Fourier et rhéologie exponentielle, se situent dans le domaine de la rhéologie non linéaire et transitoire ($\dot{\gamma}$ non constant au cours de la déformation). Elles étudient, toutes deux, la réponse des polymères à un écoulement en cisaillement et permettent de mettre en évidence la transition du comportement des polymères entre le domaine linéaire et non-linéaire. Cependant, la rhéologie par transformée de Fourier accède au domaine non-linéaire par l'application de déformations sinusoïdales d'amplitude croissante alors que la rhéologie exponentielle met en évidence cette transition, au cours d'une seule expérience, en induisant une augmentation du taux de cisaillement exponentiellement au cours du temps. Il en résulte que ces deux techniques étudient les mêmes phénomènes physiques mais par deux approches différentes. L'étude de ces deux méthodes va permettre d'étudier la capacité des écoulements en cisaillement, dans le domaine non-linéaire, à différencier le comportement de polymères de structure moléculaire différente. Notamment, l'objectif est de révéler si ces écoulements, faciles à mettre en œuvre, présentent une aussi bonne sensibilité à la structure moléculaire des polymères que les écoulements en élongation.

LES TECHNIQUES EN RHEOLOGIE 87

I. Introduction : Fonctionnement d'un rhéomètre 88

II. Rhéologie et dilution 89
II.A. Principe 89
II.B. Conclusion 93

III. La rhéologie par transformée de Fourier 93
III.A. Introduction 93
III.B. Approche théorique de la rhéologie par transformée de Fourier 93
III.B.1) Introduction 93
III.B.2) La rhéologie par transformée de Fourier [Wilhelm, 2000b] 94
III.B.3) Conclusion 96
III.C. Approche expérimentale de la rhéologie par transformée de Fourier 96
III.C.1) Le dispositif expérimental de Wilhelm [Wilhelm, 2000b] 97
III.C.1.(1) Le montage 97
III.C.1.(2) Bruits et perturbations 97
III.C.1.(3) Calcul de la transformée de Fourier : choix de l'algorithme 98
III.C.1.(4) Conclusion 99
III.C.2) Les dispositifs expérimentaux utilisés 100
III.C.2.(1) Le montage 100
III.C.2.(2) Le système d'acquisition 101
III.C.2.(3) Conclusion 101
III.C.3) Les conditions expérimentales 102
III.C.4) Le protocole de traitement des données 102

IV. La rhéologie exponentielle 103
IV.A. Introduction 103
IV.B. Approche théorique de la rhéologie exponentielle 104
IV.C. Approche expérimentale de la rhéologie exponentielle 108
IV.C.1) Le montage 108
IV.C.2) Les protocoles expérimentaux 108
IV.C.3) Les conditions expérimentales 110

V. Conclusion 111

Les techniques en cristallisation

Cristallisation par auto-ensemencement

- ☞ Microscopie optique
- ☞ DSC

I. Introduction : Principe de l'auto-ensemencement

Les branchements courts présents le long des chaînes des polymères proviennent de l'incorporation de comonomères au cours de la synthèse. Il en résulte que la longueur de ces branchements est connue alors que leur répartition le long des chaînes est moins bien maîtrisée bien que de nets progrès aient été réalisés dans ce domaine avec les catalyseurs métallocènes.
L'expérience montre que ces branchements ont des temps de relaxation trop courts pour influencer la réponse en écoulement des polymères. Par contre en s'appuyant sur l'hypothèse que les défauts (branchements) des chaînes ne peuvent pas être incorporés dans les cristaux, on aboutit à la conclusion que la répartition des branchements le long des chaînes va fortement influencer la capacité de ces dernières à cristalliser à une température donnée puisqu'ils vont fixer indirectement la taille des cristaux formés. Cette hypothèse est à la base de toutes les méthodes de caractérisation utilisées pour rendre compte de la répartition des branchements courts que ce soit TREF ou CRYSTAF. La méthode que nous avons développée, quel que soit l'appareillage utilisé, repose également sur cette hypothèse. La nouveauté apportée par rapport aux techniques classiques de caractérisation est l'utilisation du principe de l'auto-ensemencement pour réaliser les cristallisations. La technique de l'auto-ensemencement a été introduite dans le domaine des polymères en 1966 par Blundell, Keller et Kovacs [Blundell et al., 1966]. Le principe de cette méthode est de garder, après une fusion partielle à partir d'un état standard, suffisamment de germes cristallins pour que l'étape de germination ne limite pas la cinétique globale de cristallisation. Pour réaliser des cristallisations par cette approche quatre étapes thermiques sont alors nécessaires [Fillon et al.,1993] (Figure I-1):

1. Elimination de l'histoire thermique de l'échantillon (étape A)
   L'échantillon est laissé à une température T supérieure à sa température de fusion T_m pendant plusieurs minutes.
2. Création d'un état standard (étape B)
   L'échantillon est placé à une température de cristallisation T_{C1} qui lui permet de cristalliser quasiment entièrement. Classiquement T_{C1} est la température ambiante.
3. Fusion partielle de l'échantillon (étape C)
   L'échantillon est chauffé entre la température T_{C1} et une température T_S appelée température d'auto-ensemencement inférieure à la température de fusion T_m de l'échantillon de façon à conserver les cristaux les plus stables constitués des séquences d'éthylène les plus longues. La difficulté se situe dans le choix de la température d'auto-ensemencement. Nous soulignerons par la suite les critères qui ont été retenus selon le dispositif expérimental utilisé pour définir cette grandeur.
4. Cristallisation de l'échantillon (étape D)
   A partir de la température d'auto-ensemencement T_S l'échantillon est cristallisé à une température $T < T_S$ choisie par l'opérateur. Dans notre cas, contrairement au protocole développé par Fillon et al. [Fillon et al., 1993], plusieurs cristallisations isothermes seront réalisées entre T_S et T_{C1} afin de réaliser, comme par la technique TREF, un fractionnement des chaînes de polymère en fonction de leur structure moléculaire.

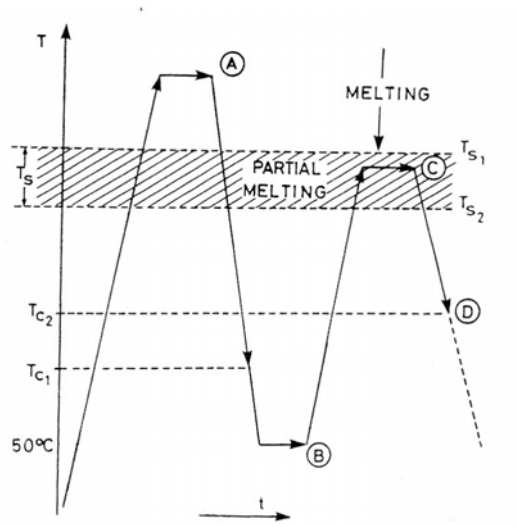


Figure I-1 : Schéma de principe de l'auto-ensemencement [Fillon et al., 1993].

Le principe de l'auto-ensemencement est donc simple et permet de réaliser rapidement des cristallisations à hautes températures en favorisant la présence initiale d'un grand nombre de germes.

Dans cette partie, nous montrerons comment les quatre principes de base de l'auto-ensemencement sont appliqués en fonction du dispositif expérimental utilisé : microscopie optique et DSC. De plus nous verrons, pour chaque technique, les hypothèses et le protocole de traitement des données qui permettent d'obtenir une information sur la répartition des branchements courts le long des chaînes polymères. Au cours de cette étude, les PEBDL PE9 et PE10, qui présentent des distributions de défauts très différentes, seront principalement étudiés. De plus, l'intérêt de mettre en solution ces polymères pour caractériser leur comportement en cristallisation sera également abordé par l'étude de leurs mélanges à 50% en poids dans le squalane.

II. Microscopie optique

II.A. Acquisition des données

II.A.1) Le montage

Le montage utilisé est relativement simple et met en jeu les appareils suivants :

- une platine chauffante Mettler FP52,
- un microscope optique (objectif grandissement ×20),
- une diode photo-électrique et un amplificateur permettant d'amplifier le signal issu de la photo-diode dans le domaine linéaire,
- un système d'acquisition permettant d'enregistrer l'évolution de l'intensité lumineuse traversant l'échantillon au cours des expériences. Le système utilisé au CEMEF est un ordinateur muni du système d'acquisition Synchroni. L'acquisition se fait alors sur 10000 points via une carte d'acquisition de 8 bits (échantillonnage 1point/s). Pour réduire le bruit expérimental, un oversampling sur 20 points est réalisé.
- un analyseur et un polariseur croisés.

La platine chauffante contenant l'échantillon est contrôlée en température et placée sous le microscope optique entre analyseur et polariseur croisés. La diode photo-électrique mesure au cours du temps l'intensité de la lumière dépolarisée après avoir traversé l'échantillon. Il en résulte que le signal donné par la photo-diode est maximal lorsque l'échantillon est cristallisé.

Le signal donné par la photo-diode est donc une représentation de la quantité de cristaux présente dans le polymère à chaque instant. La Figure II-1 présente l'évolution du signal de la photo-diode au cours d'une expérience de fractionnement par paliers de température décroissante.

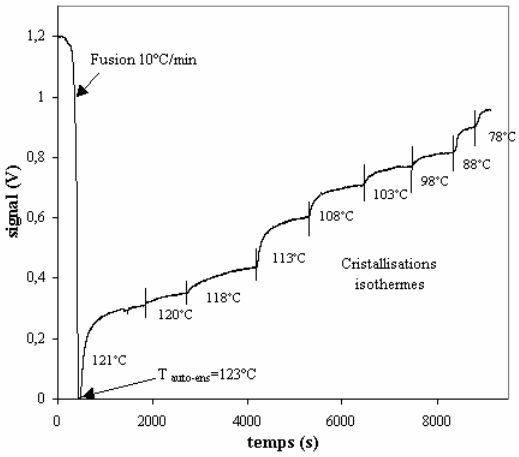


Figure II-1: Courbe typique d'une expérience de fractionnement des chaînes de polymère réalisée par cristallisation par auto-ensemencement.

Toutes les températures appliquées tiennent compte du gradient thermique existant entre le four et l'échantillon.

II.A.2) Le protocole expérimental

Préparation des échantillons :

Les granulés de polymère sont fondus entre lamelles de verre. L'épaisseur des échantillons est fixée en intercalant entre elles deux lamelles de verre carrée formant des cales de 300µm d'épaisseur. Cette précaution permet d'éviter des variations d'épaisseur de l'échantillon et donc, de l'intensité lumineuse mesurée par la photo-diode.

Protocole expérimental :

Le protocole développé reprend les quatre principes de base de l'auto-ensemencement présentés précédemment :

1. Pour supprimer l'histoire thermique des PEBDL, l'échantillon est placé pendant 5 min à une température T=130°C supérieure à la température de fusion des polymères PE9 et PE10. Pour éviter tout problème de dégradation au cours des expériences, l'échantillon est mis sous flux d'azote.
2. Pour créer l'état standard, l'échantillon est refroidi à 10°C/min entre 130°C et une température T_{C1}=59°C. Le choix de la température T_{C1} provient du fait qu'en dessous de cette température le contrôle en température de la platine n'est plus réalisé rapidement. L'échantillon est laissé 2-3 min à cette température.
3. L'échantillon est chauffé à 10°C/min entre 59°C et la température d'auto-ensemencement T_S choisie pour l'échantillon. L'échantillon est alors laissé quelques secondes à cette température (~30s).
4. A partir de cette température, les chaînes de polymère sont fractionnées par une succession de cristallisations isothermes de 20 min à des températures $T<T_S$. L'écart de température entre chaque palier est libre mais il doit être d'au moins 2°C car en dessous de cette valeur, on a souvent des difficultés pour distinguer la variation du signal de la photo-diode. Généralement, les premières températures de cristallisation sont choisies

assez proches les unes des autres car ce sont celles pour lesquelles il y a le plus de chaînes de structure différente qui vont cristalliser. Les paliers suivants sont de plus en plus espacés (tous les 5°C) pour arriver à des intervalles de 10°C pour les températures inférieures à 100°C. En théorie, le fractionnement des chaînes est réalisé sur tout l'intervalle [T_S, T_{C1}] défini précédemment. Cependant en pratique, il est difficile de fractionner les chaînes pour des températures inférieures à 78°C. Dans notre cas, cette limitation n'est pas trop contraignante puisqu'à cette température 76% des polymères PE9 et PE10 ont déjà cristallisé.

Choix de la température d'auto-ensemencement :

La détermination de la température d'auto-ensemencement constitue la partie délicate du protocole expérimental. En pratique, le choix de cette température se fait par essais successifs selon les trois critères suivants :

- le signal de la photo-diode à la température d'auto-ensemencement T_S tend vers zéro mais n'est pas nul puisqu'il reste quelques cristaux de polymère,
- à la température T_S, le signal de la photo-diode doit rester quasiment constant pendant environ 30s,
- le choix de la température d'auto-ensemencement est correct si lorsqu'on abaisse la température, la cristallisation s'amorce quasiment instantanément. Ceci se traduit par une augmentation immédiate du signal de la photo-diode.

La détermination de la température d'auto-ensemencement est donc empirique et subjective. Cependant, bien que la subsistance de cristaux dans le polymère fondu soit très sensible à de petites variations de température (±0,5°C), les résultats finaux obtenus par cette méthode sont peu influencés par une variation de l'ordre de 1°C de la température d'auto-ensemencement choisie. Le Tableau II-1 donnant les températures d'auto-ensemencement des polymères utilisés indique qu'elles correspondent à un écart de 6°C, pour chaque polymère, par rapport à la température supérieure de son pic de fusion obtenu en DSC à 10°C/min.

(°C)	***PE9***	***PE10***	***Mel50 PE9***	***Mel50 PE10***
$T_{auto\text{-}ensemencement}$	**123**	**118**	**119**	**114**
T_1	121	115	114	109
T_2	120	113	109	104
T_3	118	108	104	99
T_4	113	103	99	89
T_5	108	98	89	79
T_6	103	88	79	
T_7	98	78		
T_8	88			
T_9	78			

Tableau II-1 : Températures d'auto-ensemencement et de cristallisation utilisées en microscopie optique pour les polymères PE9 et PE10.

La durée des expériences dans les conditions choisies est d'environ 3h au maximum pour le PE9.

II.B. Traitement des données

Contrairement à la technique TREF, le signal étudié lors de l'analyse des polymères en microscopie optique est celui de la cristallisation, obtenu lors du fractionnement des chaînes de polymère. Cette caractéristique permet une première réduction du temps d'analyse par

rapport à la technique TREF pour laquelle le chauffage du polymère après l'étape de fractionnement des chaînes de polymère se fait très lentement (~0,3°C/min).
Un autre avantage de la microscopie optique pour fractionner les chaînes de polymère est que l'on suit la cinétique globale de cristallisation du polymère au cours de chaque cristallisation isotherme. La quantité de polymère cristallisé à l'équilibre thermodynamique, pour une température donnée, est alors estimée. De plus dans les conditions utilisées pour le fractionnement des chaînes, la cinétique globale de cristallisation des polymères peut être analysée par la théorie d'Avrami. L'intérêt est que la quantité de polymère cristallisé à l'équilibre thermodynamique peut être déterminée théoriquement. Il n'est pas nécessaire, pour chaque palier de cristallisation, d'attendre l'équilibre thermodynamique. La durée des paliers de cristallisation peut alors être fortement réduite ce qui permet, en définitive, d'obtenir des temps d'analyse globaux qui peuvent être relativement courts (quelques heures) selon la précision recherchée dans le fractionnement des chaînes.
Avant de décrire précisément les méthodes d'analyse des données expérimentales utilisées pour obtenir une information quantitative sur la distribution des branchements courts le long des chaînes de polymère, la théorie d'Avrami qui constitue le fondement de notre traitement, est présentée.

II.B.1) La théorie d'Avrami [Avrami, 1939, 1940]

Cette théorie s'inscrit dans le cadre des théories de la cinétique globale de cristallisation qui décrivent les transformations procédant par des phénomènes de germination et croissance. Pour cela elles considèrent que dans le milieu, il existe des sites propices à la cristallisation répartis de façon uniforme dans le liquide surfondu de dimension infinie, appelés germes potentiels. Leur nombre ne peut que décroître au cours de la transformation selon deux processus : activation ou absorption [Monasse, 1990].

Activation : chaque germe présent dans une région non transformée peut être activé c'est à dire donner naissance à une entité partiellement ou totalement cristalline ayant une forme géométrique donnée.
Absorption : certains germes potentiels sont absorbés par les entités en croissance avant d'avoir pu être activés et ne pourront donc pas donner naissance à de nouvelles entités.

L'avantage de ces théories est qu'elles ne nécessitent pas, comme les approches utilisant le formalisme thermodynamique pour décrire les étapes de germination et croissance, une connaissance détaillée des processus mis en jeu.

En s'appuyant sur les hypothèses suivantes, la théorie d'Avrami permet de rendre compte de l'évolution de la fraction α de polymère transformée au cours de la cristallisation :

- La cristallisation est caractérisée par la densité de germes potentiels N_0, la probabilité d'activation par unité de temps q(T) de ces germes et la vitesse de croissance des entités G(T). q(T) et G(T) sont supposées ne dépendrent que de la température de cristallisation. En condition isotherme q et G sont donc des grandeurs constantes,
- les entités cristallines ne peuvent pas s'interpénétrer et leur forme est définie au départ : sphères dans l'espace, disques dans le plan ou bâtonnets parallèles,
- le volume total de matière V_T est constant (hypothèse isovolumique) et est complètement transformé à la fin de la transformation,
- la transformation se produit dans une plage de température où le rapport G(T)/q(T) est constant (hypothèse isocinétique).

En évaluant le nombre de germes activés $N_a(t)$ depuis le début de la transformation jusqu'au temps t, la théorie d'Avrami permet, dans le cas d'une cristallisation à trois dimensions,

d'évaluer le volume de polymère V(t) transformé ou la fraction volumique transformée $\alpha(t)=V(t)/V_T$ par la relation

$$V(t)=\int_0^t v(t,\tau)\ dN_a(\tau)$$

où $v(t,\tau)$ est le volume à l'instant t d'une entité apparue à l'instant τ. Cependant l'évolution de la forme des entités n'est connue qu'au début de la transformation avant qu'elles n'entrent en contact car à partir de ce moment, leur forme évolue de façon particulière au fur et à mesure de leur rencontre. Les deux artifices suivants sont alors introduits par Avrami pour contourner ce problème :

- la notion de volume étendu $v'(t,\tau)$ d'une entité correspondant au volume de l'entité si sa croissance n'avait pas été arrêtée par sa collision avec une autre entité. Le volume V'(t) étendu est donc la somme de tous les volumes étendus $v'(t,\tau)$ des entités présentes au temps t et la fraction volumique transformée étendue s'écrit alors $\alpha'(t)=V'(t)/V_T$,
- la notion d'entités fictives ou fantômes est associée aux germes potentiels qui auraient été activés s'ils n'avaient pas été absorbés lors de la croissance des entités. Cela revient à considérer que ces germes absorbés ne sont pas détruits et peuvent donc être activés en donnant naissance à des entités fictives qui se superposent aux entités réelles déjà formées. Cette hypothèse permet de conserver une répartition uniforme de germes potentiels tout au long de la transformation. Cependant, cela se justifie uniquement si les entités fictives ne participent pas au volume transformé réel V(t) ce qui impose des restrictions sur la forme et la vitesse de croissance des entités.

En tenant compte des notions précédentes, les germes potentiels ne peuvent plus que disparaître par activation. Dans le cas d'une transformation isotherme, la fraction volumique transformée s'écrit alors

$$\alpha'(t)=\frac{V'(t)}{V_T(t)}=\frac{qN_0}{V_T}\int_0^t \exp(-q\tau)\ v'(t,\tau)d\tau \qquad \textbf{(II.B.1.2)}$$

où $v'(t,\tau)=(4/3)\pi R^3(t,\tau)$ avec $R(t,\tau)=G\times(t-\tau)$

Avrami relie ensuite la fraction volumique transformée étendue $\alpha'(t)$ à la fraction volumique transformée réelle $\alpha(t)$ par la relation

$$\alpha(t)=1-\exp[-\alpha'(t)] \qquad \textbf{(II.B.1.3)}$$

Sachant que la probabilité d'activation par unité de temps q(T) d'une entité dépend du type de germination mis en jeu, sporadique (q faible) ou instantanée (q élevée), l'expression de la fraction volumique réelle $\alpha(t)$ (II.B.1.3) peut se simplifier.

<u>Exemple</u> : Cas d'une germination instantanée (= cas de l'auto-ensemencement)
q est grande, l'expression de la fraction volumique transformée étendue se simplifie sous la forme

$$\alpha'(t)=\frac{4}{3}\pi N_0 G^3 t^3$$

d'où $\underline{\alpha(t)=1-\exp(-kt^3)}$ avec $\underline{k=(4/3)\pi N_0 G^3}$ **(II.B.1.4)**

Il en résulte que l'expression (II.B.1.4) n'est, en réalité, qu'un cas particulier d'une expression plus générale proposée par Avrami pour rendre compte des <u>cristallisations isothermes</u> telle que

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n) \qquad \textbf{(II.B.1.5)}$$

où k est une constante cinétique qui dépend de la vitesse de croissance des entités cristallines G et n une constante appelée coefficient d'Avrami.

Dans la cas d'une germination instantanée (cas de l'auto-ensemencement), Avrami montre alors que le coefficient d'Avrami n, ne prend que certaines valeurs qui ne dépendent que de la dimension et du type de croissance (interfacial ou diffusion) mis en jeu durant la cristallisation (Tableau II-2).

Dimension de la croissance	1	2	3
Croissance par diffusion	n=0,5	n=1,5	n=2,5
Croissance interfaciale	n=1	n=2	n=3

Tableau II-2: Valeurs du coefficient d'Avrami pour des dimensions et des processus de croissance pouvant être mis en jeu après une germination instantanée.

Des études préliminaires menées sur le polypropylène [Fillon et al., 1993] ont montré que dans le cas de cristallisation par auto-ensemencement, il existe un effet mémoire des morphologies cristallines qui sous-entend que la croissance des cristaux est unidirectionnelle et non plus sphérolitique. Le coefficient d'Avrami peut prendre alors les valeurs n=1 ou n=0,5 selon le type de processus de croissance mis en jeu. On peut donc s'attendre à des valeurs assez identiques pour le polyéthylène.

L'expression de la fraction cristallisée (II.B.1.5) proposée par Avrami peut également s'écrire:

$$\ln[-\ln(1-\alpha(t))] = \ln(k) + n\ln(t) \qquad \textbf{(II.B.1.6)}$$

Il en résulte que les paramètres n et k de la théorie d'Avrami peuvent être déterminés expérimentalement à partir des paliers de température réalisés lors du fractionnement des chaînes de polymère, en traçant $\ln[-\ln(1-\alpha(t))]$ en fonction de $\ln(t)$. Pour cela, il faut impérativement que la fraction cristallisée définie par $\alpha(t) = \frac{I(t)}{I_\infty}$ où I(t) est l'intensité du signal de la cellule photo-électrique à l'instant t et I_∞ la valeur au palier, soit connue. Or expérimentalement il est difficile d'obtenir pour chaque température de cristallisation la valeur d'équilibre thermodynamique de la fraction cristallisée (Figure II-1). Cette valeur est alors estimée au cours du traitement des données.

II.B.2) Application de la théorie d'Avrami

L'hypothèse de base du protocole d'analyse des données est de considérer que les paliers de cristallisation isothermes réalisés pour fractionner les chaînes de polymère sont indépendants les uns des autres. ***Chaque palier de température est traité individuellement***.

Pour chaque température de cristallisation isotherme la courbe $\ln[-\ln(1-\alpha(T,t))]$ en fonction de $\ln(t)$ est tracée (Figure II-2). L'expérience montre que quelle que soit la température de cristallisation, le polymère étudié PE9 ou PE10 et la température d'auto-ensemencement utilisée, la courbe expérimentale est ajustée par deux courbes linéaires de la forme nln(t)+ln(k). Dans ces conditions, deux coefficients d'Avrami n_1 et n_2 peuvent être définis tels que n_1 =1 et n_2 =0,5 pour chaque température de cristallisation isotherme ainsi que deux paramètres cinétiques k_1 et k_2 (Figure II-2). On retrouve alors des valeurs pour le paramètre d'Avrami n cohérentes avec les études menées antérieurement sur le polypropylène.

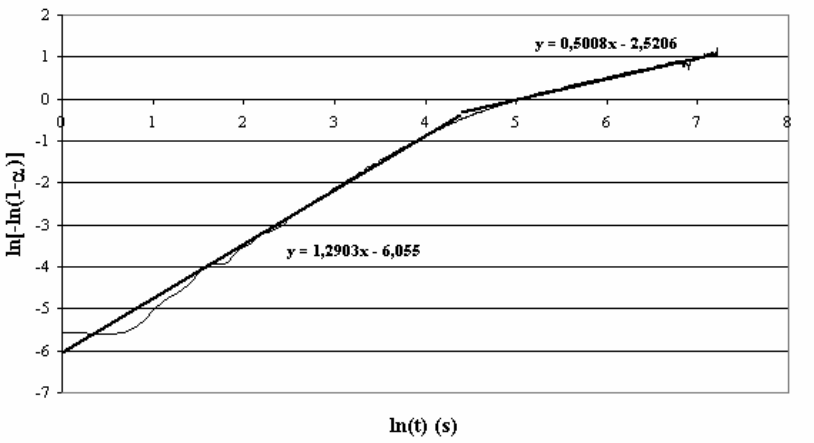


Figure II-2: Analyse caractéristique d'une courbe expérimentale obtenue pour une cristallisation isotherme de 121°C.

Les coefficients d'Avrami n :

Des résultats de la Figure II-2, il apparaît que l'auto-ensemencement engendre des cristallisations isothermes unidirectionnelles se produisant en deux étapes selon deux processus de cristallisation différents (Tableau II-2) :

1. un processus de dépôt interfacial pour des temps $t < t_{rupt}$ puisque $n_1=1$,
2. un processus de diffusion pour des temps $t > t_{rupt}$ puisque $n_2=0,5$.

t_{rupt} correspond au temps de passage d'un processus de cristallisation à l'autre (Figure II-2).

Aucune théorie ne permet de prédire si le temps t, au bout duquel le phénomène de croissance par diffusion devient prédominant sur le processus de croissance par dépôt interfacial, dépend de la température de cristallisation ou non. Cependant, il ne semble pas cohérent qu'il varie de façon aléatoire d'une température de cristallisation à une autre, pour une température d'auto-ensemencement donnée. Si on trace alors son évolution au cours du temps, on constate qu'en moyenne, il augmente lorsque la température de cristallisation diminue quelle que soit la température d'auto-ensemencement utilisée (Figure II-3).

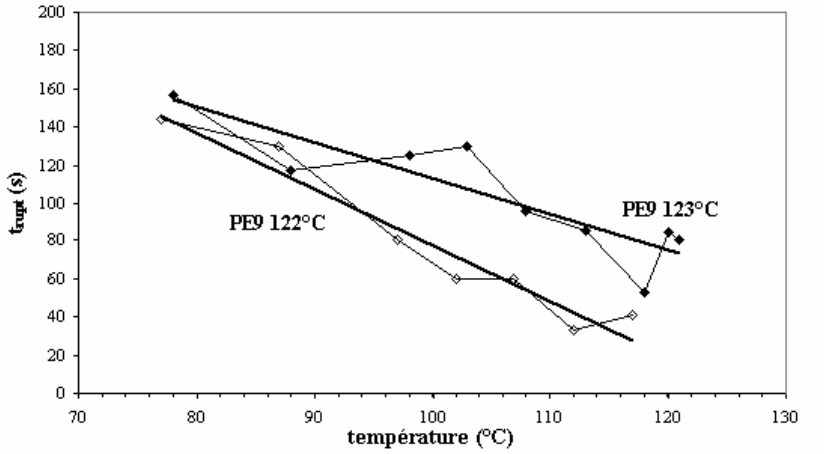


Figure II-3 : Evolution en fonction de la température du temps de passage du processus de cristallisation interfacial au processus de cristallisation par diffusion pour le PE9 cristallisé à partir de deux températures d'auto-ensemencement différentes 122 et 123°C.

Au cours du traitement des données on s'arrange donc pour que la dispersion de ce paramètre, autour de sa valeur moyenne, ne soit pas trop importante. Cette contrainte supplémentaire lors

de l'analyse des données n'influence pratiquement pas les valeurs des paramètres d'Avrami n_1 et n_2.

Pour déterminer les résultats de la Figure II-2, deux paramètres sont estimés :

☞ le temps initial t_0 de chaque cristallisation isotherme,

Ce paramètre influence légèrement la valeur au palier puisque l'intensité du signal au temps t_0 est soustraite à l'évolution de l'intensité du signal, pour une température de cristallisation donnée. Cependant, ce paramètre influence surtout la valeur du paramètre d'Avrami n_1.

☞ l'intensité du signal à la valeur d'équilibre thermodynamique de la fraction cristallisée I_∞

Cette grandeur influence essentiellement la valeur du paramètre d'Avrami n_2 et est ajustée par une constante positive (Figure II-4) pour obtenir une valeur de n_2 égale à 0,5.

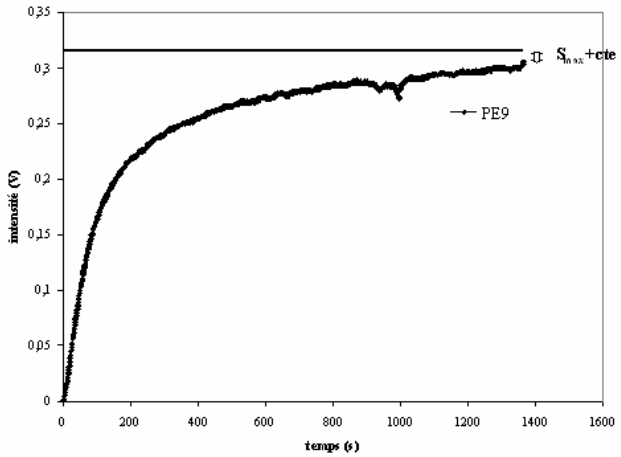


Figure II-4 : Estimation de la valeur au palier pour une température de cristallisation de 121°C.

La cohérence de l'intensité au palier (S_{max}+cte=I_∞) estimée est vérifiée en ajustant l'évolution de la fraction cristallisée obtenue expérimentalement par la relation d'Avrami donnant la fraction cristallisée au cours du temps (II.B.1.5) avec les valeurs déterminées au cours du traitement pour les paramètres n et k intervenant dans le modèle (Figure II-5).

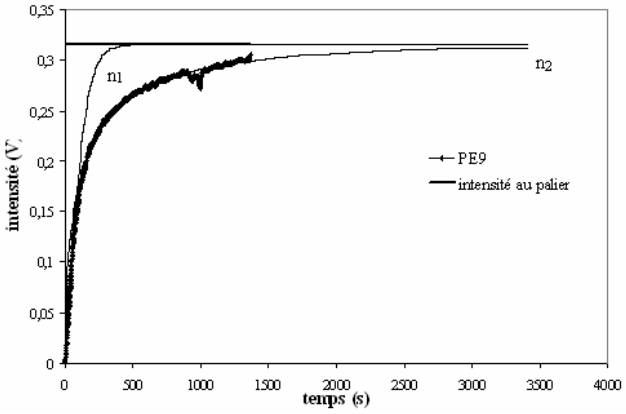


Figure II-5 : Ajustement des données expérimentales avec la théorie d'Avrami pour une température de cristallisation de 121°C en utilisant les valeurs des paramètres (n_1 ;k_1) et (n_2 ;k_2) déterminées expérimentalement.

La Figure II-5 prouve que malgré les approximations faites durant l'analyse des résultats, les valeurs des paramètres d'Avrami obtenues, notamment pour le paramètre n_2, permettent de bien rendre compte de l'évolution de la fraction cristallisée au cours du temps. Il en résulte qu'avec un tel protocole d'analyse, on obtient des valeurs cohérentes pour la fraction

cristallisable de polymère à l'équilibre thermodynamique pour chaque température de cristallisation. Nous pouvons alors définir la courbe cumulée des fractions de chaînes cristallisables en fonction de la température de cristallisation (Figure II-6).
Pour vérifier la validité des résultats obtenus en microscopie optique avec le protocole de traitement présenté précédemment, ces résultats seront comparés à ceux donnés par la méthode TREF (chapitre 5). Cependant, pour avoir des données comparables par ces deux techniques, la dérivée de la courbe donnant les fractions cristallisables cumulées en fonction de la température de cristallisation obtenue en microscopie optique (Figure II-6), doit être calculée. Pour réaliser cette opération la courbe est ajustée par une fonction spline du 3ième ordre à l'aide du logiciel Mapple (Figure II-6). L'utilisation de cette fonction spline permet de ne pas avoir à réaliser obligatoirement des paliers à intervalles de température réguliers.

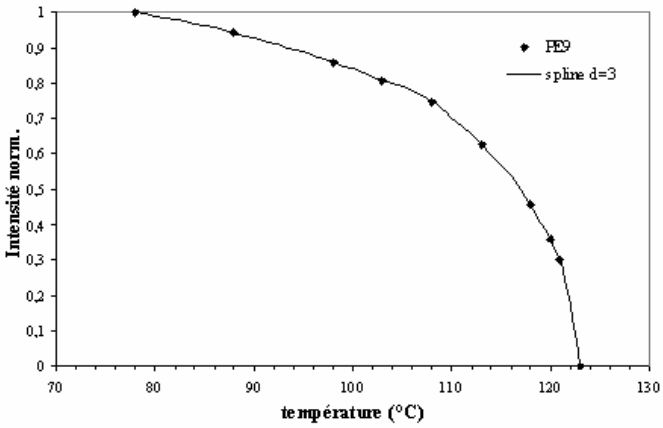


Figure II-6 : Evolution des fractions cristallisable cumulées en fonction de la température de cristallisation. Les données expérimentales sont ajustées par une fonction spline du 3ième ordre.

<u>Les paramètres cinétiques k</u> :

Il est difficile d'étudier l'évolution de ces paramètres en fonction de la température de cristallisation car ils nécessitent de connaître d'abord le coefficient d'Avrami et sont donc adjoints à un bruit expérimental important. Leurs valeurs ont été calculées en fixant respectivement celles des coefficients d'Avrami n_1 et n_2 à 1 et 0,5.

II.C. Conclusion

L'analyse des résultats par la théorie d'Avrami permet d'estimer la fraction cristallisée à l'équilibre thermodynamique pour chaque température de cristallisation. Cela permet d'envisager de pouvoir fortement réduire les temps d'analyse par cette méthode. Pour valider cette approche, la distribution des défauts obtenue doit être comparée à celle des techniques traditionnelles telles que TREF (chapitre 5).

III. DSC : 'Differential Scanning Calorimetry'

Dans ce type d'expérience, la DSC est utilisée avec un protocole expérimental permettant d'obtenir des informations quantitatives sur la structure moléculaire des polymères.
Les essais ont été menés sur les polymères PE9 et PE10 en utilisant les mêmes températures d'auto-ensemencement qu'en microscopie optique afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par les deux techniques.

III.A. Acquisition des données

III.A.1) Le montage

Les expériences sont réalisées sur une DSC-7 de Perkin-Elmer. Toutes les températures imposées tiennent compte du gradient thermique entre l'échantillon et le four.

III.A.2) Le protocole expérimental

Préparation des échantillons :

Des granulés de polymère sont préalablement placés entre lamelles de verre et fondus à 130°C afin d'obtenir des plaques de polymère d'épaisseur homogène d'environ 300µm. A partir de ces plaques des pastilles de 6mm de diamètre sont prélevées avec un poinçon métallique afin d'assurer le meilleur contact thermique entre le four et l'échantillon. Ces pastilles sont ensuite placées dans des capsules en aluminium.

Le protocole expérimental :

Comme en microscopie optique, le protocole expérimental reprend les quatre principes de base de l'auto-ensemencement :

1. l'échantillon préparé selon le protocole précédent est refroidi à 10°C/min entre 150°C et 18°C. Il est laissé environ 2 min à 18°C,
2. il est ensuite re-chauffé à 10°C/min entre 18°C et la température d'auto-ensemencement T_S ajustée afin de tenir compte de la correction en température en cristallisation isotherme,
3. après environ 30s à la température d'auto-ensemencement T_S, des paliers en température de 20 min chacun sont réalisés afin de fractionner les chaînes de polymère en fonction de leur structure moléculaire. Le choix des températures des paliers est libre mais un écart trop faible (<2°C) entre les différents paliers rend difficile la résolution des pics en fusion (même limitation qu'en microscopie optique). Dans notre cas, nous avons choisi les mêmes paliers en température qu'en microscopie optique entre T_S et 58°C (Tableau III-1),
4. après le fractionnement des chaînes de polymère, l'échantillon cristallisé est chauffé à 10°C/min entre 18°C et 150°C. Le thermogramme de fusion obtenu est constitué de plusieurs pics correspondant aux différentes cristallisations isothermes réalisées lors de l'étape 3 de ce protocole. C'est ce thermogramme de fusion qui est ensuite analysé.

L'utilisation de la DSC implique donc un cycle de chauffage supplémentaire, après le fractionnement des chaînes de polymère, par rapport au protocole utilisé en microscopie optique. Les courbes expérimentales obtenues en DSC sont donc les courbes dérivées des données obtenues en microscopie optique comme pour la technique TREF. La durée des expériences est un peu plus longue qu'en microscopie car la plage de température de cristallisation parcourue est plus large. Au maximum, la durée totale des expériences est d'environ 5h (PE9).

(°C)	***PE9***	***PE10***	***Mel50 PE9***	***Mel50 PE10***
$T_{auto\text{-}ensemencement}$	**123**	**118**	**119**	**114**
T_1	121	115	114	109
T_2	120	113	109	104
T_3	118	108	104	99
T_4	113	103	99	89
T_5	108	98	89	79
T_6	103	88	79	69
T_7	98	78	69	59
T_8	88	68	59	49
T_9	78	58	49	39
T_{10}	68	48	39	29
T_{11}	58	38	29	18
T_{12}	48	28	18	
T_{13}	38	18		
T_{14}	28			
T_{15}	18			

Tableau III-1: Températures d'auto-ensemencement et de cristallisation utilisées en DSC pour les polymères PE9, PE10 et leurs solutions à 50% en poids dans le squalane.

III.B. Traitement des données

Les données acquises en microscopie optique donnent directement une information sur la quantité de matière qui a cristallisé à une température donnée alors qu'en DSC pour obtenir cette information, il faut calculer l'enthalpie de fusion pour chaque température de cristallisation. Les problèmes de détermination de la ligne de base des thermogrammes, intrinsèques à ce type d'analyse, jouent alors sur la précision des valeurs obtenues.

Par ailleurs, du fait que la DSC ne permette pas de suivre, pour un palier de cristallisation donné, l'évolution au cours du temps de la fraction de polymère cristallisée, aucune information sur les cinétiques de cristallisation ne peut être obtenue. Par cette méthode, il est donc difficile d'estimer la fraction de polymère cristallisée à l'équilibre thermodynamique qui sera, le plus souvent, sous-estimée puisque les paliers en température sont de durée finie. Les résultats obtenus dépendent donc du temps d'attente à chaque palier.
L'intérêt de la DSC pour réaliser ce type d'analyse est qu'elle permet d'accéder, plus facilement que la microscopie, à une épaisseur de lamelle cristalline pour une température de fusion donnée par la relation Gibbs-Thomson (III.B.1) qui relie la température de fusion des cristaux à leur épaisseur avec les hypothèses suivantes :

1) l'énergie de surface d'extrémité des lamelles cristallines σ_e est supposée constante,
2) l'enthalpie et l'entropie de fusion du cristal parfait sont supposées indépendantes de la température. $T_0 = \Delta H / \Delta S$ est la température d'équilibre thermodynamique,
3) la largeur et la longueur de la lamelle cristalline sont supposées très grandes par rapport à son épaisseur.

$$T_f = T_0\left(1 - \frac{2\sigma_e}{e\Delta h}\right) \qquad \textbf{(III.B.1)}$$

soit

$$e = \frac{2\sigma_e T_0}{\Delta h\left(T_0 - T_f\right)} \qquad \textbf{(III.B.2)}$$

avec T_o=418,16K, Δh=290J/cm^3 et σ_e=8,2.10^{-6} J/cm^2 pour le polyéthylène [Monasse, 1987].

Ainsi, en faisant l'hypothèse que les défauts sont rejetés à la surface du cristal, une information sur la distance entre branchements peut être facilement obtenue à partir de la relation de Gibbs-Thomson. Cette grandeur peut même être exprimée en nombre de CH_2 entre deux branchements en considérant que la longueur d'un monomère (CH_2) est de 1,27 Å.
En pratique à partir des données expérimentales, une épaisseur moyenne des cristaux est calculée sur la plage de fusion de chaque pic du thermogramme. On peut également accéder à un taux de séquences CH_2 pour chaque température de cristallisation. Ainsi, on peut tracer le taux de séquence CH_2 en fonction du nombre de CH_2 entre branchements à partir de l'enthalpie de chaque pics. Cette représentation permet de comparer les résultats obtenus en DSC avec les résultats de la technique TREF qui donnent une information sur la distribution des branchements courts en termes de longueur de séquence méthylénique (MSL) [Bonner et al., 1993].

III.C. Conclusion

L'analyse des thermogrammes de fusion obtenus par DSC permettent d'obtenir la distribution des défauts le long des chaînes polymères. La principale difficulté se situe au niveau de la définition de la ligne de base des pics de fusion. Ainsi, la fraction de polymère cristallisée à chaque température T dépend du choix de la ligne de base et du temps d'attente à la température T puisque la fraction cristallisée à l'équilibre thermodynamique, pour une température donnée, ne peut pas être estimée en DSC. Il en résulte que bien que la relation de Gibbs-Thomson permette, à partir de la température de fusion de chaque fraction de polymère cristallisée, d'obtenir facilement une information sur la distance entre les branchements, l'utilisation de la DSC pour mener ce type d'expérience présente l'inconvénient majeur de ne pas permettre de réduire facilement la durée des analyses puisque la fraction cristallisable, pour une température de cristallisation donnée, ne peut pas être estimée théoriquement et doit donc être atteinte expérimentalement.

IV. Discussion

Les méthodes présentées dans cette partie se distinguent par les protocoles expérimentaux qui leur sont associés. En effet, la littérature ne fait état d'aucun travail antérieur sur le fractionnement par cristallisation des chaînes de polymère en fonction de leur structure par microscopie optique. L'analyse réalisée dans ce domaine est donc prospective. Par contre, au niveau de l'analyse calorimétrique Müller et al. [Müller et al., 1997] [Arnal et al., 2000] ont déjà proposé, dans les années 90, une méthode combinant l'auto-ensemencement et l'analyse calorimétrique. Les études menées ont alors montré que cette méthode appelée SSA pour 'Successive Self-nucleation/Annealing' permettait un meilleur fractionnement des chaînes polymères en fonction de leur structure moléculaire que les méthodes d'analyse calorimétrique traditionnelles (chapitre 1). Mais son principal atout se situe au niveau de la réduction de la durée des analyses puisqu'elle passe de plusieurs jours avec les techniques classiques, à 4h. Cette technique est basée sur l'application séquentielle de cristallisations par auto-ensemencement et de recuits en température. Plus précisément, l'échantillon est initialement porté à une température T_m supérieure à sa température de fusion puis refroidi à 10°C/min jusqu'à 25°C, puis re-chauffé à 10°C/min jusqu'à une température d'auto-ensemencement T_S. A partir de cette température, l'échantillon est cristallisé par paliers répartis tous les 5°C entre T_S et 59°C avec, entre chaque palier, un refroidissement à température ambiante (25°C) à 10°C/min. L'échantillon est ensuite chauffé à 10°C/min entre 25°C et T_m. La durée de chaque palier de cristallisation est de 5 min. Le protocole proposé est donc complètement différent du nôtre. Il est certain que les refroidissements et chauffages rapides (10°C/min) entre deux paliers de cristallisation permettent de réduire fortement les

temps de cristallisation des paliers. Cependant, ce protocole présente le principal inconvénient de mélanger, à chaque palier de fractionnement, des entités cristallisées à la température T_C du palier avec des entités dont la température de cristallisation n'est pas vraiment connue mais dont la température de fusion est supérieure à T_{Cinf} (température de cristallisation du palier suivant $T_{Cinf} < T_C$). Les entités cristallines formées à chaque palier n'ont donc pas toutes la même épaisseur. Le fractionnement réalisé par ce type de protocole est donc moins précis que par notre méthode et par les méthodes classiques. De plus, bien que la durée des paliers à chaque température soit plus longue par notre protocole, le temps global d'analyse, pour une même plage de température, est équivalent (~4h).

Références bibliographiques

[Arnal et al., 2000]
M.L. Arnal, V. Balsamo, G. Ronca, A. Sanchez, A.J. Müller, E. Canizales et C. Urbina de Navarro, '*Applications of successive self-nucleation and annealing (SSA) to polymer characterization*', Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 59, 451-470 (2000)

[Avrami, 1939, 1940]
M. Avrami, 'Kinetics of phase change: General theory', J. Chem. Phys., 7, 1103-1112 (1939), 'Kinetics of phase change: transformation-time relations for random distribution of nuclei', J. Chem. Phys., 8, 212-224 (1940)

[Blundell et al., 1966]
D.J. Blundell, A. Keller et A.J. Kovacs, '*A new self-nucleation phenomenon and its application to the growing of polymer crystal from solution*', Polymer Letters, 4, 481-486 (1966)

[Bonner et al., 1993]
J.G. Bonner, C.J. Frye, G. Capaccio, '*A novel calibration for the characterization of polyethylene copolymers by temperature rising elution fractionation*', Polymer, 34(16), 3532-3534 (1993)

[Cottet, 1997]
F. Cottet, 'Transformée de Fourier discrète' dans Traitement des signaux et acquisitions de données', Dunod, Paris, 165-193 (1997)

[Crosby et al., 2002]
B.J. Crosby, M. Magnus, W. de Groot, R. Daniels et T.C.B. McLeish, '*Characterization of long chain branching : Dilution rheology of industrial polyethylenes*', J. Rheol., 46(2), 401-426 (2002)

[Doschi et Dealy, 1987]
S.R. Doshi et J.M. Dealy, '*Exponential Shear : A Strong Flow*', J. Rheol., 31(7), 563-582 (1987)

[Fillon et al., 1993]
B. Fillon, J.C. Wittmann, B. Lotz et A. Thierry, '*Self-nucleation and recrystallization of isotatic polypropylene (α-Phase) investigated by differential scanning calorimetry*' J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed., 31, 1383-1393 (1993)

[Graham et McLeish, 2001]
R.S. Grahams, T.C.B. McLeish, O.G. Harlen'*Using the pom-pom equations to analyze polymer melts in exponential shear*', J. Rheol., 45(1), 275-290 (2001)

[Larson, 1987]
R.G. Larson, '*A critical comparison of constitutive equations for polymer melts*', J. Non-Newtonian Fluid Mech., 23, 249-269 (1987)

[Lodge, 1964]
AS. Lodge, '*Elastic liquids*', Academic Press, New York (1964)

[McLeish et Larson, 1998]
T.C.B. McLeish et R.G. Larson, '*Molecular constitutive equations for a class of branched polymers :The pom-pom polymer*', J. Rheol., 42(1), 81-110 (1998)

[Mc Leish et Milner, 1999]
T.C.B. McLeish et S. Milner, '*Entangled Dynamics and Melt Flow of Branched Polymers*', Adv. Polym. Sci., 143, 204-205 et 211-215 (1999)

[Monasse, 1987]
B. Monasse, 'Etude des cinétiques de cristallisation de polyoléfines. Influence sur les structures et les morphologie', thèse de doctorat en sciences physiques, Université Claude Bernard-Lyon I (1987)

[Monasse, 1990]
B. Monasse, '*Les théories de la cristallisation des polymères*', Ann. Chim. Fr., 15, 173-220 (1990)

[Müller et al., 1997]
A.J. Müller, Z.H. Hernandez, M.L. Arnal et J.J. Sanchez, '*Successive self-nucleation/annealing (SSA): A novel technique to study molecular segregation during crystallization*', Polymer Bulletin, 39, 465-472 (1997)

[Read et al., 2001]
D.J. Read et T.C.B. McLeish, '*Molecular Rheology and Statistics of Long Chain Branched Metallocene-Catallyzed Polyolefins*', Macromolecules, 34, 1928-1945 (2001)

[Rubinstein et al., 1990]
M. Rubinstein, S. Zurek, T.C.B. McLeish and R.C. Ball, '*Entangled relaxation at the classical gel point*', J. Phys (France), 51, 757-775 (1990)

[Tanner et al., 1975]
R.J. Tanner et R.R. Huilgol, '*On a classification scheme for flow fields*', Rheol. Acta., 14, 959-962 (1975)

[van Dusschoten et al., 2001]
D. van Dusschoten, M. Wilhelm et H.W. Spiess, '*2D FT-rheology and the separation of linear and non-linear contributions to the stress relaxation of polymers under large deformations*', J. Rheol., 45(6), 1261-1491 (2001)

[Venerus, 2000]
D.C. Venerus, '*Exponential shear flow of branched polymer melts*', Rheol. Acta, 39, 71-79 (2000)

[Wilhelm, 1999]
M. Wilhelm, P. Reinheimer et M. Ortseifer, '*High sensitivity Fourier-transform rheology*', Rheol. Acta, 38, 349-356 (1999)

[Wilhelm, 2000a]
M. Wilhelm, P. Reinheimer, M. Ortseifer, T. Neidhöfer, H.W. Spiess, '*The crossover between linear and non linear behaviour in polymer solutions as detected by Fourier-transform rheology*', Rheol. Acta, 39, 241-246 (2000)

[Wilhelm, 2000b]
M. Wilhelm, '*Fourier-Transform Rheology*', thèse d'habilitation, Max-Planck Institut für Polymerforschnung, Mainz Allemagne (2000)

[Wilhelm, 2000c]
M. Wilhelm, T. Neidhöfer et D. van Dusschoten, '*LAOS experiments in the time dependent non-linear regime analyzed via higher harmonic generation*', Proceeding of the 2nd International Symposium on Food Rheology and Structure, Kerschensteiner Verlag, 113 (2000)

[Zülle et al., 1987]
B. Zülle, J.J. Linster, J. Meissner et H.P. Hürlimann, '*Deformation hardening and thinning in both elongation and shear of a low density polyethylene melt*', J. Rheol., 31(7), 583-598 (1987)

LES TECHNIQUES EN CRISTALLISATION 113

I. Introduction : Principe de l'auto-ensemencement 114

II. Microscopie optique 115
II.A. Acquisition des données 115
II.A.1) Le montage 115
II.A.2) Le protocole expérimental 116
II.B. Traitement des données 117
II.B.1) La théorie d'Avrami [Avrami, 1939, 1940] 118
II.B.2) Application de la théorie d'Avrami 120
II.C. Conclusion 123

III. DSC : 'Differential Scanning Calorimetry' 123
III.A. Acquisition des données 124
III.A.1) Le montage 124
III.A.2) Le protocole expérimental 124
III.B. Traitement des données 125
III.C. Conclusion 126

IV. Discussion 126

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 128

Chapitre 4 :
Caractérisation des ramifications longues

Ce chapitre est consacré à l'étude de la sensibilité des méthodes :

- rhéologie et dilution,
- rhéologie par transformée de Fourier,
- rhéologie exponentielle,

à la structure moléculaire des différents PEBDL présentés dans le chapitre 2 de ce document. Notamment, nous analyserons leur capacité à différencier l'influence des chaînes de forte masse molaire de celle des longues ramifications.

RHÉOLOGIE ET DILUTION **133**
I. Résultats **133**
II. Conclusion **134**

LA RHÉOLOGIE PAR TRANSFORMÉE DE FOURIER **136**

I. Comparaison des dispositifs expérimentaux **136**
I.A. Résultats 136
I.B. Origine des harmoniques paires 138
I.C. Conclusion 141
II. Etudes des PEBDL PEY et PE10 purs **141**
II.A. Etude de la dégradation et de l'éjection des échantillons 141
II.B. Résultats 142
II.B.1) Dispositif RMS+LeCroy 9314CM 142
II.B.2) Dispositif ARES+NonLinear Monitoring 143
II.B.3) Conclusion 144
III. Etude des solutions PE10, PEY/squalane **144**
III.A. Etude de la dégradation et de l'éjection des échantillons 144
III.B. Résultats 145
III.B.1) Dispositif RMS800+LeCroy 9314CM 146
III.B.2) Dispositif ARES+NonLinear Monitoring 147
III.C. Conclusion 147
IV. Influence du système d'acquisition **148**
V. Conclusion **149**

LA RHÉOLOGIE EXPONENTIELLE **150**

I. Choix des conditions expérimentales **150**
I.A. Influence du paramètre α sur le comportement non-linéaire des polymères 150
I.B. Influence de la température de chauffage 153
I.C. Influence de la géométrie des outils du rhéomètre 156
I.D. Influence de la plage de déformation appliquée 161
I.D.1) Modification de l'entrefer 161
I.D.2) Positionnement de l'outil à la position –0,5rad 161
II. Caractérisation des polymères par la rhéologie exponentielle **163**
II.A. Comparaison des PEBDL purs 164
II.B. Interprétation structurale des résultats 166
II.C. Sensibilité de la rhéologie exponentielle 168
II.D. Discussion 170
II.E. Conclusion 170
III. Influence de la mise en solution des polymères **171**
III.A. Résultats 171
III.B. Conclusion 174
IV. Quantification de la rhéologie exponentielle **174**
IV.A. Introduction 174
IV.A.1) Modèle de la viscoélasticité linéaire finie : Modèle de Lodge 175
IV.A.2) Les équations BKZ 175
IV.A.3) L'approche de Wagner et les fonctions 'damping' 176
IV.A.4) Les modèles moléculaires 177
IV.B. Le modèle Pom-Pom 178
IV.B.1) Introduction 178
IV.B.2) Application du modèle pom-pom à la rhéologie exponentielle 181
IV.B.3) Résultats 183

V. Conclusions et perspectives **190**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **192**

Rhéologie et dilution

La méthode de Crosby et al. [Crosby et al., 2001] a été appliquée aux polymères PE10, PEY et PEX qui sont trois métallocènes avec des taux de branchements longs différents et des masses molaires peu différentes. L'objectif est de quantifier leur taux de branchements longs pour 1000 carbones (LCB/1000CH_2) à l'aide de cette méthode basée sur leur comportement en rhéologie à différentes concentrations dans le squalane.

I. Résultats

Pour mener cette étude, les polymères PE10, PEY et PEX ont été mis en solution à 80 et 50% en poids dans le squalane selon le protocole de dilution présenté dans le chapitre 2. Les trois polymères, ainsi que leurs solutions, ont été caractérisés en rhéologie dynamique à déformation imposée (ε=10%) sur la plage de fréquences [0,1 ;100]rad/s à 150°C. La pente de la courbe $g_\phi = d\ln(\eta_{0c}/\eta_0)/d\phi$, où ϕ est la concentration en polymère des solutions, est déterminée à partir de la superposition des courbes tan(δ) en fonction de la fréquence, obtenues pour les polymères purs et leurs solutions, qui permet de définir un coefficient de translation en fréquence a_c pour chaque solution de polymère. Le logarithme népérien de ce coefficient de translation a_c est ensuite tracé en fonction de la teneur en polymère des solutions (Figure I-1).

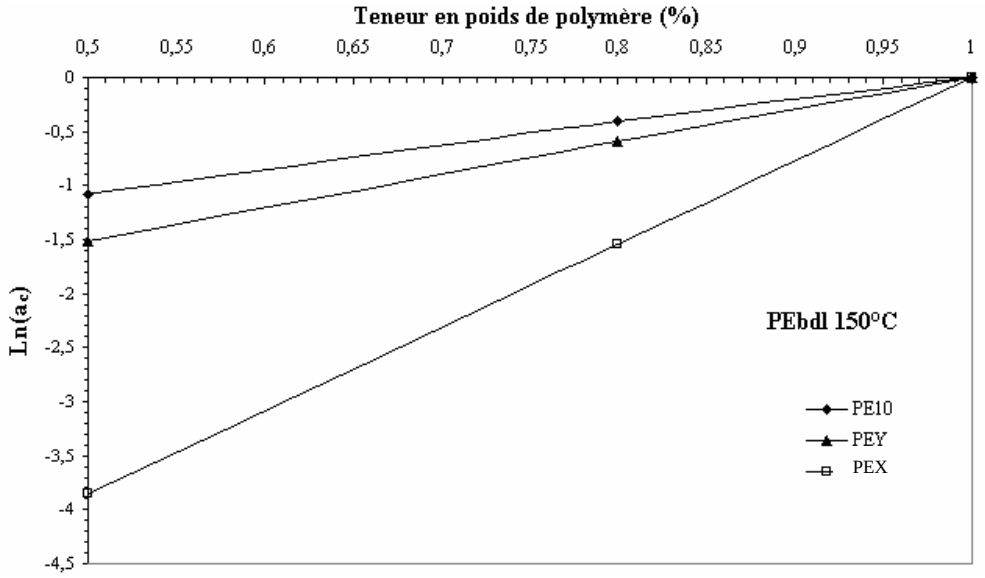


Figure I-1 : Evolution du facteur de translation a_c en fonction de la composition des solutions en polymère.

Cette méthode permet de distinguer les trois métallocènes. Nous obtenons effectivement des droites dont les pentes $g_\phi = \left.\frac{d\ln(a_C)}{d\phi}\right|_{\varphi=1}$ permettent de déduire les valeurs des paramètres n et b^U (Tableau I-1).

Polymers	g_φ	*Mw*	*n*	b^U	*LCB/1000C*
PEX	7,71	87 000	31,04	0,069	**0,028**
PE10	2,16	96 000	39,94	0,023	**0,007**
PEY	3,02	93 400	37,94	0,03	**0,01**

Tableau I-1 : Valeurs des paramètres du modèle obtenues à partir des données de la figure I.1.

Remarque :

Les résultats présentés dans le Tableau I-1 ont été obtenus en considérant une valeur de la masse entre deux enchevêtrements M_e =1120 g/mol identique pour les trois métallocènes.

La probabilité b^U de rencontrer un branchement long est plus importante pour le polymère PEX que pour les deux autres polymères. Ces valeurs sont d'ailleurs très inférieures à 0,25 ; on est donc bien dans le cadre du domaine d'application de la méthode de Crosby [Crosby et al., 2001]. On constate également que, de façon cohérente, le nombre d'enchevêtrements n entre deux branchements diminue du polymère le moins ramifié (PE10) au plus ramifié (PEX).
En accord avec la théorie, le polymère linéaire PE10 présente une pente g_ϕ quasiment égale à 2 et un taux de branchements longs (0,007LCB/1000C) peu significatif par rapport à la limite de sensibilité de la méthode, pour une masse molaire de l'ordre de 80 000g/mol. Par contre, pour les deux autres polymères, les valeurs obtenues pour leur taux de LCB/1000C sont supérieurs à la limite de sensibilité de cette méthode et sont donc pertinentes. La méthode de Crosby permet de retrouver un facteur trois entre les taux de LCB/1000C obtenus pour les polymères PEY et PEX conforme à l'analyse d'énergie d'activation (chapitre 2).

Bien que la méthode développée par Crosby soit relativement simple, la précision des résultats dépend fortement de :

- la composition exacte des mélanges polymère-squalane considérés pour lesquels on néglige la possibilité de toute perte de solvant,
- la précaution prise dans la détermination des facteurs de translation a_c des courbes de tan(δ) en fonction de la fréquence pour les différentes solutions de polymère,
- l'expression analytique utilisée pour rendre compte de la répartition des temps de relaxation dans les polymères métallocènes.

Malgré ces imprécisions, Crosby montre que sa méthode donne, dans le cas de polymères métallocènes de teneur en branchements longs différente, des résultats similaires à ceux obtenus en GPC-IV/Mw (écart de 15% maximum sur le taux de branchements longs) [Crosby et al., 2001]. Notamment, il attribue ces écarts de valeurs essentiellement aux approximations faites pour établir la distribution des séniorités pour un polymère métallocène [Read et al., 2001].

II. Conclusion

La méthode de Crosby permet donc de quantifier de façon relative les différences structurales entre les trois polymères étudiés. Les résultats obtenus confirment aussi que cette méthode présente une très bonne sensibilité à la présence de branchements longs puisqu'elle permet de différencier le comportement d'un polymère présentant environ une ramification pour 15 chaînes (PEY) d'un polymère linéaire (PE10) et d'un polymère présentant une ramification pour 5 chaînes (PEX).

Cette méthode de caractérisation bien que plus rapide que la méthode de GPC-viscosimétrie classiquement utilisée, ne peut pas vraiment être qualifiée de méthode rapide et simple car elle nécessite la préparation de plusieurs solutions de polymère à des teneurs différentes et la connaissance de leur masse molaire moyenne M_W. Cependant, l'inconvénient majeur de cette méthode se situe dans le fait que la pente g_ϕ des polymères n'est pas fonction uniquement du taux de branchements longs des chaînes mais aussi de leur masse molaire puisque la probabilité de rencontrer un branchement long b^U dépend de ces deux paramètres [Crosby et al., 20001] :

$$b^U = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{\frac{M_W \times LCB}{7000} + 1}}\right)$$

Il en résulte que la courbe $\ln(a_c)$ en fonction de la concentration en polymère des solutions ne varie pas de façon monotone en fonction du taux de branchements longs des polymères. Par conséquent, l'analyse des polymères, par cette méthode, nécessite des précautions dont des données préalables sur la famille topologique des polymères et leur masse molaire moyenne.

La rhéologie par transformée de Fourier

Les analyses par transformée de Fourier ont porté sur les PEBDL PE10 et PEY qui ont l'avantage de présenter des masses molaires similaires et des taux de branchements différents (PE10 linéaire, PEY branché). Dans ce contexte, une signature de la présence des branchements longs a été recherchée. Ces analyses ont été étendues à leurs solutions à 80 et 50% en poids de polymère dans le squalane afin d'étudier l'intérêt de leur dilution pour caractériser leur structure moléculaire.

I. Comparaison des dispositifs expérimentaux

Des études préliminaires ont été réalisées en Allemagne sur le dispositif développé par l'équipe de Wilhelm sur le polymère PEY fondu à 150°C pour une déformation sinusoïdale imposée à 0,1Hz en configuration plan-plan 25mm. Elles serviront de référence pour les expériences réalisées au CEMEF dans des conditions similaires.
Cette première partie sera consacrée à la comparaison de la qualité des spectres obtenus, avec les trois dispositifs expérimentaux présentés dans le chapitre 3 de ce document (dispositif de Wilhelm, RMS+LeCroy, ARES+LeCroy), pour le PEBDL PEY étudié en configuration plan-plan 25mm à 150°C pour une fondamentale à 0,1Hz.

I.A. Résultats[1]

Dispositif de Wilhelm : ARES+oversampling

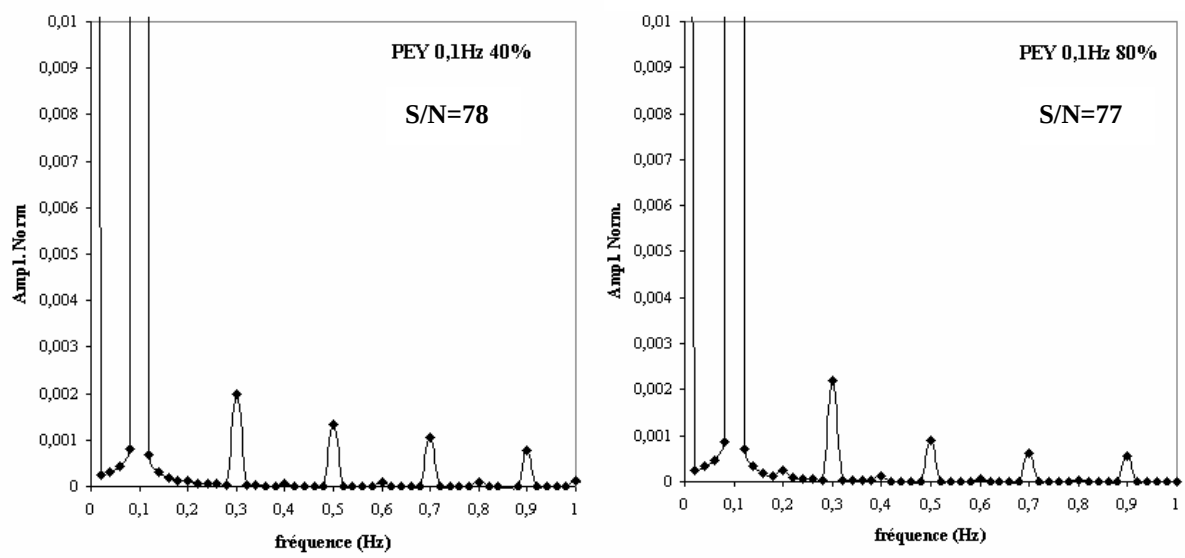


Figure I-1: Spectres en amplitude obtenus avec le dispositif de Wilhelm pour le PEBDL PEY à 0,1Hz pour deux amplitudes de déformation (40 et 80%).

[1] Le rapport signal sur bruit indiqué sur les graphiques est celui obtenu pour la 3ième harmonique

Dispositifs utilisés : ARES ou RMS+sommation de spectre (LeCroy)

ARES

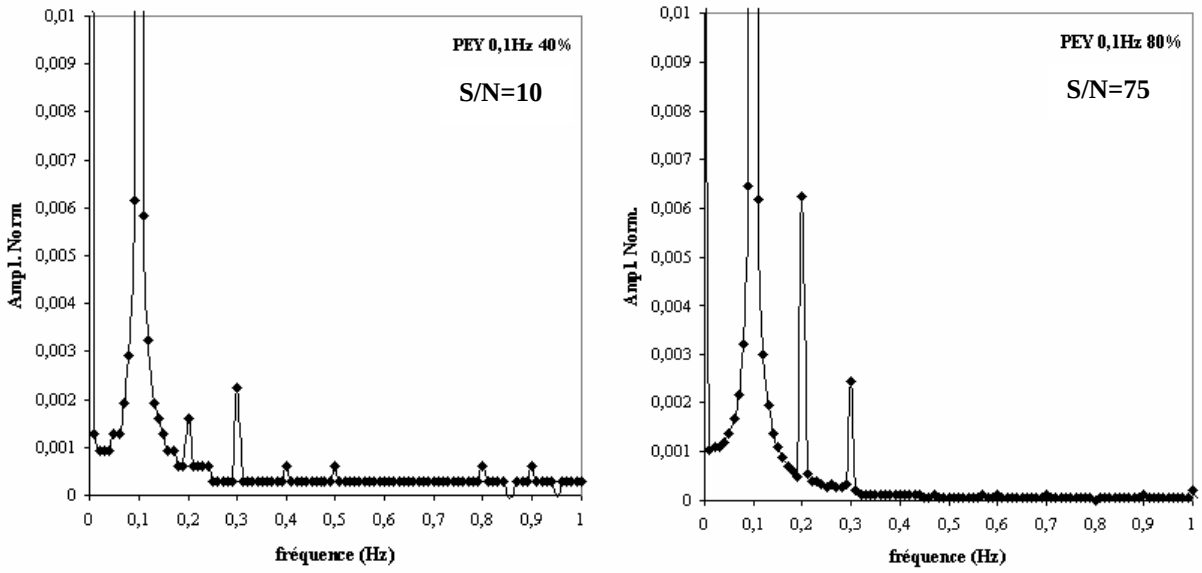


Figure I-2 : Spectres en amplitude obtenus avec le dispositif ARES-LeCRoy 9310CM pour le PEBDL PEY à 0,1Hz pour deux amplitudes de déformation (40 et 80%).

RMS

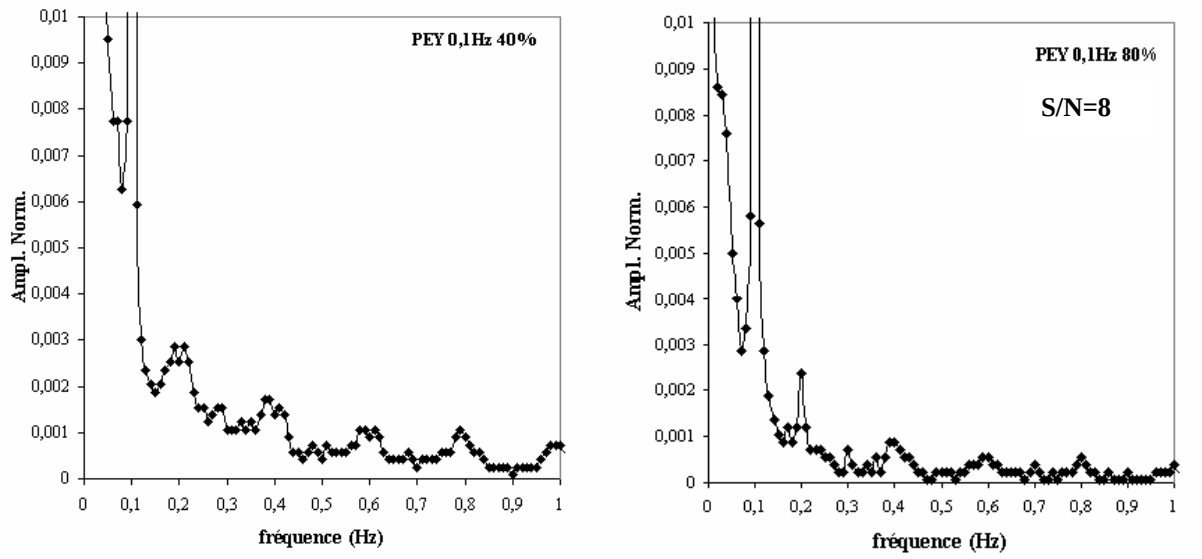


Figure I-3 : Spectres en amplitude obtenus avec le dispositif RMS-LeCRoy 9314CM pour le PEBDL PEY à 0,1Hz pour deux amplitudes de déformation (40 et 80%).

La comparaison des résultats obtenus par les trois dispositifs montre que l'utilisation des oscilloscopes LeCroy comme système d'acquisition produit des spectres plus bruités avec une moins bonne résolution en amplitude. Cependant, les spectres des figures I.2 et I.3 soulignent que les performances des oscilloscopes ne sont pas seules responsables de la dégradation des spectres. Ainsi, l'utilisation d'un ARES au lieu d'un RMS 800 permet déjà d'améliorer quasiment d'un facteur 10 le rapport signal sur bruit, quelle que soit la déformation appliquée, et semble même indispensable pour obtenir des résultats pertinents pour des déformations d'amplitude inférieure à 80%. Ce résultat est directement lié au fait que les variations abruptes

et non symétriques au cours du temps sont plus importantes sur les signaux issus du RMS que de l'ARES (Figure I-4).

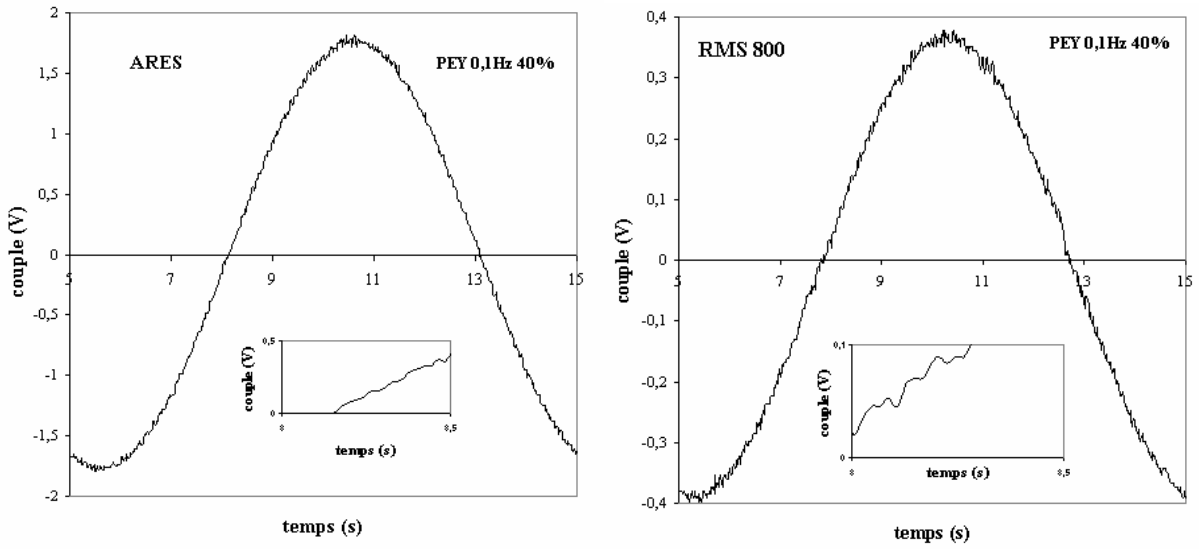


Figure I-4 : Signaux du couple en sortie d'un ARES et d'un RMS 800 pour le PEBDL PEY sollicité à 0,1Hz pour une déformation de 40%.

Il faut également signaler que l'utilisation des oscilloscopes LeCroy (CEMEF) (Figure I-2 et Figure I-3) fait apparaître des harmoniques paires qui sont absentes des spectres issus du dispositif de Wilhelm (Figure I-1) et non prévues par la théorie. Leur existence est complètement indépendante du rhéomètre utilisé et de la nature du polymère (PE10, Annexe 4).

I.B. Origine des harmoniques paires

Wilhelm a également observé l'apparition de ces harmoniques d'amplitude relativement importante aux fréquences multiples pairs de la fondamentale lors d'études menées sur du polystyrène linéaire [Wilhelm, 2001]. Notamment, il met en évidence la présence d'une seconde harmonique ($\omega=2\omega_0$) dont l'amplitude est, dans un premier temps, semblable à celle des harmoniques impaires (faibles déformations) puis plus faible (grandes déformations) (Figure I-5).

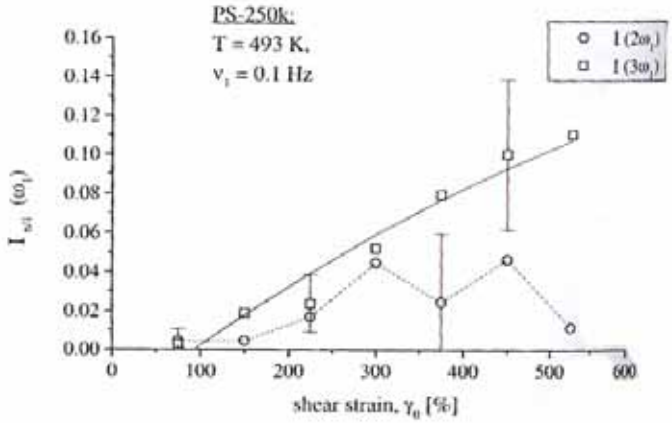


Figure I-5: Evolution en fonction de la déformation de la 2ième et 3ième harmoniques pour un PS-250k sollicité à 0,1Hz [Wilhelm, 2001].

Il attribue préférentiellement l'apparition de ces harmoniques aux variations abruptes du couple au cours du temps (Figure I-6 a.) car la transformée de Fourier d'un tel signal présente indéniablement une harmonique multiple pair de la fondamentale à 0,2Hz (Figure I-6 b.).

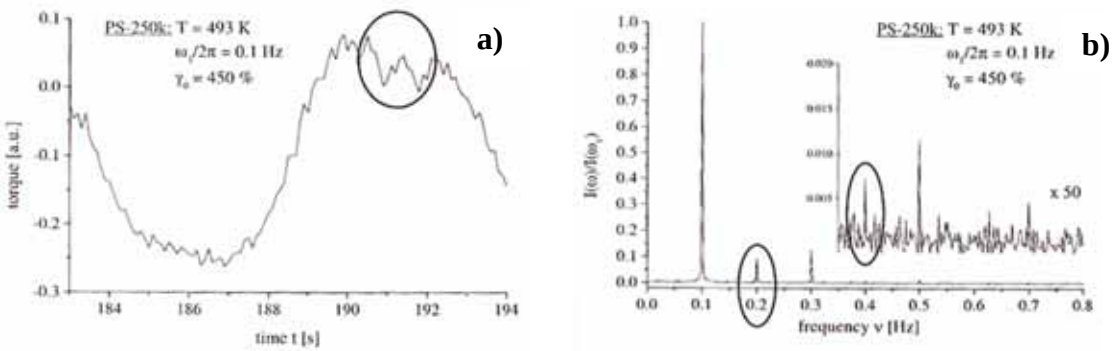


Figure I-6 : La figure a) représente la réponse du couple pour un PS-250k à une sollicitation périodique de 0,1Hz et une déformation de 450%. La figure b) donne la transformée de Fourier du couple de la figure a) [Wilhelm, 2001].

Wilhelm justifie son hypothèse en considérant que la courbe de la Figure I-6 a) est un intermédiaire entre la fonction créneau (variations abruptes et symétriques) et en dent de scie (variations abruptes et non symétriques) dont les transformées de Fourier sont données sur la Figure I-7. Ainsi, la seule présence de variations abruptes et non symétriques peut produire l'apparition d'harmoniques multiples pairs de la fondamentale.

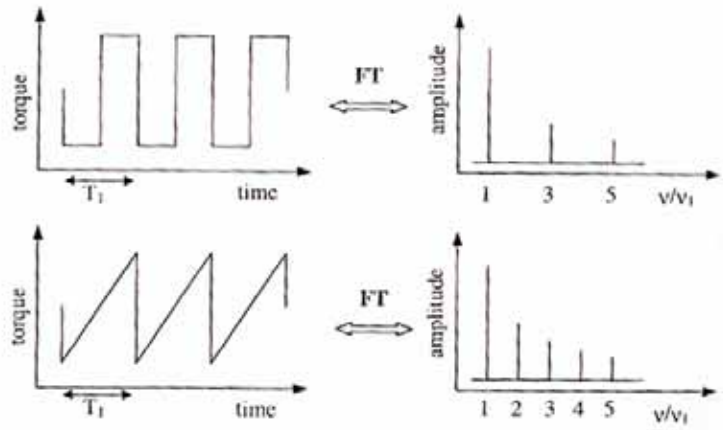


Figure I-7 : Transformées de Fourier d'une fonction créneau et dent de scie [Wilhelm, 2000b].

Pour confirmer ce point, nous avons comparé les perturbations sur les signaux issus du dispositif de Wilhelm et du dispositif RMS+LeCroy, pour le PEBDL PEY sollicité à 1Hz sous une déformation d'amplitude 31,6% (Figure I-8).

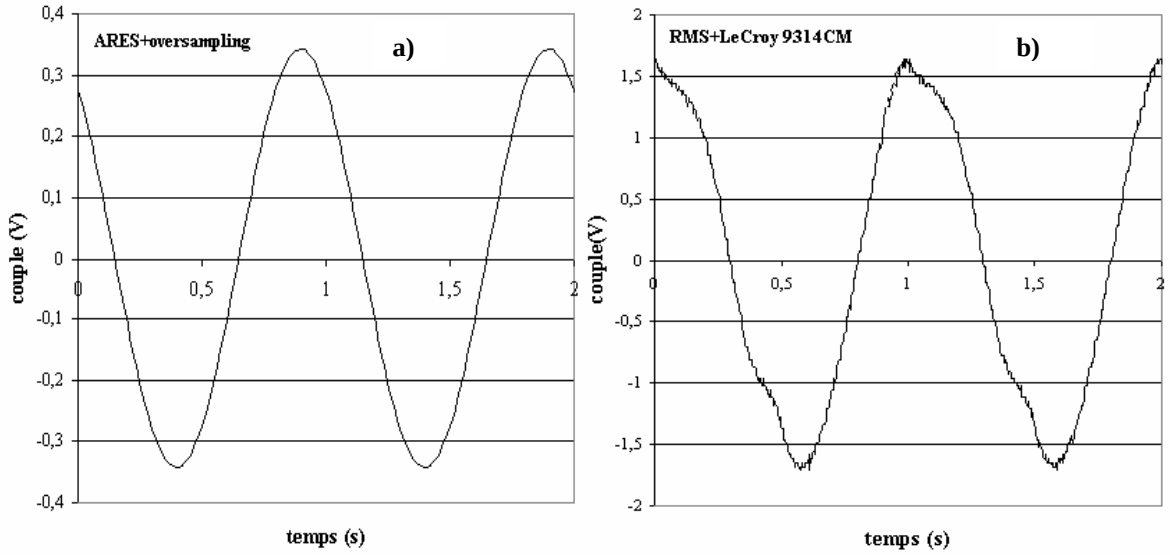


Figure I-8 : Variations du couple en fonction du temps pour le PEBDL PEY à 1 Hz et 31,6% de déformation a) avec ARES+oversamplingle (ϕ=8mm) b) avec le dispositif RMS+LeCroy (ϕ=25mm) pour le PEBDL PEY à 1Hz et 31,6% de déformation.

La courbe issue du dispositif ARES+oversampling ne présente pas de variations abruptes et non symétriques comme la courbe acquise avec l'oscilloscope LeCroy. Les réponses spectrales correspondant à ces deux types de signaux sont présentées sur la Figure I-9.

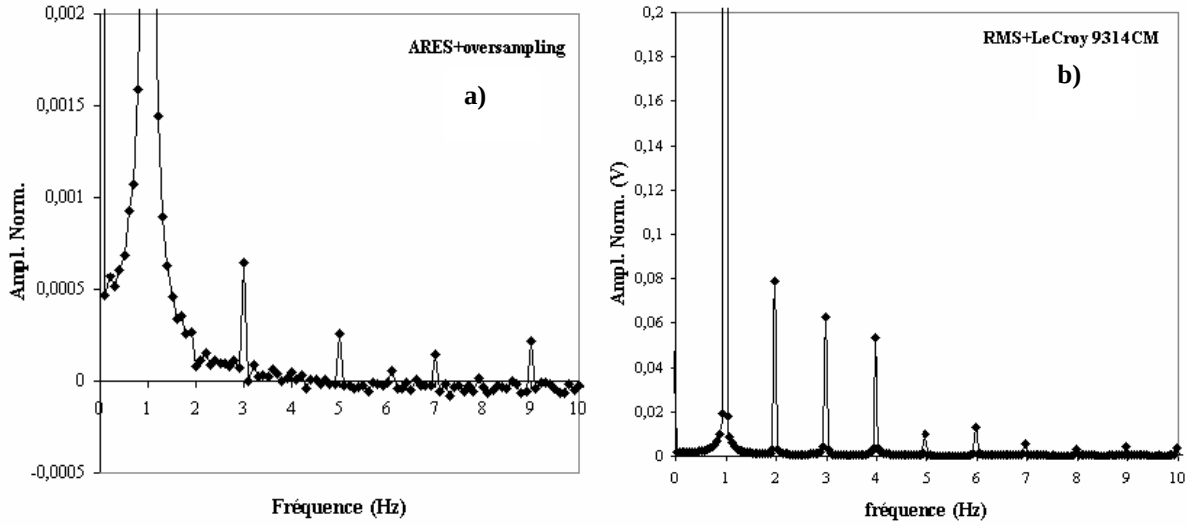


Figure I-9 : Spectres en amplitude des signaux présentés sur la figure I.8 pour le PEBDL PEY à 1Hz et 31,6% de déformation a) avec ARES+oversampling (ϕ=8mm) b) avec le dispositif RMS+LeCroy (ϕ=25mm).

On retrouve le résultat selon lequel les harmoniques paires n'apparaissent qu'avec le dispositif utilisant l'oscilloscope LeCroy et des signaux de mauvaise qualité. L'inconvénient majeur de ces harmoniques paires, est que les intensités des harmoniques multiples impairs de la fondamentale liées à la non linéarité du comportement du polymère sont faussées par les harmoniques impaires provenant du spectre des variations abruptes et non harmoniques du couple au cours du temps. L'apparition de ces harmoniques met donc clairement en évidence que les performances du système d'acquisition que nous utilisons ne sont pas suffisantes pour réaliser de bonnes expériences en rhéologie par transformée de Fourier

I.C. Conclusion

Les expériences menées sur le PEBDL PEY avec les trois dispositifs expérimentaux présentés dans le chapitre 3, ont permis de révéler les faiblesses du système d'acquisition LeCroy. Il est apparu qu'il est possible de réaliser des expériences avec ce dispositif mais que les spectres obtenus sont bruités et caractérisés par l'apparition d'harmoniques multiples pairs de la fondamentale quel que soit le rhéomètre utilisé (ARES ou RMS 800). Par ailleurs, on a montré que l'apparition de ces harmoniques non prévues par la théorie est directement liée aux fluctuations abruptes et non symétriques du signal du couple. Cela implique alors que les intensités des harmoniques multiples impairs de la fondamentale sont également perturbées par une composante majeure provenant du bruit. Malgré cela, nous allons tenter une analyse qualitative des harmoniques en fonction de la nature du polymère.

II. Etudes des PEBDL PEY et PE10 purs

Ces expériences ont été réalisées avec les dispositifs RMS800+LeCroy et ARES+LeCroy. L'objectif ici est de tester la sensibilité de la rhéologie par transformée de Fourier à la présence d'une petite quantité de branchements longs. Cependant, avant de présenter les résultats obtenus, nous avons étudié les risques de dégradation et d'éjection des échantillons durant les expériences.

II.A. Etude de la dégradation et de l'éjection des échantillons

Pour mener cette étude, l'évolution au cours du temps du module élastique G' et visqueux G'' a été étudiée ainsi que l'état de l'échantillon à la fin de chaque expérience (Tableau II-1).

Déformation (%)	G' (%)	G''(%)	Durée de l'expérience (s)	G' (%/s)	G'' (%/s)	Echantillon
PE10						
60	6,91	5,7	7170	9,64e-4	7,95e-4	OK
80	1,77	0,65	5887	3,01e-4	1,11e-4	début éjection
100	-6,08	-6,48	3840	-1,59e-3	-1,69e-3	éjecté
PEY						
60	2,82	0,47	5485	5,15e-4	8,64e-4	OK
80	-3,05	-4,42	5700	-5,36e-4	-7,76e-4	éjecté
100	-29,9	-31,3	6422	-4,67e-4	-4,87e-4	très éjecté

Tableau II-1 : Evolution au cours des expériences du module élastique et visqueux des polymères PEY et PE10 menées sur le RMS800. La dernière colonne indique l'état de l'échantillon en fin d'expérience.

Les résultats du Tableau II-1 font apparaître que les problèmes d'éjection des échantillons d'entre les outils sont dominants par rapport aux problèmes de dégradation des polymères qui peuvent se produire durant les expériences. De ce fait, les diminutions du module élastique et visqueux observées pour le polymère PEY pour une déformation de 100% peuvent être attribuées essentiellement à la forte éjection des polymères d'entre les outils.
Ces problèmes d'éjection apparaissent dès l'application d'une déformation de 80% d'amplitude. Cette limite est d'autant plus contraignante que, comme nous le verrons par la suite, aucune information n'est accessible pour des déformations inférieures à 60% lorsque les expériences sont réalisées avec le RMS. Cette plage est légèrement étendue lorsque l'ARES est utilisé puisque le seuil minimal de déformation applicable pour observer les harmoniques est abaissé à 30%.

II.B. Résultats

II.B.1) Dispositif RMS+LeCroy 9314CM

Les PEBDL PE10 et PEY ont été étudiés en rhéologie par transformée de Fourier sur la plage de déformations [40-100]% à 150°C. Les spectres en amplitude obtenus sont donnés en Annexe 4. A partir de ces spectres, l'évolution de l'intensité de la 3ième harmonique, normalisée par l'amplitude de la fondamentale, est étudiée et représentée, pour les deux polymères, en fonction de la déformation appliquée (Figure II-1). Aucune information sur le comportement non-linéaire des polymères ne peut être obtenue pour des déformations inférieures à 60% pour le PEY et 80% pour le PE10. Il est difficile de donner une origine physique à cette différence de limite entre ces deux polymères. On peut noter toutefois que cette observation est cohérente avec le fait que le PEY présente un comportement plus fortement non-linéaire que le PE10 quelle que soit la déformation appliquée (Figure II-1).

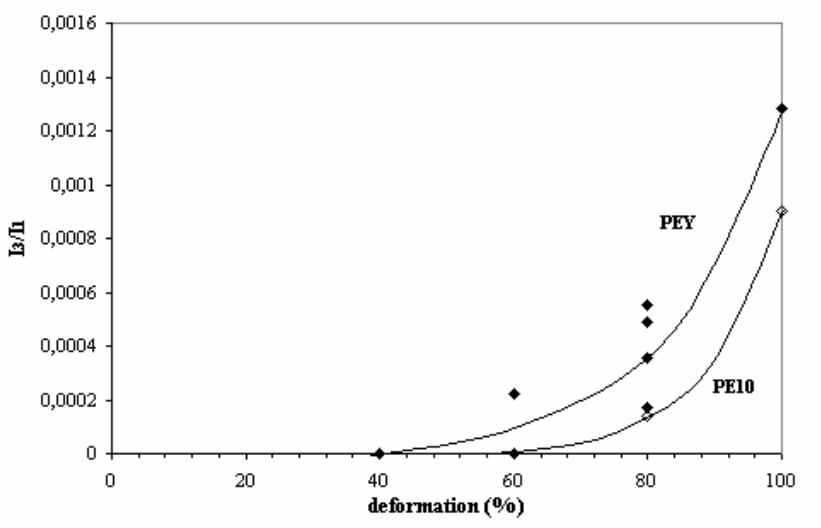


Figure II-1 : Evolution de l'intensité de la 3ième harmonique en fonction de l'amplitude de la déformation appliquée pour les PEBDL PE10 et PEY.

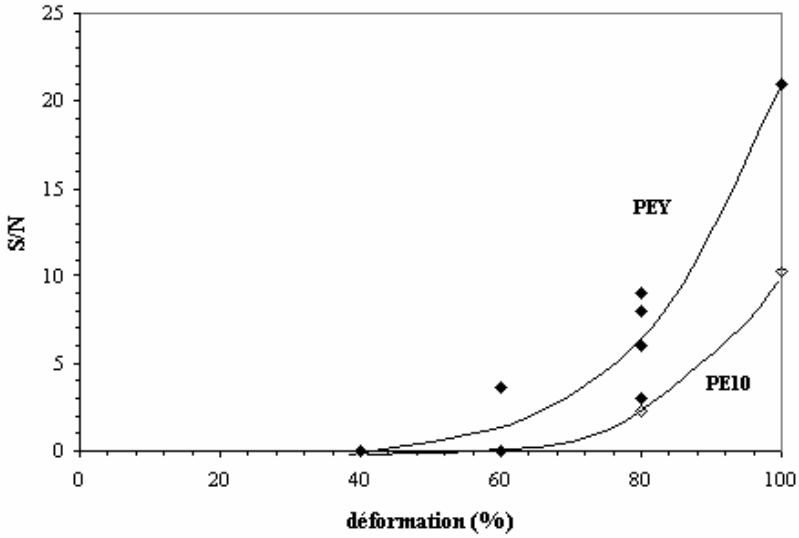


Figure II-2 : Valeurs du rapport signal sur bruit pour la 3ième harmonique en fonction de la déformation appliquée pour les données présentées sur la figure II.1.

Les tracés sur les figures II.1 et II.2 ne servent que de guide pour mieux visualiser la différence de comportement des deux polymères.
Les rapports I_3/I_1 observés pour les polyéthylènes sont plus faibles d'un facteur 10 par rapport à ceux obtenus par Wilhelm pour du polyisobutylène pour la même plage de déformation [Wilhelm, 2000a]. Cependant, les résultats obtenus sont soutenus par un rapport signal sur bruit toujours significatif (>2) du moins à partir de 80% de déformation (Figure II-2). Toutefois, une étude de reproductibilité sur le PEY, pour 60 et 80% de déformation, et sur le PE10, pour 80% de déformation, montre une très forte dispersion des valeurs du rapport I_3/I_1 notamment pour le polymère PEY (Figure II-1). Cette dispersion s'explique par les faiblesses du système d'acquisition et par l'éjection importante du polymère d'entre les outils à partir de 80% de déformation.

II.B.2) Dispositif ARES+NonLinear Monitoring

La même étude que celle présentée précédemment a été réalisée avec l'ARES dont le signal est moins bruité que celui du RMS en utilisant la fonction NonLinear Monitoring qui calcule au cours des expériences, l'évolution de l'intensité de la 3ième harmonique, normalisée par la fondamentale (Figure II-3).
Le suivi de la dégradation et de l'éjection des polymères au cours des expériences (Annexe 3) confirme que les échantillons commencent à être éjectés à partir de 80% de déformation. Ce résultat se vérifie également sur la Figure II-3.

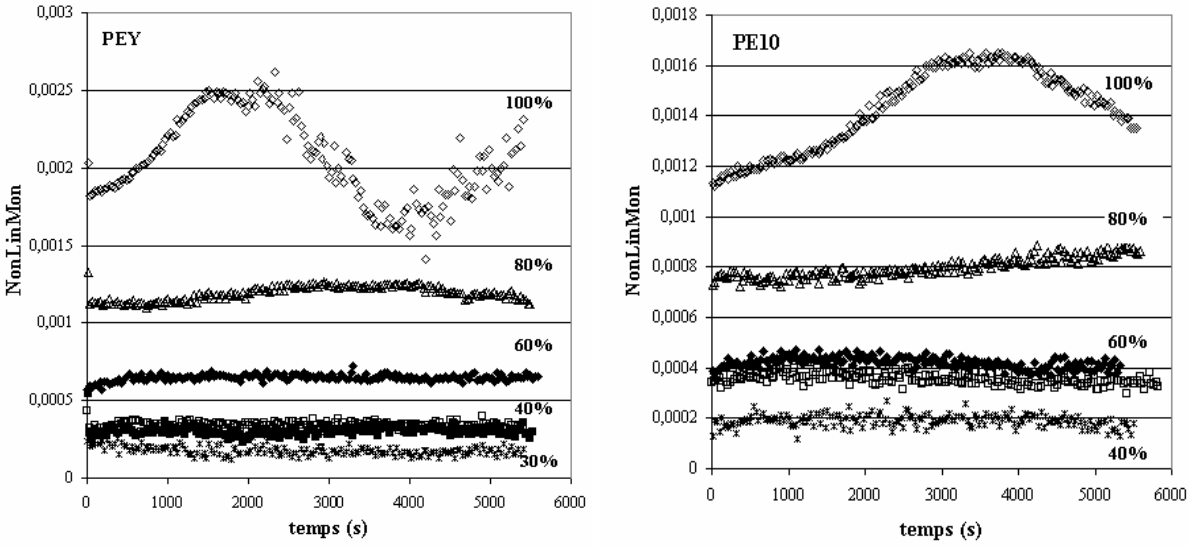


Figure II-3 : Evolution au cours du temps du paramètre NonLinear Monitoring (I_3/I_1) pour les PEBDL PEY et PE10 sollicités à des déformations d'amplitude 100, 80, 60, 40 et 30%.

Pour chaque déformation, une valeur moyenne du rapport I_3/I_1 sur l'ensemble de l'expérience est définie. Afin de rendre compte de l'évolution plus ou moins importante du rapport I_3/I_1 au cours du temps en fonction de l'amplitude de la déformation appliquée, l'écart-type de la valeur moyenne du rapport I_3/I_1 par rapport à sa valeur maximale est déterminé (Figure II-4).

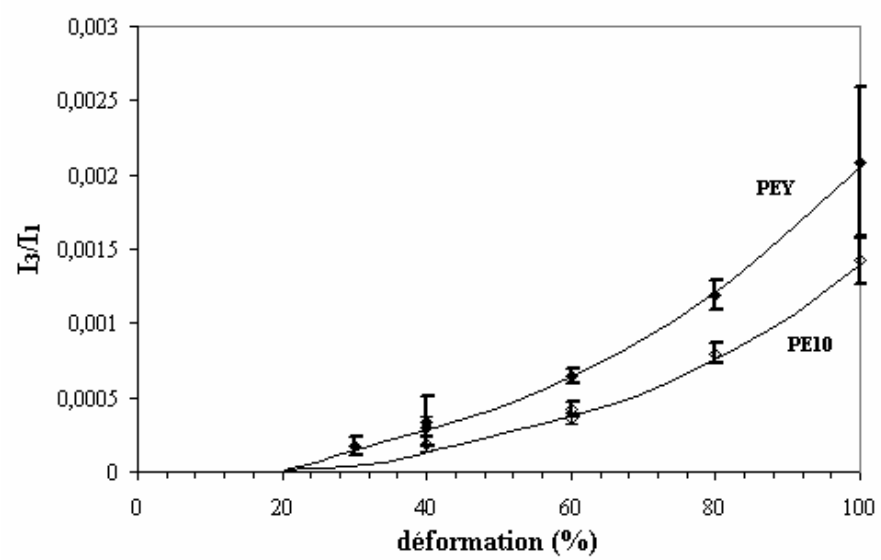


Figure II-4 : Evolution de l'intensité de la 3ième harmonique en fonction de la déformation obtenue avec le dispositif ARES+NonLinear Monitoring pour les polymères PEY et PE10.

Ce dispositif permet de détecter des écarts de linéarité à plus faible déformation qu'avec le RMS (Figure II-1). Par ailleurs, la différence de comportement des deux polymères se retrouve mais avec des valeurs d'amplitude pour le rapport I_3/I_1 plus grandes que dans les mesures précédentes (Figure II-1).

II.B.3) Conclusion

Les résultats obtenus pour les PEBDL PE10 et PEY montrent que le dispositif expérimental utilisé doit être capable de rendre compte de très faibles contributions de la 3ième harmonique de l'ordre du 1000ième de l'intensité de la fondamentale. Cela implique donc l'utilisation d'un dispositif de traitement du signal performant. Wilhelm indique que son dispositif est capable de détecter de très faibles contributions [Wilhelm,2000a] avec une précision de l'ordre de 0,02%.

Les deux dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés pour notre étude ont montré, avec une précision plus ou moins grande, que le polymère PEY présente un comportement plus fortement non linéaire que le polymère PE10. Cependant, bien que l'on puisse révéler l'existence d'une différence qualitative entre les deux polymères, il apparaît difficile de la quantifier car les valeurs obtenues pour le rapport I_3/I_1 varient selon le dispositif expérimental utilisé. De plus la différence la plus importante entre les deux polymères s'observe pour des déformations de l'ordre de 80% d'amplitude, zone où l'éjection de l'échantillon d'entre les outils est importante.

III. Etude des solutions PE10, PEY/squalane

Nous avons appliqué la même étude que celle réalisée sur les polymères PE10 et PEY purs à leurs solutions à 80 et 50% en poids dans le squalane. Aucune étude préliminaire n'a été menée en Allemagne avec le dispositif expérimental de Wilhelm.

III.A. Etude de la dégradation et de l'éjection des échantillons

Comme pour les polymères purs, l'évolution du module élastique et visqueux au cours de chaque expérience a été étudiée pour vérifier notamment, que la teneur en squalane ne variait pas trop (Tableau III-1).

Déformation (%)	G' (%)	G''(%)	Durée de l'expérience (s)	G' (%/s)	G'' (%/s)	Echantillon
Mel80 PE10						
60	9,26	5,04	5678	1,63e-3	8,89e-4	OK
80	4,48	3,32	5709	7,86e-4	5,83e-4	OK
100	14,6	9,65	6195	2,35e-3	4,56e-3	OK
120	4,54	1,13	7192	6,31e-4	1,57e-4	Début éjection
150	-30,2	-27,5	5667	-5,33e-3	-4,85e-3	éjecté
Mel80 PEY						
60	6,46	2,94	5486	1,18e-3	5,37e-4	OK
80	5,4	3,74	6249	8,65e-4	5,99e-4	OK
100	11	7,71	5015	2,19e-3	1,54e-4	OK
120	-2,03	-4,4	5679	-3,58e-4	-7,76e-4	Début éjection
150	-8,9	-9,53	4646	-1,92e-4	-2,05e-4	éjecté
Mel50 PE10						
60	12,7	7,91	5991	2,12e-3	1,32e-3	OK
80	13,7	7,2	5703	2,4e-3	1,26e-3	OK
100	22,1	13,6	5510	4,01e-3	2,47e-3	OK
120	16,3	9,68	6116	2,67e-3	1,53e-3	OK
150	11,7	6,99	5687	2,05e-3	1,23e-3	OK
180	11,4	6,8	5487	2,09e-3	1,24e-3	OK
200	18,4	12	6465	2,85e-3	1,85e-3	OK
220	10,5	7	5489	1,91e-3	1,26e-3	OK
Mel50 PEY						
60	10,7	3,23	5398	1,98e-3	5,99e-4	OK
80	6,91	1,6	5869	1,181e-3	2,73e-4	OK
100	7,86	1,05	5994	1,31e-3	1,76e-4	OK
120	14,1	8,05	5591	2,52e-3	1,44e-3	OK
150	10,9	6,95	5486	1,99e-3	1,27e-3	OK
180	10,1	5,79	5802	1,74e-3	1,0e-3	OK
200	4,41	0,74	6309	7e-4	1,58e-4	OK
220	6,18	2,34	6746	9,17e-4	3,47e-4	OK

Tableau III-1 : Evolution au cours des expériences des modules élastiques et visqueux des solutions de PEY et PE10 à 80 et 50% en poids dans le squalane. La dernière colonne correspond à l'état de l'échantillon en fin d'expérience.

La dégradation des solutions de polyéthylène est légèrement plus importante (Tableau III-1) que celle des polymères purs (Tableau II-1). Cependant, les variations du module élastique et visqueux des solutions à 80 et 50% en poids de polymère restent dans une gamme acceptable au cours des expériences pour considérer que la composition des solutions n'est pas trop modifiée.

De plus il apparaît que, quel que soit le polymère, des déformations beaucoup plus importantes peuvent être appliquées sur les solutions de polyéthylène sans problème d'éjection par rapport aux polymères purs et ce, d'autant plus que le polymère est dilué. Ainsi, pour des dilutions à 80% en poids dans le squalane, l'éjection des polymères commence pour une déformation d'amplitude de 120% alors que pour des dilutions à 50% en poids, cette limite est rejeté au delà de 220%. Cette caractéristique est indépendante de la nature du polymère (Tableau III-1). Ces résultats sont liés à la diminution, pour une déformation donnée, de la contrainte appliquée sur le polymère du fait de sa mise en solution.

III.B. Résultats

Les résultats présentés sont ceux obtenus pour les solutions de PEY et PE10 à 50% en poids dans le squalane.

III.B.1) Dispositif RMS800+LeCroy 9314CM

Les expériences ont été réalisées sur la plage de déformations [60-220]% car en dessous de 60% d'amplitude de déformation, le RMS ne permet pas d'observer de non linéarité. Les spectres en amplitude obtenus pour les deux solutions de polymère sont donnés en Annexe 5. Comme pour l'étude des polymères purs, l'évolution de l'intensité de la 3ième harmonique a été étudiée en fonction de la déformation (Figure III-1).

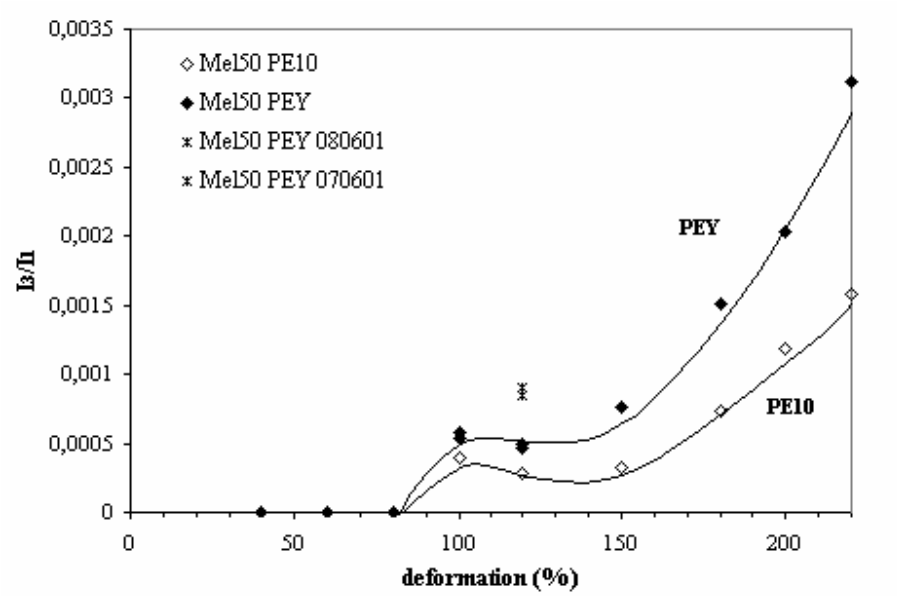


Figure III-1 : Evolution de l'intensité de la 3ième harmonique en fonction de l'amplitude de la déformation appliquée pour les PEBDL PE10 et PEY mis en solution dans le squalane à 50% en poids.

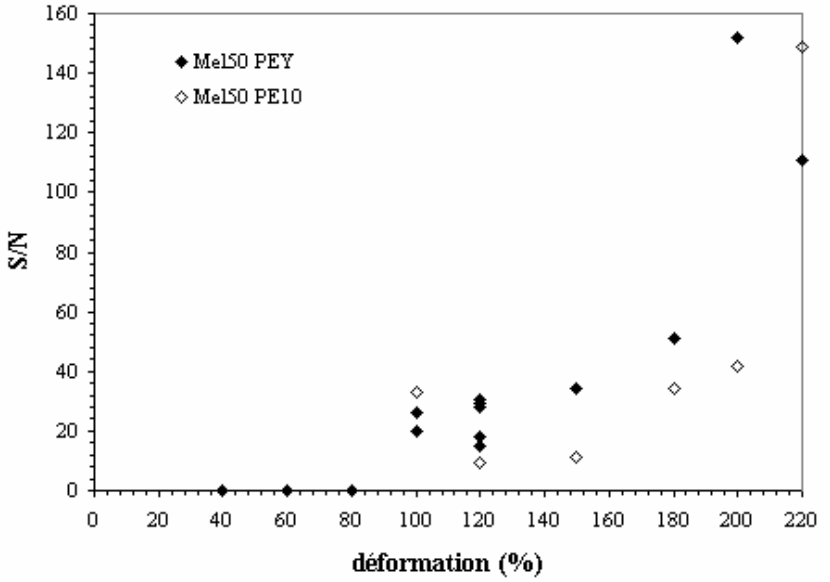


Figure III-2 : Valeurs du rapport signal sur bruit pour la 3ième harmonique en fonction de la déformation appliquée pour les données présentées sur la figure III.1.

Pou une concentration de 50% de polymère, aucune information sur la non linéarité des polymères PEY et PE10 ne peut être obtenue pour des déformations d'amplitude inférieure à 100% (Figure III-1 et Figure III-2). La mise en solution des polymères produit donc seulement un décalage du seuil de détection de la 3ième harmonique vers les grandes déformations mais ne permet, en aucun cas, d'obtenir plus d'information pour les faibles

déformations que par l'étude des polymères purs. Ce résultat est cohérent avec le fait que la mise en solution des polymères réduit principalement leurs temps de relaxation.
Un autre avantage d'utiliser des solutions est l'augmentation du rapport signal sur bruit par rapport aux polymères purs (Figure II-2 et Figure III-2) car le polymère n'est plus éjecté. Par cette étude, nous retrouvons la différence de comportement entre les polymères PEY et PE10 mais une étude quantitative reste encore impossible (Figure III-1). En effet, la dispersion des mesures mesurées sur une solution de polyéthylène PEY pour des amplitudes de 100 et 120% est toujours importante. La bonne reproductibilité obtenue pour les solutions à 50% de PEY préparées à différents temps avant la mesure (mélanges du 08/06/01 et du 07/06/01 sur la Figure III-1) confirme, par contre, que la mauvaise reproductibilité des mesures provient du système d'acquisition et non pas des solutions.

III.B.2) Dispositif ARES+NonLinear Monitoring

Les solutions à 50% en poids des polymères PEY et PE10 ont été étudiées sur la plage de déformations [30-180]% à 150°C. Les résultats de l'Annexe 3 montrent que les échantillons ne présentent pas de problème d'éjection.

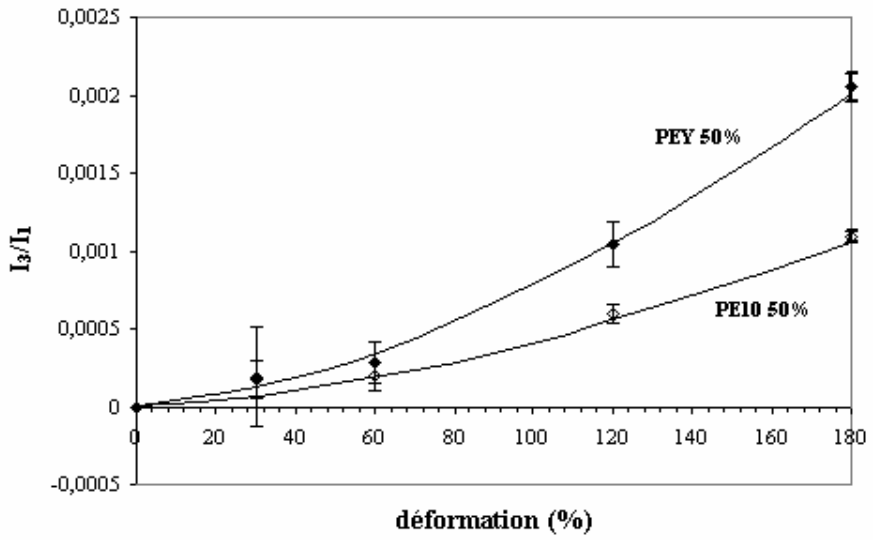


Figure III-3 : Evolution de l'intensité de la 3ième harmonique en fonction de la déformation obtenue avec le dispositif ARES+NonLinear Monitoring pour les solutions des polymères PEY et PE10 à 50% en poids dans le squalane. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des valeur du rapport I_3/I_1 sur la durée de l'expérience.

Les faibles barres d'erreur confirment la meilleure précision de l'ARES par rapport au RMS et l'absence d'éjection de polymère même à 180% de déformation (Figure III-3) qu'avec les polymères fondus. La distinction entre les deux polymères en est alors meilleure et permet de confirmer les résultats obtenus avec les polymères purs. Cependant, l'imprécision sur l'intensité de la 3ième harmonique liée à la présence des harmoniques paires n'est pas supprimée. Il apparaît également qu'avec l'ARES la déformation minimum (30%) nécéssaire pour obtenir des informations sur le comportement non-linéaire des polymères n'est pas modifiée par la mise en solution des polymères par rapport aux polymères purs, comme avec le RMS.

III.C. Conclusion

La mise en solution des polymères apparaît comme un atout pour la rhéologie par transformée de Fourier car elle permet de repousser au-delà de 100% de déformation, les risques

d'éjection des polymères. Le comportement des polymères est alors caractérisé avec une meilleure précision. Cependant, les résultats obtenus restent entachés des imprécisions liées aux systèmes d'acquisition.

IV. Influence du système d'acquisition

Aussi bien l'étude des polymères purs PE10 et PEY que celle de leurs solutions à 50% en poids dans le squalane ont mis en évidence qu'il est difficile de quantifier leur différence de comportement car selon le dispositif utilisé, bien que les valeurs obtenues soient du même ordre de grandeur, la valeur du rapport I_3/I_1 n'est pas la même pour une déformation donnée. Pour écarter l'hypothèse selon laquelle cette différence pourrait être liée à l'utilisation d'algorithmes différents de FFT dans les oscilloscopes LeCroy et Orchestrator, l'évolution de l'intensité de la 3ième harmonique a été étudiée en plaçant en parallèle sur les sorties du couple et de la déformation du RMS les oscilloscopes LeCroy 9314CM et 9310A (cf chapitre 3) qui utilisent le même algorithme. Les mêmes paramètres d'acquisition sont utilisés pour les deux oscilloscopes pour les polymères PE10 et PEY soumis à une déformation de 100 à 360%.
Pour s'affranchir de la dispersion obtenue pour le rapport I_3/I_1, pour un oscilloscope donné, chaque point de la Figure IV-1 est une moyenne de cinq expériences menées dans les mêmes conditions mais sur cinq échantillons préparés à des instants différents. Cela permet également de vérifier que la dispersion obtenue pour les points expérimentaux, pour une déformation donnée, n'est pas liée à un artéfact de préparation des préformes. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type entre les cinq expériences réalisées dans les mêmes conditions.

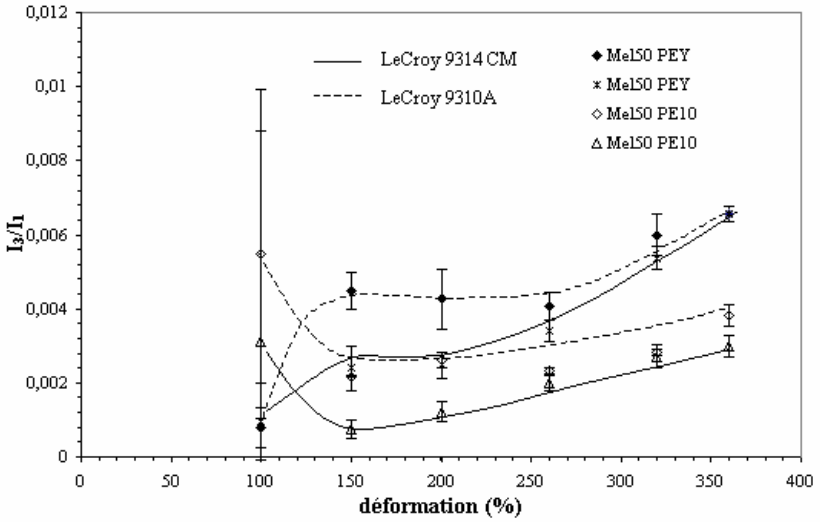


Figure IV-1 : Evolution de l'intensité de la 3ième harmonique en fonction de la déformation obtenue pour les solutions de PEY et PE10 à 50% en poids dans le squalane avec les oscilloscopes LeCroy 9314CM et 9310A placés en parallèle en sortie de capteur.

Les résultats de la Figure IV-1 indiquent, avec une précision du même ordre de grandeur que celle annoncée par Wilhelm (±0,02%) [Wilhelm, 2000a], que les deux oscilloscopes LeCroy, bien qu'utilisant le même signal du couple et le même algorithme de FFT, donnent des résultats pour le rapport I_3/I_1 quantitativement différents bien que qualitativement semblables. Notamment, on retrouve que le polymère PEY présente un comportement plus fortement non-linéaire que le polymère PE10 quelle que soit la déformation imposée. On retrouve également que des déformations supérieures à 100% d'amplitude doivent être appliquées avec le RMS pour obtenir des informations pertinentes.

Cette étude confirme que seule la qualité du système d'acquisition peut être mise en jeu dans la mauvaise reproductibilité des résultats donnés par les différents dispositifs utilisés.

V. Conclusion

Les études réalisées ont montré que la rhéologie par transformée de Fourier qui soumet les polymères à un cisaillement périodique, présente une bonne sensibilité à la structure moléculaire des polymères et, notamment à la présence de branchements longs, dès lors que des déformations de grande amplitude sont appliquées. Cependant, pour utiliser cette technique, des précautions doivent être prises. Notamment, il est préférable de mettre en solution les polymères pour s'affranchir des problèmes d'éjection de ces derniers d'entre les plateaux qui ajoutent une perturbation supplémentaire à la détermination de l'intensité de la 3ième harmonique. De plus, un système d'acquisition très performant doit être utilisé si une étude quantitative veut être menée.

Le principal frein au développement de cette méthode, potentiellement rapide, est l'absence de bases théoriques qui permettent d'extraire du comportement des polymères, sous ce type d'écoulement, des informations sur leur structure moléculaire. Une équipe belge a récemment travaillé sur ce domaine [Debbaut et Burhin, 2002] mais leur approche repose sur la résolution de l'équation de Giesekus à l'aide d'une méthode d'éléments finis et non pas sur une théorie moléculaire. Ainsi, bien que leur approche permette d'avoir une très bonne approximation, dans l'espace fréquentiel et temporel, du comportement d'un polyéthylène haute densité au cours d'expériences LAOS, elle ne fournit aucune information sur l'influence de leurs paramètres structuraux.

Une autre difficulté liée à cette méthode est qu'une différence de masse molaire entre deux polymères engendre également une augmentation du comportement non linéaire du polymère de plus forte masse molaire [Wilhelm, 2001]. A ce niveau, il serait donc intéressant d'étudier l'influence de ce paramètre moléculaire sur le comportement du polyéthylène afin de pouvoir le distinguer, à terme, de celui des branchements longs.

La rhéologie exponentielle

Nous avons vu que la rhéologie par transformée de Fourier permet de distinguer dans le domaine non-linéaire des polymères de structure moléculaire. Cependant, en l'absence de bases théoriques, il a été difficile d'attribuer une origine moléculaire aux différences constatées. Nous allons ici étudier en rhéologie exponentielle les PEBDL PE9, PE10 et PEY sollicités également en régime transitoire non-linéaire. L'objectif est de révéler une sensibilité particulière de la rhéologie exponentielle à la présence de branchements longs ou de chaînes de forte masse molaire. Cette analyse sera menée après avoir optimisé les principaux paramètres expérimentaux tels que la forme de la déformation exponentielle appliquée, la température, la géométrie des outils ainsi que la plage de déformation appliquée (protocole 1 ou 2 du chapitre 3).

I. Choix des conditions expérimentales

I.A. Influence du paramètre α sur le comportement non-linéaire des polymères

En rhéologie exponentielle la déformation appliquée est de la forme $\gamma = 2\sinh(\alpha \times \mathrm{t})$ où t est le temps et α une constante qui fixe la vitesse de croissance de l'exponentielle au cours du temps. Ce paramètre α (constante du taux de cisaillement [Doshi et Dealy, 1987]) est le seul paramètre ajustable.
Dans cette partie, nous allons nous intéresser au rôle de ce paramètre sur la plage de valeurs [0,01 ;1] pour une température d'essai de 130°C. La configuration plan-plan 25mm est utilisée avec un entrefer de 0,8mm en laissant initialement l'outil à la position 0 radian. Dans ces conditions, l'évolution de la viscosité $\eta_e(t)$ définie à partir du taux de cisaillement instantané en fonction du temps est étudiée pour chaque polymère et comparée à la prédiction du modèle de Maxwell généralisé (Figures I.1 à I.3).
Le Tableau I-1 donne les temps d'application de la déformation en fonction de la valeur du paramètre α imposée, qui résultent de la limitation de l'angle de rotation de l'outil inférieur (chapitre3).

α	Temps d'application de l'exponentielle (s)
1	2,06
0,5	4,12
0,2	10,3
0,1	20,7
0,08	25,8
0,01	206,4

Tableau I-1 : Temps d'application de la déformation en fonction de la valeur du paramètre α, pour une déformation maximale de 780%.

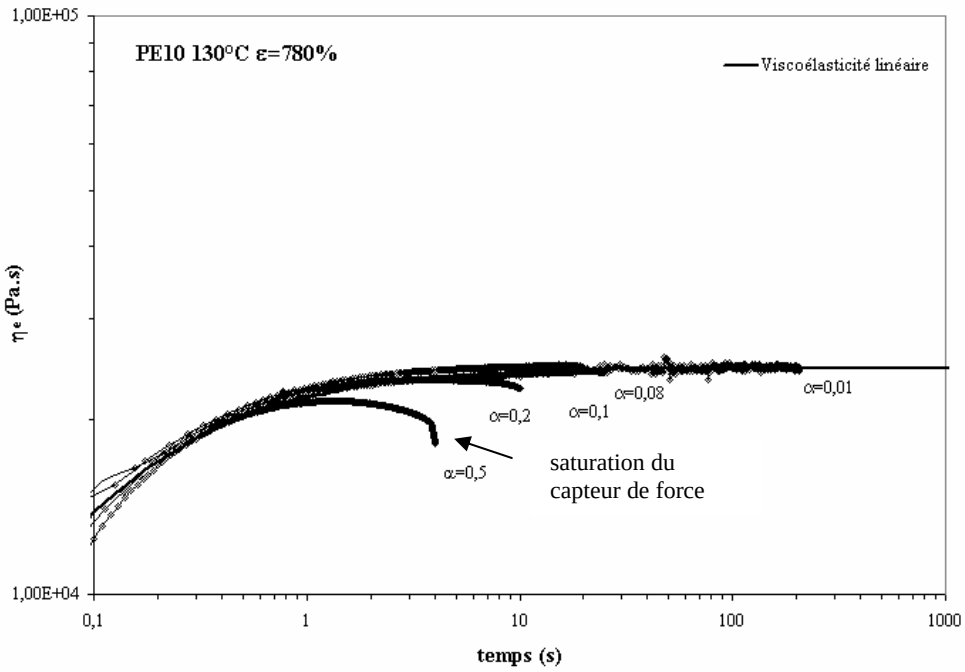


Figure I-1: Evolution de la viscosité $\eta_e(t,\alpha)$ en fonction du temps pour le polymère PE10 pour différentes valeurs du paramètre α à 130°C.

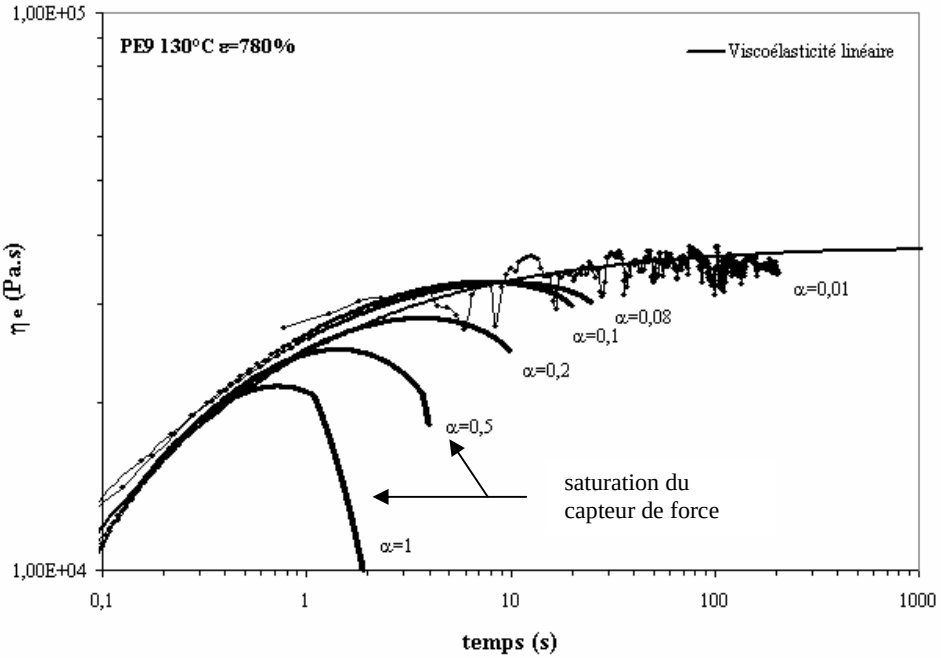


Figure I-2: Evolution de la viscosité $\eta_e(t,\alpha)$ en fonction du temps pour le polymère PE9 pour différentes valeurs du paramètre α à 130°C.

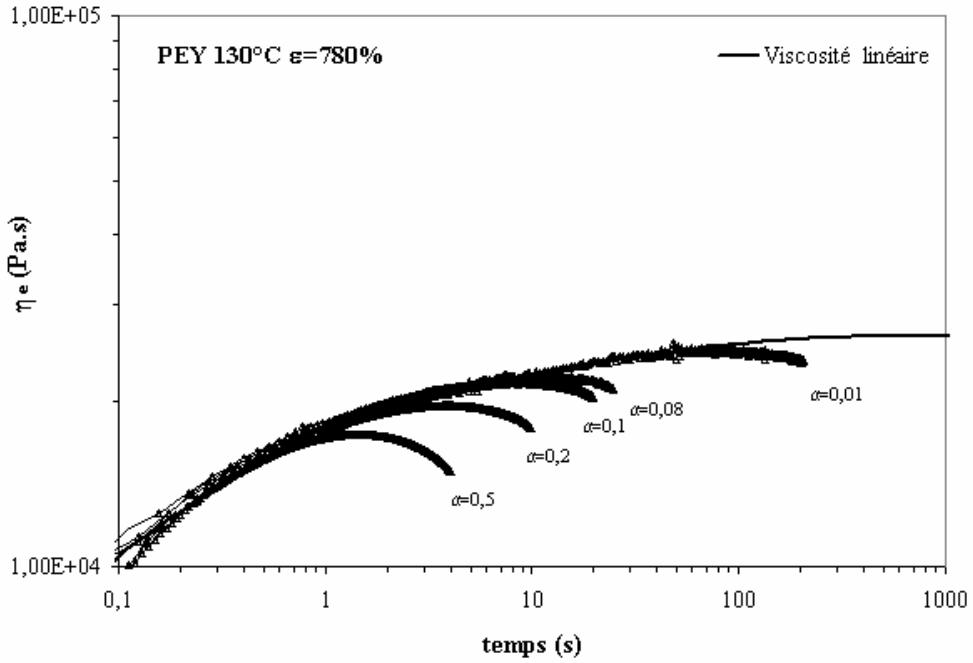


Figure I-3 : Evolution de la viscosité $\eta_e(t,\alpha)$ en fonction du temps pour le polymère PEY pour différentes valeurs du paramètre α à 130°C

Les résultats des figures I.1 à I .3 mettent en évidence que les PEBDL PE10, PE9 et PEY présentent, comme le PEBD étudié par Venerus [Venerus, 2000], un phénomène d'adoucissement ('strain-softening') sous un écoulement en cisaillement exponentiel et non pas un phénomène de durcissement ('strain-hardening') comme en élongation comme l'énonçaient certains auteurs [Doshi et Dealy, 1987] [Zülle et al., 1987]. On retrouve également que le phénomène d'adoucissement est d'autant plus important que la valeur du paramètre α est grande [Venerus, 2000]. **De plus, il ressort que la valeur du paramètre α pour laquelle ce phénomène apparaît dépend de la nature du polymère.**

Cette non-linéarité apparaît dès α=0,01 pour le PEY alors que α=0,2 est nécessaire pour le polymère PE10 (Figures I.1 et I.3). La présence de branchements longs favorise donc l'apparition du phénomène d'adoucissement. Cependant, les chaînes de fortes masses molaires semblent favoriser également ce phénomène puisque le PE9 présente un comportement non-linéaire pour α=0,08 alors que le PE10 présente encore un comportement linéaire pour cette valeur du paramètre α (Figures I.1 et I.2).

Par ailleurs de façon générale, à partir des résultats obtenus pour les trois polymères à 130°C, on constate que la plage de valeurs accessibles au paramètre α à cette température est [0,01 ; 0,5[. Plusieurs raisons peuvent être données à ce choix :

<u>Pour la limite inférieure à 0,01</u> :

1. en dessous de cette valeur, la mesure de la viscosité du polymère PE9 est trop bruitée,
2. les trois polymères PE10, PE9 et PEY ne s'écartent pas de la prédiction de Maxwell,
3. les temps d'expérience sont allongés inutilement.

<u>Pour la limite supérieure à 0,5</u> :

1. le signal sature pour des contrainte supérieures à $6{,}85.10^4$ Pa, ce qui correspond à la limite supérieure du capteur du couple du RMS 800,
2. les temps d'application de la déformation deviennent très courts (inférieurs à 4s).

I.B. Influence de la température de chauffage

Nous avons repris la même analyse sur les mêmes polymères que précédemment mais pour une température de 150°C au lieu de 130°C pour tenter d'étendre la plage de valeurs du paramètre α faisant apparaître le comportement non-linéaire des polymères (Figures I.4 à I.6).

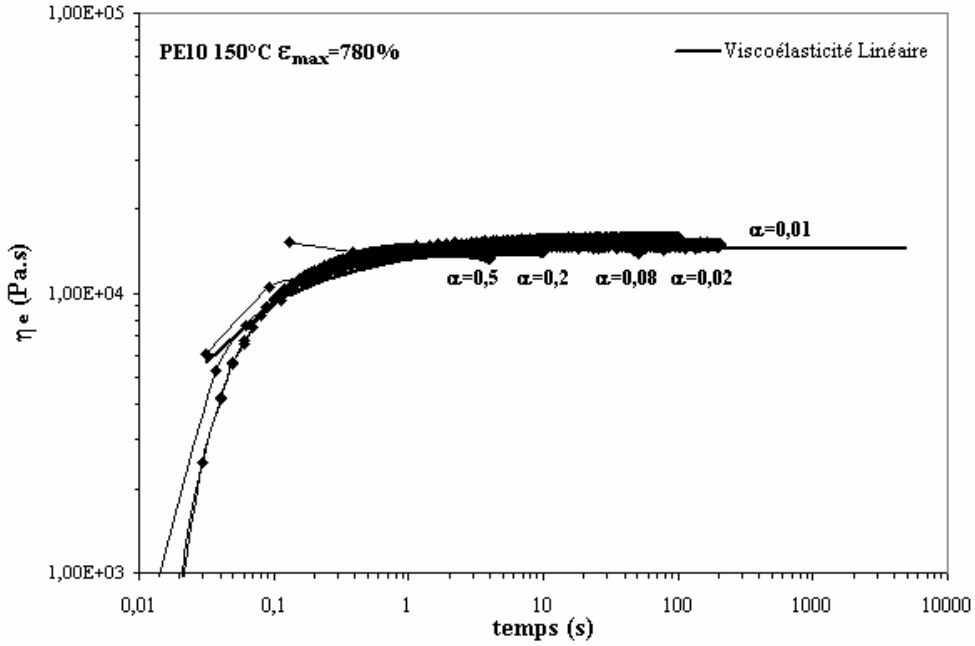


Figure I-4 : Evolution de la viscosité $\eta_e(t,\alpha)$ en fonction du temps pour le polymère PE10 et pour différentes valeurs du paramètre α à 150°C.

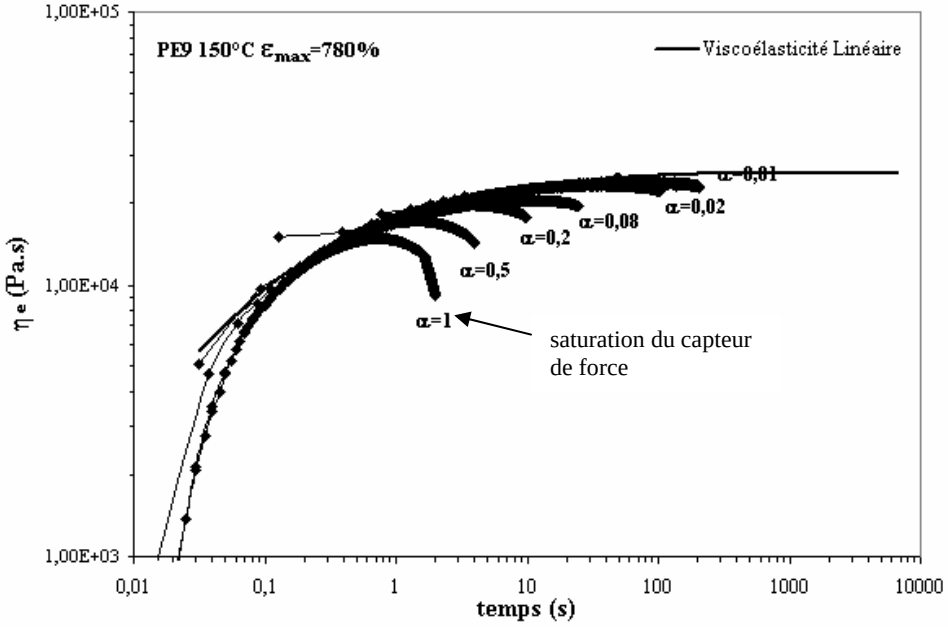


Figure I-5 : Evolution de la viscosité $\eta_e(t,\alpha)$ en fonction du temps pour le polymère PE9 et pour différentes valeurs du paramètre α à 150°C.

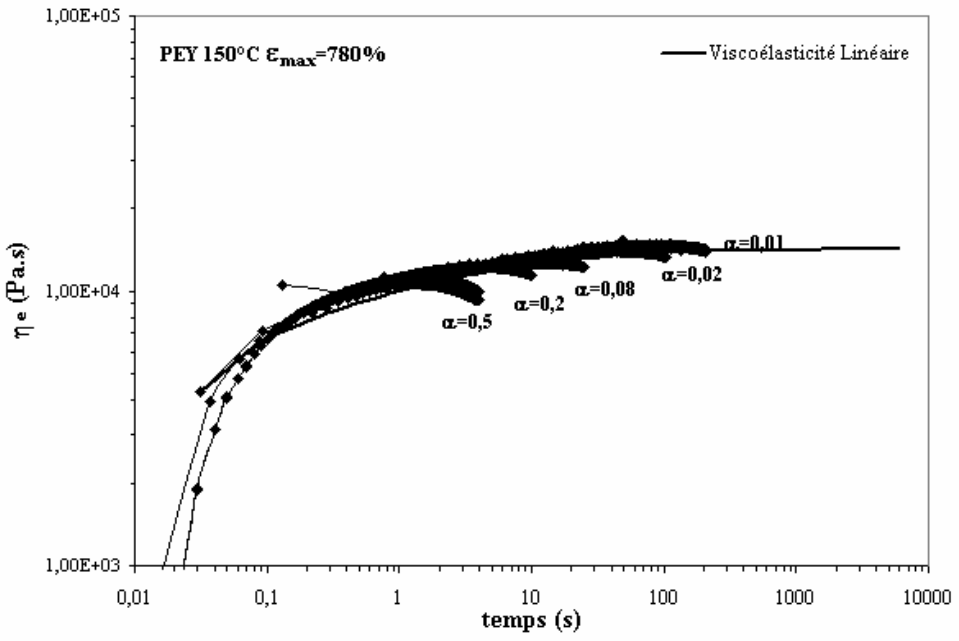


Figure I-6 : Evolution de la viscosité $\eta_e(t,\alpha)$ en fonction du temps pour le polymère PEY et différentes valeurs du paramètre α à 150°C.

A 150°C, le polymère PE10 a un comportement linéaire pour quasiment toutes les valeurs du paramètre α explorées alors qu'il s'en écartait à 130°C pour $\alpha \geq 0,2$ (Figures I.1 et I.4). Pour les polymères PE9 et PEY, nous retrouvons leur comportement non-linéaire à 150°C pour des valeurs du paramètre α légèrement supérieures, à savoir 0,02 au lieu de 0,01, à celles observées à 130°C (Figures I.2, I.3, I.4 et I.5). L'observation du phénomène d'adoucissement pour un polymère donné résulte donc d'un compromis entre la température de l'essai et la vitesse à laquelle le matériau est déformé. Cependant, une augmentation de 20°C de la température de consigne ne permet pas d'augmenter très fortement la valeur limite supérieure applicable au paramètre α qui passe à 1 pour 150°C au lieu de 0,5 pour 130°C.

Pour optimiser le choix de la température de consigne à utiliser, nous avons cherché à quantifier la différence de comportement des PEBDL à 130°C et 150°C pour une valeur du paramètre α égale à 0,2 afin de favoriser le comportement non-linéaire des polymères ainsi que la comparaison des mesures. La représentation de la viscosité η_e en fonction du temps ne donnant pas une vision de l'augmentation du taux de cisaillement induit lors de la déformation exponentielle, nous avons étudié l'évolution de cette grandeur normalisée par sa valeur à un instant t (t=4s) à partir duquel elle s'écarte du modèle de Maxwell généralisé (Figures I.1 à I.6) en fonction du taux de cisaillement (Figure I-7). .

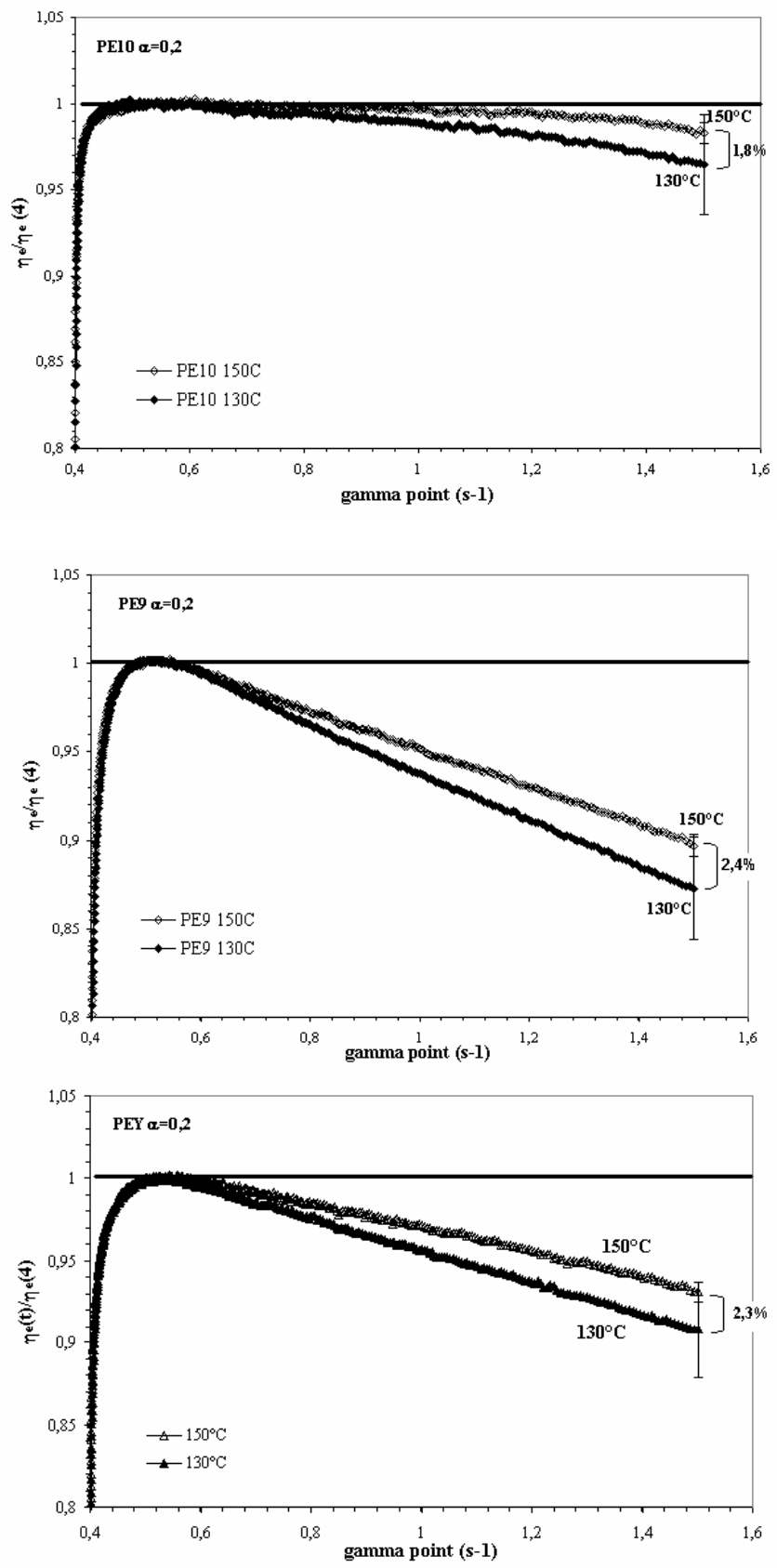


Figure I-7 : Evolution de la viscosité $\eta_e(t,\alpha)$ normalisée par sa valeur à t=4s en fonction du taux de cisaillement pour les polymères PE10, PE9 et PEY pour deux températures différentes (130 et 150°C) et pour une valeur du paramètre α=0,2.

Dans ces conditions, tous les polymères présentent un phénomène d'adoucissement plus important à 130°C qu'à 150°C. Par contre, le choix de la température semble plus influencer le comportement des polymères PEY et PE9 (2,4%) que celui du PE10 (1,8%). Là encore, les branchements longs et les chaînes de fortes masses molaires influencent de façon équivalente le comportement non-linéaire des polymères.

Les barres d'incertitude résultent d'une étude statistique menée pour deux valeurs du paramètre α (α=0,2 et α=0,02) sur sept expériences (loi de Student avec un intervalle de confiance de 95%, Annexe 6). L'incertitude de 2,9% à 130°C plus forte qu'à 150°C (0,6%) est due à la proximité de la température de fusion des polymères qui rend plus délicate la mise en place des échantillons entre les outils et renforce les problèmes d'éjection de la matière d'entre les outils. La prise en compte de ces intervalles de confiance à 130 et 150°C, pour chaque polymère, révèle que le choix de la température de chauffage joue un rôle secondaire sur le comportement des polymères par rapport à la valeur du paramètre α appliquée.

Ainsi, pour des raisons purement de commodités expérimentales, il est conseillé d'utiliser une température de 150°C et de profiter, dans ce cas, de la possibilité d'appliquer des valeurs du paramètre α plus importantes de l'ordre de 0,2 à 0,5.

I.C. Influence de la géométrie des outils du rhéomètre

Wilhelm a montré que la géométrie des outils utilisés en rhéologie par transformée de Fourier influe sur le comportement de l'Oppanol B (polyisobutylène en solution dans un oligoisobutylène) dans le domaine des très grandes déformations (γ>1000%) [Wilhelm, 1999]. Ainsi, une configuration cône-plan semble présenter un comportement non-linéaire de 0,5% plus important qu'une configuration plan-plan, pour une reproductibilité des expériences de l'ordre de 0,2% ; l'écart révélé est donc significatif. La question est de savoir si cet effet se retrouve en rhéologie exponentielle qui permet également d'atteindre de grandes déformations. Pour cela, nous allons comparer le comportement des polymères PE10, PE9 et PEY en configuration cône-plan (0,1rad) et plan-plan (entrefer 1,25mm) avec des outils de 25mm à 150°C pour deux vitesses de croissance différentes (α=0,02 et 0,2). Les outils sont laissés initialement à la position 0 radian (protocole 2) ce qui permet d'atteindre une déformation maximale de 500%. Dans ces conditions, l'évolution de la fonction $\eta_e(t)/\eta_e(t_{Maxwell})$ en fonction de gamma point ($\dot{\gamma}$) est étudiée ($t_{Maxwell}$: temps à partir duquel le comportement du polymère s'écarte de la prédiction de Maxwell) (Figure I-8, Figure I-9).

Les barres d'erreur indiquées résultent d'une étude statistique menée sur le polymère PE9 en configuration plan-plan et cône-plan identique à celle réalisée dans l'analyse de l'effet de la température (Annexe 6). Une incertitude de 0,6% peut être considérée sur la valeur de la viscosité réduite pour $\dot{\gamma}_{max}$ pour chacun des polymères. Ainsi, les écarts en pourcentage entre les réponses des polymères selon la géométrie des outils pour $\dot{\gamma}_{max}$ sont à considérer avec une précision de ± 1,2%.

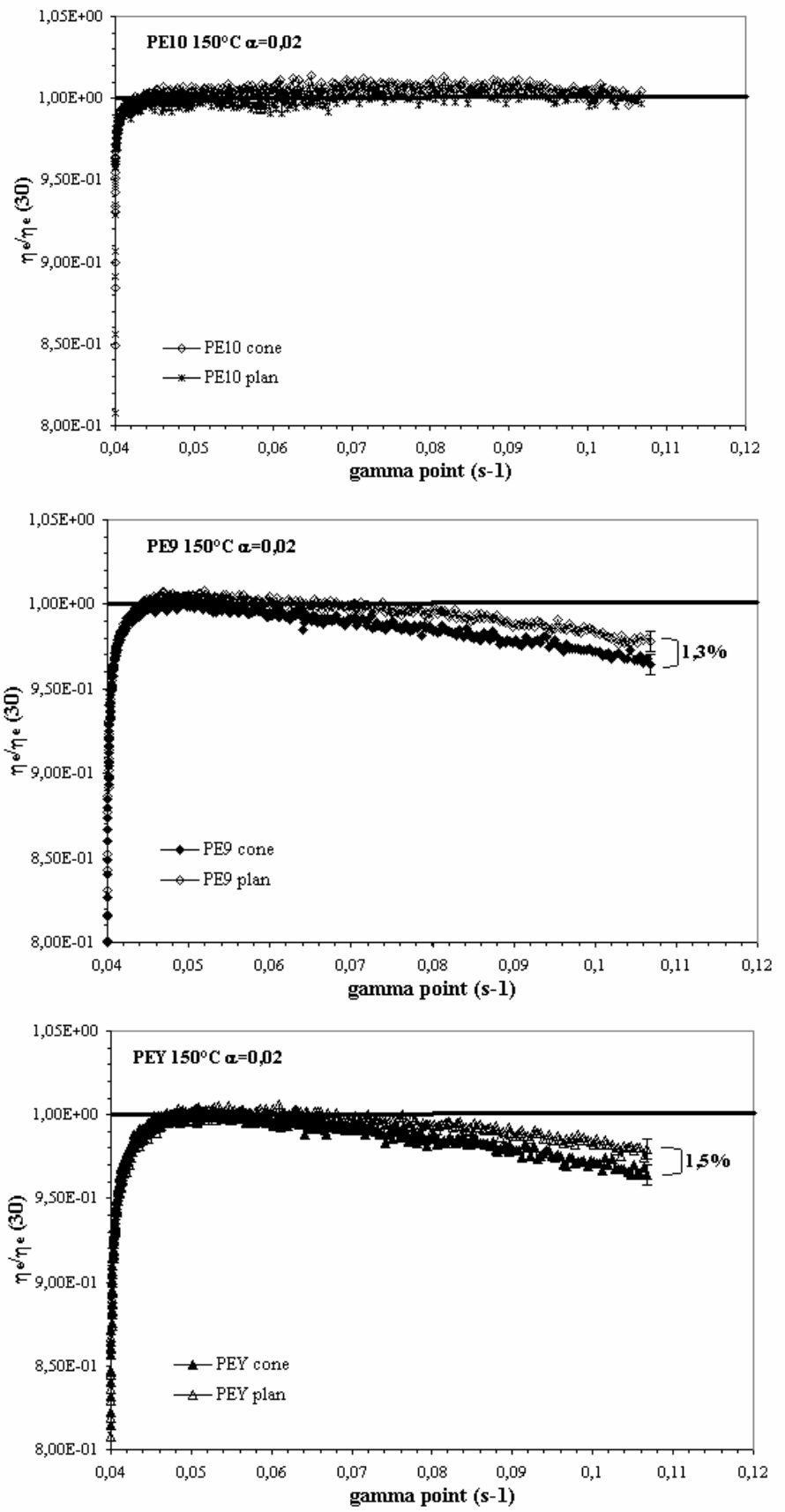


Figure I-8 : Evolution de la fonction $\eta_e(t)/\ \eta_e(t_{Maxwell}=30s)$ en fonction de $\dot{\gamma}$ pour les polymères PE10, PE9 et PEY en configuration plan-plan et cône-plan 25mm à 150°C pour α=0,02.

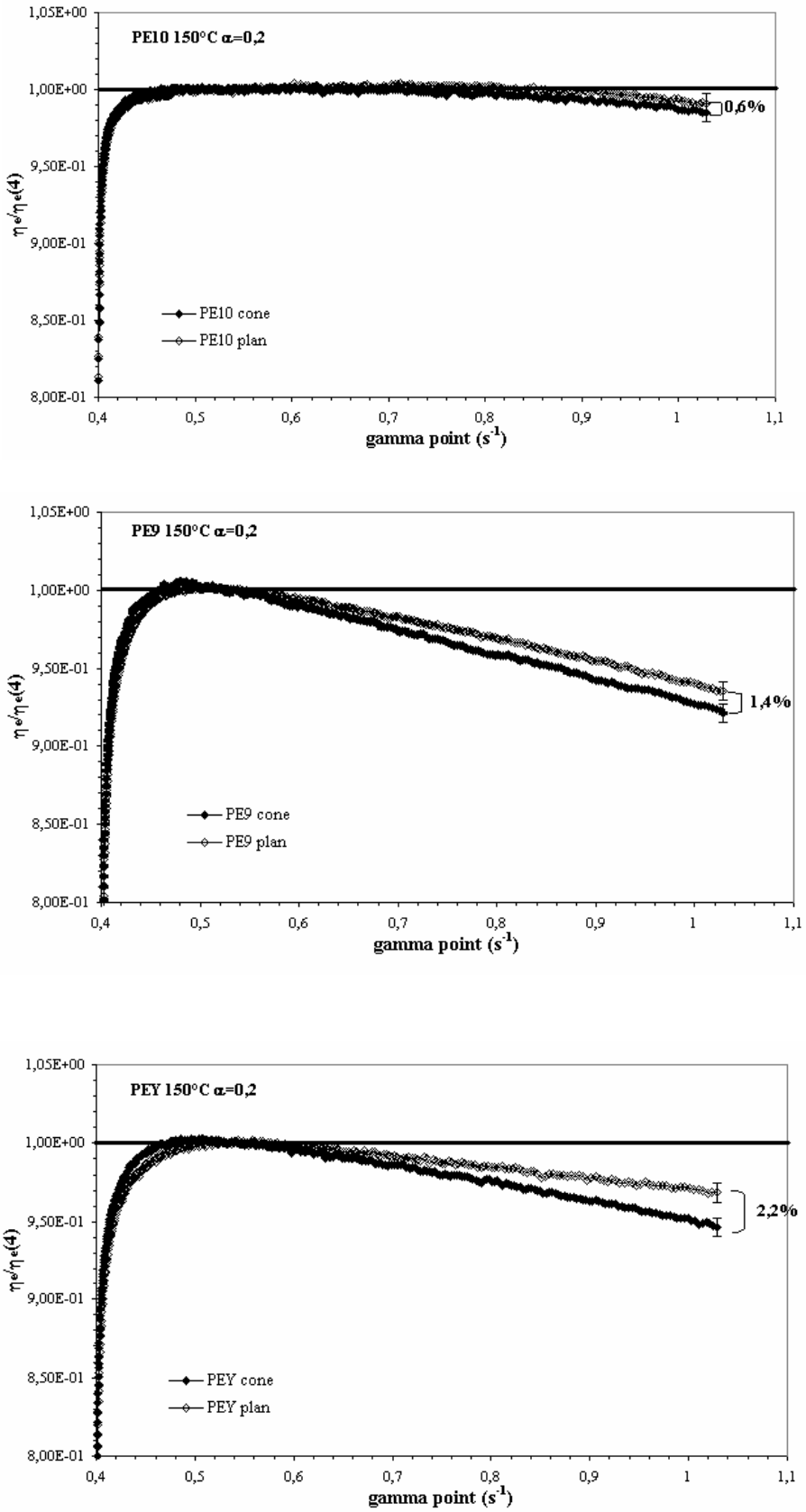
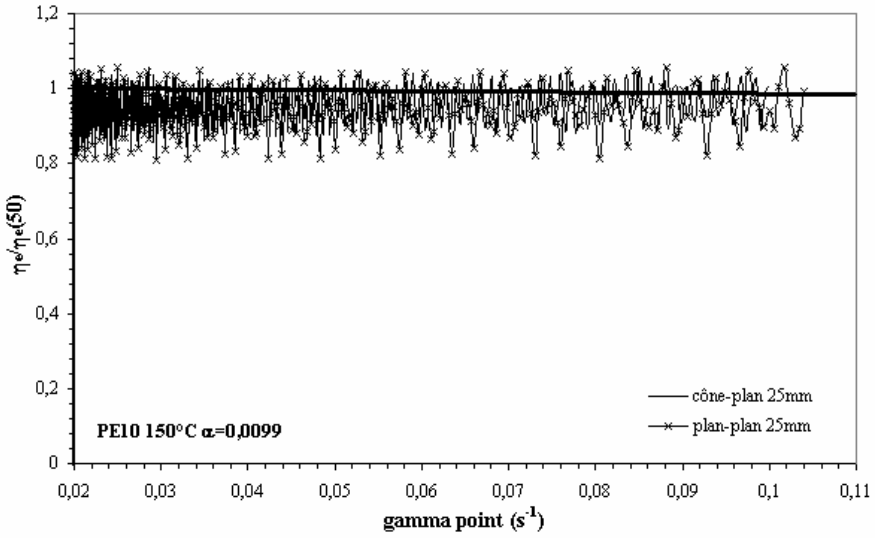


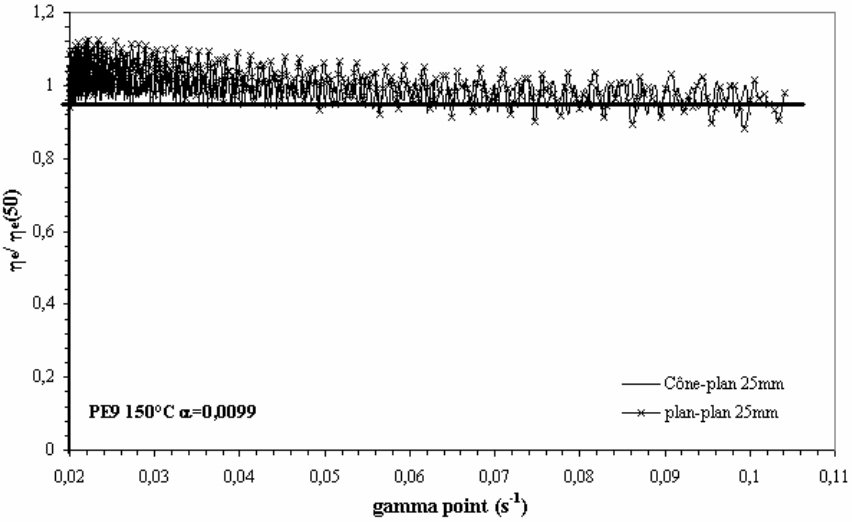
Figure I-9 : Evolution de la fonction $\eta_e(t)/\ \eta_e(t_{Maxwell}=4s)$ en fonction de $\dot{\gamma}$ pour les polymères PE10, PE9 et PEY en configuration plan-plan et cône-plan 25mm à 150°C pour α=0,2.

Les viscosités réduites en configuration cône-plan sont systématiquement plus faibles qu'en configuration plan-plan, quel que soit le polymère, dès lors que ce dernier présente un comportement non-linéaire. En effet, les écarts variant de 1,3% à 2,2% sont significatives par rapport à la reproductibilité des mesures. Les valeurs plus faibles en configuration cône-plan sont explicables par une bonne homogénéité de la déformation qui ne l'est pas en configuration plan-plan.

Pour corroborer les résultats précédents, des expériences ont été réalisées avec les deux géométries d'outil précédentes sur les polymères PE10, PE9, PEY et PEX qui est un métallocène très branché présentant un adoucissement beaucoup plus important que les PEBDL précédents :

- les polymères PE10, PE9 et PEY ont été étudiés dans le domaine linéaire (α=0,0099, 150°C) pour une déformation maximale de 1000% (rotation de 1 rad, protocole 1) (Figure I-10),
- le polymère PEX a été étudié dans le domaine non-linéaire (α=0,2, 150°C) pour une déformation maximale de 780% (rotation de 0,5 rad, protocole2) (Figure I-11).





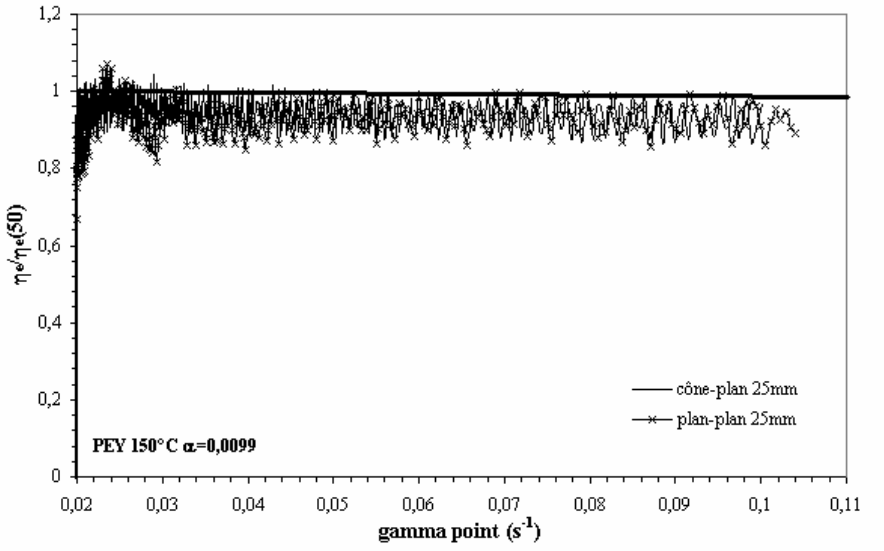


Figure I-10 : Evolution de la fonction $\eta_e(t)/\ \eta_e(t_{Maxwell}=50s)$ en fonction de $\dot{\gamma}$ pour les polymères PE10, PE9 et PEY en configuration plan-plan et cône-plan 25mm à 150°C pour α=0,0099.

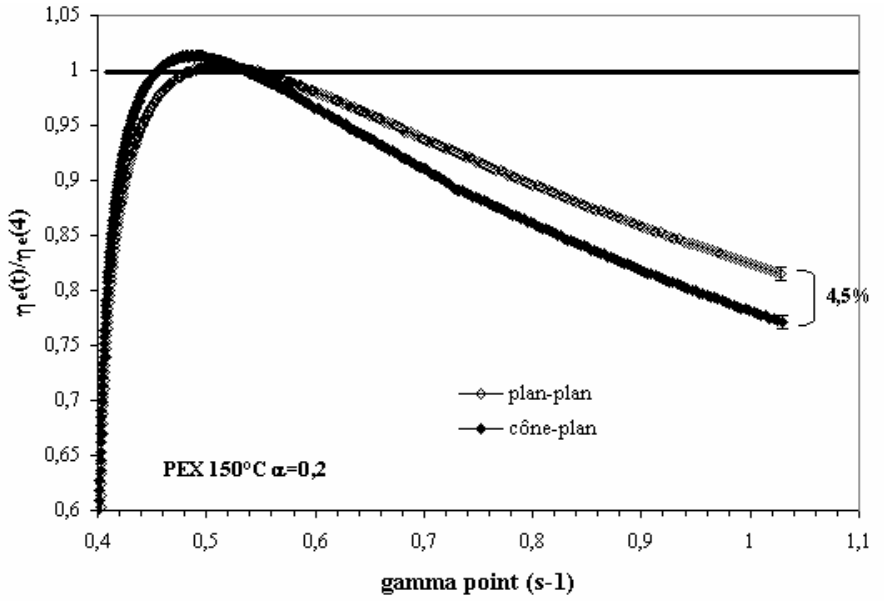


Figure I-11 : Evolution de la fonction $\eta_e(t)/\ \eta_e(t_{Maxwell}=4s)$ en fonction de $\dot{\gamma}$ pour le polymère PEX en configuration plan-plan et cône-plan 25mm à 150°C pour α=0,2.

Malgré le bruit expérimental dû à une très faible valeur du paramètre α=0,0099 appliquée, la Figure I-10 révèle que dans le domaine linéaire, le comportement des polymères est indépendant de la géométrie des outils quel que soit le polymère. Par contre, dès lors que le domaine non-linéaire est atteint, le comportement non-linéaire des polymères est exacerbé par une configuration cône-plan des outils et ce d'autant plus que le polymère présente un taux de branchement élevé (Figure I-9, Figure I-11).

Cependant pour les polyéthylènes étudiés ici, leur différence de réponse par les deux géométries d'outil reste faible et peu différente d'un polymère à l'autre. Les deux configurations seront alors utilisées de façon équivalente.

I.D. Influence de la plage de déformation appliquée

Nous avons vu que le comportement des polymères s'écarte de la prédiction de la viscoélasticité linéaire d'autant plus que la déformation qui leur est imposée est importante. Or, il existe deux méthodes pour modifier la déformation maximale applicable et contourner ainsi les limitations imposées par les rhéomètres :

1. en géométrie plan-plan, l'entrefer entre les outils peut être réduit pour accroître sensiblement la déformation maximale,
2. l'angle de rotation des outils peut être étendu à 1 rad, ce qui double la déformation maximale applicable, en plaçant initialement l'outil à –0,5 rad [Venerus, 2000].

L'objectif ici est d'évaluer l'intérêt de ces deux variantes pour étendre la plage de déformation accessible.

I.D.1) Modification de l'entrefer

La viscosité $\eta_e(t)$ du polymère PE9 en configuration plan-plan 25mm a été étudiée à 150°C pour une valeur du paramètre α= 0,2 pour deux valeurs d'entrefer : h=1,25 et 0,8 mm qui imposent des déformations maximales respectivement de 500 et 780% (protocole 2) (Figure I-12).

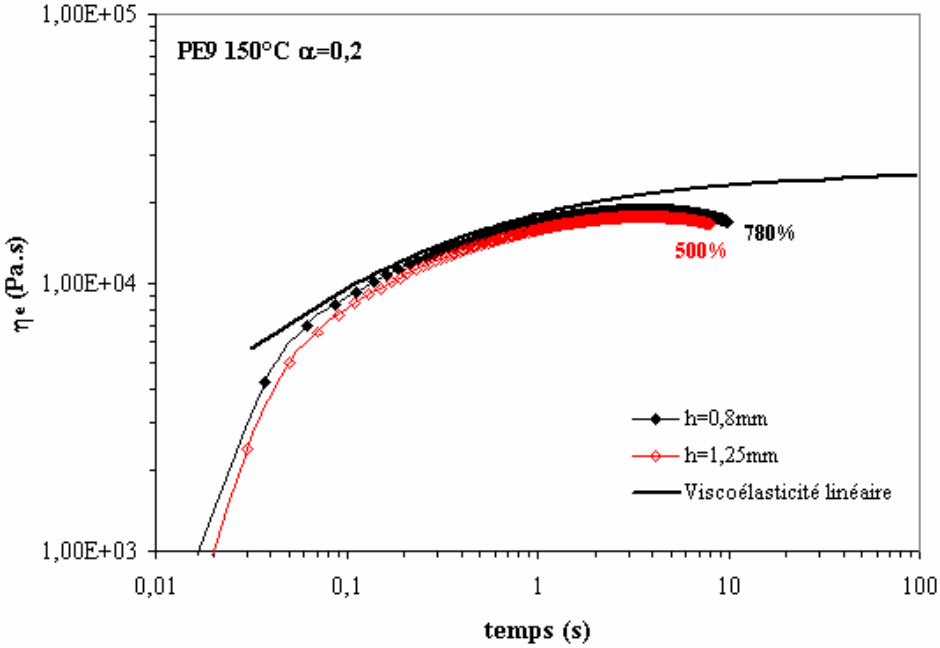


Figure I-12 : Evolution de la viscosité $\eta_e(t,\alpha)$en fonction du temps pour le polymère PE9 (α=0,2, T=150°C) pour deux plages de déformations différentes [0 ;500]% et [0 ;780]%.

Les résultats de la Figure I-12 confirment que la modification de l'entrefer ne permet pas d'accroître, de façon significative, le phénomène d'adoucissement observé pour les PEBDL.

I.D.2) Positionnement de l'outil à la position –0,5rad

Nous avons étudié la viscosité η_e en fonction du temps pour le polymère PE9 à 130°C pour α=0,08 en configuration plan-plan (h=0,8mm). La déformation maximale a été doublée en positionnant initialement l'outil à –0,5 rad, ce qui porte la déformation maximale à 1560% au lieu de 780% (Figure I-13).

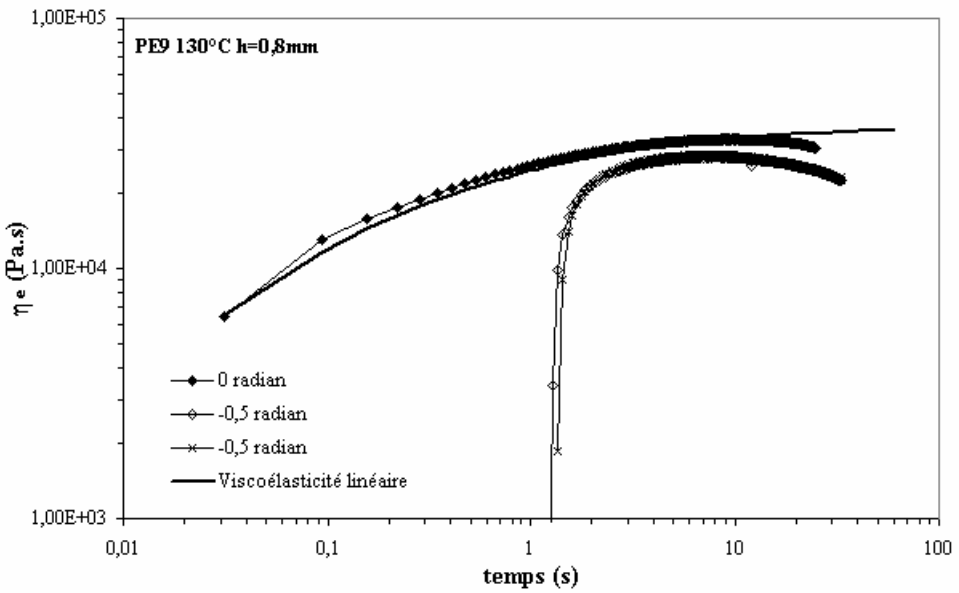


Figure I-13 : Evolution de la fonction η_e au cours du temps pour le polymère PE9 (T=130°C, α=0,08 et h=0,8mm) avec un positionnement de l'outil initialement à –0,5rad ou à 0rad.

De la Figure I-13, il ressort que le pré-positionnement de l'outil à –0,5rad

1. supprime l'accès aux informations inférieures à 1s,
2. engendre une évolution de la viscosité $\eta_e(t)$ en fonction du temps, inférieure en amplitude à celle obtenue en laissant initialement l'outil à la position 0 rad.

Ces différences de comportement ne sont pas intrinsèques au polymère PE9, elles se retrouvent pour les polymères PE10 et PEY. Pour attribuer une origine physique aux résultats précédents, l'évolution de la contrainte enregistrée pour le polymère PE9, dans les conditions de la Figure I-13, a été étudiée (Figure I-14).

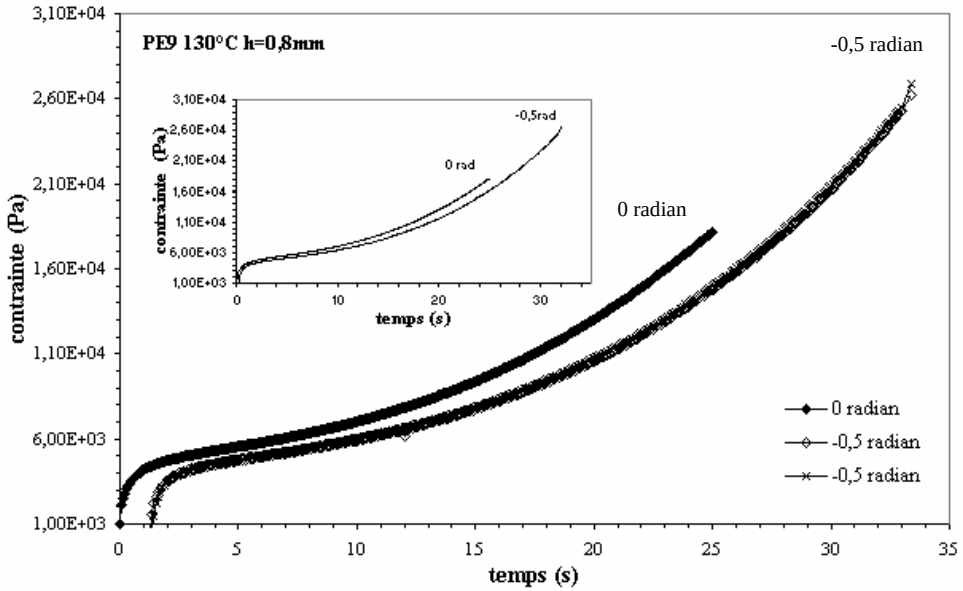


Figure I-14 : Evolution de la contrainte en cisaillement pour le polymère PE9 (T=130°C, α=0,08 et h=0,8mm) pour un positionnement initial de l'outil à –0,5rad ou 0rad.

La Figure I-14 met clairement en évidence l'origine des deux différences de comportement soulignées à partir de la Figure I-13 :

1. après soustraction du temps de relaxation laissé théoriquement à l'échantillon pour relaxer après le pré-positionnement de l'outil à –0,5rad, la contrainte reste nulle pendant un temps d'environ 1,2s (identique pour tous les polymères). Ce laps de temps provient du mode de fonctionnement du rhéomètre pour passer d'une étape du test implémenté à une autre. Une incertitude est ainsi introduite sur le temps initial à partir duquel la déformation exponentielle est appliquée,
2. après suppression du laps de temps de 1,2s, l'évolution de la contrainte au cours du temps après pré-positionnement de l'outil reste inférieure à celle obtenue en laissant l'outil initialement à 0rad (encadré de la Figure I-14). Cette différence ne peut s'expliquer que par la survivance d'une orientation résiduelle des chaînes malgré le temps de relaxation qui leur est accordé (retour à 0 Pa de la contrainte) avant l'application de la déformation exponentielle.

Les deux points précédents limitent l'intérêt de positionner initialement l'outil à –0,5rad car le gain en déformation du phénomène d'adoucissement, pour un polymère donné, ne justifie pas les complications au niveau du traitement des données.

De plus, le pré-positionnement de l'outil à –0,5 rad favorise, pour tous les PEBDL étudiés, l'apparition d'instabilités qui perturbent les données expérimentales et empêchent d'attribuer au paramètre α des valeurs supérieures ou égales à 0,2 (Figure I-15).

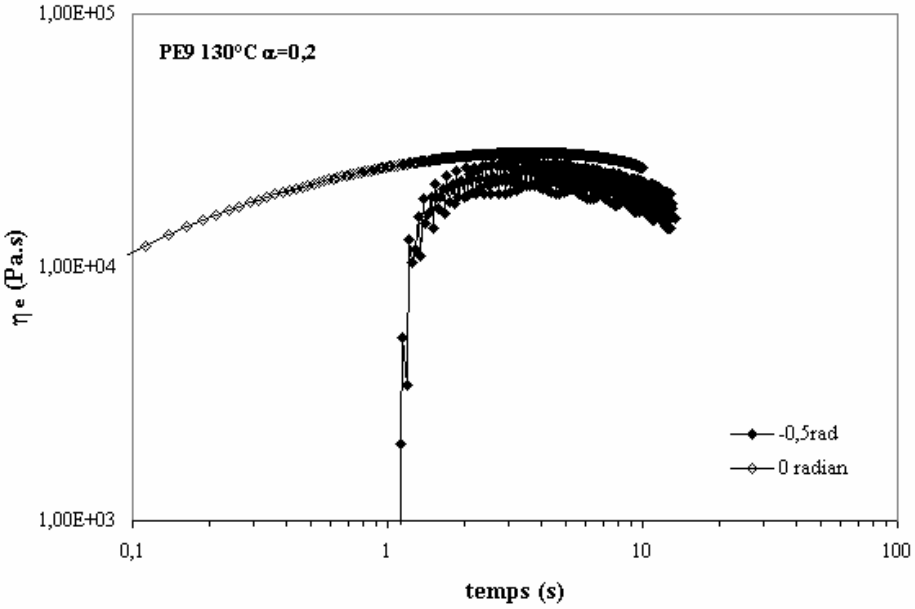


Figure I-15 : Variation en fonction du temps de la viscosité $\eta_e(t)$ pour le polymère PE9 étudié à 130°C pour une valeur du paramètre α=0,2 sur les plages de déformations [0 ;1560]% ou [0 ;780]%.

II. Caractérisation des polymères par la rhéologie exponentielle

Après avoir défini les conditions optimales pour réaliser des expériences de cisaillement exponentiel, nous allons consacrer l'analyse rhéologique des PEBDL PE9, PE10 et PEY à l'étude de l'influence de leur structure moléculaire (masse molaire, branchements longs) sur leur comportement rhéologique.

II.A. Comparaison des PEBDL purs

Les PEBDL PE9, PE10 et PEY se distinguent par la présence de branchements longs mais aussi par leur masse molaire moyenne, ce qui explique la différence obtenue sur la valeur asymptotique de la viscosité $\eta_e(t)$ définie à partir du modèle de Maxwell généralisé (Figure II-1). Pour s'affranchir de cet effet, l'évolution de la viscosité $\eta_e(t)$ des PEBDL, définie à partir du taux de cisaillement instantané, est normalisée par sa valeur à un instant t à partir duquel la viscosité ne suit plus la prédiction de Maxwell.

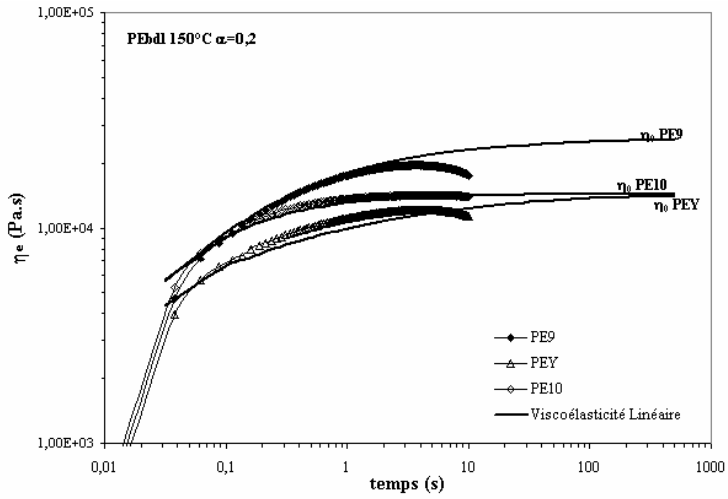
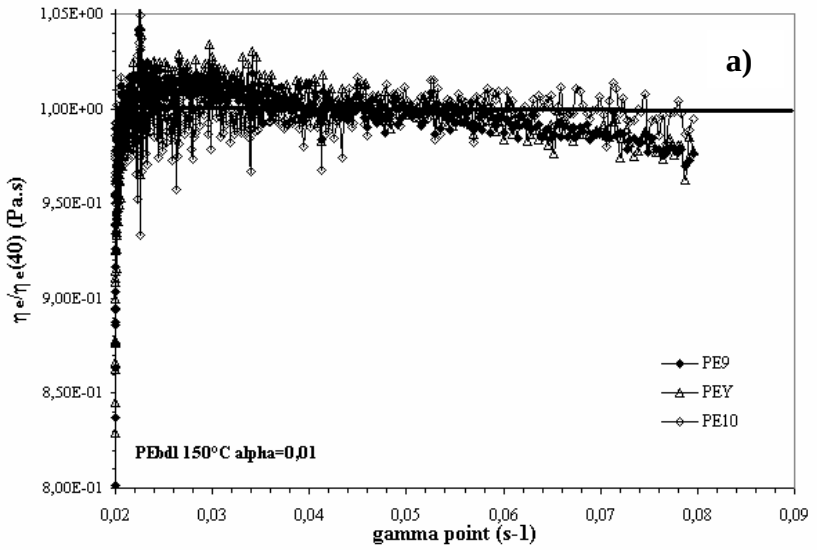


Figure II-1 : Evolution de la viscosité $\eta_e(t)$ en fonction du temps pour les PEBDL PE10, PE9 et PEY à 150°C pour une valeur du paramètre α=0,2.

D'après les résultats présentés dans la partie précédente, les PEBDL sont étudiés à 150°C en géométrie plan-plan pour un entrefer de 0,8mm (γ_{max}=780%) et pour des valeurs du paramètre α= 0,01, 0,02, 0,2 et 0,5. Une dispersion de 0,6% sur les résultats obtenus est considérée à chaque fois. Dans chaque cas, la viscosité adimensionnelle $\eta_e/\eta_e(t_{cis})$ pour des temps de cisaillement respectifs de 40, 30, 4 et 1,3s est étudiée (Figure II-2).



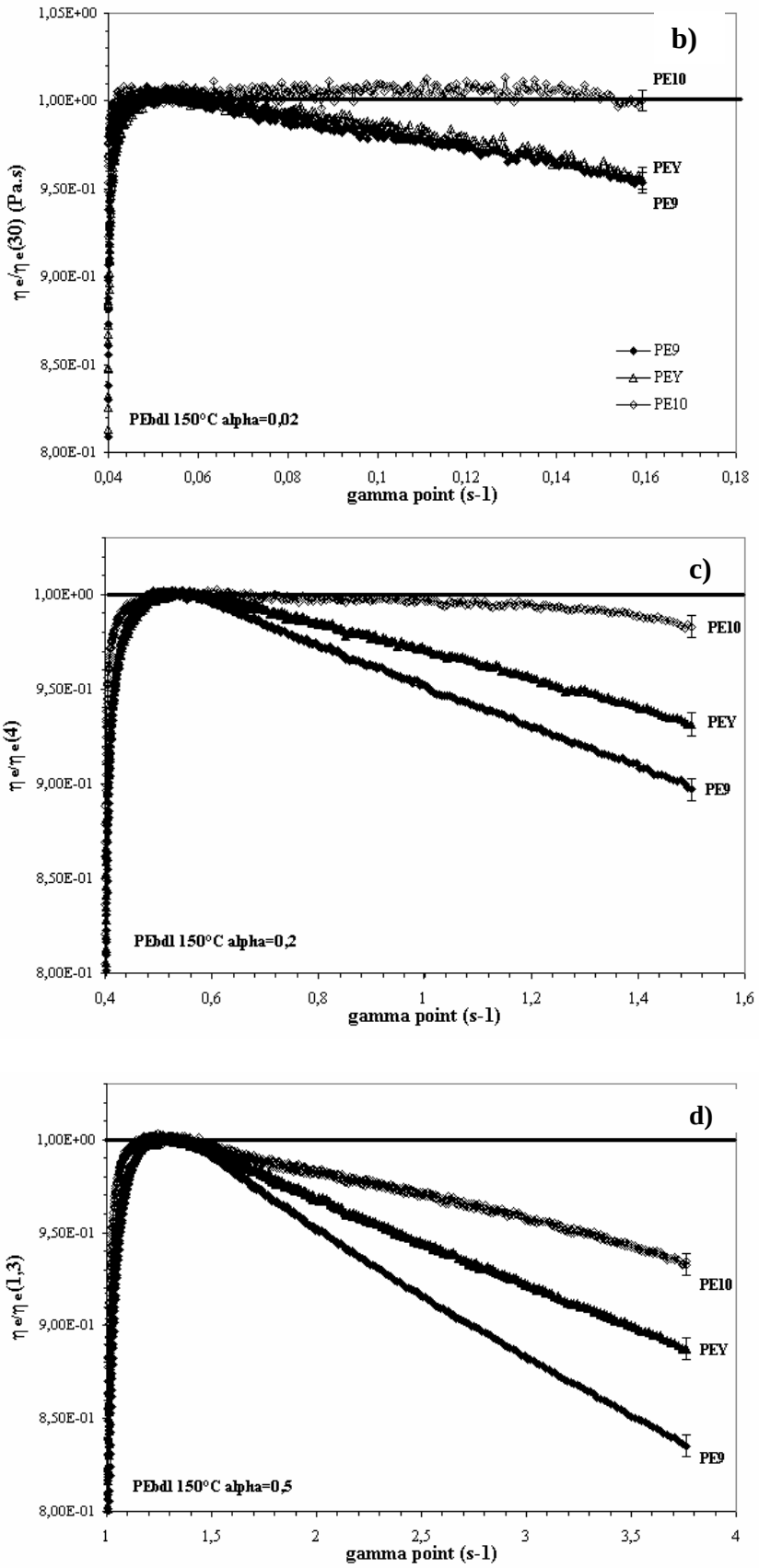


Figure II-2 : Evolution de la fonction $\eta_e/\ \eta_e(t_{cis})$ pour les PEBDL PE10, PE9 et PEY à 150°C pour différentes valeurs du paramètre α a) α=0,01 (t_{cis}=40s), b) α=0,02 (t_{cis} =30s), c) α=0,2 (t_{cis}=4s), d) α=0,5 (t_{cis}=1,3s).

Dans cette représentation, les polymères ne se distinguent que par leur comportement non-linéaire. De plus, il apparaît qu'une valeur du paramètre α suffisamment importante doit être appliquée afin de distinguer le comportement des trois PEBDL (Figure II-2). Ce résultat est confirmé par les données présentées dans le Tableau II-1 où les écarts de comportement entre les polymères ont été quantifiés pour $\dot{\gamma}_{max}$.

150°C	α=0,01	α=0,02	α=0,2	α=0,5
PE10-PEY (%)	0	4,4 ± 1,2	5,2 ± 1,2	4,7 ± 1,2
PE10-PE9 (%)	0	4,6 ± 1,2	8,6 ± 1,2	9,9 ± 1,2
PEY-PE9 (%)	0	0,2 ± 1,2	3,4 ± 1,2	5,7 ± 1,2

Tableau II-1 : Ecarts maxima en pourcentage obtenus entre les PEBDL PE10, PE9 et PEY en rhéologie exponentielle à 150°C pour quatre valeurs du paramètre α.

Dans l'état actuel d'utilisation du rhéomètre, les écarts maxima de réponse entre les polymères sont de l'ordre de 5 à 10%. La rhéologie exponentielle apparaît donc comme une méthode sensible à la structure moléculaire des polymères. Cependant, à ce niveau il est difficile d'attribuer la différence de comportement des polymères à la seule présence de branchements longs dans le polymère PEY et de chaînes de forte masse molaire dans le polymère PE9. Pour pouvoir conclure sur ce sujet, une étude sur l'influence de la masse molaire des polymères sur leur comportement en rhéologie exponentielle et, notamment sur le phénomène d'adoucissement doit être menée.

II.B. Interprétation structurale des résultats

Deux familles de polyéthylène (HTB3, LCB5) et (HTB4, LCB7) de masse molaire différente possédant chacune un polymère linéaire et un polymère ramifié, ont été analysées pour mieux différencier le rôle des branchements longs de celui de la masse molaire. Ces polyéthylènes sont des PEBDL résultant d'un mélange de deux PEBDL (Tableau II-2).

PEBDL	Catalyseur	Mw (g/mol)	LCB	Polymolécularité
HTB3	Métallocène	108 000	non	2,8
HTB4	Métallocène	126000	non	3,2
LCB5	Métallocène	106 000	oui	3,9
LCB7	Métallocène	120 000	oui	3,9

Tableau II-2 : Principales caractéristiques des PEBDL HTB3, 4 et LCB5, 7.

Les caractéristiques dynamiques des PEBDL LCB5 et LCB7 révèlent qu'ils sont très peu branchés notamment, le polymère LCB5. On s'attend donc à un faible effet des branchements longs par rapport à celui de la différence de masse molaire entre ces deux familles.

Remarque :

La quantité de matière dont nous disposons étant faible, des études de reproductibilité n'ont pas pu être menées. En première approximation, la même dispersion expérimentale de 0,6% que pour les PEBDL PE10, PE9 et PEY a donc été considérée.

Ces polymères ont été étudiés dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les polymères PE9, PE10 et PEY (configuration plan-plan 25mm, 150°C, h=0,8mm) pour α=0,5 afin d'exacerber au maximum les différences de comportement entre les polymères (Figure II-3).

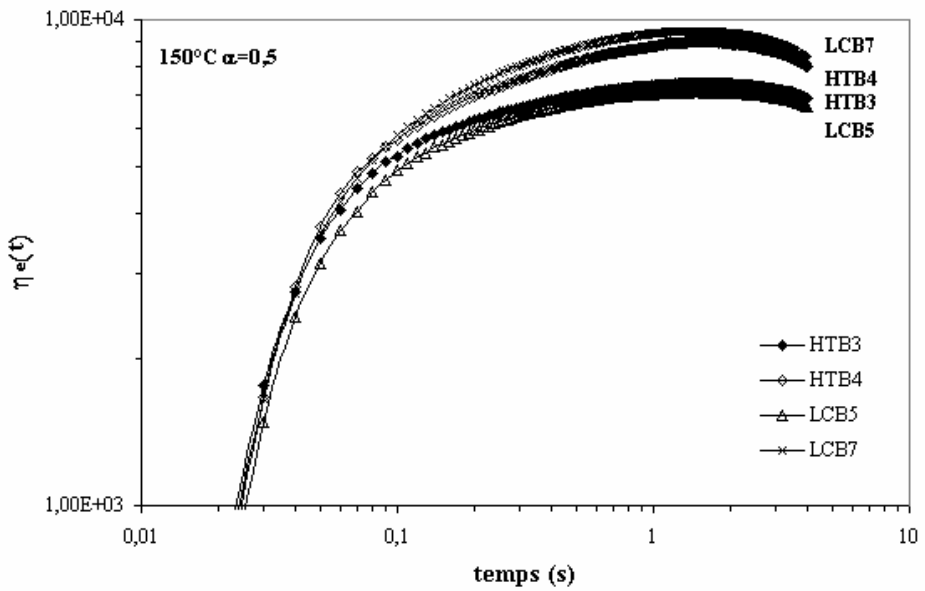


Figure II- 3 : Evolution de la viscosité $\eta_e(t)$ en fonction du temps pour les PEBDL HTB3, HTB4, LCB5 et LCB7 à 150°C en configuration plan-plan (h=0,8mm) pour α=0,5.

La courbe de la viscosité en fonction du temps révèle essentiellement l'influence de la masse molaire sur la valeur asymptotique des courbes (Figure II- 3). Pour étudier de façon plus précise l'influence de la masse molaire et des branchements longs sur le phénomène d'adoucissement de la viscosité des polymères, nous avons étudié l'évolution de la viscosité adimensionnalisée $\eta_e(t)/\eta_e(t_{cis}=1,3s)$ en fonction du taux de cisaillement appliqué (Figure II-4).

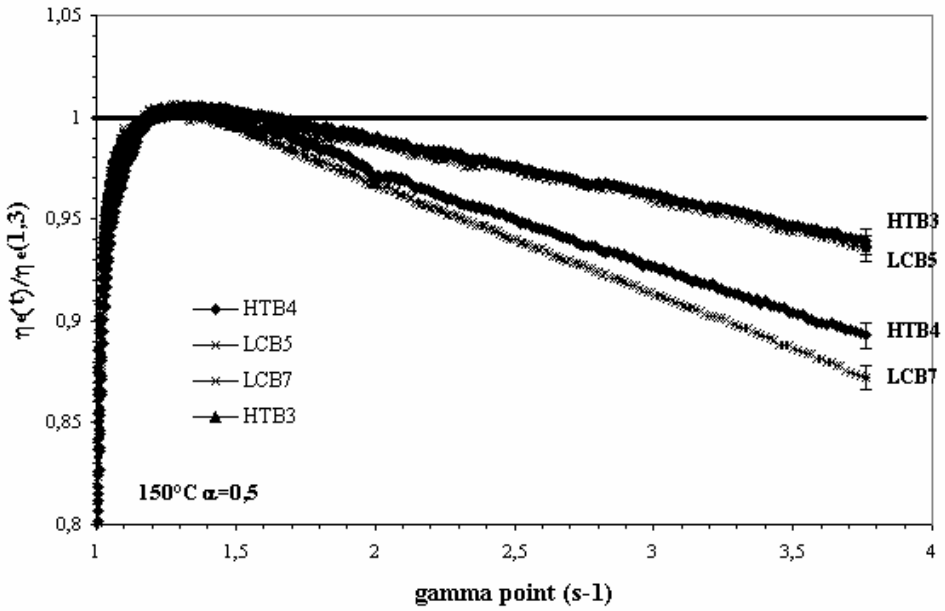


Figure II-4 : Evolution de la fonction $\eta_e(t)/\eta_e(t_{cis}=1,3s)$ en fonction du taux de cisaillement appliqué pour les PEBDL HTB3, HTB4, LCB5 et LCB7 en configuration plan-plan (0,8mm) à 150°C pour α=0,5.

<u>Influence de la masse molaire</u> : (Figure II-4**)**

Pour chaque famille de polymères, linéaires (HTB3, HTB4) ou branchés (LCB5, LCB7), *le polymère de masse molaire la plus importante présente un phénomène d'adoucissement plus fort*. Nous avons quantifié, en pourcentage, l'écart maximum de réponse des polymères obtenu pour $\dot{\gamma}_{max}$ en fonction de leur différence de masse molaire moyenne (Tableau II-3).

PEBDL	**ΔM_w (g/mol)**	**α=0,5 (%)**
HTB3-HTB4	18 000	4,6 ±1,2
LCB5-LCB7	14 000	6,4 ±1,2

Tableau II-3 : Ecarts maxima entre les polymères (HTB3,HTB4) et (LCB5-LCB7) à 150°C pour α=0,5.

Les résultats obtenus sont significatifs par rapport à l'incertitude des mesures.

<u>Remarque</u> : L'écart de comportement entre les polymères LCB5 et LCB7 est plus important qu'entre les polymères HTB3 et HTB4 car l'effet des branchements longs s'additionne à l'effet de la masse.

<u>Effet des branchements longs</u> : (Figure II-4**)**

La comparaison des comportements des polymères (HTB3, LCB5) et (HTB4,LCB7) montre que *la présence de branchements longs renforce également le phénomène d'adoucissement*. La mauvaise distinction entre les comportements des polymères LCB5 et HTB3 provient du faible taux de branchements du polymère LCB5.

Le fait que le polymère branché présente un phénomène d'adoucissement plus important que son homologue linéaire de même masse est peu surprenant. En effet, les théories moléculaires montrent que le spectre de relaxation d'un polymère linéaire dépend en loi de puissance du nombre d'enchevêtrements le long de ses chaînes alors que pour un polymère branché cette dépendance est en loi exponentielle [McLeish et Larson, 1998].

Le phénomène d'adoucissement développé dans le domaine des grandes déformations par les polymères est renforcé à la fois par la présence de branchements longs le long des chaînes et par une augmentation de la masse molaire des polymères.

II.C. Sensibilité de la rhéologie exponentielle

Nous avons cherché à estimer la sensibilité de la rhéologie exponentielle à différents taux de branchements longs des polymères. Pour cela, nous avons comparé le comportement des polymères HTB3, PE10, PEY et de mélanges des polymères PE10 et PEY comportant 50 et 70% en poids de polymère PEY. Ces mélanges PE10/PEY, réalisés à l'état fondu dans le malaxeur interne à 130°C, permettent de faire varier artificiellement le taux de branchements des chaînes (Tableau II-4).

PEBDL	Catalyseur	M_w (g/mol)	ΔM_w/PE10 (g/mol)	LCB	Polymolécularité
PE10	Métallocène	96 000	0	non	2,1
HTB3	Métallocène	108 000	12 000	non	2,8
PEY	Métallocène	93 400	2 600	oui 0,03LCB/10^3C H_2	2,2
Mélanges PE10/PEY 50%	Métallocène	94 700*	1 300	oui	-
Mélanges PE10/PEY 70%	Métallocène	94 180*	1 820	oui	-

Tableau II-4 : Principales caractéristiques des polymères PE10, HTB3, PEY et des mélanges des polymères PE10 et PEY à 50 et 70% en poids de polymère PEY.* Estimées par une loi de mélange.

Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour les polymères LCB et HTB (configuration plan-plan 25mm, 150°C, h=0,8mm, α=0,5). De façon similaire, l'évolution de la viscosité adimensionnalisée $\eta_e(t)/\ \eta_e(t_{cis}=1,3s)$ a été étudiée pour chaque PEBDL en considérant, en première approximation, une dispersion de 0,6% pour les mesures expérimentales des mélanges PE10/PEY. Cette hypothèse se justifie par la très bonne reproductibilité des expériences observées (Figure II-5).

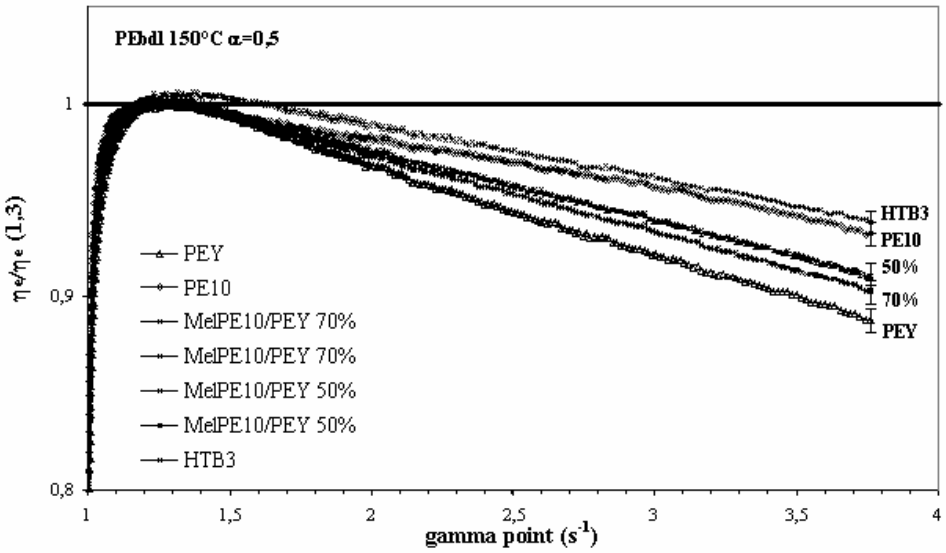


Figure II-5 : Evolution de la fonction $\eta_e(t)/\ \eta_e(t_{cis}=1,3s)$ pour les polymères PE10, PEY, HTB3 et les mélanges PE10/PEY à 50 et 70% en polymère PEY à 150°C pour α=0,5.

Les résultats de la Figure II-5 confirment que la rhéologie exponentielle permet de distinguer des polymères de structures moléculaires très proches. Les écarts de comportement pour $\dot{\gamma}_{max}$ ont été quantifiés par rapport au PE10 (Tableau II-5).

150°C	α=0,5
PE10-HTB3	0,6 ± 1,2
PE10-50% (%)	2,9 ± 1,2
PE10-70% (%)	3,8 ± 1,2
PE10-PEY (%)	5,2 ± 1,2

Tableau II-5 : Ecarts maxima en pourcentage obtenus entre les polymères HTB3, PE10, PEY et les mélanges à 50 et 70% en poids de polymère PEY à 150°C pour α=0,5.

Les résultats du Tableau II-5 montrent que la différence de comportement des polymères PE10 et HTB3 se situe dans le domaine d'incertitude des mesures. Ainsi, un écart de masse de l'ordre de 12 000g/mol n'est pas pertinent par rapport au seuil de sensibilité de la rhéologie exponentielle à ce paramètre. Il en résulte que les écarts de comportement, significatifs par rapport à la dispersion expérimentale, entre le polymère PE10, les mélanges PE10/PEY et le polymère PEY, peuvent être attribués essentiellement à l'influence de différentes teneurs en branchements longs puisque leurs différences de masse molaire sont inférieures à 12 000g/mol. La rhéologie exponentielle présente donc une bonne sensibilité à la présence de faibles quantités de branchements longs même si avec les mélanges PEY/PE10 à 70 et 50% en poids de polymère PEY, on atteint la limite de sensibilité de la méthode.

II.D. Discussion

Des études précédentes, une interprétation physique peut maintenant être apportée sur les différences de comportement observées sur la Figure II-2 entre les polymères PE10, PE9 et PEY et dont les principales caractéristiques structurales sont rappelées dans le Tableau II-6.

PEBDL	Catalyseur	M_w (g/mol)	ΔM_w/PE10 (g/mol)	LCB	Polymolécularité
PE10	Métallocène	96 000	0	non	2,1
PEY	Métallocène	93 400	2 600	oui 0,03LCB/10^3CH_2	2,2
PE9	Ziegler Natta	108 000	12 000	non	3

Tableau II-6 : Principales caractéristiques structurales des polymères PE9, PE10 et PEY.

Les écarts de masses molaires entre les polymères PE10, PE9 et PEY sont très faibles par rapport au seuil de sensibilité de la rhéologie exponentielle à ce paramètre, révélée précédemment (ΔM_{min}=12 000g/mol). La différence de comportement observée entre ces trois polymères peut donc être attribuée uniquement à la présence de chaînes de forte masse molaire dans le polymère PE9 (M_{zPE9}=293 000g/mol ; M_{zPE10}=166 000g/mol) et de branchements longs dans le polymère PEY.

Le polymère PE9 présente un comportement plus fortement non-linéaire que le polymère PEY alors que, d'après la théorie de la reptation, le spectre de relaxation du polymère branché devrait augmenter de façon plus importante en fonction du taux de cisaillement donc du degré d'enchevêtrements de ses branchements (chapitre 1 et 4) que le polymère PE9. Cependant ces résultats sont cohérents avec les caractéristiques structurales de ces deux polymères et, notamment le fait que le polymère PEY est faiblement branché alors que le polymère PE9 présente 0,38% de chaînes de masse molaire supérieures à 10^6g/mol.

II.E. Conclusion

Tous les PEBDL présentent, en rhéologie exponentielle, un phénomène d'adoucissement quelle que soit leur structure moléculaire (branchés ou non). Il en résulte que le cisaillement exponentiel ne permet pas de distinguer aussi facilement que la rhéologie en élongation le comportement d'un polymère branché de son homologue linéaire. A cette difficulté s'ajoute l'incapacité, comme pour toutes les méthodes de rhéologie (dynamique, en élongation, par transformée de Fourier…), de différencier l'influence des chaînes de forte masse molaire de celle des branchements longs.
Malgré cela, la rhéologie exponentielle présente l'avantage de pouvoir distinguer, avec une très bonne sensibilité, la présence de faibles quantités de branchements longs à partir du

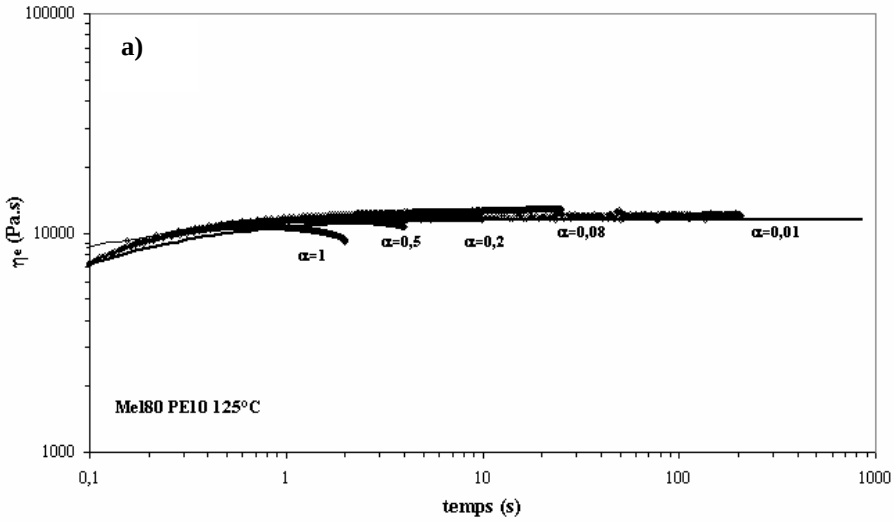
moment où les polymères étudiés ont des masses molaires identiques et que l'on dispose d'un minimum d'informations sur leurs caractéristiques structurales.
En accord avec les différents ordres de grandeur intervenant dans la relaxation des polymères selon leur structure moléculaire, la différence de comportement révélée entre des polymères différents est d'autant plus pertinente en rhéologie exponentielle que le taux de cisaillement appliqué est grand.

III. Influence de la mise en solution des polymères

La mise en solution des polymères réduit l'enchevêtrement des chaînes (chapitre 2). Or, nous avons vu, lors de l'étude des polymères purs, que pour mettre en évidence l'influence des branchements longs ou des chaînes de forte masse molaire dans les PEBDL PE9, PEY et PE10, ces derniers devaient être soumis à un taux de cisaillement suffisamment importante. Il en résulte donc que lors de l'étude des solutions de polymère des taux de cisaillement plus importants devront être appliqués pour obtenir des états de déformation équivalents à ceux observés pour les polymères purs. Or, les rhéomètres classiques, du fait de leur mode de fonctionnement, présentent une plage réduite de taux de cisaillement applicables.

III.A. Résultats

Les PEBDL PE9, PE10 et PEY dilués à 80% en poids dans le squalane ont été étudiés. Ainsi dilués, les polymères PE10 et PEY présentent une température de fusion voisine de 114°C et de 120°C pour le polymère PE9. Pour compenser les effets de la dilution sur la réduction du nombre d'enchevêtrements des polymères, une température de 125°C au lieu de 150°C a été choisie pour étudier ces solutions de polymère.
Les essais ont été réalisés en géométrie plan-plan 25mm en laissant initialement l'outil à la position 0 rad et en appliquant des valeurs du paramètre α comprises entre 0,01 et 1 comme pour les polymères purs (Figure III-1).



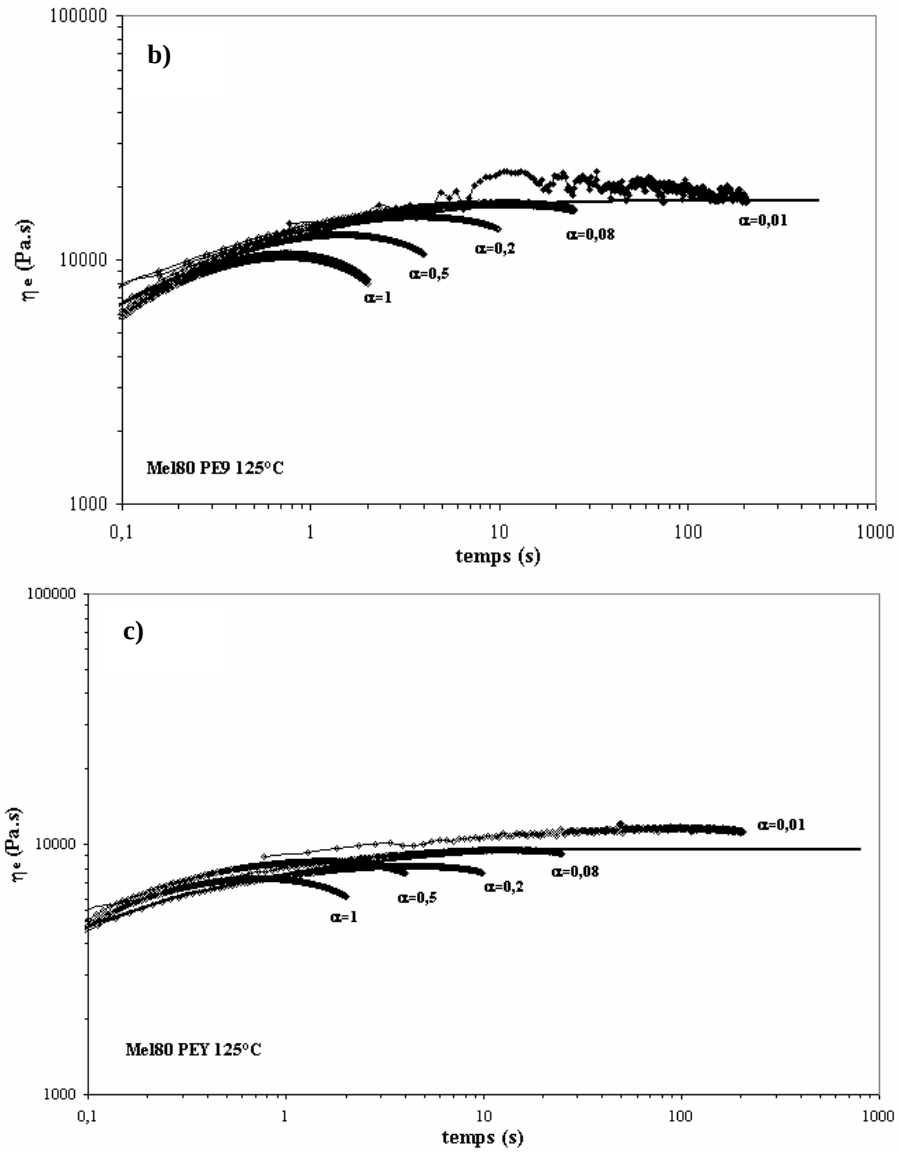


Figure III-1 : Evolution de la viscosité $\eta_e(t,\alpha)$ en fonction du temps pour les polymères PE10 (a)), PE9 (b)) et PEY(c)) en solution dans le squalane à 80% en poids pour différentes valeurs du paramètre α à 125°C.

La Figure III-1 montre que l'utilisation d'une température de 125°C pour l'étude des solutions PEBDL/squalane permet d'observer, pour chaque polymère, un phénomène d'adoucissement pour des valeurs du paramètre α similaires à celles utilisées pour les polymères purs. De plus, les solutions ont la même sensibilité au coefficient d'accélération du cisaillement (α) que les polymères purs. Notamment, le phénomène d'adoucissement s'obtient pour des valeurs du paramètre α plus faibles pour les polymères PE9 et PEY que pour le polymère linéaire PE10. De façon similaire à l'étude menée sur les polymères purs, la viscosité réduite adimensionnalisée $\eta_e(t)/\ \eta_e(t_{cis})$ en fonction du taux de cisaillement appliqué (t_{cis} est le temps à partir duquel le comportement du mélange PEBDL/squalane s'écarte de la prédiction de la viscoélasticité linéaire) a été étudiée pour deux valeurs du paramètre α : α=0,5 (t_{cis}= 1,3s) et α=1 (t_{cis} = 0,8s) (Figure III-2). L'intervalle de confiance considéré est toujours de 0,6%.

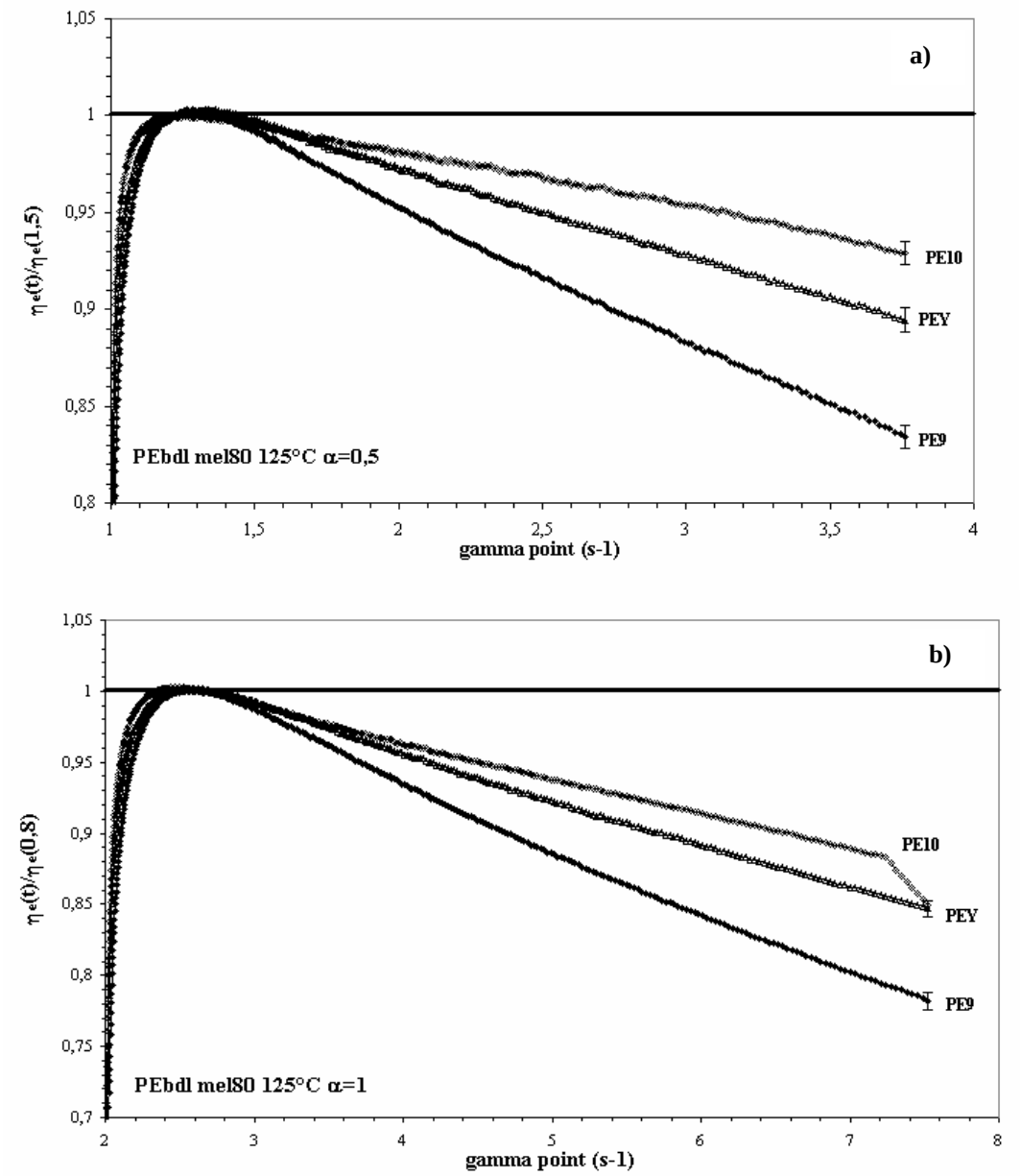


Figure III-2 : Evolution de la fonction $\eta_e(t)/\ \eta_e(t_{cis})$ pour les mélanges à 80% en poids des polymères PE10, PE9 et PEY dans le squalane à 125°C pour deux valeurs du paramètre α a) α=0,5 (t_{cis}=1,3s), b) α=1 (t_{cis}=0,8s).

La Figure III-2 montre que les conditions expérimentales utilisées permettent de distinguer qualitativement et quantitativement les trois PEBDL comme à partir de l'état fondu (Tableau II-1 et Tableau III-1).

125°C	**α=0,5**	**α=1**
PE10-PEY (%)	3,4 ± 1,2	-
PE10-PE9 (%)	9,5 ± 1,2	-
PEY-PE9 (%)	6,1 ± 1,2	6,5 ± 1,2

Tableau III-1 : Ecarts maxima en pourcentage obtenus entre les mélanges à 80% en poids des polymères PE10 et PEY dans le squalane à 125°C pour deux valeurs du paramètre α.

De plus, la mise en solution des polymère ne permet pas d'étendre de façon significative la plage de valeurs attribuables au paramètre α puisque pour α=1, le capteur du couple sature déjà pour le polymère PE10 (Figure III-2-b)). Il faudrait donc encore plus diluer les polymères

pour diminuer les contraintes mises en jeu. Cependant dans ce cas, des taux de cisaillement plus importants devront être appliqués pour observer le phénomène d'adoucissement équivalent à celui observé pour les polymères purs. Les durées des expériences deviendront alors très courtes (<1s) du fait des limitations du rhéomètre ce qui risque d'engendrer des problèmes tels que l'éjection du polymère d'entre les outils.

III.B. Conclusion

La dilution des polymères n'est pas un atout car elle réduit leur état d'enchevêtrement et diminue donc la distinction entre les polymères branchés et non branchés pour une valeur donnée du paramètre α par rapport aux polymères purs. Pour compenser cet effet, des taux de cisaillement plus importants doivent être appliqués. Or dans l'état actuel des choses, nous sommes techniquement limités à ce niveau par le fonctionnement intrinsèque des rhéomètres. Pour cette méthode, la priorité serait donc de mettre au point un nouveau dispositif permettant d'étendre la plage de taux de cisaillement applicables.

IV. Quantification de la rhéologie exponentielle

Jusqu'à présent, nous avons montré que la rhéologie permet de différencier le comportement de polymères ayant différents taux de branchements longs. Par contre, pour quantifier à partir de la rhéologie exponentielle la quantité de branchements longs, il faut disposer d'un modèle moléculaire. Actuellement deux équipes travaillent dans ce domaine, l'équipe de McLeish à Leeds avec le modèle Pom-Pom [McLeish et Larson, 1998] et l'équipe de Wagner à Berlin avec le modèle de la fonction de la contrainte moléculaire [Wagner et al., 2000]. Ces deux modèles dérivent de la théorie du tube ou de la reptation où le principe de Boltzmann a été enrichi afin de rendre compte du comportement des polymères en dehors du domaine de la viscoélasticité linéaire de manières différentes. Les résultats présentés seront ceux obtenus avec le modèle Pom-Pom de McLeish. Wagner, qui a initialement développé son approche pour rendre compte du comportement en élongation des polymères, l'étend actuellement au cisaillement exponentiel. Dans le cadre de ce travail, il n'a donc pas pu être validé.
En premier lieu, un résumé des modèles développés dans le domaine de la viscoélasticité non-linéaire sera présenté afin de mieux comprendre les éléments introduits par McLeish et Wagner dans le modèle du tube initial pour l'étendre au domaine de la viscoélasticité non-linéaire et des polymères branchés.

IV.A. Introduction

Il n'existe pas de théorie quantitative générale pour rendre compte du comportement des polymères dans le domaine de la viscoélasticité non-linéaire. Actuellement, les différentes approches sont, en réalité, des généralisations du principe de Boltzmann qui ne rendent compte que partiellement du comportement non-linéaire des polymères. Ces modèles étendent le domaine de validité du principe de Boltzmann en remplaçant le tenseur infinitésimal par un tenseur de déformation finie : tenseurs de Cauchy ou de Finger (modèles de la viscoélasticité quasi-linéaire ou finie) ou en modifiant, simultanément, le module de relaxation et le tenseur de déformation (équation BKZ ou de Wagner). Nous présenterons le principe de ces approches, qui sont à la base des modèles moléculaires développés et dont nous avons besoin pour extraire des informations quantitatives sur la structure moléculaire des polymères à partir de leur comportement en rhéologie exponentielle.

IV.A.1) Modèle de la viscoélasticité linéaire finie : Modèle de Lodge

Lodge remplace le tenseur de déformation infinitésimale utilisé dans l'expression du principe de Boltzmann par le tenseur de Finger $B_{ij}(t_1,t_2)$ (t_1 : temps durant lequel le matériau est dans sa position de référence et t_2 : temps pour lequel la déformation a évolué relativement à la déformation au temps t_1). Ce tenseur est préférentiellement utilisé car il permet de mieux rendre compte du début de la zone non-linéaire que le tenseur de Cauchy $C_{ij}(t_1,t_2)$. Il introduit également, à la place du module de relaxation, une fonction mémoire m qui ne dépend que du temps (IV.A.1.1).

Equation de Lodge

$$\tau_{ij} = \int_{-\infty}^{t} m(t-t')B_{ij}(t-t')dt' \qquad \textbf{(IV.A.1.1)}$$

Ce modèle est également appelé le modèle 'rubberlike liquid' [Dealy et Wissbrun, 1990].

En explicitant dans l'expression (IV.A.1.1) le tenseur de Finger en fonction du type de sollicitation appliquée (cisaillement, élongation…), la fonction mémoire m, définie par Lodge, apparaît comme identique au module de relaxation défini dans le domaine de la viscoélasticité linéaire. Ce résultat est confirmé par la théorie du réseau temporaire de Lodge (ou modèle de Maxwell convecté) qui à partir de l'équation (IV.A.1.1) et de la théorie de l'élasticité caoutchoutique, adaptée à un réseau temporaire, propose une expression de la fonction mémoire m en fonction du temps identique au module de relaxation défini par le modèle de Maxwell généralisé (chapitre 1, I.D.1.2)
Bien que le modèle de Lodge en conservant une fonction mémoire linéaire, ne puisse pas rendre compte de tous les effets non-linéaires des polymères, il présente l'avantage de rendre compte des premiers écarts au comportement linéaire de façon simple puisqu'il ne fait appel qu'à des paramètres définis dans le domaine linéaire. Pour mieux définir le comportement non-linéaire des polymères, des développements plus sophistiqués du principe de Boltzmann tels que les équations BKZ ou de Wagner ont vu le jour.

Remarque :

Ce modèle a été utilisé par Doshi et Dealy [Doshi et Dealy, 1987] et par Venerus [Venerus, 2000] pour déterminer la valeur asymptotique de la viscosité exponentielle η_e définie à partir du taux de cisaillement instantané en explicitant le tenseur de Finger dans le cas d'une déformation en cisaillement exponentiel. Cependant en régime transitoire, la prédiction du modèle de Lodge pour l'évolution de la viscosité en cisaillement simple au cours du temps est la même que celle du modèle de Maxwell. C'est pour cette raison que, pour les faibles valeurs du paramètre α (faibles taux de cisaillement) en rhéologie exponentielle, le modèle de la viscoélasticité linéaire peut être utilisé en première approximation. Cependant, ceci est de moins en moins vraie au fur et à mesure que le taux de cisaillement appliqué augmente.

IV.A.2) Les équations BKZ

Ce modèle, proposé par Berstein, Kearsley et Zapas, est actuellement à la base des idées développées pour rendre compte du comportement non-linéaire des polymères. Il relie le tenseur des contraintes au tenseur des déformation par l'intermédiaire des invariants I_1 et I_2 des tenseurs de Cauchy et Finger et de la notion d'énergie potentielle élastique $u = u(I_1,I_2,t-t')$ difficilement déterminable expérimentalement dans le domaine des grandes déformations (IV.A.2.1).

$$\tau_{ij}(t) = \int_{-\infty}^{t} \left[2\frac{\partial u}{\partial I_1} C_{ij}(t,t') - 2\frac{\partial u}{\partial I_2} B_{ij}(t,t') \right] dt' \qquad \textbf{(IV.A.2.1)}$$

Sous cette forme, ce modèle est peu utilisé car difficile à mettre en œuvre. Berstein, Kearsley et Zapas en ont alors proposé une expression simplifiée (IV.A.2.2), valable pour un grand nombre de polymères, où l'énergie potentielle élastique u a été factorisée sous la forme de deux fonctions, dépendant respectivement du temps m(t-t') et de la déformation $U(I_1,I_2)$: $u(I_1, I_2, t-t') = m(t-t')U(I_1, I_2)$. La fonction mémoire m est identique à celle de Lodge. Sous cette forme, l'expression du tenseur des contraintes est similaire à celui de Lodge (IV.A.2.2).

$$\tau_{ij}(t) = \int_{-\infty}^{t} \underbrace{m(t-t')}_{\textbf{Fonction mémoire}} \underbrace{\left[2\frac{\partial U}{\partial I_1} C_{ij}(t,t') - 2\frac{\partial U}{\partial I_2} B_{ij}(t,t') \right]}_{\textbf{Tenseur de déformation}} dt' \qquad \textbf{(IV.A.2.2)}$$

Cependant, même sous cette forme, la fonction U devant être déterminée expérimentalement, les équations BKZ sont difficiles à mettre en œuvre. Ce modèle est, en pratique, peu utilisé surtout que ses prédictions pour la contrainte et la première différence de contrainte normale sont les mêmes que celles prévues par le modèle de Wagner (cf. paragraphe suivant) qui est plus simple à mettre en œuvre.

IV.A.3) L'approche de Wagner et les fonctions 'damping'

Wagner a conservé l'approche simple du modèle de la viscoélasticité quasi- linéaire tout en en améliorant sa description du comportement non-linéaire des polymères. Pour cela, il a incorporé dans la fonction mémoire de Lodge d'autres variables que le temps prenant en compte le processus de déformation du polymère (IV.A.3.1). Pour conserver le caractère scalaire de la fonction mémoire de Lodge, Wagner la fait dépendre, en plus du temps, des deux premiers invariants du tenseur de Finger : $M = M[(t-t'), I_1(B_{ij}), I_2(B_{ij})]$.

$$\tau_{ij}(t) = \int_{-\infty}^{t} M[(t-t'), I_1(B_{ij}), I_2(B_{ij})] B_{ij}(t,t') dt' \qquad \textbf{(IV.A.3.1)}$$

Ce modèle apparaît donc comme un cas particulier des équations BKZ où la fonction mémoire ne dérive plus de l'énergie potentielle u. Wagner introduit alors la fonction damping pour factoriser la fonction mémoire M : $M[(t-t'), I_1, I_2] = m(t-t')h(I_1, I_2)$ où $h(I_1,I_2)$ est la fonction damping et m(t-t') la fonction mémoire définie dans le domaine linéaire (IV.A.3.2).

<u>Equation de Wagner</u> $$\tau_{ij}(t) = \int_{-\infty}^{t} m(t-t')h(I_1, I_2) B_{ij}(t,t') dt' \qquad \textbf{(IV.A.3.2)}$$

La non-linéarité du comportement des polymères est alors entièrement contenue dans la fonction damping $h(I_1,I_2)$ qui doit alors être déterminée pour chaque polymère en fonction de la sollicitation imposée. En faisant l'hypothèse que les chaînes polymères enchevêtrées définissent un réseau non affecté par la déformation, Wagner et Stephenson ont assimilé la fonction $h(I_1,I_2)$, à la probabilité qu'un réseau, créé au temps t', ne soit pas modifié par les effets de la déformation jusqu'au temps t [Dealy et Wissbrun, 1987]. Le succès de ce modèle provient de sa mise en œuvre facile bien qu'il ne rende encore compte que partiellement du comportement non-linéaire des polymères.

Une autre expression de l'équation de Wagner faisant intervenir le tenseur des déformations Sij(t), défini par $S_{ij}(t,t') = h(I_1, I_2)B_{ij}(t,t')$, est souvent utilisée dans la littérature notamment, dans les modèles moléculaires :

$$\tau_{ij}(t) = \int_{-\infty}^{t} m(t-t')S_{ij}(t,t')dt' \qquad \textbf{(IV.A.3.3)}$$

IV.A.4) Les modèles moléculaires

Les modèles moléculaires développés dans le domaine de la viscoélasticité non-linéaire résultent d'une extension du modèle de Doi et Edwards [Doi et Edwards, 1986] (chapitre 1). Ces modèles ont été proposés par Wagner [Wagner et al., 2000] et McLeish [Mcleish et Larson, 1998] qui ont étendu, de deux manières différentes, le modèle de base de la reptation.

Doi et Edwards ont fait deux hypothèses pour établir l'équation constitutive de leur modèle (IV.A.4.1) rendant compte de l'évolution des contraintes au cours du temps :

- le rééquilibrage des déformations le long de la chaîne est instantané, ce qui revient à dire que la chaîne n'est pas étirée dans le tube dont la longueur et le diamètre restent constants au cours de la déformation,
- l'indépendance de l'alignement qui résulte du fait qu'il est impossible d'associer une portion de la chaîne à une partie particulière du tube.

$$\sigma(t) = -pE + \int_{-\infty}^{t} m(t-t')S_{DE}(t')dt' \qquad \textbf{(IV.A.4.1)}$$

où p est la pression isotrope, E le tenseur unité, m la fonction mémoire reliée au module linéaire de relaxation G(t) et S_{DE} un tenseur mesurant la déformation non-linéaire subie par le matériau tel que $S_{DE} = 5\left\langle \frac{\vec{u}'.\vec{u}'}{\langle \vec{u}'^2 \rangle} \right\rangle$ où $\vec{u}'$ est le vecteur unitaire de l'orientation du tube [Wagner et al, 2000].

Du fait que le modèle de Doi et Edwards impose des dimensions fixes au tube dans lequel se déplace les chaînes lors d'une déformation, il ne peut pas rendre compte du phénomène de durcissement observé en élongation pour les polymères branchés. Cet échec provient également du fait que la dynamique de relaxation des polymères branchés est très différente de celle des polymères linéaires décrite par le modèle de Doi et Edwards (cf chapitre 1). *L'amélioration du modèle du tube, réalisée par Wagner et McLeish, se situe au niveau de l'introduction de l'étirage du tube au cours de la déformation et la prise en compte d'une dynamique de relaxation différente selon la structure moléculaire des polymères.*

Wagner [Wagner et al, 2000] introduit l'étirage dans le modèle de Doi et Edwards en ajoutant un terme d'étirage f directement dans l'intégrale de l'équation constitutive de Doi et Edwards (IV.A.4.1) :

$$\sigma(t) = -pE + \int_{-\infty}^{t} m(t-t')\ f^2\ S_{DE}(t')dt' \qquad \textbf{(IV.A.4.2)}$$

La fonction f appelée 'fonction de la contrainte moléculaire' rend compte des tensions dans la chaîne de Rouse. Elle est définie par rapport au diamètre 'a' du tube qui varie au cours du temps, par la relation : $f = a_0/a$ où a_0 est le diamètre du tube à l'équilibre. La fonction f

apparaît alors comme une fonction du vecteur unitaire de l'orientation du tube $\vec{u}'$ selon une expression différente lorsque le polymère est branché ou linéaire.

De façon différente, McLeish introduit cette notion dans le modèle de Doi et Edwards en ajoutant un terme d'étirage λ en pré-facteur devant l'intégrale (IV.A.4.3).

$$\sigma(t) = -pE + \lambda^2(t) \int_{-\infty}^{t} m(t-t') S_{DE}(t') dt' \qquad \textbf{(IV.A.4.3)}$$

De ce fait, il doit définir, contrairement à Wagner, une équation supplémentaire à celle du tenseur d'orientation S pour rendre compte de l'évolution de l'étirage du tube au cours du temps. Contrairement aux autres modèles moléculaires, deux temps de relaxation, τ_b le temps de relaxation de l'orientation des chaînes et τ_s le temps de relaxation de l'étirage des chaînes, sont introduits. L'approche de McLeish est par conséquent plus complexe pour un calcul numérique. L'influence de la structure moléculaire des polymères sur leur relaxation est prise en compte dans l'expression (IV.A.4.3) par la forme du module de relaxation ou de la fonction mémoire m différente selon que le polymère est branché ou linéaire puisque la dynamique de relaxation n'est alors plus contrôlée par les mêmes processus (cf chapitre 1).

Bien que différentes, les approches de Wagner et McLeish ont permis d'améliorer les prédictions du modèle du tube de Doi et Edwards. Notamment, elles permettent de rendre compte du phénomène de durcissement développé par les polymères branchés en élongation.

IV.B. Le modèle Pom-Pom

IV.B.1) Introduction

Ce modèle est une application de l'approche moléculaire développée par McLeish au cas d'une molécule générique pom-pom [McLeish et Larson, 1998]. En effet, pour pourvoir rendre compte du comportement des polymères commerciaux dont la structure moléculaire est souvent complexe car irrégulière, McLeish utilise une molécule schématique suffisamment simple pour pouvoir en décrire ses mouvements, mais tout de même suffisamment compliquée pour présenter un comportement similaire aux polymères industriels. De ce fait, cette molécule doit posséder à la fois des chaînes avec des extrémités libres (ramifications) et des segments de chaîne compris entre deux branchements responsables du phénomène de durcissement en élongation (Figure IV-1).

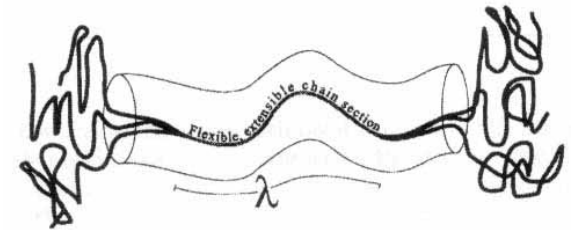


Figure IV-1 : Molécule pom-pom avec un nombre de branchements q=3.

Une molécule pom-pom (Figure IV-1) est composée de deux points de branchement en étoile identique, reliés par un squelette carboné (backbone) sans extrémité libre. Elle est définie par les paramètres moléculaires suivants :

- la masse molaire du squelette carboné M_b,
- la masse molaire des branchements M_a,
- le nombre de ramifications q aux points de branchements.

La masse molaire entre enchevêtrements M_e est également un paramètre moléculaire important et est utilisée pour normaliser les masses molaires définies précédemment : $s_a=M_a/M_e$ et $s_b=M_b/M_e$. Ces deux grandeurs mesurent respectivement la longueur entre enchevêtrements des branchements et du squelette carboné.

La dynamique de relaxation d'une molécule pom-pom résulte tout d'abord de la relaxation de ses branchements latéraux munis d'une extrémité libre selon un processus activé similaire à celui décrit pour un polymère en étoile (chapitre 1), puis de la relaxation du squelette carboné selon un phénomène de reptation qui entraîne la pénétration du point de branchement dans le tube de la chaîne principale sur une longueur s_c (Figure IV-2). Ce phénomène de rétraction des points de branchements n'est pas favorable du point de vue énergétique et ne peut donc se produire que lorsque l'étirage du squelette carboné est supérieur ou égal à la tension engendrée par ses branchements latéraux. Or, pour qu'une chaîne statistique maintienne sa longueur d'équilibre, elle doit être soumise à ses extrémités à une force Brownienne égale à kT/a (a : diamètre du tube entourant la chaîne). Le squelette carboné de la molécule pom-pom peut donc soutenir une tension maximale de qkT/a le long de sa chaîne où q est le nombre de branchements latéraux. Il ne peut donc être étiré qu'au maximum d'un facteur q par rapport à sa position d'équilibre au delà de cette valeur, le point d'ancrage du branchement pénètre dans son tube ((Figure IV-2).

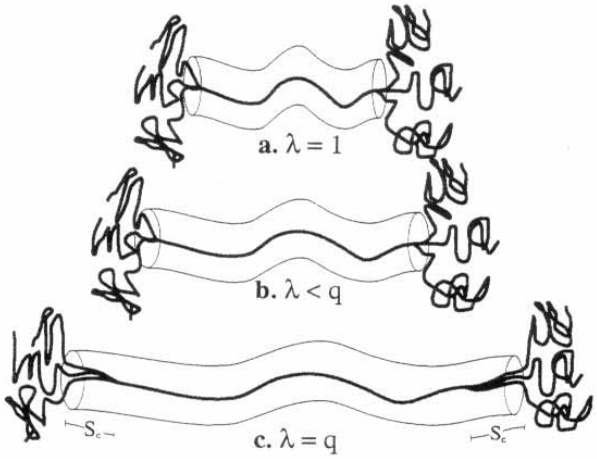


Figure IV-2 : Structure d'une molécule pom-pom pour q=3 à différents degrés d'étirage. L'étirage du squelette carboné est représenté par la variable dynamique $\lambda(t)$ et la rétraction des branchements latéraux dans le tube par la variable $s_c(t)$.

Des considérations précédentes, il ressort que la dynamique de relaxation d'une molécule pom-pom est dominée par la relaxation de son squelette carboné entre les deux points de branchement, dont la contribution au tenseur des contraintes est alors dominante.

Le comportement d'une molécule pom-pom est donc décrit par les trois variables dynamiques S, λ et s_c rendant compte de l'évolution au cours du temps de l'état du squelette carboné selon les équations présentées dans le Tableau IV-1, valables que pour des temps supérieurs au temps de relaxation des ramifications.

- le tenseur **S=<u.u>** décrit l'orientation moyenne de l'ensemble des squelettes carbonés (u est un vecteur unitaire parallèle au tube),
- λ rend compte de l'étirage du squelette carboné à chaque instant. C'est une grandeur adimensionnelle définie comme le rapport de la longueur du squelette carboné à l'instant t sur sa longueur d'équilibre. L'extension de la chaîne n'est pas infinie mais bornée par la tension générée par ses branchements latéraux d'où $\lambda(t) \leq q$ où q est le nombre de branchements latéraux. Cette hypothèse permet d'éviter l'extension infinie des chaînes

dans les écoulements en élongation prédite par les modèles d'haltères élastiques ou de chaînes gaussiennes,

- $\mathbf{s_c}$ est la longueur sur laquelle les branchements latéraux se rétractent dans le tube du squelette carboné. Pour être cohérent avec la physique du modèle, ce paramètre ne prend une valeur différente de zéro que lorsque q=λ. Il en résulte que les paramètres λ et s_c jouent des rôles complémentaires puisqu'ils ne varient jamais en même temps en fonction du temps. Comme nous le verrons plus tard, la pénétration des points d'encrage dans le tube du squelette carboné réduit son temps de relaxation.

Orientation

$$\frac{D}{Dt}\mathbf{A} = \mathbf{K}.\mathbf{A} + \mathbf{A}.\mathbf{K}^T - \frac{1}{\tau_b}(\mathbf{A} - \mathbf{I}) \quad \text{avec } \mathbf{S} = \frac{\mathbf{A}}{tr\mathbf{A}} \qquad \textbf{(IV.B.1.1)}$$

K : tenseur gradient de vitesse

τ_b temps de relaxation de l'orientation de la chaîne carbonée, $\tau_b = \frac{4}{\pi^2} s_b^2 \phi_b \tau_a(L)q$

ϕ_b = fraction de squelettes carbonés qui n'a pas relaxé
q=nombre de branchements latéraux
τ_a (q)= temps de relaxation des branchements selon un processus activé (chapitre 1)
$s_b=M_b/M_e$ (M_b masse du branchement, M_e masse entre deux enchevêtrements)

Etirage

$$\frac{D}{Dt}\lambda = \mathbf{K}:\mathbf{S}\lambda - \frac{e^{\nu^*(\lambda-1)}}{\tau_s}(\lambda - 1) \qquad \textbf{(IV.B.1.2)}$$

ν* = constante de couplage de frottement

τ_s temps de relaxation de l'étirage de la chaîne carbonée **(τ_s<τ_b)**, $\tau_s = s_b \tau_a(L)q$

q=nombre de branchements latéraux
τ_a (q)= temps de relaxation des branchements selon un processus activé (chapitre 1)
$s_b=M_b/M_e$ (M_b masse du branchement, M_e masse entre deux enchevêtrements)

Contrainte

$$\sigma = 3G_0\phi_b^2\lambda^2\mathbf{S} \qquad \textbf{(IV.B.1.3)}$$

G_0= valeur au plateau du module
ϕ_b = fraction de squelettes carbonés qui n'a pas relaxé

Tableau IV-1 : Equations constitutives du modèle pom-pom [McLeish et Larson, 1998].

Les équations du Tableau IV-1 correspondent à l'approche différentielle du modèle pom-pom qui permet, par rapport à l'approche intégrale initialement développée, de faciliter les calculs nécessaires pour rendre compte de la rhéologie des polymères. En effet, l'évolution du tenseur d'orientation S(t) était initialement donnée par une forme intégrale reliée au tenseur du gradient de déformation, dont l'expression peut être trouvée dans l'article de McLeish et Larson [McLeish et Larson, 1998]. Elle était alors lourde à calculer malgré l'utilisation du tenseur de Curie. McLeish et Larson ont montré que dans le cas d'écoulements en élongation et en cisaillement, les résultats donnés par les approches intégrales et différentielles sont équivalents.

La caractéristique de l'approche de McLeish est de définir deux temps de relaxation pour rendre compte de la relaxation de l'orientation et de l'étirage moyen du squelette carboné qui dépendent exponentiellement du nombre d'enchevêtrements le long des branchements.

IV.B.2) Application du modèle pom-pom à la rhéologie exponentielle

Les équations du modèle pom-pom présentées dans le Tableau IV-1 ont été résolues de façon analytique par Graham et al. [Graham et al., 2001] dans le cas d'un cisaillement exponentiel. L'analyse étant réalisée pour des t>>1/α, les résultats sont valables pour une vraie et une pseudo-déformation exponentielle. Cette résolution analytique des équations d'orientation et d'étirage du modèle pom-pom dans le cas d'un cisaillement exponentiel a permis également de comparer leurs évolutions par rapport à celles observées dans d'un écoulement en élongation planaire :

Orientation : L'orientation du squelette carboné résulte d'un compromis entre son temps de relaxation τ_b et le taux de cisaillement $\dot{\gamma} = \alpha \times e^{\alpha t}$. L'avantage du cisaillement exponentiel, par rapport au cisaillement simple ou l'élongation, est que le taux de cisaillement appliqué croit au cours du temps. Ainsi, quel que soit le temps de relaxation τ_b des chaînes, il existera toujours un taux de cisaillement suffisamment important pour produire une orientation des ces dernières.

Etirage : L'étirage du squelette carboné résulte cette fois d'un compromis entre son temps de relaxation τ_s et le taux de cisaillement $\dot{\gamma} = \alpha \times e^{\alpha t}$. L'analyse montre alors que le terme $\left[(K:S) - \frac{1}{\tau_s}\right]$ de l'équation différentielle (IV.B.1.2) régissant l'évolution de l'étirage au cours du temps est toujours positif. Il en résulte que l'étirage augmente toujours lors d'un cisaillement exponentiel de façon similaire à un écoulement en élongation jusqu'à atteindre sa valeur limite λ_{max}=q. La théorie permet de montrer que la variation du taux d'étirage au cours du temps est telle que $\lambda(t) \propto \exp\left[\left(\alpha - 1/\tau_s\right)t\right]$.

Contrainte : L'évolution de la contrainte à laquelle est soumise une molécule pom-pom (IV.B.1.3) est tout d'abord dominée par l'évolution au cours du temps de la fonction d'étirage λ puisqu'elle dépend selon une loi en puissance de cette fonction. La contrainte augmente donc exponentiellement au cours du temps jusqu'à ce que λ atteigne sa valeur maximale q. A partir de ce moment, la contrainte suit l'évolution de la fonction d'orientation S_{xy} qui décroît exponentiellement au cours du temps.

En conclusion :

- ☞ un écoulement en cisaillement exponentiel oriente les chaînes comme un cisaillement simple et les étire comme un écoulement en élongation. Cependant du fait du caractère rotationnel de ce type d'écoulement, l'étirage des chaînes est réduit par rapport à un écoulement en élongation,
- ☞ la contrainte à laquelle une molécule pom-pom est soumise durant une déformation exponentielle est maximale lorsque son étirage λ est maximum λ=q. Au-delà de cette valeur, elle diminue au cours du temps.

Initialement, le modèle de McLeish rend compte du comportement des polymères par un mélange de molécules pom-pom identiques. Cependant, une telle approche ne peut rendre compte que du comportement de polymères monomoléculaires. Inkson et al. [Inkson et al.,

1999] ont alors généralisé l'approche de McLeish et Larson pour pouvoir rendre compte du comportement de polymères industriels : le modèle pom-pom multimodes. Ce modèle est constitué d'une superposition de molécules pom-pom non couplées entre elles, caractérisées par différents temps de relaxation et un nombre de branchements q différents. La réponse en contrainte du polymère est alors obtenue en sommant les contributions définies par les équations du Tableau IV-1 de chaque molécule pom-pom (IV.B.2.1) :

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n} \sigma_i = 3 \sum_{i=1}^{n} g_i \lambda_i^2 S_i \qquad \textbf{(IV.B.2.1)}$$

Le modèle pom-pom multimodes est donc un modèle moléculaire non plus à deux paramètres (τ_{bi} , τ_{si}) comme le modèle initial, mais à quatre paramètres g_i, τ_{bi}, τ_{si} et q_i :

- ☞ g_i et τ_{bi} sont déterminés à partir du comportement linéaire du polymère (spectre de Maxwell),
- ☞ q_i et τ_{si} sont déterminés à partir du comportement non linéaire des polymères.

Graham et al. [Graham et al, 2001] ont montré que pour un PEBD, le modèle pom-pom multimodes permet d'obtenir, connaissant le spectre linéaire du polymère, le spectre non-linéaire (q_i,τ_{si}) de ce dernier par l'ajustement de son comportement en rhéologie exponentielle. Ce résultat nous permet d'envisager d'obtenir, pour chaque polymère étudié en rhéologie exponentielle, les molécules pom-pom qui doivent être considérées pour rendre compte de leur comportement. Plus les valeurs du paramètre q_i seront élevées, plus le polymère pourra être considéré comme branché. Cependant, l'obtention du spectre non-linéaire à partir des données obtenues en rhéologie exponentielle est plus difficile qu'à partir des données en élongation car un mode étiré ne présente pas forcément une contribution importante sur la contrainte globale du polymère du fait que son orientation et donc sa contrainte diminuent au cours du temps [Suneel et al., 2001]. Graham et al. ont montré, dans le cas de PEBD, que pour qu'un mode i ait une contribution significative dans le comportement du polymère en rhéologie exponentielle, son spectre de relaxation linéaire doit répondre à la condition (IV.B.5) :

$$\tau_{bi} g_i \geq \left(\frac{\tau_{bi}}{\tau_{si}} \right) \sum_{j>i} \tau_{bj} g_j \qquad \textbf{(IV.B.2.2)}$$

le rapport de τ_{bi} sur τ_{si} est inférieur à 3 et j représente les modes relaxant plus rapidement que le mode i.

Les écoulements en cisaillement exponentiel ne sont donc pas sensibles à certains modes donc certaines molécules pom-pom et, notamment à celles caractérisant les longs temps de relaxation dont le produit $g_i\tau_{bi}$ est souvent faible. Le choix des paramètres non-linéaires de ces modes ne pourra donc pas être pertinent. De ce fait, le modèle pom-pom multimodes rend donc difficilement compte du comportement en rhéologie exponentielle des polymères pour de faibles vitesses de déformation qui sont particulièrement sensibles aux fortes masses molaires.

Cependant, le respect de la relation (IV.B.2.2) n'implique pas que la sensibilité de la rhéologie exponentielle au choix des paramètres non-linéaires soit très bonne [Suneel et al, 2001]. Notamment, Graham montre que si les paramètres non-linéaires déterminés à partir du comportement en élongation peuvent bien rendre compte du comportement en rhéologie exponentielle des polymères, l'inverse n'est pas garantie [Graham et al, 2001] [Suneel et al, 2001] .

IV.B.3) Résultats

Nous avons ajusté avec le modèle pom-pom multimodes le comportement en rhéologie exponentielle des polymères métallocènes PE10, PEY et PEX. L'objectif étant de corréler leurs différences de comportements macroscopique à l'ensemble des valeurs de leur spectre non-linéaire et, notamment de celles des paramètres q_i nécessaires. Pour cela, nous disposons d'un programme développé sur le logiciel Excel par Graham, qui nous permet de résoudre les équations du modèle pom-pom en imposant la valeur du paramètre α, le temps total d'application de la déformation et le spectre de relaxation linéaire à 150°C des polymères constitué de 11 modes (Annexe 2). Ce programme fournit également graphiquement la contribution à la contrainte globale de chaque mode ou molécule pom-pom ainsi que l'évolution de leur étirage au cours du temps.

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que si les paramètres q_i et τ_{si} du modèle permettent de choisir les modes qui sont étirés au cours de la déformation, seuls leurs paramètres linéaires g_i et τ_{bi}, leur assurent une contribution significative dans la contrainte globale. Pour cette raison, avant de nous lancer dans la détermination des paramètres non-linéaires définissant chaque polymère, nous nous sommes intéressés à leur spectre de relaxation linéaire. Notamment, nous avons cherché à savoir si ces derniers vérifiaient la relation (IV.B.2.2) leur assurant une contribution significative dans la contrainte globale. Pour cela, la valeur du rapport $\frac{\sum_{j \succ i} g_j \tau_{bj}}{g_i \tau_{bi}}$ défini à partir des données expérimentales (Annexe 2) a été comparé à l'unité pour chaque mode définissant les PEBDL PE10, PEY et PEX (Figure IV-3). Les valeurs obtenues doivent être inférieures ou voisines de l'unité pour vérifier la relation (IV.B.2.2).

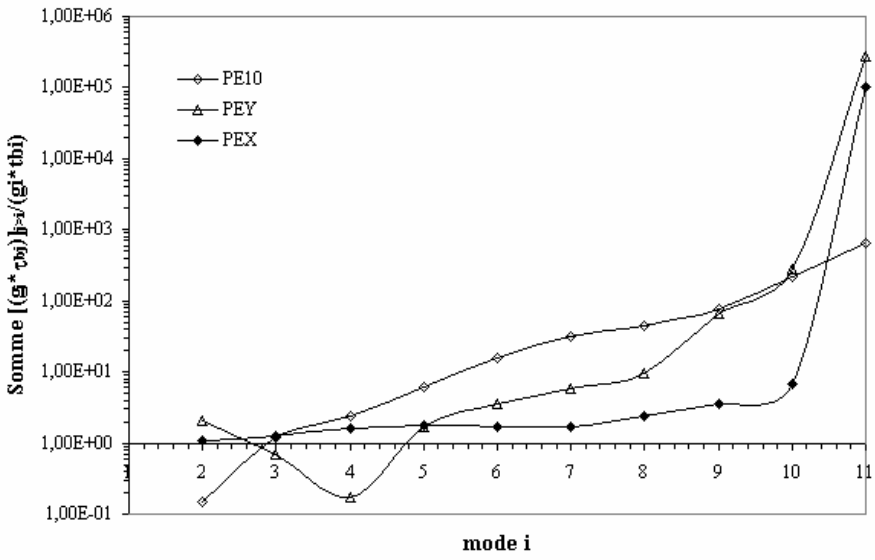


Figure IV-3 : Valeurs du rapport $\sum_{j \succ i} g_j \tau_{bj} / g_i \tau_{bi}$ pour chaque mode définissant les polymères PE10, PEY et PEX.

La Figure IV-3 révèle qu'au-delà des quatre premiers modes qui correspondent aux modes de relaxation les plus rapides, aucun mode ne vérifie la relation (IV.B.2.2). Ainsi, seuls les premiers modes contribuent de façon significative à la contrainte globale. Or généralement, les modes de relaxation rapide sont associés à des molécules pom-pom linéaires donc q_i=1 et

$\tau_{bi}/\tau_{si}=1$ [Graham et al., 2001]. Il semble donc difficile, pour les PEBDL PE10, PEY et PEX, de définir des spectres non-linéaires pertinents reflétant leurs différences structurales.

Pour corroborer les résultats précédents, l'évolution de la viscosité réduite $\eta(t)$ des PEBDL PE10, PEY et PEX obtenue à 150°C pour différentes valeurs du paramètre α (Figure IV-4), a été ajustée par le modèle pom-pom multimodes pour deux cas limites du spectre de relaxation non-linéaire correspondant respectivement à celui d'un polymère linéaire ($q_i=1$ et $\tau_{bi}/\tau_{si}=1$, $\forall i$) et d'un polymère basse densité linéaire (PEBD ou LDPE : Low Density Polyethylene) (Tableau IV-2).

modes	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**
q_i	1	1	1	1	4	5	7	10	20	1	1
τ_{bi}/τ_{si}	1	1	1	1	1,7	1,5	3	3	2	1	1

Tableau IV-2 : Paramètres non-linéaires définis pour un polyéthylène basse densité (LDPE) à partir de son comportement en rhéologie exponentielle [Suneel et al., 2001].

Les valeurs des paramètres non-linéaires (q_i ,τ_{si}) définies pour un PEBD et un polymère linéaire permettent de rendre compte, de façon équivalente, du comportement des polymères PE10 et PEY (Figure IV-4 a) et b)). Ces résultats confirment ceux de la Figure IV-3 et l'impossibilité, pour ces deux polymères, de quantifier par leur spectre non-linéaire leurs différences de comportement en rhéologie exponentielle.

Par contre, pour le polymère PEX dont les paramètres linéaires (g_i ,τ_{bi}) sont moins incompatibles avec la relation (IV.B.2.2) que pour les polymères PE10 et PEY (Figure IV-3), on constate que les ajustements réalisés avec les paramètres non-linéaires d'un PEBD et d'un polymère linéaire ne sont pas équivalents. Notamment, seuls les paramètres non-linéaires définis pour un PEBD permettent de rendre compte de son comportement en rhéologie exponentielle.

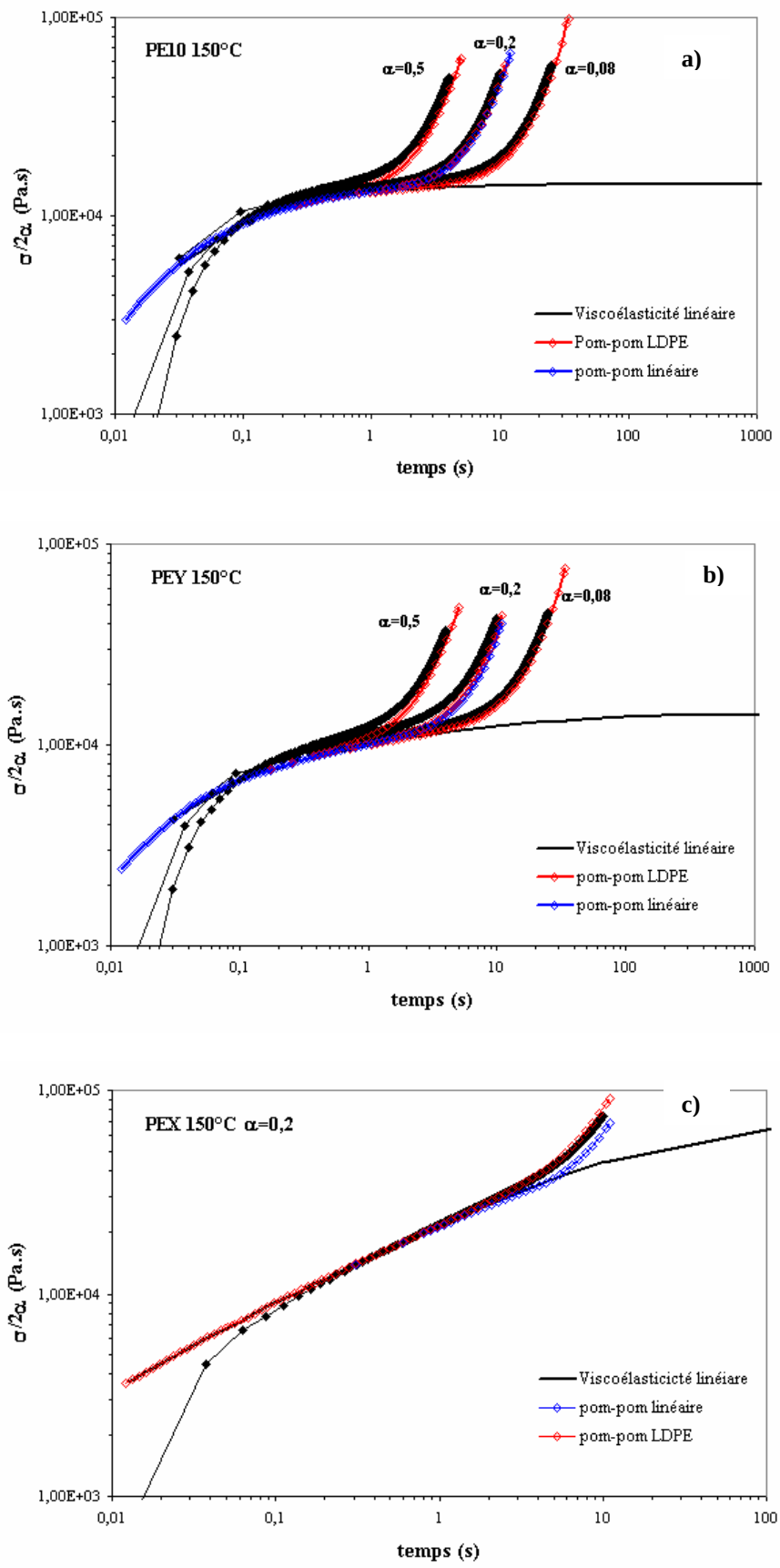


Figure IV-4 : Ajustement des résultats expérimentaux obtenus à 150°C en rhéologie exponentielle pour les PEBDL PE10 (a)), PEY (b)) et PEX (c)) pour différentes valeurs du paramètre α.

Pour étudier plus précisément la sensibilité du modèle pom-pom multimodes à la structure moléculaire d'un polymère fortement branché, nous avons étudié ses prédictions (Figure IV-5) pour différentes valeurs des paramètres non-linéaires (q_i ,τ_{si}) (Tableau IV-3).

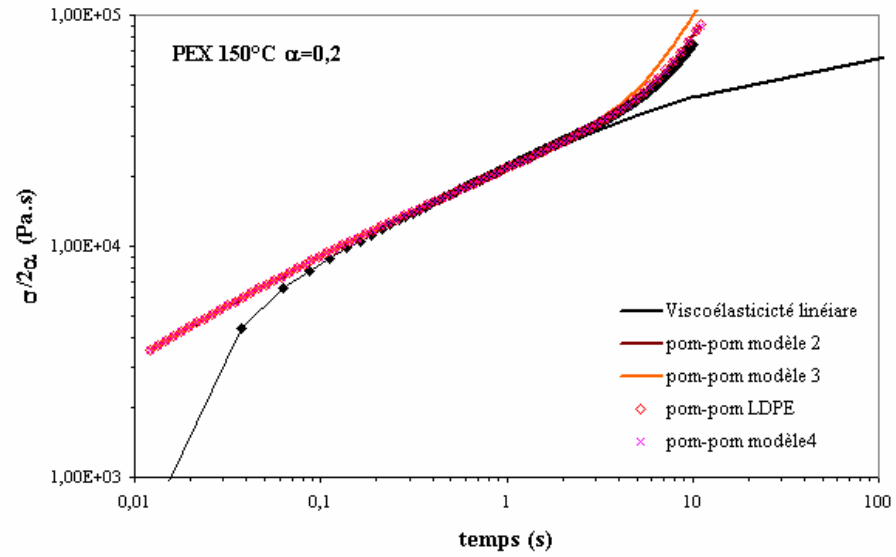


Figure IV-5 : Ajustement par le modèle pom-pom multimodes du comportement du polymère PEX pour α=0,2 et différentes valeurs des paramètres non-linéaires (q_i ,τ_{si}).

Modèle LDPE :

mode	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**
q_i	1	1	1	1	4	5	7	10	20	1	1
τ_{bi}/τ_{si}	1	1	1	1	1,7	1,5	3	3	2	1	1
τ_{si}	2,83.e^{-3}	1,2.e^{-2}	3,95. e^{-2}	0,118	0,222	0,813	1,27	4	19,05	121	382

Modèle2 :

mode	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**
q_i	1	1	1	1	4	5	7	8*	10*	1	1
τ_{bi}/τ_{si}	1	1	1	1	1,7	1,5	3	3	2	1	1
τ_{si}	2,83.e^{-3}	1,2.e^{-2}	3,95. e^{-2}	0,118	0,222	0,813	1,27	4	19,05	121	382

Modèle3 :

mode	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**
q_i	1	1	1	1	4	5	7	10	20	1	1
τ_{bi}/τ_{si}	1	1	1	1	1,7	1,5	1*	1*	2	1	1
τ_{si}	2,83.e^{-3}	1,2.e^{-2}	3,95. e^{-2}	0,118	0,222	0,813	3 ,82	12	19,05	121	382

Modèle4 :

mode	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**
q_i	1	1	1	1	2*	2*	7	10	20	1	1
τ_{bi}/τ_{si}	1	1	1	1	1,7	1,5	3	3	2	1	1
τ_{si}	2,83.e^{-3}	1,2.e^{-2}	3,95. e^{-2}	0,118	0,222	0,813	1,27	4	19,05	121	382

Tableau IV-3 : Paramètres non-linéaires utilisés pour ajuster avec le modèle pom-pom multimodes le comportement en rhéologie exponentielle (α=0,2) du polymère PEX présenté sur la Figure IV-5.
* Valeurs des paramètres (q_i ,τ_{si}) évoluant dans chaque modèle par rapport aux données d'un LDPE.

Choix des valeurs des paramètres non-linéaires (q_i ,τ_{si}) des modèles :

D'après les conditions expérimentales choisies (α=0,2), les chaînes étirées durant les expériences ont un temps de relaxation τ_S de l'ordre de 5s ($\alpha \times \tau_S \sim 1$). Pour être cohérent avec les conditions expérimentales précédentes, le modèle pom-pom doit solliciter les molécules ou modes dont le temps de relaxation est de cet ordre de grandeur (modes 8 et 9 dans notre cas, Tableau IV-3). Dans l'approche de McLeish l'étirage au cours du temps du squelette carboné d'une molécule pom-pom est gouverné par son nombre de ramifications q à ses extrémités (λ_{max}=q) et par son temps de relaxation τ_{Si} ($\lambda_i \approx \exp\left((\alpha - 1/\tau_{si})t\right)$. De ce fait pour étudier la sensibilité du modèle multimodes à la structure moléculaire du polymère, nous avons fait varier les valeurs du paramètres q_i choisies (modèles LDPE et 2) et celles du paramètre τ_{Si} (modèles LDPE et 3). Par ailleurs, les valeurs du modèle 4 (Tableau IV-3) ont été choisies de sorte à s'assurer que les résultats obtenus sur la Figure IV-5 ne résultent pas du fait que les modes 8 et 9 ne correspondent pas aux modes dont la contribution dans la contrainte globale est la plus importante (Figure IV-3, Figure IV-7).

Remarque :
Les valeurs des paramètres q_i et τ_{bi}/τ_{si} sont imposées égales à l'unité pour les modes relaxant très vite (chaînes quasi-linéaires) mais aussi pour les modes relaxant très lentement (modes 10 et 11) dont les contributions au niveau de la contrainte globale sont négligeables.

Les résultats de la Figure IV-5 indiquent que seuls les paramètres non-linéaires du modèle 3 permettent de prévoir un ajustement du comportement du polymère PEX différent de celui des modèles LDPE, 2 et 4. Notamment en accord avec la théorie, le modèle 3 prévoit un étirage des chaînes plus important lorsque leur temps de relaxation τ_s augmente. Le modèle pom-pom apparaît donc comme sensible, dans ce cas, uniquement au paramètre $\tau_{si.}$ L'approche de McLeish et Larson n'apparaît donc pas pertinente pour fournir une information sur le degré de branchements des polymères par l'intermédiaire du paramètre q_i.

Par ailleurs, pour vérifier que l'insensibilité au choix des paramètres non-linéaires des polymères PE10 et PEY observée sur la Figure IV-4 n'est pas liée à un mauvais choix de leurs valeurs, une étude similaire à celle menée sur le polymère PEX a été réalisée sur le comportement du polymère PEY pour α=0,2 (Figure IV-6) pour des familles de paramètres non-linéaires choisies pour des raisons similaires à celles énoncées précédemment : modèles LDPE, 3, 4 et 5 (Tableau IV-4). Le modèle 5 présente l'avantage par rapport aux autres modèles de modifier les valeurs du paramètre q_i des modes 5 et 6 qui sont des modes dominants dans la contrainte globale (Figure IV-7).

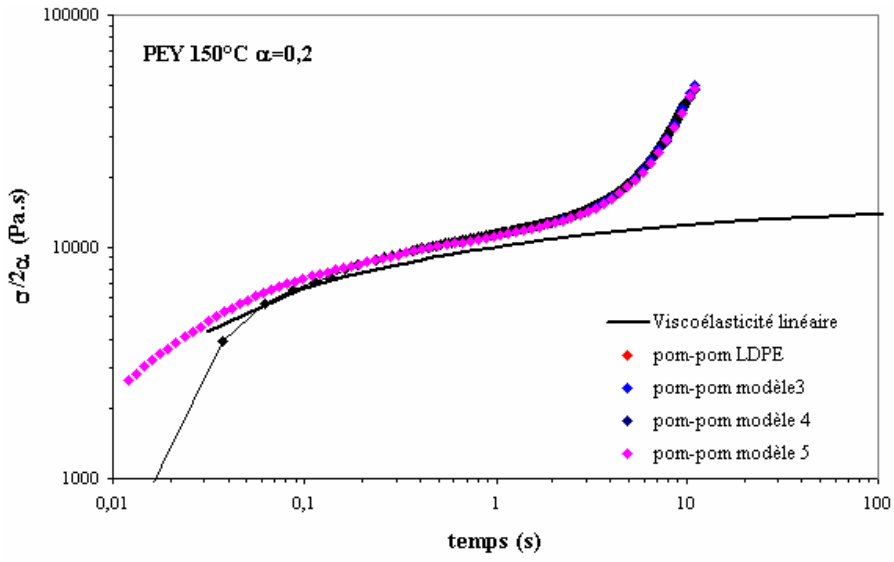


Figure IV-6 : Ajustement par le modèle pom-pom multimodes du comportement du polymère PEY (α=0,2) pour différentes valeurs des paramètres non-linéaires (q_i ;τ_{si}).

Modèle LDPE :

mode	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
q_i	1	1	1	1	4	5	7	10	20	1	1
τ_{bi}/τ_{si}	1	1	1	1	1,7	1,5	3	3	2	1	1
τ_{si}	7,8.e^{-3}	6,3.e^{-3}	7,04. e^{-2}	2,84. e^{-2}	0,11	0,78	2,45	15,4	97,3	1840	1,16. e^{-4}

Modèle3 :

mode	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
q_i	1	1	1	1	4	5	7	10	20	1	1
τ_{bi}/τ_{si}	1	1	1	1	1,7	1,5	1*	1*	2	1	1
τ_{si}	7,8.e^{-3}	6,3.e^{-3}	7,04. e^{-2}	2,84. e^{-2}	0,11	0,78	7,35	46,3	97,3	1840	1,16. e^{-4}

Modèle4 :

mode	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
q_i	1	1	1	3*	5*	5	7	10	20	1	1
τ_{bi}/τ_{si}	1	1	1	1	1,7	1,5	3	3	2	1	1
τ_{si}	7,8.e^{-3}	6,3.e^{-3}	7,04. e^{-2}	2,84. e^{-2}	0,11	0,78	2,45	15,4	97,3	1840	1,16. e^{-4}

Modèle5 :

mode	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
q_i	1	1	1	1	2*	2*	7	10	20	1	1
τ_{bi}/τ_{si}	1	1	1	1	1,7	1,5	3	3	2	1	1
τ_{si}	7,8.e^{-3}	6,3.e^{-3}	7,04. e^{-2}	2,84. e^{-2}	0,11	0,78	2,45	15,4	97,3	1840	1,16. e^{-4}

Tableau IV-4 : Paramètres non-linéaires utilisés pour ajuster, avec le modèle pom-pom multimodes, le comportement en rhéologie exponentielle (α=0,2) du polymère PEY présenté sur la Figure IV-6.
* Valeurs des paramètres (q_i ,τ_{si}) évoluant dans chaque modèle par rapport aux données d'un LDPE.

Les prédictions des différents modèles sur la Figure IV-6 confirment alors que, dans le cas du polymère PEY, le modèle pom-pom ne présente de sensibilité à aucun des deux paramètres non-linéaires (q_i,τ_{si}). Les mêmes résultats sont obtenus pour le polymère PE10.

Pour mieux comprendre la différence de sensibilité du modèle pom-pom aux paramètres τ_{si} pour les polymères PEY et PEX, l'évolution de la contribution de chaque mode à la contrainte globale au cours du temps a été étudiée (Figure IV-7).

PEX : **PEY :**

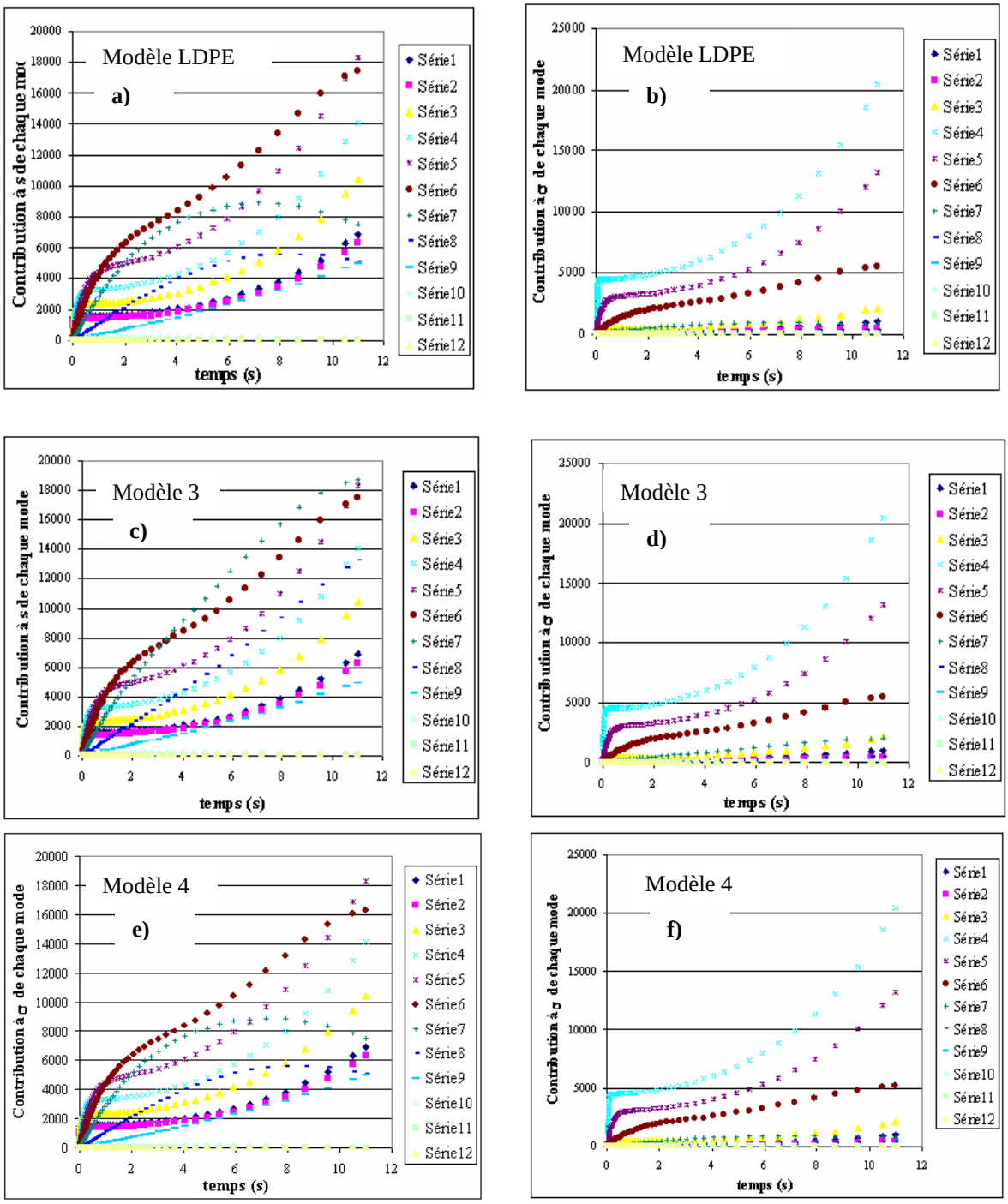


Figure IV-7 : Contribution à la contrainte de chaque mode en fonction du temps pour les polymères PEX et PEY (α=0,2). Les valeurs des paramètres non-linéaires sont données dans le Tableau IV-3 pour le polymère PEX et dans Tableau IV-4 pour le polymère PEY.

De la Figure IV-7, il apparaît que quelle que soit la famille de paramètres non-linéaires choisie pour le polymère PEY, les modes 4, 5 et 6 présentent la contribution à la contrainte globale la plus importante. Par contre pour le polymère PEX, les valeurs utilisées pour les paramètres non-linéaires permettent d'obtenir pour le modèle 3, une contribution majoritaire du mode 7 qui ne vérifie pourtant pas la relation (IV.B.2.2). Ces résultats révèlent que la

condition $\tau_{bi} g_i \geq \left(\frac{\tau_{bi}}{\tau_{si}}\right) \sum_{j>i} \tau_{bj} g_j$ définie par Graham à partir de l'étude d'un PEBD [Graham et al., 2001] n'est pas une condition suffisante pour prédire la contribution significative des modes à la contrainte globale. Par ailleurs, la Figure IV-7 f) donnant l'évolution de la contribution de chaque mode dans le modèle 4 utilisé pour ajuster le comportement du polymère PEY, révèle qu'une contribution significative d'un mode à la contrainte globale n'est également pas une condition suffisante pour observer une sensibilité du modèle pom-pom au paramètre non-linéaire q_i.

IV.B.4) Conclusion

Des études menées sur les PEBDL PE10, PEY et PEX, il apparaît que le modèle pom-pom multimodes ne présente pas de sensibilité au paramètre non-linéaire q_i qui permettrait de quantifier le degré de ramification des polymères que ces derniers soient fortement ou non ramifiés. Par ailleurs dans le cas des PEBDL, la relation $\tau_{bi} g_i \geq \left(\frac{\tau_{bi}}{\tau_{si}}\right) \sum_{j>i} \tau_{bj} g_j$ n'est pas une condition suffisante pour prévoire les modes dominants dans le contrainte globale du polymère. Cela complique fortement le choix des familles des valeurs (q_i ,τ_{si}) pour rendre compte du comportement en rhéologie exponentielle des polymères. En conclusion, le modèle pom-pom multimodes ne permet pas d'obtenir d'informations pertinentes sur la structure moléculaire des PEBDL.

V. Conclusion générale

Cette étude menée sur des polyéthylènes basse densité linéaires fait partie, à notre connaissance, des premières études expérimentales réalisées dans ce domaine. Elle a permis de révéler que, comme de nombreux auteurs l'annonçaient, la rhéologie exponentielle est une méthode sensible à la structure moléculaire des polymères et, notamment à la présence de faibles quantités de branchements longs. Elle a également confirmé que le cisaillement exponentiel n'est pas un écoulement fort comme l'élongation mais un écoulement faible sous lequel aussi bien les polymères linéaires que ramifiés présentent un phénomène d'adoucissement lorsque la déformation devient importante. La rhéologie exponentielle ne permet donc pas de distinguer, de façon aussi nette que la rhéologie en élongation, le comportement d'un polymère branché de celui de son homologue linéaire. Cependant, elle est beaucoup plus facile à mettre en œuvre et permet de distinguer, qualitativement, des polymères de même masse molaire mais possédant des taux de branchements longs différents avec une très bonne sensibilité. Par ailleurs, en accord avec les modèles moléculaires, la sensibilité de cette technique à la structure moléculaire des polymères s'accroît pour les grands taux de cisaillement.

La rhéologie exponentielle présente le même problème que la rhéologie par transformée de Fourier ou la méthode de Crosby, à savoir que la masse molaire des polymères et les branchements longs influencent de façon similaire le comportement non-linéaire des polymères. Ainsi, il n'est pas possible de distinguer le comportement d'un polymère branché de celui d'un polymère présentant des chaînes de forte masse molaire car, bien que leur comportement en fonction du taux de cisaillement puisse s'interpréter théoriquement, leur comportement va dépendre de leur proportion respective de branchements longs et de chaînes de forte masse molaire. La rhéologie exponentielle, en tant que méthode d'analyse de la

structure moléculaire des polymères, doit donc être utilisée avec précaution et avec un minimum de connaissances préalables sur la structure des polymères.

Par ailleurs, à l'heure actuelle, les modèles moléculaires existants ne permettent pas d'interpréter en termes de caractéristiques structurales le comportement en rhéologie exponentielle des polymères. Notamment, le modèle pom-pom multimodes ne peut pas quantifier les différences de comportement observées entre les PEBDL par leur spectre non-linéaire car pour les polymères peu branchés, il n'est pas sensible aux paramètre q_i et τ_{Si}. On est donc de nouveau, à ce niveau, confronté à un déficit théorique comme en rhéologie par transformée de Fourier.

Les objectifs, à court terme, dans le domaine de la rhéologie exponentielle se situent donc dans des domaines similaires à ceux énoncés pour la rhéologie par transformée de Fourier:

- supprimer la limitation de l'angle de rotation des outils des rhéomètres à la plage [-0,5 ;+0,5] rad pour pouvoir étendre la gamme de taux de cisaillement applicables et donc accroître la sensibilité de la rhéologie exponentielle à la structure moléculaire des polymères.
- développer une approche théorique reposant sur un moins grand nombre de paramètres que le modèle pom-pom multimodes, qui permette de quantifier les différences de comportement des PEBDL en termes de taux de branchements longs/1000CH_2. Dans ce domaine, l'approche de Wagner ('modèle de la fonction de la contrainte moléculaire') semble, à court terme, la seule alternative au modèle pom-pom.

Références bibliographiques

[Crosby et al., 2002]
B.J. Crosby, M. Magnus, W. de Groot, R. Daniels et T.C.B. McLeish, '*Characterization of long chain branching : Dilution rheology of industrial polyethylenes*', J. Rheol., 46(2), 401-426 (2002)

[Dealy et Wissbrun, 1990]
J.M. Dealy et K.F. Wissbrun, '*Introduction to nonlinear viscoelasticity*' in Melt rheology and its role in plastics processing, Van Nostrand Reinhold, NY, chap.3, 103-178 (1990)

[Debbaut et Burhin, 2002]
B. Debbaut et H. Burhin, '*Large amplitude oscillatory shear and Fourier-transform rheology for a high-density polyethylene : Experiments and numerical simulation*', J. Rheol., 46(5), 1155-1176 (2002)

[Doi et Edwards, 1986]
M. Doi et S.F. Edwards, '*Molecular theory for the viscoelasticity of polymeric liquids*' in : The theory of Polymer Dynamics, Clarendon Press, Oxford, (1986)

[Doshi et Dealy, 1987]
S.R. Doshi et J.M. Dealy, '*Exponential Shear : A Strong Flow*', J. Rheol., 31(7), 563-582 (1987)

[Graham et al., 2001]
R.S. Graham, T.C.B. McLeish et O.G. Harlen, '*Using the pom-pom equations to analyze polymer melts in exponential shear*', J. Rheol., 45(1), 275-290 (2001)

[Inkson et al., 1999]
N.J. Inkson, T .C.B. McLeish, O.G. Harlen et D.J. Groves, '*Predicting low density polyethylene melt rheology in elongational and shear flows with 'pom-pom' constitutive equations*', J. Rheol., 43(4), 873-896 (1999)

[McLeish et Larson, 1998]
T.C.B. McLeish et R.G. Larson, '*Molecular constitutive equations for a class of branched polymers : The pom-pom polymer*', J. Rheol., 42(1), 81-110 (1998)

[Read et al., 2001]
D.J. Read et T.C.B. McLeish, '*Molecular rheology and statistics of long chain branched metallocene-catalyzed polyolefins*', Macromolecules, 34, 1928-1945 (2001)

[Suneel et al., 2001]
Suneel, R.J. Graham, T.C.B. McLeish et D.J. Groves, '*Exponential shear and uniaxial extension of an industrial melt : theory and experiment*', publication privée (2001)

[Venerus, 2000]
D.C. Venerus, '*Exponential shear flow of branched polymer melts*', Rheol. Acta, 39, 71-79 (2000)

[Wagner et al., 2000]
M.H. Wagner, H. Bastian, P. Hachmann, J. Meissner, S. Kurtzbeck, H. Münstedt et F. Langouche, '*The strain-hardening behavior of linear and long-chain-branched polyolefin melts in extensional flows*', Rheol. Acta., 39, 97-109 (2000)

[Wilhelm, 1999]
M. Wilhelm, P. Reinheimer et M. Ortseifer, '*High sensitivity Fourier-transform rheology*', Rheol. Acta., 38, 349-356 (1999)

[Wilhelm, 2000a]
M. Wilhelm, P. Reinheimer, M. Ortseifer, T. Neidhöfer, H.W. Spiess, '*The crossover between linear and non linear behaviour in polymer solutions as detected by Fourier-transform rheology*', Rheol. Acta, 39, 241-246 (2000)

[Wilhelm, 2000b]
M. Wilhelm, T. Neidhöfer et D. van Dusschoten, '*LAOS Experiments in the Time Dependant Non-Linear regime Analyzed via higher Harmonic Generation*', Proceeding of the 2nd International Symposium on Food Rheology and Structure, Kerschensteiner Verlag, 113 (2000)

[Wilhelm, 2001]
T. Neidhöfer, M. Wilhelm, H.W. Spiess, '*Fourier-transform rheology on linear polystyrene melts'*, Appl. Rheol., 11, 126 (2001)

[Zülle et al., 1987]
B. Zülle, J.J. Linster, J. Meissner et H.P. Hürlimann, '*Deformation hardening and thinning in both elongation and shear of a low density polyethylene melt*', J. Rheol., 31(7), 583-598 (1987)

RHEOLOGIE ET DILUTION 133
I. Résultats 133
II. Conclusion 134

LA RHEOLOGIE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER 136

I. Comparaison des dispositifs expérimentaux 136
I.A. Résultats 136
I.B. Origine des harmoniques paires 138
I.C. Conclusion 141
II. Etudes des PEBDL PEY et PE10 purs 141
II.A. Etude de la dégradation et de l'éjection des échantillons 141
II.B. Résultats 142
II.B.1) Dispositif RMS+LeCroy 9314CM 142
II.B.2) Dispositif ARES+NonLinear Monitoring 143
II.B.3) Conclusion 144
III. Etude des solutions PE10, PEY/squalane 144
III.A. Etude de la dégradation et de l'éjection des échantillons 144
III.B. Résultats 145
III.B.1) Dispositif RMS800+LeCroy 9314CM 146
III.B.2) Dispositif ARES+NonLinear Monitoring 147
III.C. Conclusion 147
IV. Influence du système d'acquisition 148
V. Conclusion 149

LA RHEOLOGIE EXPONENTIELLE 150

I. Choix des conditions expérimentales 150
I.A. Influence du paramètre α sur le comportement non-linéaire des polymères 150
I.B. Influence de la température de chauffage 153
I.C. Influence de la géométrie des outils du rhéomètre 156
I.D. Influence de la plage de déformation appliquée 161
I.D.1) Modification de l'entrefer 161
I.D.2) Positionnement de l'outil à la position –0,5rad 161
II. Caractérisation des polymères par la rhéologie exponentielle 163
II.A. Comparaison des PEBDL purs 164
II.B. Interprétation structurale des résultats 166
II.C. Sensibilité de la rhéologie exponentielle 168
II.D. Discussion 170
II.E. Conclusion 170
III. Influence de la mise en solution des polymères 171
III.A. Résultats 171
III.B. Conclusion 174
IV. Quantification de la rhéologie exponentielle 174
IV.A. Introduction 174
IV.A.1) Modèle de la viscoélasticité linéaire finie : Modèle de Lodge 175
IV.A.2) Les équations BKZ 175
IV.A.3) L'approche de Wagner et les fonctions 'damping' 176
IV.A.4) Les modèles moléculaires 177
IV.B. Le modèle Pom-Pom 178
IV.B.1) Introduction 178
IV.B.2) Application du modèle pom-pom à la rhéologie exponentielle 181
IV.B.3) Résultats 183
IV.B.4) Conclusion 190
V. Conclusion générale 190

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 192

Chapitre 5 :
Caractérisation des ramifications courtes

Ce chapitre est consacré à l'étude de la sensibilité des méthodes de cristallisation développées pour rendre compte de la répartition des comonomères le long des chaînes de polymère. Ces méthodes, incluant l'auto-ensemencement, sont présentées dans le chapitre 3 de ce document.

Le principal objectif ici est de définir une distribution des longueurs entre branchements courts le plus rapidement possible. Nous comparerons les résultats obtenus par les deux méthodes étudiées (DSC et microscopie optique) à ceux issus de la technique TREF. Par ailleurs, nous tenterons de souligner les avantages et les inconvénients de ces nouvelles méthodes par rapport aux méthodes traditionnelles ainsi que les atouts de la microscopie par rapport à la DSC et réciproquement.

MICROSCOPIE OPTIQUE 197

I. Analyse thermodynamique 197
I.A. Etude des polymères purs 197
I.A.1) Fiabilité du protocole d'analyse des données 198
I.A.1.(1) Influence de la valeur de la fraction cristallisée à l'équilibre thermodynamique 198
I.A.1.(2) Influence de la température d'auto-ensemencement 200
I.A.1.(3) Influence de la fonction spline 200
I.A.2) Conclusion 202
I.B. Etude des solutions de polyéthylène-squalane à 50% en poids 202

II. Analyse cinétique 204
II.A. Approche théorique 204
II.B. Approche expérimentale 208
II.B.1) Evolution du paramètre cinétique en fonction de la température de cristallisation 208
II.B.2) Distribution des ramifications courtes 210
II.C. Conclusion 212

DSC 'DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY' 213

I. Etude des polymères purs 213
I.A. Etude des thermogrammes de fusion obtenus à 10°C/min 213
I.B. Origine de la ligne de base résiduelle 217

II. Etude des solutions de polyéthylène-squalane à 50% en poids 219

CONCLUSION 222

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 223

Microscopie optique

Les analyses par microscopie optique de la cristallisation au cours du temps des polymères permet d'obtenir une information thermodynamique et cinétique sur les processus physiques mis en jeu (chapitre 3). Cette méthode fournit donc une information supplémentaire sur le comportement en cristallisation des polymères par rapport aux méthodes traditionnelles telles que la technique TREF.

I. Analyse thermodynamique

I.A. Etude des polymères purs

Les polymères PE9 et PE10 ont été fractionnés au cours de paliers en température jusqu'à 79°C à partir d'une température d'auto-ensemencement de 123°C pour le polymère PE9 et de 118°C pour le polymère PE10 (cf chapitre 3). L'évolution de l'intensité lumineuse dépolarisée par la biréfringence due à la cristallisation, en fonction du temps, est alors analysée à l'aide de la théorie d'Avrami. Cette dernière permet de déterminer, pour chaque température de cristallisation, la fraction de polymère ayant cristallisé à l'équilibre thermodynamique.

La dérivée par rapport à la température de la cinétique globale obtenue à partir des cristallisations isothermes successives a été comparée à la courbe TREF (Figure I-1). Les deux informations sont qualitativement en accord. Notamment, l'analyse réalisée en microscopie optique permet de retrouver que la distribution des comonomères dans un polymère Ziegler-Natta (PE9) est plus large que celle d'un polymère métallocène (PE10). Cette similitude des résultats, obtenus par deux types de méthodes différentes, nous permet de valider en partie le protocole d'analyse des données développé en microscopie optique.

Par contre, la comparaison quantitative des résultats obtenus en TREF et en microscopie optique est plus difficile. Cependant, parmi les différences observées entre les deux techniques certaines sont directement reliées aux conditions expérimentales utilisées. Notamment, le décalage vers les basses températures de la distribution des défauts des polymères PE9 et PE10 obtenue par analyse TREF par rapport à la microscopie optique, a deux origines qui se compensent partiellement :

1. dans une analyse TREF, les polymères sont étudiés en solution très diluée dans le TCB (trichlorobenzène) alors qu'en microscopie optique ils le sont à l'état fondu. Or, la mise en solution des polymères entraîne une dépression de leur température de fusion [Flory, 1953],
2. les polymères sont analysés en TREF au cours d'un cycle de chauffage faisant suite à des cristallisations réalisées par paliers alors qu'en microscopie optique, les données sont extraites directement durant les paliers de cristallisation. Or, les températures de fusion sont toujours supérieures aux températures auxquelles ont été formés les cristaux polymère.

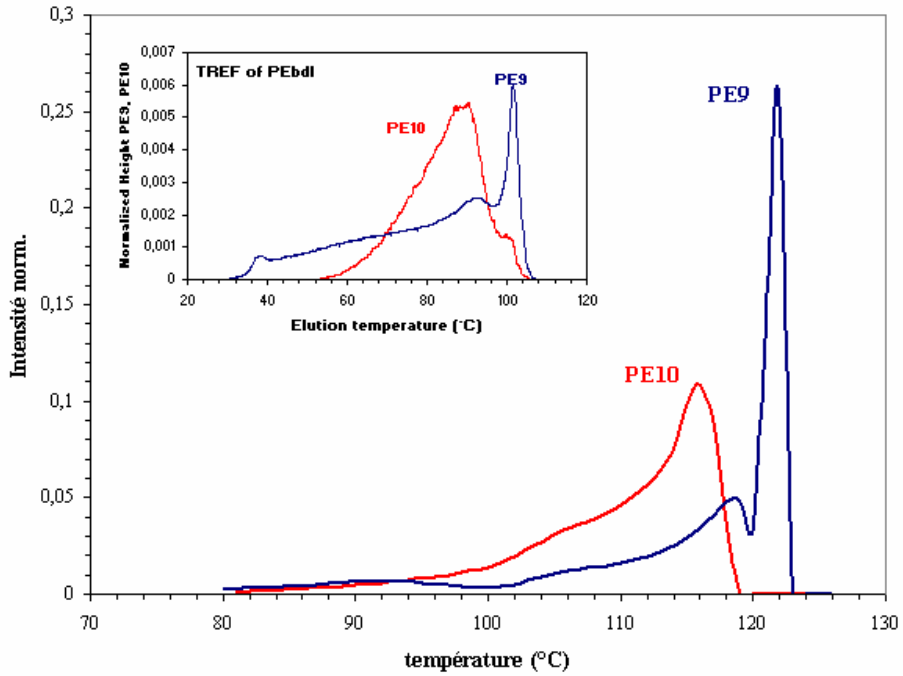


Figure I-1 : Distributions des branchements courts le long des chaînes des polymères PE9 et PE10 obtenues par microscopie optique. Encadré : données TREF.

Pour estimer la précision des résultats obtenus en microscopie optique, nous avons étudié l'influence des paramètres suivants sur les résultats finaux :

- la valeur à l'équilibre thermodynamique de la fraction cristallisée,
- le choix de la fonction Spline,
- la température d'auto-ensemencement.

Cette étude de sensibilité a été menée sur le polymère PE9.

I.A.1) Fiabilité du protocole d'analyse des données

I.A.1.(1) Influence de la valeur de la fraction cristallisée à l'équilibre thermodynamique

Par définition, la fraction qui cristallise à l'équilibre ne peut être qu'approchée du fait de la cinétique. L'imprécision obtenue sur cette valeur résulte de :

- la valeur de l'écart estimé entre la fin du palier expérimental et sa valeur à l'équilibre thermodynamique,
- l'écart-type de 0,2 observée sur les valeurs du coefficient d'Avrami n_2 par rapport à la valeur 0,5, utilisée pour déduire la constante cinétique k (Tableau I-1).

Polymère	n_1	n_2
PE9 270502	1,3 ± 0,4	0,7 ± 0,2
PE9 231001	1,3 ± 0,5	0,7 ± 0,1
PE10 190601*	1,1 ± 0,3	0,5 ± 0,1
PE10 080202	1,2 ± 0,3	0,5 ± 0,2

Tableau I-1 : Ecart-types observés pour les paramètres d'Avrami pour différentes expériences réalisées sur différents échantillon de polymères PE9 et PE10.*Expérience réalisée sans cales.

Nous avons étudié l'influence de ces deux causes d'erreur sur la distribution des défauts mesurée. Pour cela, les courbes optimisées obtenues pour les deux échantillons de PE9 (PE9 270502 et PE9 231001) ont été comparées d'une part aux donnés obtenues sans correction sur l'intensité du signal maximum et d'autre part, avec celles déduites de cinétiques où la valeur du paramètre n_2 est imposée à 0,5 (Figure I-2). Les deux échantillons de polymères sont distingués par la date à laquelle les expériences ont été réalisées : PE9 270502 (courbes noires) et PE9 231001 (courbes rouges).

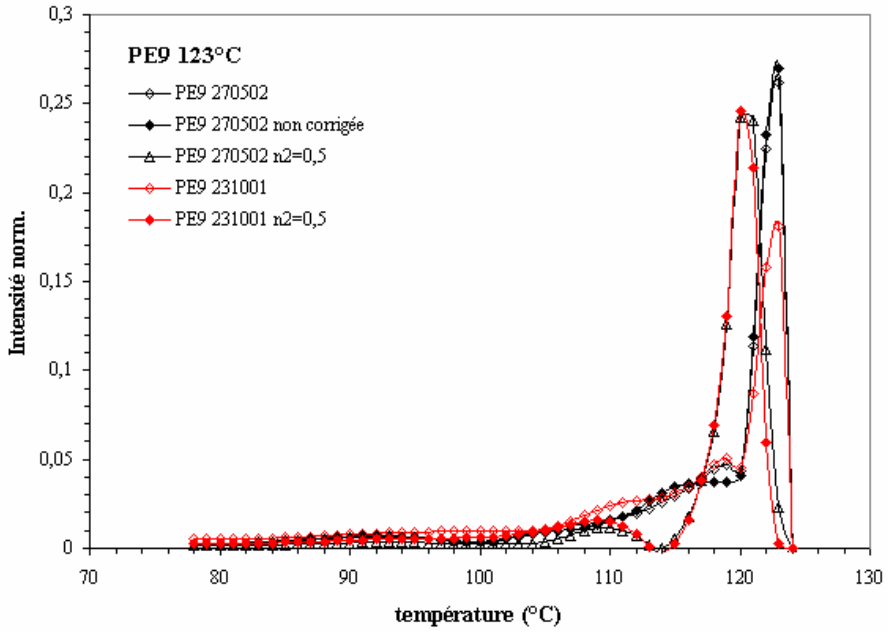


Figure I-2: Estimation de l'erreur commise sur la dérivée de l'évolution en fonction de la température de cristallisation de la fraction cristallisée à l'équilibre thermodynamique pour le polymère PE9 ($T_{auto\text{-}ensemencement}$ =123°C). Courbe PE9 non corrigées : la constante positive ajoutée à la valeur maximale du signal est prise égale à zéro, courbes PE9 n_2=0,5 : la valeur du paramètre n_2 est fixée à 0,5.

Le choix de la valeur de la correction apportée pour estimer la valeur du palier à l'équilibre influence peu la forme globale de la distribution des longueurs éthylènes entre défauts (Figure I-2). Ceci est dû au fait que la correction apportée est toujours faible par rapport à l'incrément de température de cristallisation. Par contre, de façon non-surprenante, la valeur du coefficient d'Avrami n_2 influence beaucoup plus la forme de la distribution des défauts. Cependant, la forme globale des distributions reste sensiblement la même. De plus, on constate que l'erreur commise sur le choix du paramètre n_2 influence surtout les résultats à haute température et donc les plus longues distances entre les défauts.

Par ailleurs, on observe une mauvaise reproductibilité sur l'intensité du pic haute température pour les échantillons de PE9 : PE9 270502 et PE9 23100 (Figure I-2), même si globalement, la distribution des défauts reste la même. La précision sur la fraction de polymère cristallisé à haute température provient directement du nombre de germes à partir desquels la cristallisation s'amorce. Il en résulte que les fluctuations des fractions cristallisées à hautes températures peuvent provenir :

- de petites variations de la température d'auto-ensemencement liées à un chauffage mené à 10°C/min et à une stabilisation en température de la platine chauffante non instantanée. La quantité de germes présents peut donc légèrement varier et influencer, par ce biais, la quantité de polymère qui cristallise à haute température,
- du temps d'attente légèrement différent à la température d'auto-ensemencement avant d'appliquer le premier palier de cristallisation.

Nous avons alors étudié l'influence du choix de la température d'auto-ensemencement sur la forme de la distribution des branchements courts dans le polymère PE9 pour cibler, de façon plus précise, l'origine de l'imprécision observée au niveau des hautes températures.

I.A.1.(2) Influence de la température d'auto-ensemencement

Le fractionnement du polymère PE9 par cristallisations successives a été réalisé à partir de différentes températures d'auto-ensemencement : 123, 122,5 et 122°C. L'étude a été menée sur le même échantillon dont l'épaisseur a été calibrée par des cales en verre. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure I-3.

Les expériences réalisées à partir de 122 et 122,5°C ont été effectuées successivement dans des conditions expérimentales identiques. Notamment dans les deux cas, l'auto-ensemencement a duré 50s. On en déduit alors qu'une diminution de la température d'auto-ensemencement entraîne une diminution des fractions de polymère cristallisé à haute température. En effet, plus la température diminue, plus le polymère commence à cristalliser rapidement à partir de sa température d'auto-ensemencement et, notamment durant le temps d'attente à la température d'auto-ensemencement. Il s'en suit qu'au premier palier de cristallisation la fraction de polymère cristallisable est réduite et le domaine à haute température de cristallisation est élargi (Figure I-3).

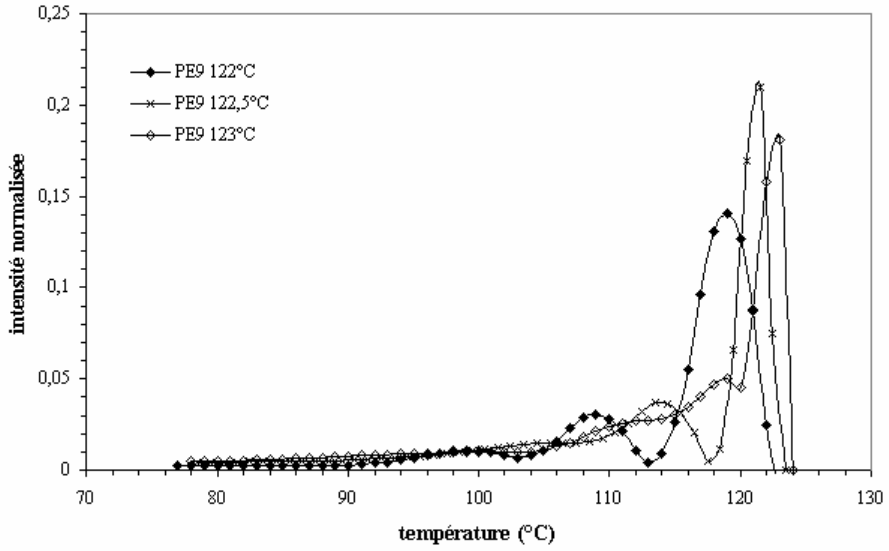


Figure I-3 : Distributions des branchements courts dans le polymère PE9 déterminées à partir de différentes températures d'auto-ensemencement : 123, 122,5 et 122°C.

En résumé, la température d'auto-ensemencement a un rôle critique sur la courbe de distribution des fractions cristallisées en fonction de la température de cristallisation. C'est l'auto-ensement à 123°C qui semble le plus efficace car il permet de cristalliser une fraction plus importante de segments de chaînes à haute température. Ceci peut-être dû, lorsque la d'auto-ensemencement augmente, à la destruction plus sélective des cristaux les plus épais. La cristallisation peut alors se produire à partir d'un moins grand nombre de sites mais avec une meilleure sélectivité de la taille des cristaux.

I.A.1.(3) Influence de la fonction spline

La plage de température utilisée pour déterminer la fonction spline influence également la forme de la distribution des défauts. On a là, une conséquence liée à notre protocole d'analyse qui résulte directement de la définition de la fonction spline d'ordre 3 utilisée pour interpoler

les points expérimentaux de la fraction transformée en fonction de la température de cristallisation. Notamment, aux points extrêmes T_0 et T_{amb} de l'intervalle de température, l'utilisation d'un polynôme d'ordre 3 imposent les conditions de continuité suivantes :

$$P(T_{amb})=f(T_{amb}) \text{ et } P(T_0)=f(T_0)$$
$$P'(T_{amb})=f'(T_{amb}) \text{ et } P'(T_0)=f'(T_0) \qquad \textbf{(I.A.1.1)}$$

où P est le polynôme d'interpolation, f la fonction interpolée et P'et f', les dérivées premières de ces fonctions.
Des relations (I.A.1.1) et, notamment de la continuité des dérivées premières aux points extrêmes, il ressort que l'ajout de température au-delà de la température d'auto-ensemencement pour obtenir une courbe complète de la distribution des défauts le long des chaînes va modifier, aux hautes températures, les expressions des polynômes d'interpolation (Figure I-4).

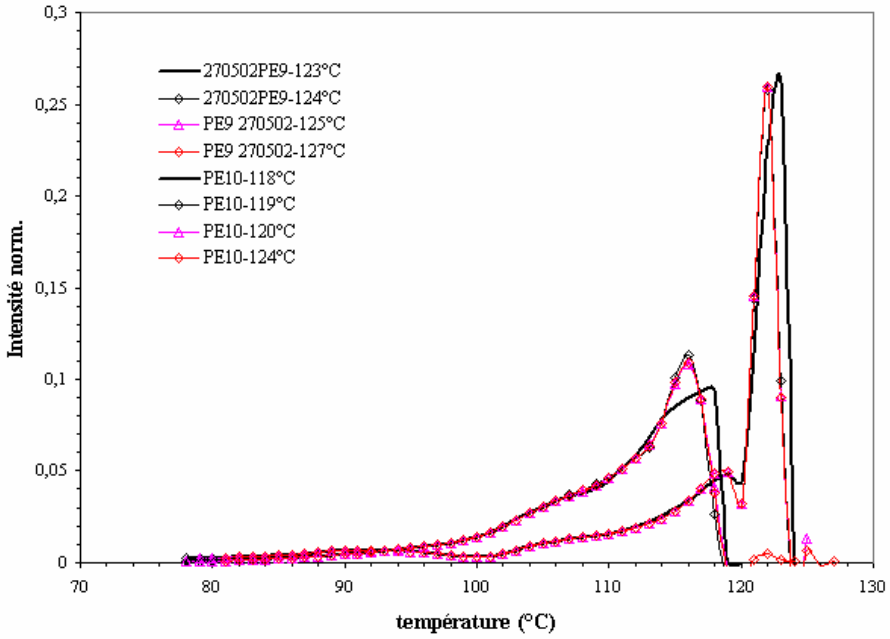


Figure I-4 : Etude de l'influence du choix de l'intervalle de température sur la forme de la dérivée de la fonction spline dans le cas des polymères PE10 et PE9 (PE10 : T_0=118°C ; PE9 : T_0=123°C).

La Figure I-4 donne la forme des distributions des défauts obtenues pour les polymères PE9 et PE10 lors de la prise en compte de différents intervalles de température pour définir la fonction spline d'interpolation des données expérimentales.

La courbe noire correspond aux résultats obtenus en considérant l'intervalle [78, T_0]°C. De façon cohérente avec la condition de continuité de la dérivée première aux points extrêmes de l'intervalle de température considéré, la dérivée de la fonction spline est maximale à T_0. Elle est alors ramenée à zéro artificiellement en lui imposant une valeur nulle pour $T > T_0$.

Pour les autres courbes, la fonction spline est calculée en incorporant dans l'intervalle de température sur lequel la fonction d'interpolation est calculée des températures supérieures à la température d'auto-ensemencement. La température indiquée pour chaque courbe correspond alors à la température la plus élevée de l'intervalle de température considéré pour calculer la fonction spline. On constate que, de façon cohérente avec les relations (I.A.1.1), la forme des dérivées des fonctions spline d'interpolation n'évolue plus dès lors qu'une température supérieure à T_0 est incorporée dans l'intervalle de température considéré. De

plus, on constate que la forme globale de la distribution des défauts est peu modifiée par l'extension de l'intervalle de température sur lequel la fonction spline est calculée même si les sommets des pics des distributions sont légèrement décalés vers les basses températures lorsque l'intervalle de température est artificiellement augmenté. Ainsi, quel que soit le choix de l'intervalle de température utilisé pour définir la fonction spline, la distinction entre la distribution de défauts d'un polymère métallocène et celle d'un polymère Ziegler-Natta reste toujours évidente.

Pour des raisons de commodité dans la représentation des résultats obtenus en microscopie optique, le choix a été fait de déterminer la fonction spline d'interpolation sur l'intervalle [78, 124]°C pour les polymères PE9 et PE10.

I.A.2) Conclusion

Les résultats ont mis en évidence les points faibles du protocole d'analyse utilisé pour étudier les données expérimentales obtenues en microscopie optique. Cependant ils ne modifient que très peu la forme globale de la distribution de cristallisabilité des chaînes et influencent surtout les fractions de polymère qui cristallisent à haute température.

La méthode développée en microscopie optique permet d'obtenir des résultats qualitativement cohérents avec la technique TREF. Le principal avantage de cette nouvelle technique d'analyse de la distribution des branchements courts est que l'utilisation de la théorie d'Avrami permet de réduire considérablement les temps d'analyse puisque la fraction cristallisée à l'équilibre thermodynamique peut être déterminée théoriquement. En pratique, d'après le protocole d'analyse développé, la durée des paliers peut être réduite à une dizaine de minutes ; il suffit seulement que la partie de la courbe relative au paramètre d'Avrami n_2 soit atteinte.

I.B. Etude des solutions de polyéthylène-squalane à 50% en poids

Notre objectif est d'étudier l'intérêt de mettre en solution les polymères pour les analyses réalisées en microscopie optique sachant que, dans la plupart des méthodes de caractérisation des branchements courts utilisées (chapitre 1), les polymères sont étudiés en solution très diluée. Les polymères PE9 et PE10 dilués à 50% en poids dans le squalane ont été fractionnés au cours de paliers en température jusqu'à 79°C à partir d'une température d'auto-ensemencement de 119°C pour le polymère PE9 et de 114°C pour le polymère PE10 (cf chapitre 3).

L'analyse de la cristallisation des solutions de polymère par la théorie d'Avrami indique que, comme pour les polymères purs, elle se fait selon deux processus consécutifs (Tableau I-2) :

1. un processus de dépôt interfacial pour des temps $t < t_{rupt}$ associé à une valeur du coefficient d'Avrami $n_1=1$,
2. un processus de diffusion pour des temps $t > t_{rupt}$ associé à une valeur du coefficient d'Avrami $n_2=0,5$,

pour un temps de transition t_{rupt} entre les deux types de processus de cristallisation identique à celui des polymères purs à savoir 100s.

Polymère	n_1	n_2
Mel50 PE9 221001	1,3 ± 0,4	0,5± 0,05
Mel50 PE9 290601	1,1 ± 0,2	0,4 ± 0,2
Mel50 PE9 080202	1,18 ± 0,09	0,4 ± 0,1
Mel50 PE10	1,4 ± 0,75	0,4 ± 0,1

Tableau I-2 : Valeurs moyennes et écart-types obtenus pour le paramètre d'Avrami n dans le cas des solutions de PE9 et PE10 à 50% en poids dans le squalane

Les résultats présentés dans le Tableau I-2 soulignent également que les valeurs du paramètre d'Avrami présentent une bonne reproductibilité d'une expérience à une autre.

Dans ces conditions, les distributions des branchements courts obtenues pour les polymères PE9 et PE10 sont données sur la Figure I-5.

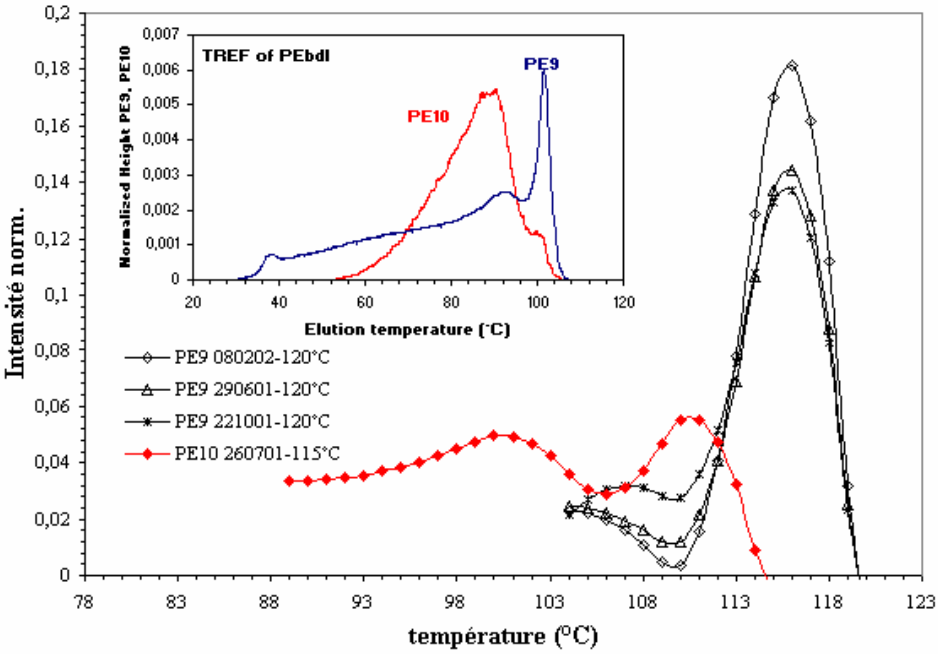


Figure I-5 : Distributions des branchements courts obtenues à partir de l'analyse par microscopie optique des solutions de PE9 et PE10 à 50% en poids dans le squalane. La température indiquée dans la légende donne l'intervalle de température utilisée pour définir la fonction spline.

Les résultats de la Figure I-5 révèlent que la mise en solution des polymères supprime l'accès à l'information sur la quantité de chaînes cristallisant à des températures inférieures à 100°C et présentant donc beaucoup de défauts. Cette difficulté provient directement du fait qu'à partir de 100°C environ, on observe, pour les solutions de polymère, un effondrement ou une saturation du signal de la photo-diode au cours du temps qui empêche tout traitement des données obtenues à basse température (Figure I-6).

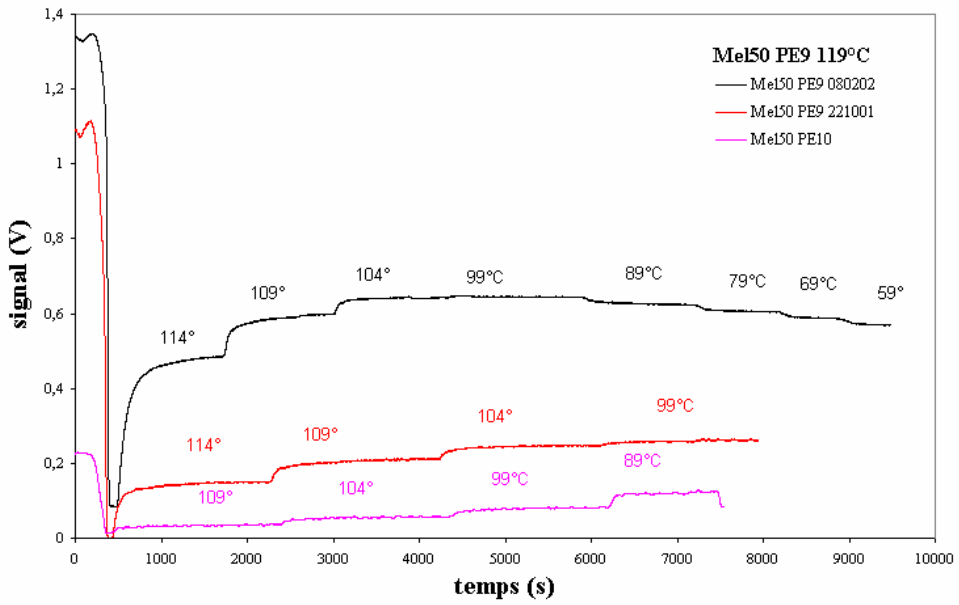


Figure I-6 : Variation de l'intensité donnée par la photo-diode lors du fractionnement des chaînes des polymères PE9 et PE10 mis en solution à 50% en poids dans le squalane

L'origine de ce phénomène n'a pas été identifiée pour l'instant. Il apparaît donc que la mise en solution des polymères pour ce type d'étude engendre des difficultés expérimentales supplémentaires par rapport aux polymères fondus.

II. Analyse cinétique

La théorie globale de cristallisation d'Avrami (cf chapitre 3) présente l'avantage de fournir une information sur la cinétique de cristallisation des polymères en condition isotherme par l'intermédiaire du paramètre cinétique k intervenant dans l'expression de la fraction transformée au cours du temps (II.1) :

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-kt^n\right) \qquad \textbf{(II.1)}$$

L'objectif de cette partie est d'obtenir, à partir de l'étude du paramètre cinétique k en fonction de la température de cristallisation, une information sur la distance entre défauts le long des chaînes. Cette information est obtenue en combinant la théorie de la croissance des polymères de Lauritzen et Hoffman [Lauritzen et Hoffman, 1960] avec celle sur la dépression du point de fusion dans les polymères de Flory [Flory, 1953]. Cette étude a été réalisée moyennant certaines hypothèses présentées par la suite. La littérature ne fait état d'aucune étude similaire dans ce domaine.

II.A. Approche théorique

Dans le cas de l'auto-ensemencement, la germination est initiale et instantanée. De ce fait, **le nombre de germes N initialement présents dans le polymère surfondu peut être considéré comme constant**. Par ailleurs, la théorie de la cinétique globale de cristallisation d'Avrami montre que, dans le cas d'une germination instantanée, la constante cinétique k est reliée à la vitesse de croissance G des entités cristallines par la relation :

$$k = NG \qquad \textbf{(II.A.1)}$$

pour des entités croissant de façon unidirectionnelle (N : nombre de germes présents dans le polymère). Le nombre de germes N étant supposé constant, il ressort qu'au cours des paliers successifs, le paramètre k ne dépend que de la vitesse de croissance G des entités cristallines.

La croissance des polymères est un phénomène bien connu maintenant. Lauritzen et Hoffman ont même proposé dès les années 1960 [Lauritzen et Hoffman, 1960] une expression analytique de la vitesse G de croissance des entités au cours de la cristallisation. Leur approche théorique considère que la croissance des cristaux se fait par les surfaces latérales du germe primaire par un dépôt séquentiel de segments moléculaires (Figure II-1).

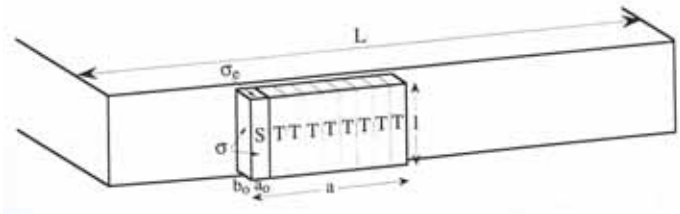


Figure II-1 : Mécanisme de croissance d'un cristal polymère. S : germe secondaire, T : germe tertiaire.

La croissance se traduit donc par un phénomène interfacial où la germination secondaire est caractérisée par une vitesse de germination I* et la germination tertiaire, qui correspond au remplissage des couches monomoléculaires, par une vitesse de remplissage i. La croissance des cristaux résulte donc de la compétition entre ces deux types de germination. Ainsi, selon les vitesses relatives de la germination secondaire et tertiaire, le dépôt des germes ne se fait pas de la même manière (Figure II-2). Pour rendre compte de ces phénomènes, trois régimes de croissance différents sont définis [Hoffman, 1982] :

- Régime I ($I^* \ll i$) : il est défini à faible surfusion, lorsque le nombre de germes secondaires est faible. Une couche moléculaire est alors remplie avant le dépôt de la couche suivante. Dans ce cas, la vitesse de croissance est proportionnelle à I*.
- Régime II ($I^* \approx i$) : il est défini à plus forte surfusion et est caractérisé par des germes secondaires et tertiaires en nombre équivalent. Le remplissage d'une couche est alors en compétition avec la formation de nouvelles couches. La vitesse de croissance est alors proportionnelle à $\sqrt{I^* i}$.
- Régime III ($I^* \gg i$) : il succède au régime II à très forte surfusion, lorsque la distance entre deux germes secondaires devient comparable à la largeur a_0 d'un germe secondaire. Le dépôt de germe secondaire est alors si important que le remplissage des couches devient un mécanisme minoritaire. La vitesse de croissance est de nouveau proportionnelle à I*.

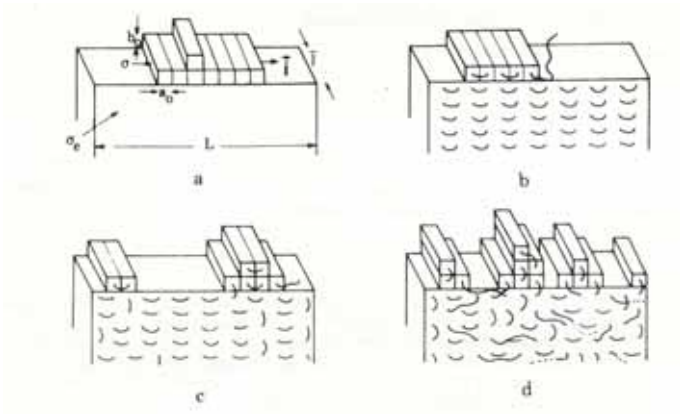


Figure II-2 : Régimes de croissance prévus par la théorie de la germination secondaire. (a) définition des paramètres cinétiques (b) Régime I ($I^* \ll i$) (c) Régime II($I^* \approx i$) (d) Régime III ($I^* \gg i$).

Compte tenu de la relation entre G et I* dans les différents régimes de croissance, la théorie propose une expression générale pour la vitesse de croissance des entités cristallines telle que :

$$G = G_{0i} \exp\left(-\frac{\Delta G_t}{kT}\right)\exp\left(-\frac{K_{g_i}}{T\Delta T}\right) \qquad \textbf{(II.A.2)}$$

$$\text{avec } K_{g_i} = \frac{Yb_0\sigma\sigma_e T_0}{k\Delta h} \quad \text{où } i = \text{I à III}$$

G_{0i} est une constante dépendant du régime de croissance

ΔG_t est une enthalpie libre de transport

T la température

k la constante de Boltzmann

Y une constante dépendant du régime de croissance

b_0 l'épaisseur d'un segment moléculaire

σ et σ_e les énergies de surface latérale et d'extrémité

T_0 la température d'équilibre thermodynamique

Δh l'enthalpie de fusion théorique du cristal par unité de volume

$\Delta T = T_0 - T$ la surfusion

☞ La constante Y intervenant dans l'expression de la constante K_{gi} peut prendre uniquement deux valeurs entières selon le régime de croissance mis en jeu :

- régimes I et III$\rightarrow$ Y=4
- régime II $\rightarrow$Y=2

La théorie prévoit donc un rapport 2 entre la valeur des constantes K_{gII} et K_{gI} ou K_{gIII} [Hoffman, 1982]. La théorie et l'expérience [Hoffman, 1982] [Supaphol et al., 1998] s'accordent alors pour dire que, dans le cas du polyéthylène linéaire, les trois régimes de croissance sont observés et que les transitions se produisent pour des surfusions telles que :

- régime I$\rightarrow$régime II, $\Delta T \sim 16°C$
- régime II$\rightarrow$régime III, $\Delta T \sim 23°C$

Au cours de notre étude lors du fractionnement des chaînes de polymère, les surfusions sont supérieures ou égales à 22°C pour chaque fraction de chaînes. Nous considèrerons donc que la croissance se fait selon un régime III. La valeur de la constante K_{gIII} obtenue pour des polyéthylènes homopolymères sera donc utilisée. Ce choix revient très certainement à légèrement sous-estimer la valeur de la constante K_{gIII} puisque les polymères étudiés sont des copolymères et non pas des homopolymères [Phillips et Wagner, 2000]. Cependant, l'erreur commise à ce niveau est très certainement faible car la quantité de comonomère introduite dans les polymères PE9 et PE10 est peu élevée. D'autre part, Phillips et Wagner ont montré qu'à très forte surfusion, les cinétiques de croissance des homopolymères et des copolymères se rejoignaient [Phillips et Wagner, 2000]. Par ailleurs, Fatou et al. [Fatou et al., 1990] ont également montré sur du polyéthylène linéaire que la masse molaire des polymères influençait le régime de croissance observé, la valeur du coefficient K_{gII} et la température de transition entre le régime II et III. Cependant pour les masses molaires de nos polymères PE9 et PE10 (cf chapitre 2), cet effet peut également être négligé.

☞ Le terme $\exp\left(-\frac{\Delta G_t}{kT}\right)$ rend compte du transport des segments de chaîne macromoléculaire vers les sites de germination. Sa contribution dans la vitesse de

croissance des entités cristallines peut être estimée par la loi semi-empirique de Suzuki et Kovacs [Suzuki et Kovacs, 1970] : $\Delta G_t / kT = U^* / R(T - T_\infty)$ où U*= 6270J/mol, R est la constante des gaz parfaits (8,32 J/K.mol) et $T_\infty = T_g - 30K$ (T_g : température de transition vitreuse).

Des expressions (II.A.1) et (II.A.2), il apparaît donc que, moyennant l'hypothèse d'un nombre de germes N constant, les variations du paramètre lnk lors des cristallisations isothermes sont directement liées aux fluctuations du terme de surfusion $\Delta T = T_0 - T$ intervenant dans l'expression de la croissance cristalline G et, notamment de la température d'équilibre thermodynamique des entités cristallisant car les autres termes de l'expression (II.A.2) sont des constantes dont des valeurs sont proposées dans la littérature.
La théorie d'Avrami nous permet donc, à partir des données expérimentales, d'accéder à la valeur du paramètre cinétique k pour chaque cristallisation isotherme et donc indirectement à la température thermodynamique de chaque fraction de chaîne cristallisée par la relation (II.A.3) :

$$\frac{1}{\Delta T} = \left(\frac{T}{K_{gIII}}\right)\left[-\frac{753{,}6}{(T - T_\infty)} - \ln k + \ln(NG_{0i})\right] \qquad \textbf{(II.A.3)}$$

La température d'équilibre thermodynamique est une signature de la structure moléculaire des chaînes et, notamment de la taille des cristaux formés durant la cristallisation. En considérant que les défauts (branchements courts) sont rejetés en dehors des cristaux, la connaissance de la température d'équilibre thermodynamique d'une fraction de polymère de structure moléculaire donnée permet d'obtenir une information sur la distance entre les branchements courts. Cette dernière remarque est confirmée par la théorie de la dépression du point de fusion de Flory [Flory, 1953] qui montre que la diminution de la température de fusion d'un polymère peut être due à la copolymérisation statistique de ce dernier, le comonomère agissant alors comme un diluant. Dans son approche Flory [Flory, 1953] considère que les motifs non cristallisables B du copolymère sont rejetés hors des cristaux de motif monomère A et que la proportion de motifs B est faible. Dans ces conditions il prévoit une dépression de la température d'équilibre thermodynamique $T_0^{'}$ du cristal par rapport à la température d'équilibre thermodynamique du cristal parfait T_0 telle que :

$$\frac{1}{T_0^{'}} - \frac{1}{T_0} = \frac{R}{\Delta H_A}\left(\frac{2}{\overline{x}_n}\right) \qquad \textbf{(II.A.4)}$$

où ΔH_A est l'enthalpie de fusion théorique en J/mol des cristaux parfaits du motif de répétition A, R la constante des gaz parfaits et $\overline{x}_n$ le degré de polymérisation moyen des sections d'unité A.

La relation (II.A.4) permet donc, connaissant la dépression de la température d'équilibre thermodynamique lors du fractionnement des chaînes de polymère déterminée par la relation (II.A.3), d'en déduire par l'intermédiaire du paramètre $\overline{x}_n$, la distance entre les défauts (branchements courts) qui sont représentés par les motifs B. Le motif A correspond, quant à lui, au motif de répétition du polymère étudié.

Pour l'étude de nos PEBDL, le motif de répétition A défini par Flory est C_2H_4 [Monasse, 1987] et le motif B correspond au motif héxène introduit en faible quantité. La structure

moléculaire des polymères PE9 et PE10 (cf chapitre 2) analysés permet de bien vérifier l'hypothèse du modèle de Flory selon laquelle le comonomère B doit être en faible quantité par contre, l'hypothèse d'une répartition aléatoirement des comonomères le long des chaînes est plus ou moins bien vérifiée en fonction de la nature du polymère. Par ailleurs, le Tableau II-1 répertorie toutes les valeurs des constantes intervenant dans les relations (II.A.2) et (II.A.3) utilisées lors de notre étude pour obtenir une information sur la distribution des comonomères dans les polymères PE9 et PE10.

ΔH_A (J/mol) motif (C_2H_4)	8204
T_0 (K)	418
T_g (K)	163
$K_{g_{III}} = \frac{4b_0\sigma\sigma_e T_F^0}{k\Delta H_f}$ (K^2)	$1{,}8.10^5$

Tableau II-1 : Valeurs des constantes utilisées pour le polyéthylène [Hoffman, 1982] [Champetier et al., 1969].

II.B. Approche expérimentale

II.B.1) Evolution du paramètre cinétique en fonction de la température de cristallisation

Pour pouvoir utiliser l'approche présentée précédemment, l'évolution du paramètre cinétique lnk intervenant dans la théorie d'Avrami doit être déterminée à partir des expériences menées en microscopie sur les polymères PE9 (Ziegler-Natta) et PE10 (métallocène). Nous avons montré précédemment que ces expériences révèlent deux processus de cristallisation caractérisés par deux valeurs différentes du paramètre d'Avrami n auxquelles sont associées deux valeurs du paramètre cinétique lnk, notées respectivement $\ln k_1$ et $\ln k_2$ en référence aux valeurs du paramètre d'Avrami. Les valeurs du paramètre lnk au cours du fractionnement des polymères PE9, PE10 et de leurs mélanges à 50% en poids dans le squalane sont déduites de l'équation (II.B.1) pour chaque palier de cristallisation.

$$\ln k_i = \ln[-\ln(1-\alpha(t))] - n_i \ln t \qquad \textbf{(II.B.1)}$$

i=1 ou 2.

D'après la relation (II.B.1), la précision du paramètre $\ln k_i$ dépend de celle de la fraction cristallisée $\alpha(t)$ mais surtout, de celle des paramètres n_1 et n_2 qui, comme nous l'avons vu précédemment, présentent des valeurs voisines de 1 et 0,5 avec un écart-type de l'ordre de 0,4 (Tableau I-1, Tableau I-2). Pour réduire la dispersion dans la détermination de $\ln k_i$ due aux fluctuations des paramètres d'Avrami, nous avons fixé n_1=1 et n_2 =0,5 (Figure II-3).

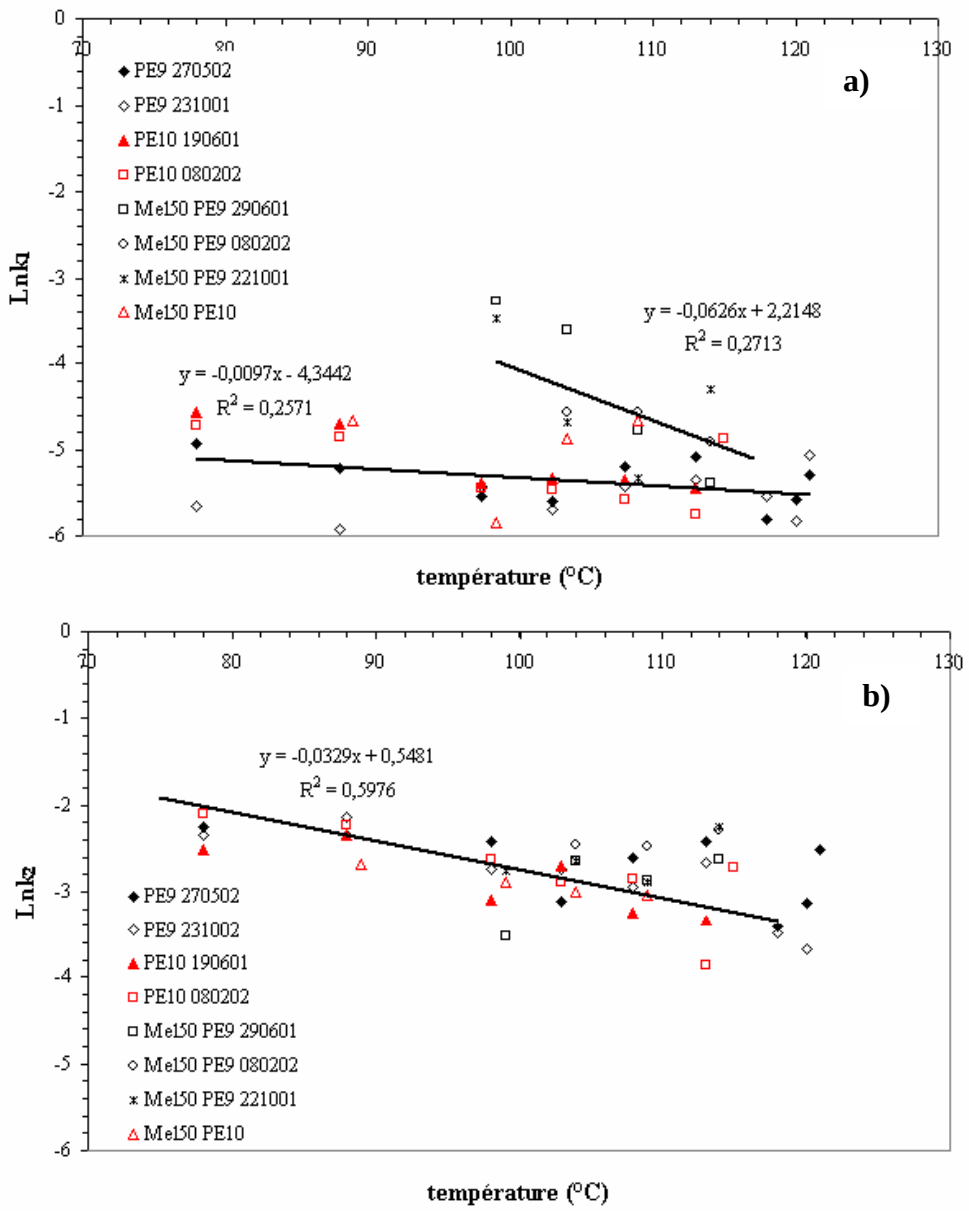


Figure II-3 : Variations des paramètres cinétiques d'Avrami $\ln k_1$ (figure a))et $\ln k_2$ (figure b))en fonction de la température de cristallisation obtenues en imposant n_1=1 et n_2=0,5 pour les polymères PE9 et PE10 ainsi que leurs mélanges à 50% en poids dans le squalane.

La Figure II-3 révèle une faible variation en fonction de la température de cristallisation des paramètres cinétiques $\ln k_1$ et $\ln k_2$ quel que soit le polymère. La précision sur les valeurs des paramètres cinétiques ne permet d'ailleurs pas de révéler une différence de cinétique de cristallisation entre les polymères PE9 et PE10, que la cristallisation soit dominée par un processus interfacial ou de diffusion.

L'étude des solutions de polyéthylène-squalane révèle quant à elle que la mise en solution du polymère PE9 accélère, dans les premiers instants, sa cinétique de cristallisation par rapport à celle du polymère PE10 puisque $\ln k_{1(PE9)} > \ln k_{1(PE10)}$ (Figure II-3 a)). Mais cet effet est de courte durée car ensuite, lorsque la cristallisation est dominée par un phénomène de diffusion, les cinétiques de cristallisation des deux polymères ne sont plus différenciables car avec notre intervalle de précision, $\ln k_{2(PE9)} \approx \ln k_{2(PE10)}$ (Figure II-3 b)). La mise en solution des polymères ne permet donc pas d'accéder plus rapidement au palier.

II.B.2) Distribution des ramifications courtes

Du fait des difficultés présentées précédemment dans le cas des solutions de polymère, seules les données issues de l'étude des polymères purs PE9 et PE10 ont été analysées.

La théorie de Hoffman et Lauritzen repose sur un processus de cristallisation interfacial. Pour être dans ces conditions, nous devons donc nous intéresser à la cinétique de croissance des entités cristallines durant les cent premières secondes de chaque cristallisation isotherme qui correspondent aux paramètres d'Avrami n_1=1 et au paramètre cinétique $\ln k_1$. Nous avons donc cherché à obtenir, à partir de l'évolution du paramètre $\ln k_1$=-0,0097×T_c-4,3442 (Figure II-3 a)), la répartition des défauts le long des chaînes des polymères PE9 et PE10. Pour cela, la température d'équilibre thermodynamique de chaque fraction de polymère a été calculée selon une méthode de perturbation à partir de la relation (II.A.3) en attribuant l'état de référence à la température d'auto-ensemencement $T_{auto\text{-}ensemencement}$, définie pour chaque polymère. A cette température, les chaînes sont supposées linéaires et une température d'équilibre thermodynamique de 418K soit 145°C leur est alors attribuée. Dans ces conditions, les températures d'équilibre thermodynamique associées à chaque fraction de polymère sont déduites de la relation (II.A.3) (Figure II-4).

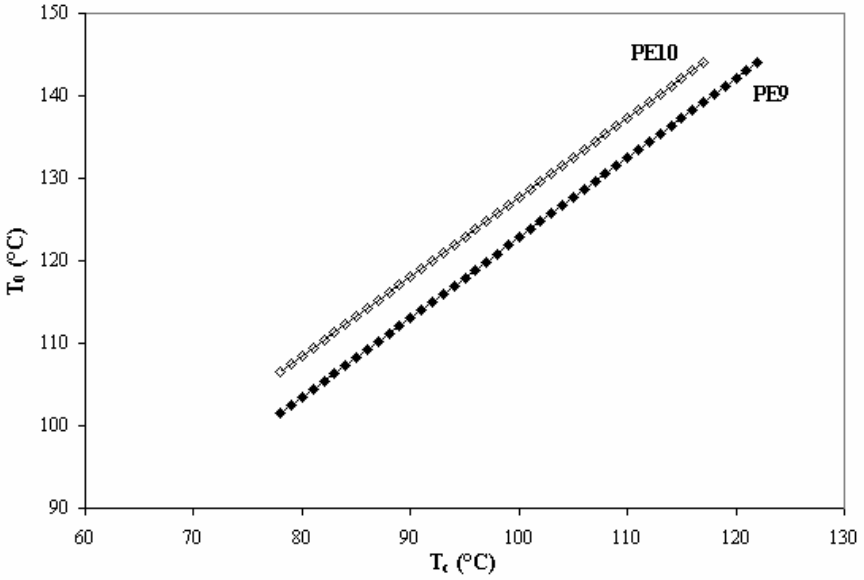


Figure II-4 : Evolution de la température d'équilibre thermodynamique en fonction de la température de cristallisation lors du fractionnement des polymères PE9 et PE10.

Les résultats de la Figure II-4 indiquent, de façon cohérente, que plus les chaînes sont cristallisées à des températures basses plus elles possèdent une température d'équilibre thermodynamique faible et présentent donc une quantité de défauts importante [Flory, 1953]. D'après la théorie de Flory cette diminution de la température d'équilibre thermodynamique pour des chaînes présentant de petites distances entre les défauts a une origine purement entropique puisqu'il suppose que l'enthalpie de fusion par unité de répétition du cristal est indépendante de la température [Flory, 1953].

Connaissant la température d'équilibre thermodynamique de chaque fraction de chaînes cristallisées à des températures différentes, la distribution des branchements courts le long des chaînes des polymères PE9 et PE10 en nombre de CH_2 entre branchements peut être obtenue par la relation de Flory (II.A.4) (Figure II-5). L'axe des ordonnées sur la Figure II-5 correspond, pour chaque température de cristallisation, à la hauteur du palier obtenu expérimentalement pour chaque température normalisée par l'amplitude totale du signal de la photo-diode sur toute la plage de température parcourue durant l'expérience. Sur la Figure

II-5, les distributions de défauts en termes de longueur de séquence méthylène obtenues par analyse TREF pour les polymères PE9 et PE10 sont également indiquées afin d'être comparées à celles données par la microscopie optique.

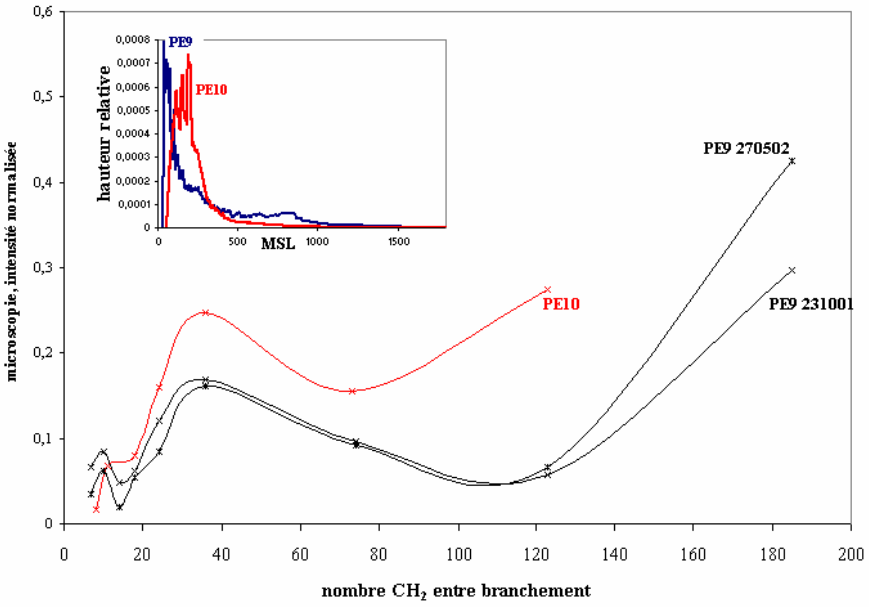


Figure II-5 : Distribution des distances méthylènes entre branchements dans les polymères PE9 et PE10. L'encadré correspond aux données TREF obtenues en distances de longueur méthylène pour les polymères PE9 et PE10.

La Figure II-5 montre que l'analyse réalisée à partir des données obtenues en microscopie permet de retrouver le résultat selon lequel un polymère Ziegler-Natta présente une répartition de défauts le long de ses chaînes moins homogène qu'un polymère métallocène. De plus les distributions de défauts obtenues pour les polymères PE9 et PE10 par microscopie indiquent, de façon cohérente avec l'analyse TREF, qu'une grande partie de leurs chaînes cristallisent à basse température et se caractérisent donc par une distance entre défauts de l'ordre de 40 CH_2. Pour estimer la validité de l'échelle de distance entre branchements (Figure II-5), nous avons calculé la distance moyenne entre défauts dans les polymères PE9 et PE10 à partir de leur teneur en comonomère hexène (Tableau II-2).

	PE9	***PE10***
%massique	10,8	6,6
%molaire	3,4	2

Tableau II-2 : Taux de comonomère dans les polymères PE9 et PE10.

Des pourcentages molaires de comonomère hexène incorporé dans les polymères PE9 et PE10, on en déduit une distance moyenne entre défauts de 30 CH_2 (3,8 nm) dans le polymère PE9 et 50 CH_2 (6,35nm) dans le PE10. Ces données sont en très bon accord avec celles obtenues par Teng et al. lors de leurs études de différents PEBDL Ziegler-Natta et métallocènes qui montrent que la distribution des distances entre défauts dans ce type de polymère se situe entre 3-30nm [Teng et al., 2002]. Les résultats de la Figure II-5 sont donc quantitativement en très bon accord avec les distances moyennes obtenues à partir du taux de comonomère même si la méthode développée ne présente pas une précision suffisante pour distinguer le faible écart entre les distances moyennes des deux polymères (Figure II-5).
Cependant, si l'analyse des données obtenues en microscopie permet d'obtenir des résultats cohérents avec la structure moléculaire des polymères, elle semble surestimer la quantité de

chaînes présentant des défauts très espacés (au-delà d'une distance de 100 CH_2 entre les branchements) par rapport aux données TREF. Ce résultat confirme que le fractionnement des chaînes à haute température est difficile par notre méthode du fait que les chaînes sont cristallisées à très haute température.

Remarque :

L'échelle de distance entre branchements obtenue par notre approche semble plus pertinente que celle donnée par la technique TREF qui découle, rappelons le, d'une approche empirique. En effet, les épaisseurs de cristaux données par l'analyse TREF semblent fortement surestimées par rapport à celles déduites du taux de comonomère puisqu'elles indiquent une distance de 66MSL et 150MSL pour le PE9 et PE10 respectivement pour la distance de défauts la plus répandue. Or ces valeurs correspondent à une épaisseur de lamelle de 66×0,125 ~ 8nm et 150×0,125 ~ 19nm (1,25 Å correspond à la distance projetée d'une liaison C-C sur l'axe vertical d'une chaîne en zig-zag). Elle indique également la présence de distances entre branchement de l'ordre de 500 MSL soit 635 Å dans les polymères PE9 et PE10 pour des températures d'élution de 100°C. Or la littérature indique que pour des températures de cristallisation d'environ 100°C, les cristaux formés à partir de l'état fondu pour des polyéthylènes linéaires ont une épaisseur de l'ordre de 150 Å [Mandelkern, 1964] [Keller, 1986]. Les valeurs quantitatives données par la technique TREF sont donc peu cohérentes.

II.C. Conclusion

La combinaison des théories de Hoffman-Laurizen et de Flory avec pour seules hypothèses : N le nombre de germes, constant et ΔH_f l'enthalpie de fusion du cristal, indépendante de la température, permet d'obtenir des résultats qualitativement et quantitativement cohérents avec la structure moléculaire des polymères.

DSC 'Differential Scanning Calorimetry'

La même étude qu'en microscopie optique a été menée en DSC. Ainsi les polymères PE10, PE9 et leurs solutions à 50% en poids dans le squalane ont été fractionnés en utilisant les mêmes températures d'auto-ensemencement qu'en microscopie optique (cf chapitre 3). Toutefois, la plage de température sur laquelle le fractionnement des chaînes a été réalisé est plus large puisqu'elle descend jusqu'à 18°C au lieu de s'arrêter à 78°C car la DSC permet de réguler à plus basse température que la platine chauffante Mettler.
L'objectif de cette étude est de voir si la DSC, qui est une technique plus largement répandue que la mesure de cinétique globale par microscopie optique, donne une information sur la distribution des branchements courts le long des chaînes équivalente à celle obtenue en TREF et en microscopie optique.

I. Etude des polymères purs

I.A. Etude des thermogrammes de fusion obtenus à 10°C/min

Dans cette partie, nous nous intéressons aux thermogrammes de fusion (Figure I-1) des polymères PE9 et PE10 obtenus après le fractionnement de leurs chaînes en fonction de leur structure moléculaire entre 150 et 18°C (chapitre 3).

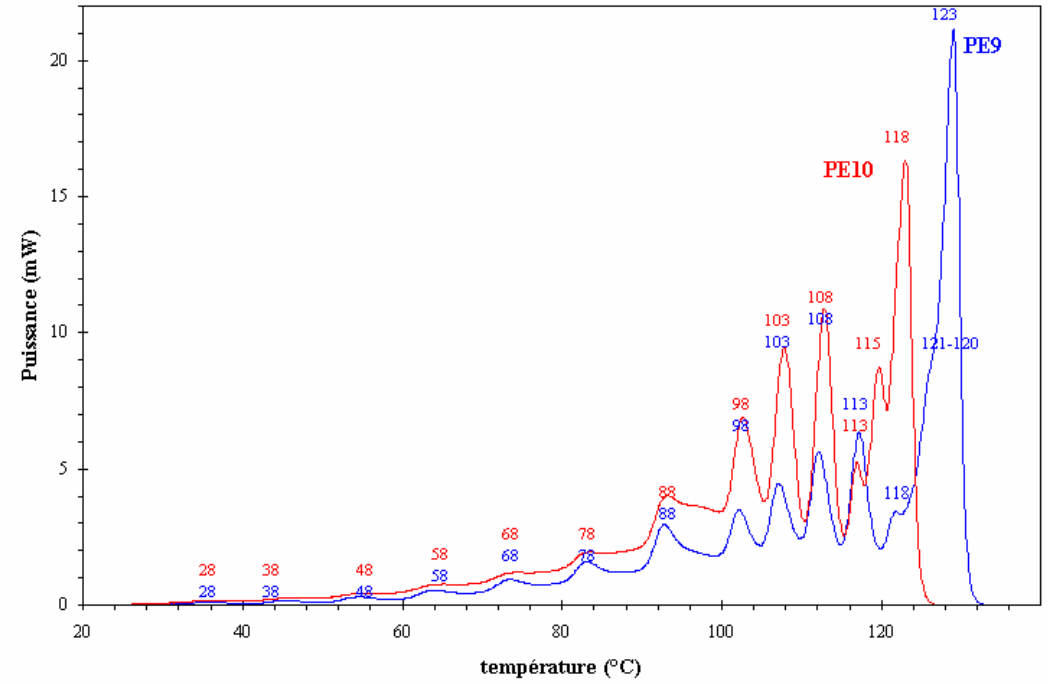


Figure I-1 : Thermogrammes de fusion entre 18 et 150°C des polymères PE9 et PE10 après traitement thermique . Les températures indiquées sont les températures de cristallisation des chaînes.

La Figure I-1 révèle, en accord avec la littérature [Arnal et al., 2000] [Müller et al., 1997], qu'après un traitement thermique par paliers de température décroissante, les thermogrammes de fusion sont composés de plusieurs pics correspondant chacun à une répartition de défauts le long des chaînes. Si le sommet de chaque pic de fusion donne la température de fusion des entités cristallines, la température des creux séparant les pics de fusion donne leur température de cristallisation.

Une étude plus poussée des thermogrammes de fusion de la Figure I-1 montre que la forme des pics est gaussienne. Il en résulte qu'en cas de recouvrement de pics à cause de paliers de cristallisation trop proches en température, des études de déconvolution peuvent être menées afin de déterminer de façon plus précise l'enthalpie de fusion de chaque pic. Cette méthode n'a pas été appliquée dans notre cas mais cette caractéristique des pics de fusion évite de restreindre les écarts de température entre les paliers de cristallisation utilisés pour fractionner les chaînes.
De la Figure I-1, il apparaît également que malgré le redressement de la ligne de base des thermogrammes, les extrémités des pics de fusion ne reviennent pas à la ligne de base. L'origine de cette ligne de base résiduelle est difficile à définir mais elle apparaît comme indépendante du protocole expérimental utilisé puisqu'elle s'observe également avec des analyses de type SSA (Successive Self-Nucleation/Annealing) [Arnal et al., 2000] et existe quelle que soit la nature du polymère étudié. Elle complique fortement la définition, pour chaque pic, d'une ligne de base pour déterminer l'enthalpie de fusion de chaque pic et donc, la quantité de chaînes présentant une répartition de branchements donnée. Or, cette donnée est indispensable si l'on souhaite obtenir une information quantitative sur la répartition des branchements courts le long des chaînes par cette technique. Pour contourner cette difficulté, deux hypothèses peuvent être faites (Figure I-2) :

- *Hypothèse 1 :* une ligne de base est définie pour chaque pic. Par ce biais, l'enthalpie de fusion de chaque pic ainsi que l'enthalpie de fusion totale sont sous-estimées (Figure I-2 courbe pleine).
- *Hypothèse 2 :* on détermine pour chaque pic l'enthalpie de fusion à l'aide d'une ligne de base définie pour l'ensemble de la courbe en calculant l'enthalpie entre deux creux consécutifs (Figure I-2 courbe pointillée). Dans ce cas l'enthalpie de fusion totale est très certainement surestimée mais se rapproche très certainement beaucoup plus de la réalité.

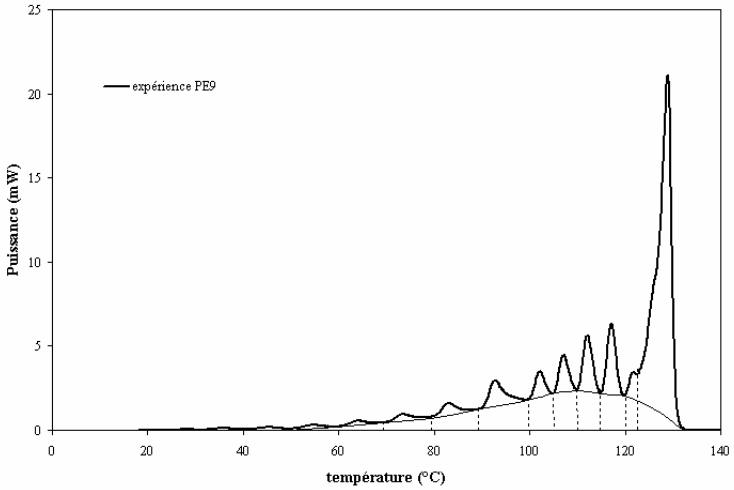


Figure I-2 : Schématisation des deux méthodes possibles pour mesurer les enthalpies de fusion des pics de fusion obtenus après le fractionnement des chaînes polymères.

Les enthalpies de fusion associées à chaque pic observé sur la Figure I-1 ont été calculées en utilisant les deux lignes de base définies précédemment. Les résultats ont été tracés en fonction de la température de cristallisation associée au pic de fusion pour les polymères PE9 et PE10 (Figure I-3) et comparés aux données obtenues par la technique TREF pour ces deux polymères (Figure I-3 encadré).

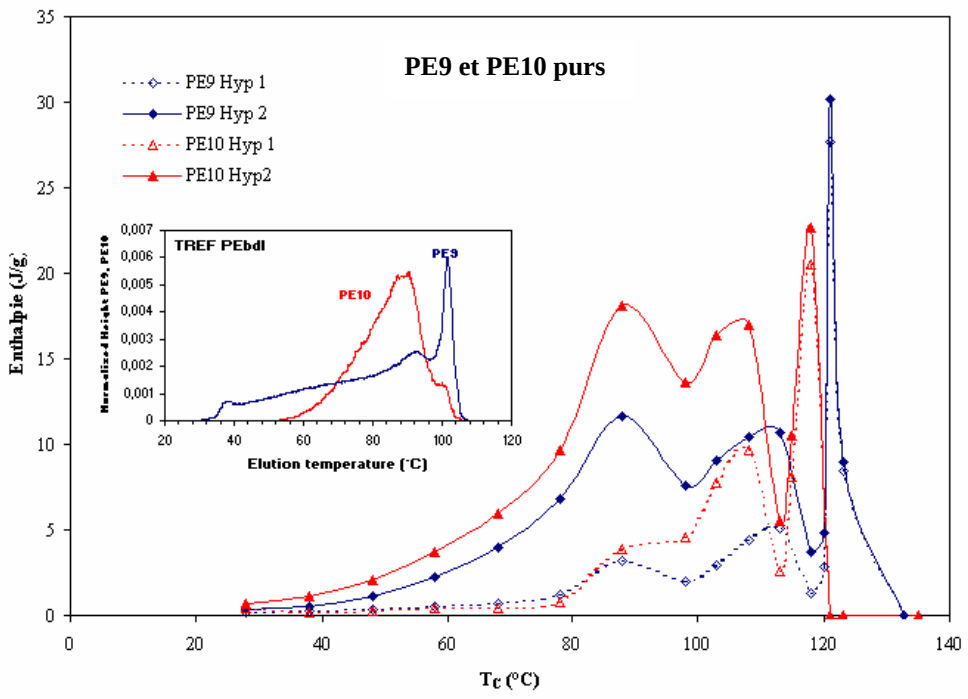


Figure I-3 : Enthalpie de fusion en fonction de la température de cristallisation pour les polymères PE9 et PE10 purs. Encadré : données obtenues pour les polymères PE9 et PE10 par la technique TREF.

De la Figure I-3, il apparaît, de façon peu surprenante, que les résultats obtenus pour les polymères PE9 et PE10 dépendent fortement de la définition de la ligne de base choisie (hypothèse 1 ou 2). Cependant quelle que soit le ligne de base, les résultats sont qualitativement en accord avec ceux des analyses TREF. Notamment, on retrouve que le polymère PE10 (métallocène) présente une répartition de défauts plus régulière que le polymère PE9 (Ziegler-Natta). Ces résultats sont en accord avec les travaux réalisés par Gabriel et al. sur des ZN-PEBDL et m-PEBDL [Gabriel et al., 2000] qui montrent que les distributions de défauts le long des chaînes obtenues par TREF, CRYSTAF et DSC, sont équivalentes.

Une observation plus détaillée de la Figure I-3 révèle que, pour les deux polymères, la fraction de chaînes cristallisées à 88°C est surestimée par rapport aux résultats de la technique TREF. Ce résultat résulte directement de la forme du pic de fusion obtenu à cette température (Figure I-1) qui présente une traîne à haute température plus importante que les autres pics pour les deux polymères. Il apparaît également que la quantité de chaînes présentant de grandes distances entre défauts (haute température de cristallisation) est surestimée, notamment pour le PE10. Cela est cohérent avec le fait que la résolution des pics à haute température n'est pas très bonne sur les thermogrammes de la Figure I-1. On retrouve alors le même problème qu'en microscopie à savoir que le fractionnement des chaînes faiblement branchées est difficile à réaliser du fait que les paliers en température sont proches. Les résultats obtenus pourraient certainement être améliorés en réalisant une déconvolution des pics haute température afin de calculer, de façon plus précise, l'enthalpie de fusion de chaque pic.

Par ailleurs, on retrouve le même décalage en température entre les données issues d'analyses TREF et celles de DSC. Les causes de ce phénomène sont exactement les mêmes que celles énoncées précédemment pour les résultats de microscopie optique (paragraphe I.A)

La relation de Gibbs-Thomson permet, connaissant la température de fusion des lamelles cristallines, d'accéder à leur épaisseur (I.A.1) moyennant des grandeurs dont les valeurs choisies ont été présentées dans la chapitre 3 :

$$e = \frac{2\sigma_e T_0}{\Delta h\left(T_0 - T_f\right)} \qquad \textbf{(I.A.1)}$$

Des thermogrammes de fusion (Figure I-1), une information sur la répartition des longueurs de séquence méthylène entre défauts peut donc être extraite pour les polymères PE9 et PE10. En pratique à partir des données expérimentales, une épaisseur moyenne des lamelles formées est calculée pour chaque pic de fusion. La Figure I-4 indique alors l'évolution du taux de séquences CH_2 en fonction du nombre de CH_2 entre deux branchements, obtenue pour les polymères PE9 et PE10. Ces résultats sont comparés à ceux donnés par la technique TREF et la microscopie optique (Figure I-4).

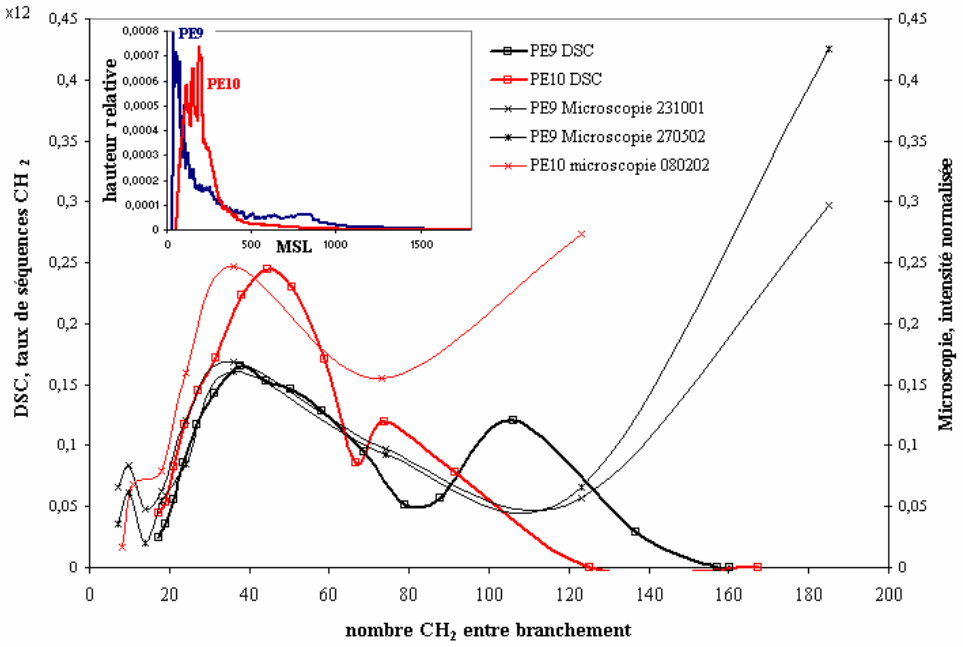


Figure I-4 : Information quantitative sur la distance entre branchements obtenue par DSC, microscopie optique et TREF pour les polymères PE9 et PE10.

Les résultats de DSC et de TREF sont cohérents (Figure I-4). Notamment, l'analyse DSC permet de retrouver que la distribution des défauts dans un polymère métallocène (PE10) est plus régulière que dans un polymère Ziegler-Natta (PE9). Même si la DSC surestime encore la quantité d'entités présentant des défauts espacés par rapport à la technique TREF, les résultats sont meilleurs que ceux donnés par la microscopie. Par contre, on constate que l'échelle de distance entre branchements est identique entre la DSC et la microscopie. Ce résultat est d'autant plus intéressant que ces dernières sont obtenues par deux approches théoriques différentes.

Toutefois, même si la relation de Gibbs-Thomson a été largement utilisée dans la littérature pour interpréter en termes de distance entre branchements les analyses calorimétriques, des études menées par Lu et al. [Lu et al., 1994] sur des copolymères d'éthylène ont révélé un désaccord entre la distribution des lamelles cristallines obtenue par la relation de Gibbs-Thomson sous sa forme simple (prise en compte d'une seule température d'équilibre thermodynamique) et celle issue d'analyses en spectrométrie. Notamment, ils soulignent que

la distribution d'épaisseur des lamelles obtenue par la relation de Gibbs-Thomson est beaucoup plus étroite que celle obtenue par spectroscopie. Ils expliquent l'échec de la relation de Gibbs-Thomson par le fait que dans les copolymères la distribution des unités cristallisables modifie l'énergie libre et le potentiel chimique du polymère et donc la température d'équilibre thermodynamique de chaque unité cristallisable [Flory, 1953]. Cependant si la diminution de la température d'équilibre thermodynamique en fonction de la structure moléculaire des chaînes est prise en compte, on constate que le terme de surfusion $\Delta T=T_0-T_f$ varie peu d'une taille d'entité cristallisable à une autre. Dans ces conditions, en conservant les mêmes valeurs que celles utilisées précédemment pour l'énergie de surface et l'enthalpie de fusion de l'unité de répétition, l'épaisseur des lamelles cristallines donnée par l'équation de Gibbs-Thomson est peu différente d'une température de cristallisation à une autre. Le calcul montre même que cette dernière varie entre 122 et 150 Å pour le polymère PE9 sur l'intervalle de température [28-123]°C.

I.B. Origine de la ligne de base résiduelle

Nous nous sommes intéressés à l'origine physique de la ligne de base résiduelle observée sur les thermogrammes de fusion des polymères PE9 et PE10 (Figure I-1) après leur redressement par la méthode présentée en Annexe 1. Pour cela, nous avons étudié par DSC l'influence de la vitesse de chauffage appliquée sur la forme du thermogramme de fusion du polymère PE9 pour envisager les effets de recuit ou de surchauffe des cristaux lors du chauffage. L'échantillon de polymère PE9 étudié a été soumis au traitement thermique suivant :

- L'échantillon placé entre lamelles de verre séparées par des cales d'épaisseur environ 300µm est fondu à 130°C puis cristallisé à 10°C/min entre 130°C et 68°C en platine chauffante sous flux d'azote,
- l'échantillon est ensuite chauffé à 10°C/min entre 68°C et la température d'auto-ensemencement du polymère PE9 qui est de 123°C. A partir de cette température, l'échantillon est cristallisé par paliers de température décroissante entre 123 et 68°C (Tableau I-1),

T_C (°C)	121	120	118	113	108	103	98	88	78	68
t (min)	20	20	15	16	15	15	8	5	5	7

Tableau I-1: Températures de cristallisation utilisées pour fractionner les chaînes du polymère PE9.

- des pastilles de DSC de 6mm de diamètre sont ensuite préparées à partir de l'échantillon de PE9 cristallisé selon le protocole expérimental précédent et insérées dans des capsules en aluminium. Ces pastilles sont ensuite chauffées en DSC entre –50 et 150°C à différentes vitesses de chauffage : 0,3, 0,6, 1,2, 2, 5,10,15 et 20°C/min (Figure I-5).

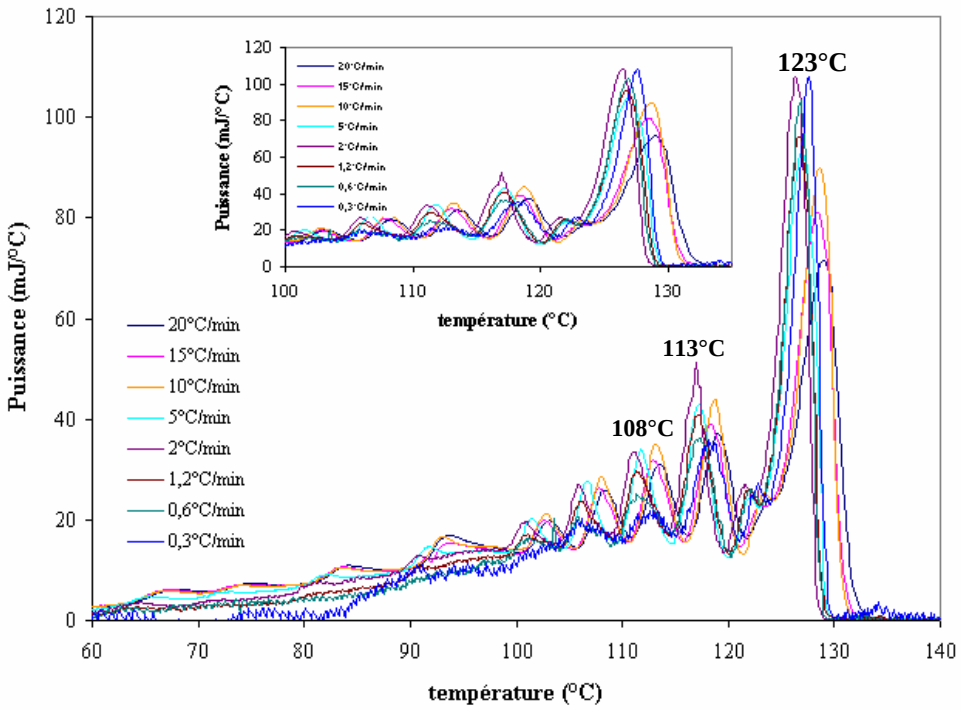


Figure I-5: Influence de la vitesse de chauffage sur la position et la forme des pics de fusion d'un échantillon de PE9 initialement cristallisé par auto-ensemencement entre 123 et 68°C.

Les thermogrammes de la Figure I-5 révèlent que la vitesse de chauffage appliquée ne modifie pas la forme de la ligne de base résiduelle déjà observée sur la Figure I-1. Par contre, elle influence la position des pics de fusion après correction du gradient thermique entre le four et l'échantillon. Pour quantifier cet effet, nous avons étudié l'évolution en fonction de la vitesse de chauffage des températures des pics de fusion correspondant aux températures de cristallisation 123°C, 113°C et 108°C (Figure I-6).

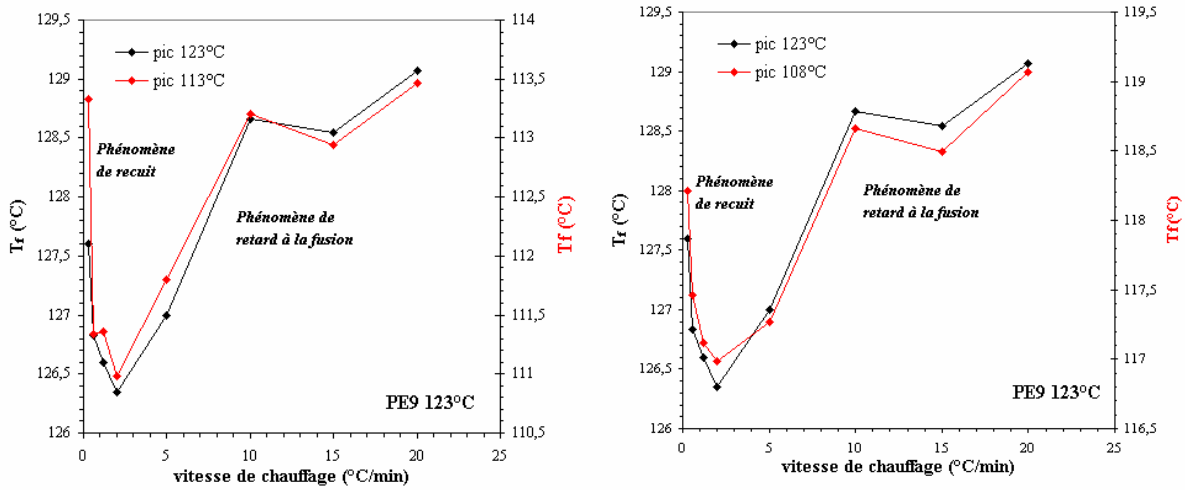


Figure I-6 : Evolution de la température de fusion des pics correspondant aux cristallisations isothermes à 123°C, 113°C et 108°C pour le polymère PE9 en fonction de la vitesse de chauffage utilisée.

De la Figure I-6, il ressort de façon distincte que :

- Pour V> 2°C/min, la température de fusion des pics de la Figure I-5 augmente avec la vitesse de chauffage,
- Pour V< 2°C/min, la température de fusion des pics de la Figure I-5 diminue lorsque la vitesse de chauffage augmente.

Ces deux effets ont une origine cinétique mais résulte de deux phénomènes différents [Mandelkern, 1959] [Navard et Haudin, 1984]. Pour les faibles vitesses de chauffage, la diminution de la température de fusion des pics est liée à un phénomène de recuit des lamelles cristallines qui entraîne un épaississement de ces dernières et donc une augmentation de leur température de fusion lorsque la vitesse de chauffage diminue. Pour les vitesses de chauffage plus importantes, l'augmentation de la température de fusion avec la vitesse de chauffage peut s'interpréter par un retard à la fusion, imposé par la cinétique de destruction des lamelles cristallines. Dans ce dernier cas aucune réorganisation au niveau des lamelles cristallines n'est impliquée.

Les résultats de la Figure I-6 constituent une preuve indirecte de la validité de l'hypothèse du rejet des défauts (branchements courts) hors de la phase cristalline. En effet, pour des polymères tels que le polypropylène homopolymère, la transition entre les phénomènes de recuit et de retard à la fusion se produit pour des vitesses de chauffage beaucoup plus élevées :10-15°C/min [Monasse, 1987]. Cette différence entre le polypropylène et les PEBDL peut s'expliquer par la présence des branchements courts dans les PEBDL à l'extérieur des cristaux rend plus difficile l'épaississement des lamelles cristallines. La stabilité des cristaux est ainsi plus importante et permet d'expliquer leur retard à la fusion pour des vitesses de chauffage plus faibles que dans le cas du polypropylène homopolymère.

En résumé, l'étude réalisée permet de justifier l'hypothèse du rejet des branchements courts hors de la phase cristalline, faite dans toutes les méthodes de caractérisation des branchements courts. Par contre, elle ne nous a pas permis de fournir d'explication quant à l'origine physique de la ligne de base résiduelle observée sur les thermogrammes.

II. Etude des solutions de polyéthylène-squalane à 50% en poids

La même étude que celle réalisée sur les polymères purs PE9 et PE10 a été menée sur leurs solutions à 50% en poids dans le squalane. Le traitement thermique utilisé est identique à celui subi par les polymères purs mais les températures d'auto-ensemencement sont inférieures à celles des polymères purs : PE9-squalane $T_{auto\text{-}encemensement}$= 119°C et PE10-squalane, $T_{auto\text{-}encemensement}$= 114°C. Les thermogrammes de fusion obtenus à 10°C/min après traitement thermique sont donnés sur la Figure II-1.
Comme pour les polymères purs, les thermogrammes de fusion des solutions de polymère sont composés de plusieurs pics correspondant chacun à une certaine répartition de défauts le long des chaînes. Les températures indiquées sur les thermogrammes de la Figure II-1 correspondent aux températures de cristallisation associées au pic de fusion.

Les thermogrammes de fusion de la Figure II-1 font apparaître les mêmes difficultés que celles rencontrées dans le cas de l'étude des polymères purs à savoir :

- l'existence d'une ligne de base résiduelle compliquant la détermination des enthalpies de fusion des pics. Les mêmes hypothèses que celles utilisées pour l'étude des polymères purs ont été faites pour définir une ligne de base permettant d'obtenir l'enthalpie de fusion de chaque pic (Figure II-2),
- un étalement du pic de fusion pour une température de cristallisation de 89°C qui entraîne une surestimation de la quantité de chaîne cristallisant à cette température par rapport à TREF (Figure II-2).

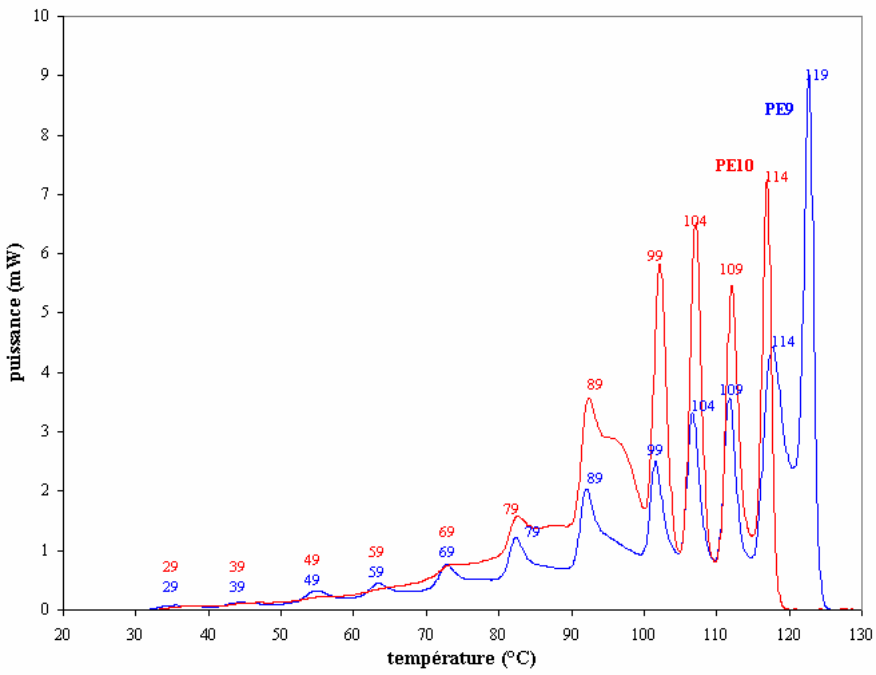


Figure II-1 : Thermogrammes de fusion obtenus en DSC pour les polymères PE9 et PE10 dilués à 50% en poids dans le squalane après traitement thermique.

Il semble donc que l'existence de la ligne de base résiduelle soit donc liée à la structure des chaînes polymères. Malgré ces difficultés, il semble que les thermogrammes obtenus à partir des solutions de polymère présentent une meilleure résolution que ceux de la Figure I-1 résultant de l'étude des polymères purs. Ces résultats sont en accord avec les observations de Wild et al. [Wild et al .,1990] sur le fractionnement de polyoléfines par DSC. Il ressort également de la Figure II-2 qu'une meilleure résolution à haute température permet de mieux estimer le distribution des longueurs entre branchements. Les fraction de chaîne formant des lamelles épaisses (haute température) sont alors moins surestimées par rapport à la technique TREF.

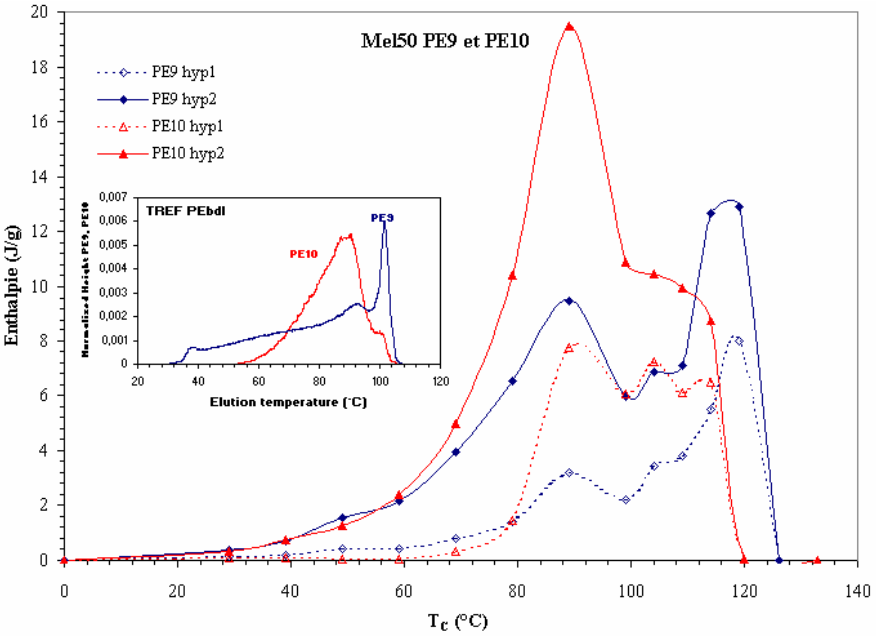


Figure II-2 : Enthalpie de fusion en fonction de la température de cristallisation pour les polymères PE9 et PE10 dilués à 50% en poids dans le squalane.

En conclusion, même si la mise en solution des polymères permet d'accroître la résolution des pics des thermogrammes de fusion à haute température, la dilution n'apparaît pas comme un atout majeur pour cette méthode puisqu'elle ne réduit en rien les temps d'analyse. De plus, elle ne résout pas le problème de l'existence d'une ligne de base résiduelle qui complique la détermination des enthalpies de fusion.

Conclusion

L'utilisation de l'auto-ensemencement pour réduire les temps de cristallisation à haute température ne perturbe pas la capacité des méthodes étudiées à caractériser la distribution des branchements courts dans les PEBDL. La microscopie optique et la DSC donnent une information sur la distribution des branchements, similaire à la technique TREF et quantitativement cohérente avec la structure moléculaire des polymères même si elles ont tendance à surestimer la quantité d'entités formant les lamelles les plus épaisses. De plus, ces techniques, contrairement à la technique TREF (cf chapitre 1) sont sensibles à l'hétérogénéité inter et intra moléculaire des polymères ; les deux effets sont par contre indissociables.
Le principal avantage de la microscopie optique pour la caractérisation de la répartition des branchements courts, par rapport aux autres techniques, est qu'elle fournit une information sur la cinétique de cristallisation des chaînes de polymère. La fraction de polymère cristallisée à l'équilibre thermodynamique peut alors être calculée théoriquement et n'a pas besoin d'être atteinte expérimentalement. Cette caractéristique présente un double intérêt :

- ☞ les résultats sont peu dépendants du temps d'attente à chaque palier,
- ☞ les temps d'analyse peuvent être fortement réduits.

Pour la caractérisation des branchements courts, contrairement aux ramifications longues, la mise en solution des polymères ajoutent des difficultés au niveau expérimental et n'est donc pas un atout. De plus, l'analyse cinétique montre que la mise en solution des polymères ne permet pas une accélération de la cinétique de cristallisation pour atteindre l'équilibre thermodynamique. De plus, l'analyse des données est plus complexe car la température d'équilibre thermodynamique des solutions n'est pas connue à priori et sa détermination n'est pas forcément chose aisée.

Références bibliographiques

[Arnal et al., 2000]
M.L. Arnal, V. Balsamo, G. Ronca, A. Sanchez, A.J. Müller, E. Canizales et C. Urbina de Navarro, '*Applications of successive self-nucleation and annealing (SSA) to polymer characterization*', J. Therm. Anal. Calorim., 59, 451-470 (2000)

[Champetier et al., 1969]
G. Champetier et L. Monnerie, '*Propriétés physiques des composés macromoléculaires*' dans Introduction à la chimie macromoléculaire, Masson & Cie, Paris, 463 (1969)

[Gabriel et al., 2000]
C. Gabriel et D. Lilge, '*Comparison of different methods for the investigation of the short-chain branching distribution of LLDPE*', Polymer, 42, 297-303 (2000)

[Hoffman, 1982]
J.D. Hoffman, '*Regime III crystallisation in melt-crystallized polymers : The variable cluster model of chain folding*', Polymer, 24, 3-26 (1982)

[Fatou et al., 1990]
J.G. Fatou et C. Marco, '*The influence of molecular weight on the regime crystallization of linear polyethylene*', Polymer, 31(9), 1685-1693 (1990)

[Flory, 1953]
P.J. Flory, 'Phase equilibria' dans *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, Ithaca and London, 568-576 (1953)

[Keller, 1986]
A. Keller, '*Recent developments in morphology of crystalline polymers*', in Morphology of Polymers, editor B. Sedlacek, Walter de Gruyter & Co, Berlin-New York-printed in Germany, 3-27 (1986)

[Lauritzen et Hoffman, 1960]
J.I. Lauritzen et J.D. Hoffman, '*Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution*', J. Res. Nation. Bur. Stand. A. Physics and Chemistry, 64A(1), 73-102 (1960)

[Lu et al., 1994]
L. Lu, R.G. Alamo et M. Mandelkern, '*Lamellar thickness distributions in linear polyethylene and ethylene copolymers*', Macromolecules, 27, 6571-6576 (1994)

[Mandelkern, 1959]
L. Mandelkern, ,'The melting of crystalline polymers', Rubber Chem. Technol., 32, 1392-1451, (1959)

[Mandelkern, 1964]
L. Mandelkern, '*Morphology*', in Crystallization of polymers, Mc Graw-Hill Inc, USA, 291-339 (1964)

[Müller et al., 1997]
A.J. Müller, Z.H. Hernandez, M.L. Arnal et J.J. Sanchez, 'Successive self-nucleation/annealing (SSA): A novel technique to study molecular segregation during crystallization', Polym. Bull., 39, 465-472 (1997)

[Navard et Haudin, 1984]
P. Navard et J.M. Haudin, '*The height of DSC phase transitions peaks. I Theory*', J. Therm. Anal., 29, 405-414 (1984)

[Phillips et Wagner, 2000]
P. Phillips et J. Wagner, '*Crystallization of linear polyethylene and its copolymers at very high supercooling*', Abstract, Meeting of the American Physical Society (2000)

[Supaphol et al., 1998]
P. Supaphol et J.E. Spruiell, '*Nonisothermal bulk crystallization studies of high density polyethylene using light depolarizing microscopy*', J.Polym. Sci., Part B : Polymer Physics, 36, 681-692 (1998)

[Suzuki et Kovacs, 1970]
T. Suzuki, A. Kovacs, '*Temperature dependence of sperulitic growth rate of isotactic polystyrene*', Polym. J., 1(1), 82-100 (1970)

[Teng et al., 2002]
H.X. Teng, Y. Shi et X.G. Jin, '*Semi-quantitative characterization of segment distribution in LLDPE based on thermal segregation*', Chinese J. Polym. Sci., 20(4), 347-352 (2002)

[Wild et al., 1990]
L. Wild, S. Chang et M.J. Shankernarayanan, '*Improved method for compositional analysis of polyolefines by DSC*', Polym. Prep., 270-271 (1990)

MICROSCOPIE OPTIQUE 197

I. Analyse thermodynamique 197
I.A. Etude des polymères purs 197
I.A.1) Fiabilité du protocole d'analyse des données 198
I.A.1.(1) Influence de la valeur de la fraction cristallisée à l'équilibre thermodynamique 198
I.A.1.(2) Influence de la température d'auto-ensemencement 200
I.A.1.(3) Influence de la fonction spline 200
I.A.2) Conclusion 202
I.B. Etude des solutions de polyéthylène-squalane à 50% en poids 202

II. Analyse cinétique 204
II.A. Approche théorique 204
II.B. Approche expérimentale 208
II.B.1) Evolution du paramètre cinétique en fonction de la température de cristallisation 208
II.B.2) Distribution des ramifications courtes 211
II.C. Conclusion 212

DSC 'DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY' 213

I. Etude des polymères purs 213
I.A. Etude des thermogrammes de fusion obtenus à 10°C/min 213
I.B. Origine de la ligne de base résiduelle 217

II. Etude des solutions de polyéthylène-squalane à 50% en poids 219

CONCLUSION 222

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 223

Conclusion générale

Nous avons analysé le potentiel de méthodes qui permettent de distinguer rapidement la structure moléculaire de polyéthylènes basse densité linéaires. Notamment, nous avons cherché à différencier à différentes échelles, distribution en branchements courts et présence de ramifications longues, les trois polyéthylènes basse densité linéaires suivants : PE9 (ZN-PEBDL), PE10 (m-PEBDL) et PEY (m-PEBDL ramifié), mis en solution ou non. Pour cela, différentes techniques d'analyse ont été utilisées : des méthodes de rhéologie en cisaillement dans le domaine des grandes déformations pour caractériser les branchements longs (rhéologie par transformée de Fourier et rhéologie exponentielle) et des méthodes de fractionnement par cristallisation pour les branchements courts (microscopie optique et DSC).

Les études menées ont révélé que des écoulements transitoires en cisaillement sont sensibles à la structure moléculaire des polymères et, notamment à la présence d'une faible quantité de chaînes de forte masse molaire ou de branchements longs dès lors que de grandes déformations sont appliquées. Aussi bien en rhéologie par transformée de Fourier qu'en rhéologie exponentielle, ces caractéristiques structurales renforcent le comportement non-linéaire des polymères. Cela se traduit par une augmentation de l'amplitude de la 3ième harmonique dans le spectre en contrainte en rhéologie par transformée de Fourier et un renforcement du phénomène d'adoucissement développé par les polymères en rhéologie exponentielle. Cependant, aucune des deux méthodes étudiées ne permet de distinguer l'influence de la masse molaire des polymères de celle des branchements longs ou des chaînes de forte masse molaire. Il est donc difficile, sous ce type d'écoulement, de caractériser la structure moléculaire des polymères à partir uniquement de leur comportement en rhéologie sans un minimum d'informations préalables sur leurs caractéristiques moléculaires. Cette difficulté est renforcée par l'absence de bases théoriques permettant d'interpréter quantitativement, en termes de paramètres structuraux, le comportement des polymères aussi bien en rhéologie par transformée de Fourier qu'exponentielle. L'expansion de ces deux méthodes de rhéologie dans le domaine des grandes déformations est également limitée par des contraintes techniques :

- la nécessité en rhéologie par transformée de Fourier de disposer d'un système d'acquisition très performant afin de supprimer les variations abruptes et non-symétriques le long du signal du couple qui perturbent l'amplitude de la 3ième harmonique,
- l'intérêt de supprimer la limitation de l'angle de rotation de l'outil à la plage limite [-0,5, 0,5] rad afin de pouvoir appliquer des taux de cisaillement plus importants. Ceci permettrait, en accord avec les théories moléculaires, d'exacerber les différences de comportement des polymères en fonction de leur structure moléculaire.

Notre étude a également confirmé, en accord avec les résultats de Venerus, qu'un cisaillement exponentiel n'est pas un écoulement fort comme l'élongation car, quelle que soit leur structure moléculaire ramifiée ou linéaire, les polymères présentent, sous ce type de sollicitation, un phénomène d'adoucissement.

Nous avons également montré que l'utilisation de l'auto-ensemencement pour fractionner les chaînes polymères en fonction de leur capacité à cristalliser à une température donnée permet, quel que soit le dispositif utilisé (microscopie ou DSC), de réduire les temps d'analyse tout en conservant une information sur la répartition des comonomères le long des chaînes

équivalente à celle de la technique TREF. La croissance cristalline dans ce cas devient unidirectionnelle et fait intervenir deux processus de cristallisation différents : un processus de croissance interfacial puis par diffusion. Par ailleurs, les protocoles d'analyse développés aussi bien en microscopie qu'en DSC permettent, par des approches différentes, d'obtenir des échelles en longueur de séquence méthylène entre branchements similaires et plus cohérentes que celles issues de la technique TREF. La microscopie optique présente l'avantage par rapport à la DSC de pouvoir suivre les cinétiques de cristallisation et donc d'estimer, à chaque palier, la fraction de polymère transformée à l'équilibre thermodynamique. Par contre, elle fournit un accès plus difficile à l'épaisseur des lamelles cristallines puisque l'analyse cinétique de la cristallisation doit être combinée à la théorie de la dépression du point de fusion de la température d'équilibre thermodynamique moyennant, un certain nombre d'hypothèses.

La mise en solution des polymères permet de réduire l'état d'enchevêtrement des chaînes et donc leurs temps de relaxation de façon différente selon que le polymère est ramifié ou linéaire. Nous avons montré qu'une mise en solution mécanique en température des polymères permet de réaliser de vraies solutions homogènes de composition connue. Nous avons également montré que cette méthode pouvait être utilisée pour obtenir des informations quantitatives sur la structure moléculaire des polymères à partir de leur comportement en rhéologie linéaire. Cependant, comme pour les autres méthodes de rhéologie, nous sommes de nouveau confrontés à la difficulté de différencier l'influence d'une différence de masse molaire moyenne entre les polymères de celle de caractéristiques structurales plus particulières telles que les ramifications. Ainsi, à part la rhéologie par transformée de Fourier, où la mise en solution des polymères permet de limiter les problèmes d'éjection de la matière d'entre les outils, cette procédure ne permet pas d'obtenir plus d'informations sur la structure moléculaire des polymères. Dans certains cas, elle entraîne même des complications dans les protocoles expérimentaux ou au niveau de l'analyse des données.

Annexes

Annexe 1 :

Principe et difficultés de l'Analyse Différentielle à compensation de puissance

L'Analyse Calorimétrique Différentielle à compensation de puissance (ou DSC) enregistre la puissance nécessaire pour maintenir une différence de température nulle entre un échantillon et un milieu de référence placés dans deux enceintes différentes soumises à un même programme de température (Figure 1). Pour cela, le système est équipé de deux boucles de contrôle de température. La première sert à imposer un programme de température choisi T_p. La seconde permet de supprimer un déséquilibre thermique entre l'échantillon et le four dû, par exemple, à un effet endothermique ou exothermique dans l'échantillon, en ajustant à l'aide d'un générateur de puissance la température de l'échantillon par rapport à la référence de telle sorte que la température moyenne entre l'échantillon et la référence $(T_e+T_r)/2$ soit toujours égale à la température programmée. L'appareil donne donc la puissance de compensation ΔP ou dW/dt en fonction de la température programmée ou du temps.

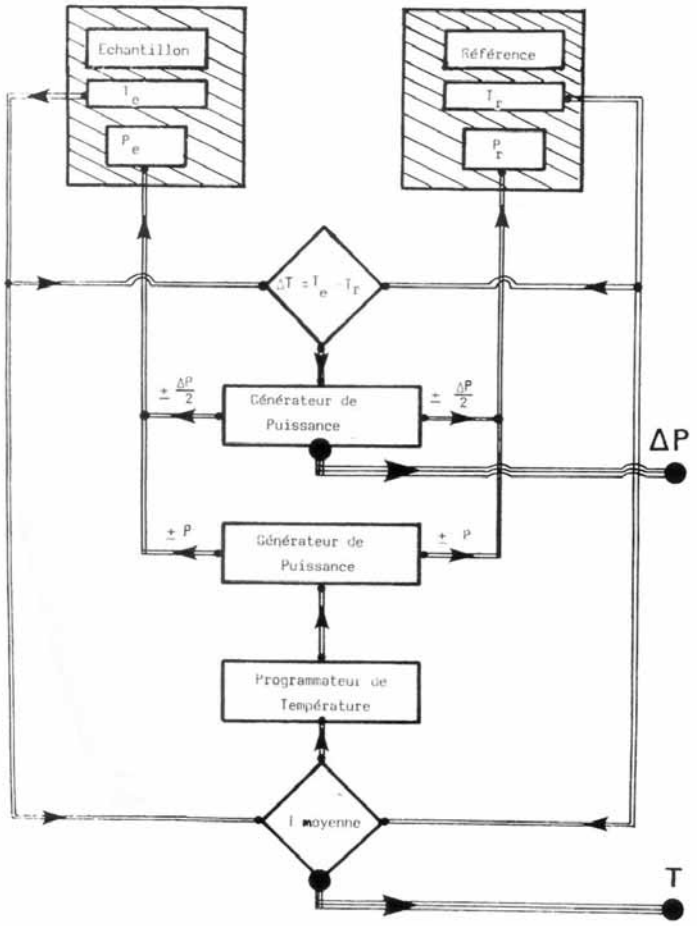


Figure 1 : Principe de fonctionnement du DSC-7 de PERKIN-ELMER [Navard, Monasse et Haudin, 1980][1].

[1] [Navard, Monasse et Haudin, 1980] : P. Navard, B. Monasse, J-M. Haudin, *'Analyse Calorimétrique Différentielle à Compensation de Puissance'*, Rapport interne, Ecole des Mines de Paris, (1980)

Ainsi en théorie, le système électronique du DSC7 permet de régler la température à 0,1°C près entre –70 et 725°C avec des vitesses de chauffage ou de refroidissement comprises entre 0,1°C/min et 100°C/min.

Au cours des expériences, la puissance enregistrée est donc telle que

$$\Delta P = \frac{dW}{dt}$$

où W est l'énergie et t le temps

- 1ier cas : La température suit un programme déterminé $\frac{dT_p}{dt} = \dot{T}_p \neq 0$

Dans ce cas, le plus simple est d'étudier la variation de la puissance de compensation en fonction de la température puisque

$$\Delta P = \frac{dW}{dt} = \frac{dW}{dT}.\frac{dT}{dt} = \frac{dW}{dT}.\dot{T}_p$$

La grandeur dW/dT est une capacité calorifique. En l'absence de transition du premier ordre, on peut donc accéder à cette grandeur en tenant compte des capacités calorifiques des coupelles porte-échantillon et porte-référence ainsi que de la capacité calorifique de la référence.
Dans le cas où une transition du premier ordre intervient, la chaleur latente de changement d'état Δh est reliée à la puissance dégagée par la relation suivante

$$\Delta P = \frac{d(\Delta h)}{dt} = \frac{d(\Delta h)}{dT}.\frac{dT}{dt} = \frac{d(\Delta h)}{dT}.\dot{T}_p$$

A un coefficient connu de proportionnalité près, Δh est donc la surface de la courbe ΔP=f(T).

- 2ième cas : La température est maintenue constante (cas isotherme) $\dot{T}_p = 0$

Dans ce cas, le plus simple est l'étude de la puissance en fonction du temps. Au cours d'une transition du premier ordre, ΔP varie et l'intégrale de ΔP en fonction du temps donne l'énergie Δh de la transition.

Des deux cas présentés précédemment, il ressort que la surface d'un pic de l'enregistrement lors d'une transition du premier ordre est proportionnelle à l'énergie de la transition.

Cette méthode d'analyse est fortement utilisée pour mesurer les températures et les énergies des transitions du premier ordre, la capacité calorifique d'un corps et la pureté d'un échantillon cristallin solide. Elle peut également fournir des informations sur les diagrammes de phase des composés.

Dans notre étude, nous utilisons cette technique pour obtenir des informations sur :

- les températures de fusion et de cristallisation des polymères qui permettent, par la relation de Gibbs Thomson, d'obtenir l'épaisseur des cristaux formés lors de la cristallisation. Elles fournissent donc indirectement la répartition des défauts le long des chaînes en faisant l'hypothèse que ces derniers sont rejetés hors du cristal,
- les énergies de transition obtenues lors des processus de fusion et de cristallisation qui fournissent indirectement une information sur la quantité de chaînes de polymère qui peuvent cristalliser ou fondre à une température donnée.

<u>Détermination de la température de l'échantillon</u> :

La température de l'échantillon est affectée par la différence de température existant entre l'échantillon et le thermocouple en platine placé dans le four. En effet, à cause des diverses résistances thermiques présentes dans le système four/échantillon/extérieur, la température de l'échantillon n'est pas celle de la sonde platine qui correspond à la température imposée (Figure 2) :

- R_e : résistance thermique de l'échantillon
- R_f :résistance thermique de fuite due aux fils des thermocouples
- R :résistance thermique entre le four et l'extérieur
- R_0 :résistance thermique entre le bas de l'échantillon et le four

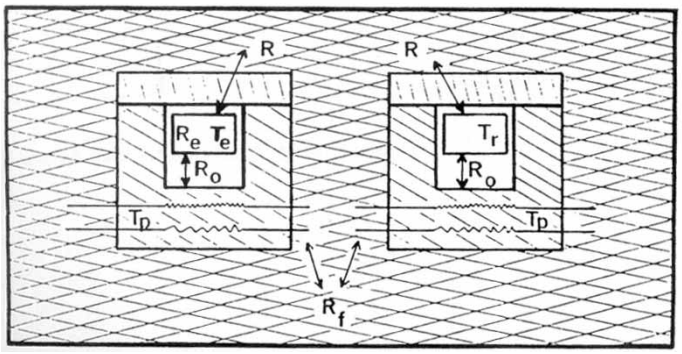


Figure 2: Les différentes résistances thermiques des fours DSC [Navard, Monasse et Haudin, 1980].

En réalité grâce aux précautions expérimentales prises, seule la résistance thermique R_0 influence la mesure de la température de l'échantillon. Cependant, ceci est vraie si et seulement si l'échantillon est de masse faible car uniquement dans ce cas $R_e << R_0$. C'est pour cette raison qu'au cours de ce type d'analyse, la masse des échantillons est de quelques milligrammes.

La résistance R_0 comprend la résistance thermique de la capsule contenant l'échantillon ainsi que celles liées aux couplages thermiques échantillon-capsule et capsule-four. Une puissance P envoyée à travers cette résistance thermique R_0 crée donc une différence de température ΔT entre l'échantillon et la sonde platine telle que

$$\Delta T = R_0 P = R_0 \frac{dW}{dt} = R_0 \frac{dW}{dT}.\dot{T}_p = R_0.C_{pe}.\dot{T}_p$$

où C_{pe} est la capacité calorifique de l'échantillon.

De l'expression précédente, il ressort qu'il est préférable, pour minimiser la différence de température entre la sonde platine et l'échantillon, que la résistance thermique R_0 soit la plus faible possible. Pour cette raison ***les capsules dans lesquelles les échantillons sont enfermés lors des expériences sont en aluminium qui est un très bon conducteur thermique et avec un fond plat***. Une capsule en aluminium vide est alors utilisée comme référence.

L'expression de la différence de température entre l'échantillon et la sonde platine met également en évidence qu'elle dépend de la vitesse de chauffage ou de refroidissement utilisée. Généralement, la résistance R_0 est ajustée de telle sorte que ΔT soit nulle lors d'un chauffage à 10°C/min. ***Une relation entre la température réelle de l'échantillon et celle de la sonde est alors établie en fonction de la vitesse de chauffage ou de refroidissement***.

- Les températures enregistrées au cours des expériences de cristallisation et de fusion doivent être corrigées pour obtenir la température réelle des échantillons.
- La relation reliant la température réelle de l'échantillon et la température de consigne dépend du réglage de la résistance thermique R_0 de l'appareil.

Par ailleurs les polymères n'étant pas des corps purs, leurs changements d'état ne sont pas des phénomènes isothermes mais s'étalent plutôt sur une plage de température.

Par convention, on définit les températures de cristallisation et de fusion comme les températures correspondant au maximum de la puissance de compensation dégagée au cours des processus étudiés.

Détermination des enthalpies de fusion et de cristallisation : Le problème de la ligne de base

Ces grandeurs sont déduites de la mesure de l'aire sous la courbe ΔP en fonction de la température, dont il faut donc définir une ligne de base. La courbe de la Figure 3 fait clairement ressortir la difficulté de définir, de façon précise, une ligne de base pour la courbe ΔP en fonction de la température. En dehors des transitions du premier ordre, ΔP est proportionnelle à la capacité calorifique du polymère qui dépend de l'état de l'échantillon : liquide ou solide.

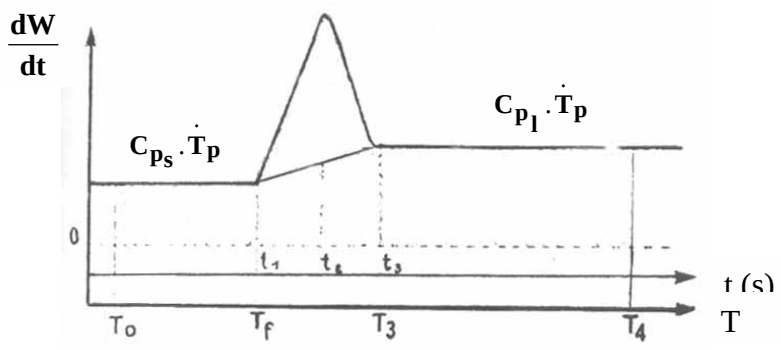


Figure 3 : Enregistrement de la fusion d'un corps pur [Navard, Monasse et Haudin, 1980].

La définition d'une ligne de base pour la courbe ΔP en fonction de la température constitue une difficulté récurrente dans ce type d'analyse.

La méthode la plus simple pour mesurer l'énergie de transition Δh consiste à définir, comme ligne de base, la droite liant le début et la fin du pic de fusion ou de cristallisation (Figure 3). Cependant, cette méthode ne permet d'obtenir qu'une approximation grossière de l'énergie de transition car généralement, la forme de la ligne de base des thermogrammes est plus compliquée. Il existe alors des traitements plus sophistiqués utilisant une régression polynomiale de degré deux.
Au cours de notre étude, la ligne de base des thermogrammes sera approximée par une courbe sigmoïdale résultant d'une loi de mélange entre deux lignes de base quadratiques de la forme (ax^2+bx+c) ajustant respectivement la courbe ΔP=f(T) aux basses et aux hautes températures.

- la ligne de base basse température est définie à partir de trois points : deux à basse température (avant le pic de fusion ou de cristallisation) et un, à haute température (après le pic de fusion ou de cristallisation) (courbe rose sur la Figure 4 a))
- la ligne de base pour les hautes températures est définie par deux points de la courbe $\Delta P=f(T)$ pris à haute température (au-delà du pic de fusion ou de cristallisation) dont l'un des points est celui pris pour définir la ligne de base basse température et un autre point, à basse température, correspondant au point de plus haute température pris pour définir la ligne de base basse température (courbe verte sur la Figure 4 a))

Un facteur correctif est appliqué pour chacune des lignes de base sur les points extrêmes qui les définissent afin qu'elles ajustent le mieux possible la courbe expérimentale respectivement aux basses et hautes températures. On constate alors que la ligne de base résultante (courbe rouge sur la Figure 4 b)), définie par une loi de mélange à partir des deux courbes précédentes, rend bien compte des capacités calorifiques du polymère à basses températures et à hautes températures.

Exemple : Détermination de la ligne de base du thermogramme de fusion du polymère PE9 obtenu à 10°C/min entre –20 et 150°C. Les points utilisés pour définir les équations de la forme (ax^2+bx+c) des lignes de base à basse et haute température sont indiqués dans le Tableau 1.

Facteur correctif	Coordonnées des points utilisés pour définir la ligne de base basses températures (T (°C) ; P(mW))	Coordonnées des points utilisés pour définir la ligne de base basses températures (T (°C) ; P(mW))	Facteur correctif
	-0,7	4,3	
0	2,789048188	2,988586201	
	9,3	130,2	
	3,179156214	5,678986383	
	130,2	147,3	
	5,678986383	5,898702398	0,01

Tableau 1 : Paramètres utilisés pour déterminer la ligne de base de la Figure 4.

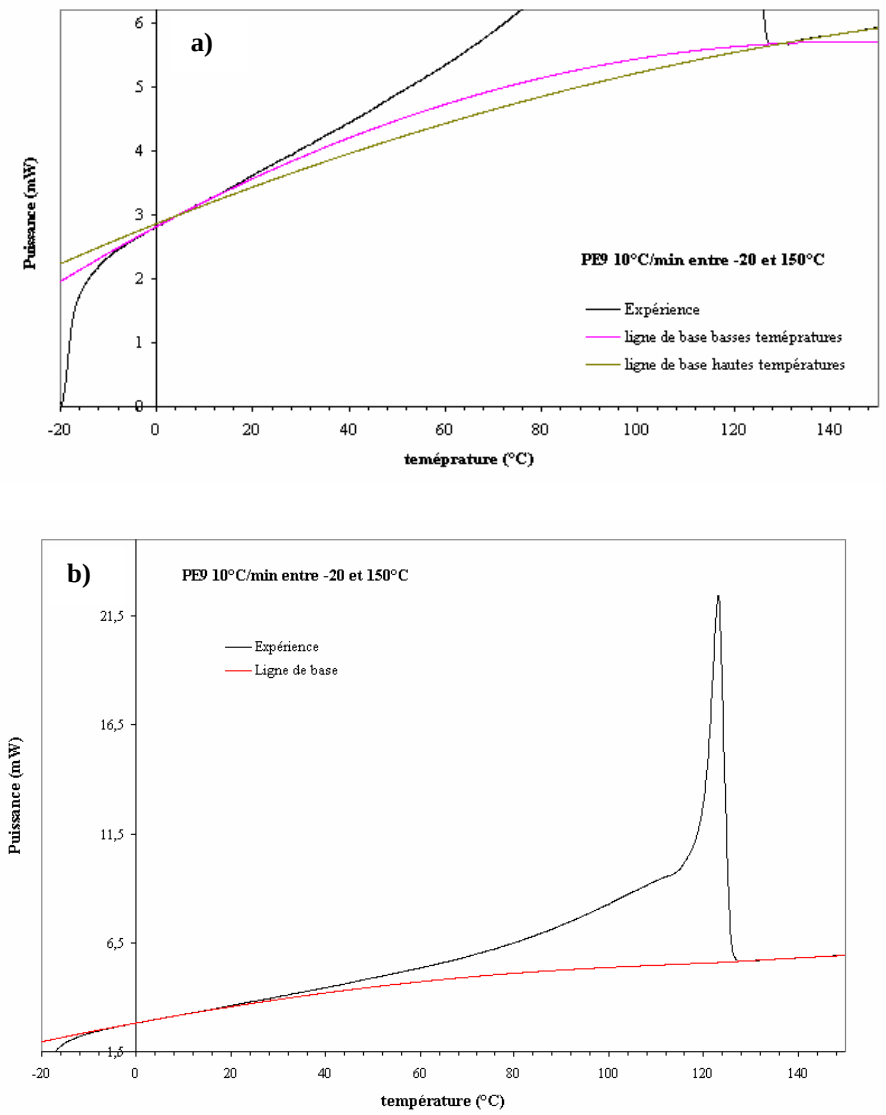


Figure 4 : Méthode de détermination de la ligne de base du thermogramme de fusion d'un polymère.

Annexe 2 :

Paramètres de Maxwell utilisés en rhéologie pour les PEBDL

Les valeurs présentées ici ont été obtenues à partir du module élastique et visqueux des polymères avec le logiciel Rhios de Rheometrics Scientific.

Paramètres de Maxwell à 130°C pour les PEBDL

PE9		***PE10***		***PEY***	
λ_i (s)	G_i (Pa)	λ_i (s)	G_i (Pa)	λ_i (s)	G_i (Pa)
1,23E-02	5,86E+04	8,79E-03	2,33E+05	1,01E-02	1,25E+05
2,38E-02	1,69E+05	1,96E-02	1,10E+05	2,66E-02	1,75E+05
8,26E-02	6,06E+04	3,97E-02	8,58E+04	8,48E-02	3,18E+04
2,16E-01	2,95E+04	7,80E-02	5,01E+04	2,44E-01	1,48E+04
5,96E-01	1,07E+04	1,61E-01	2,37E+04	6,75E-01	4,47E+03
1,66E+00	3,07E+03	3,12E-01	9,72E+03	1,95E+00	1,09E+03
4,64E+00	9,15E+02	6,22E-01	2,93E+03	5,61E+00	3,18E+02
1,29E+01	1,74E+02	1,26E+00	1,15E+03	1,61E+01	1,11E+02
3,59E+01	3,88E+01	2,51E+00	2,41E+02	4,62E+01	3,66E+01
9,99E+01	1,25E+01	5,01E+00	6,67E+01	1,33E+02	7,70E+00
2,78E+02	3,13E+00	1,00E+01	8,12E+01	3,81E+02	6,77E-01

Paramètres de Maxwell à 150°C pour les PEBDL

PE9		***PE10***		***PEY***	
λi (s)	Gi (Pa)	λi (s)	Gi (Pa)	λi (s)	Gi (Pa)
9,79E-03	6,57E+04	2,00E-02	2,74E+04	7,80E-03	2,77E+04
1,50E-02	1,69E+05	1,83E-02	1,99E+05	6,70E-03	1,54E+04
5,26E-02	6,17E+04	5,41E-02	6,49E+04	7,04E-03	6,56E+04
1,42E-01	3,13E+04	1,55E-01	2,04E+04	2,84E-02	1,59E+05
3,94E-01	1,11E+04	4,21E-01	4,23E+03	1,88E-01	1,64E+04
1,14E+00	3,21E+03	1,16E+00	6,97E+02	1,17E+00	1,99E+03
3,23E+00	8,98E+02	3,26E+00	1,29E+02	7,35E+00	2,53E+02
9,19E+00	1,50E+02	9,29E+00	3,36E+01	4,63E+01	2,81E+01
2,62E+01	4,02E+01	2,65E+01	6,88E+00	2,92E+02	7,26E-01
7,44E+01	1,32E+01	7,53E+01	8,59E-01	1,84E+03	2,79E-02
2,12E+02	2,47E+00	2,14E+02	1,03E-01	1,16E+04	4,41E-06

Annexe 3 :

Contrôle de la dégradation et de l'éjection des polymères PEY et PE10

Les expériences ont été réalisées sur la gamme de déformation [30-100]% à 150°C avec le dispositif ARES+NonLinear Monitoring

Déformation (%)	G' (%)	G'' (%)	Durée de l'expérience (s)	G' (%/s)	G'' (%/s)	Echantillon
PE10						
40	5,11	5,067	5490	9,32E-04	9,23E-04	OK
60	-0,064	0,13	5309	-1,22E-05	5,52E-05	OK
60	0,805	0,891	5820	1,38E-04	1,53E-04	OK
80	-2,19	-1,99	5580	-3,90E-04	-3,60E-04	éjecté
100	-13,52	-13,43	5520	-2,45E-03	-2,43E-03	très éjecté
PEY						
30	-0,27	-0,069	5430	-5,03E-05	-1,28E-05	OK
40	1,81	2,11	5400	3,36E-04	3,91E-04	OK
40	1,017	1,145	5520	1,84E-04	2,07E-04	OK
60	0,55	0,59	5580	9,90E-04	1,06E-04	OK
80	-6,64	-6,72	5490	-1,21E-03	-1,22E-03	éjecté
100	-32,11	-32,21	5699	-5,60E-03	-5,60E-03	très éjecté

Contrôle de la dégradation et de l'éjection des solutions des polymères PEY et PE10 à 50% en poids dans le squalane

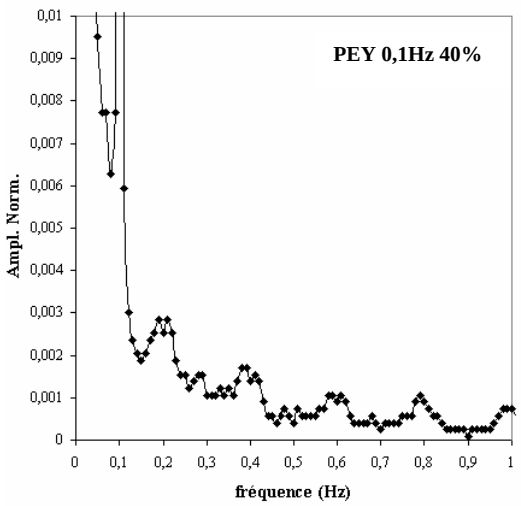
Les expériences ont été réalisées sur la gamme de déformation [30-180]% à 150°C avec le dispositif ARES+NonLinear Monitoring

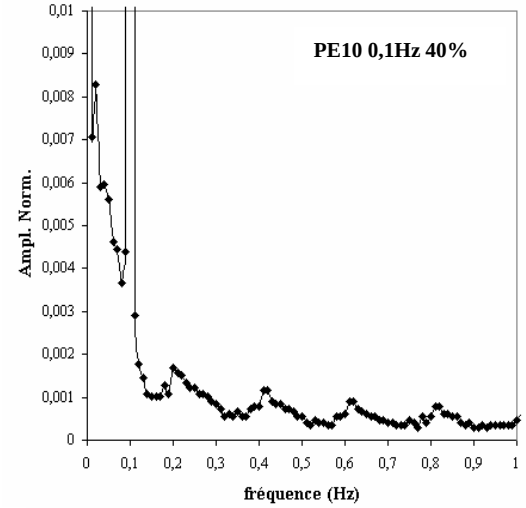
Déformation (%)	G' (%)	G'' (%)	Durée de l'expérience (s)	G' (%/s)	G'' (%/s)	Echantillon
Mel50 PE10						
30	17,28	9,15	5970	2,89E-03	1,53E-03	OK
60	12,19	6,8	6299	1,94E-03	1,31E-03	OK
120	9	5,5	2190	4,13E-03	2,53E-03	OK
180	4,59	3,07	2160	2,12E-03	1,42E-03	OK
MEl50 PEY						
30	13,24	8,95	5250	2,52E-03	1,70E-03	OK
60	12,37	8,11	5370	2,30E-03	1,50E-03	OK
120	5,55	3,03	2250	2,47E-03	1,34E-03	OK
180	1,04	2,11	2160	4,85E-04	9,78E-04	OK

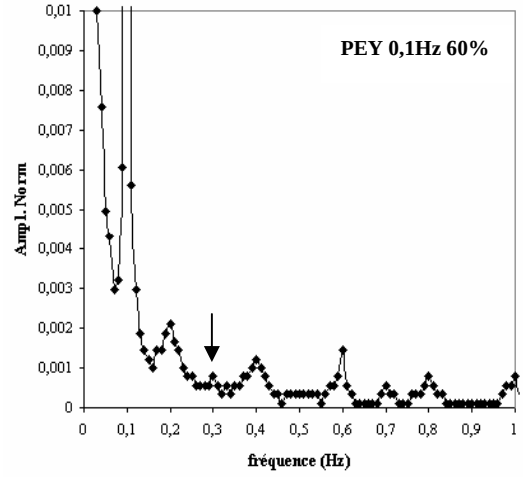
Annexe 4 :

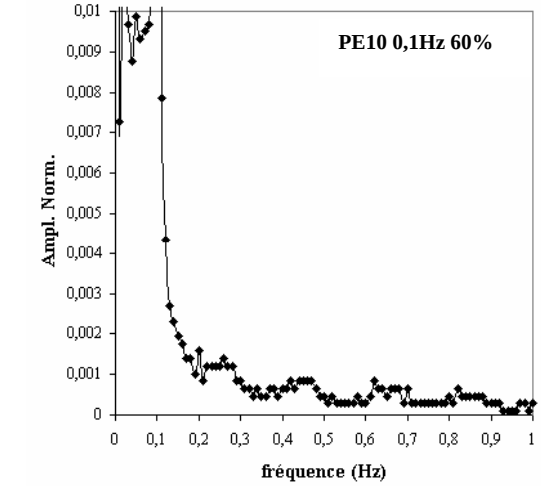
Spectres en amplitude des polymères PEY et PE10

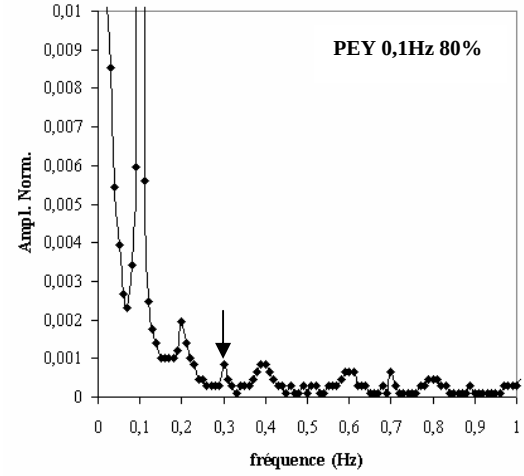
Les expériences ont été réalisées sur la gamme de déformation [40-100]% à150°C avec le dispositif RMS+LeCroy 9314CM

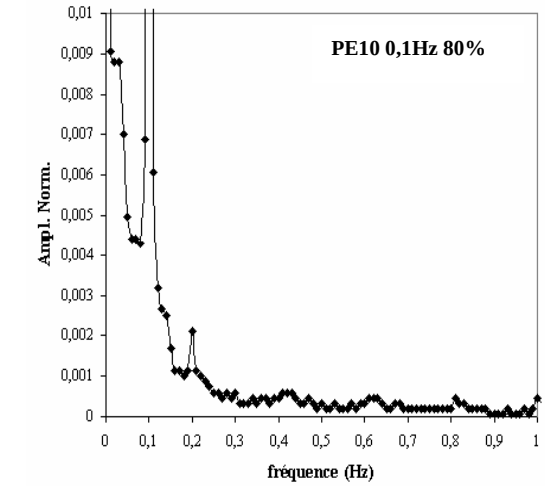


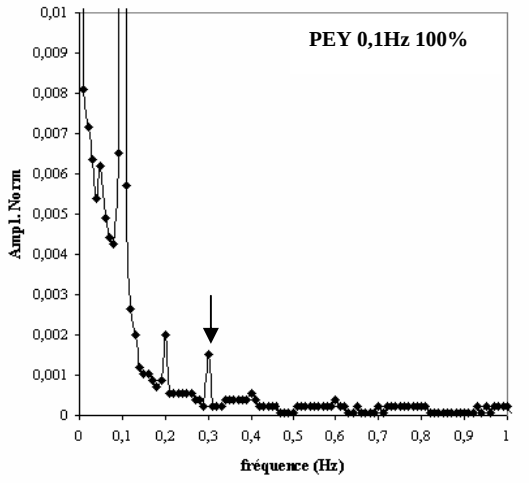


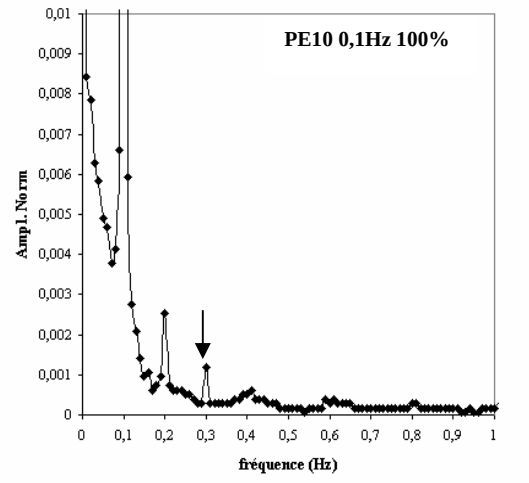








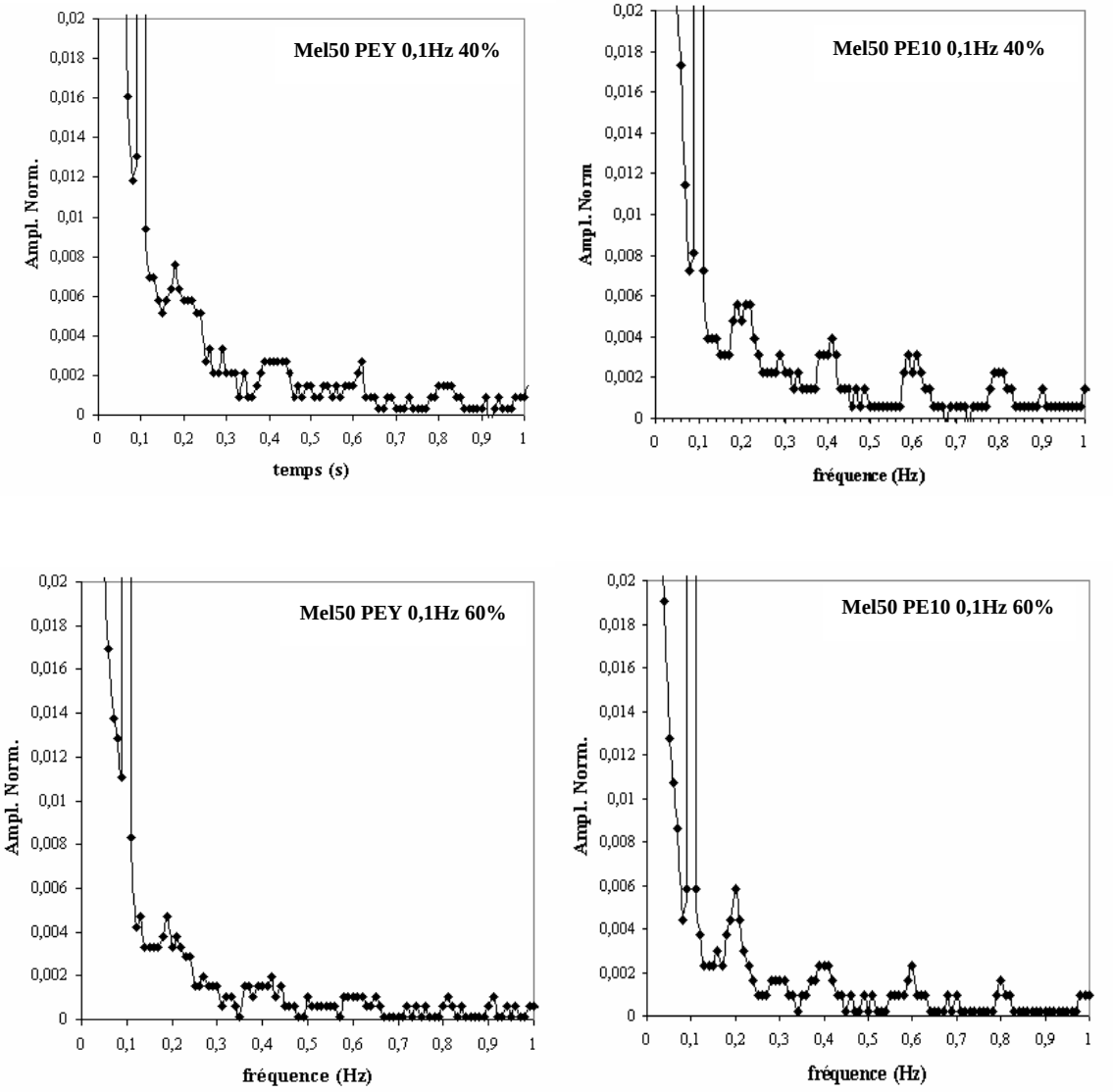

PEY 0,1Hz 100%
Ampl. Norm
fréquence (Hz)
0,01
0,009
0,008
0,007
0,006
0,005
0,004
0,003
0,002
0,001
0
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1

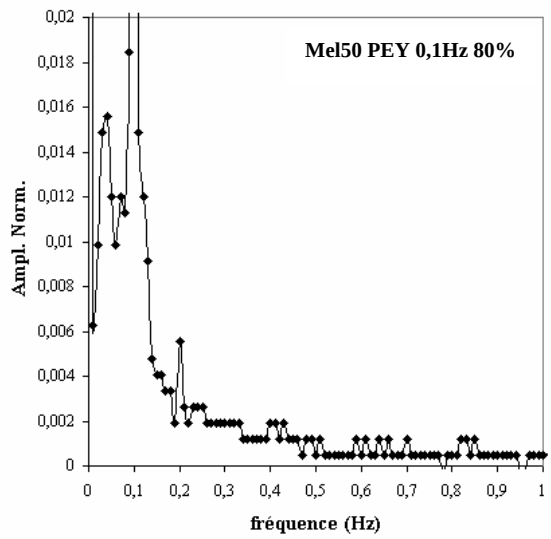

PE10 0,1Hz 100%
Ampl. Norm
fréquence (Hz)
0,01
0,009
0,008
0,007
0,006
0,005
0,004
0,003
0,002
0,001
0
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1

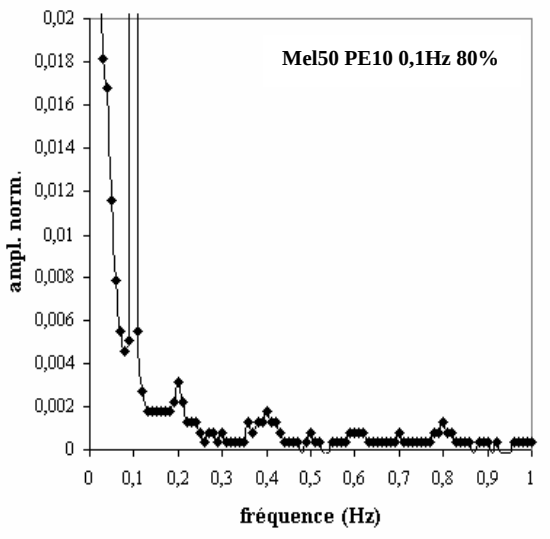
Annexe 5 :

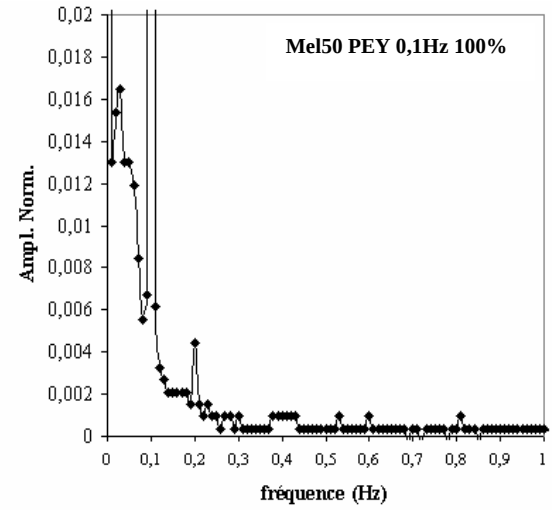
Spectres en amplitude des solutions de PEY et PE10 à 50% en poids dans le squalane

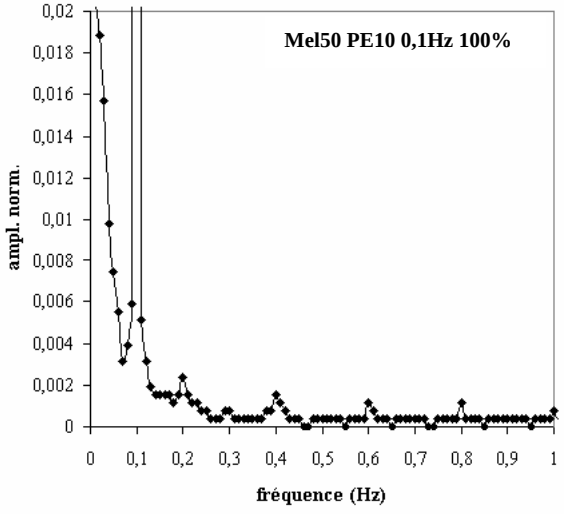
Les expériences ont été réalisées sur la gamme de déformation [60-220]% à 150°C avec le dispositif RMS+LeCroy 9314CM

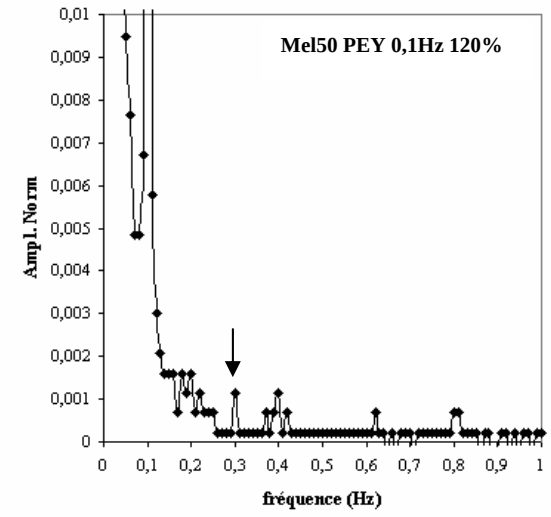


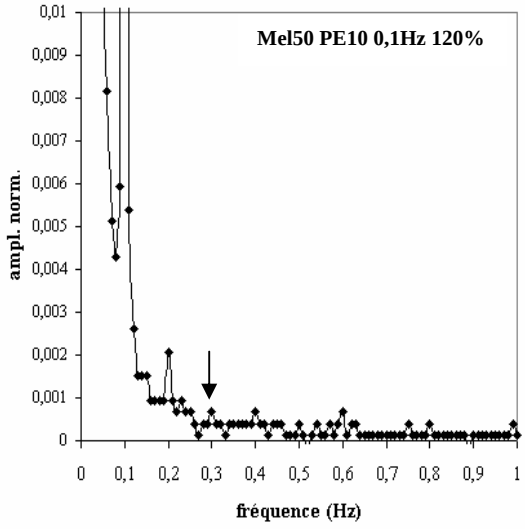

Mel50 PEY 0,1Hz 80%
Ampl. Norm.
fréquence (Hz)

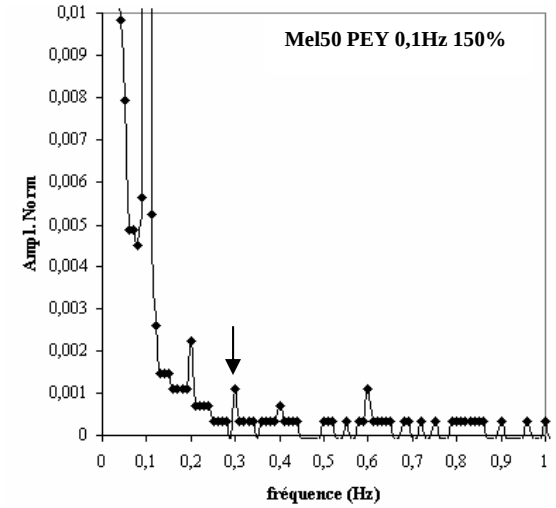

Mel50 PE10 0,1Hz 80%
ampl. norm.
fréquence (Hz)

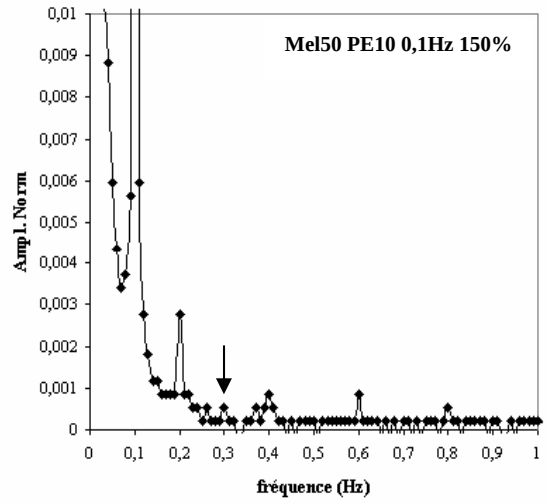

Mel50 PEY 0,1Hz 100%
Ampl. Norm.
fréquence (Hz)

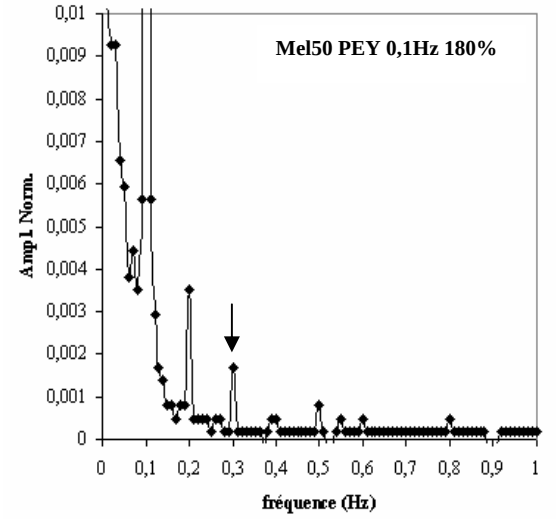

Mel50 PE10 0,1Hz 100%
ampl. norm.
fréquence (Hz)

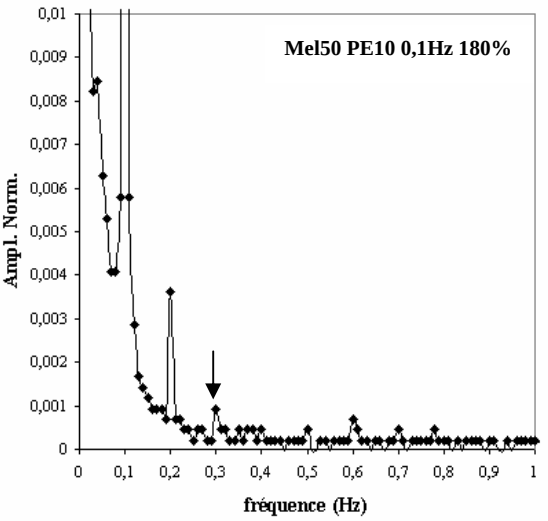

Mel50 PEY 0,1Hz 120%
Ampl. Norm
fréquence (Hz)

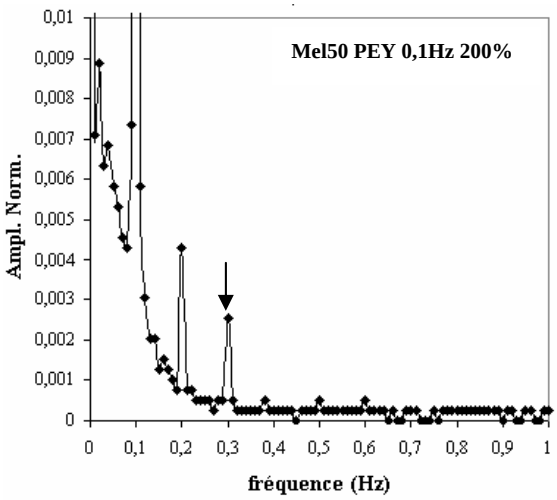

Mel50 PE10 0,1Hz 120%
ampl. norm.
fréquence (Hz)

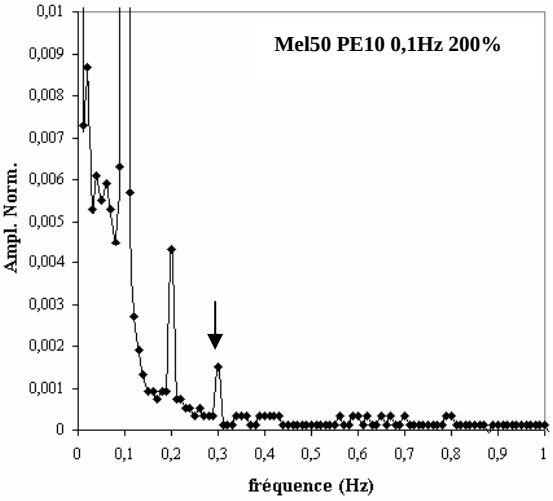

Mel50 PEY 0,1Hz 150%
Ampl. Norm
fréquence (Hz)

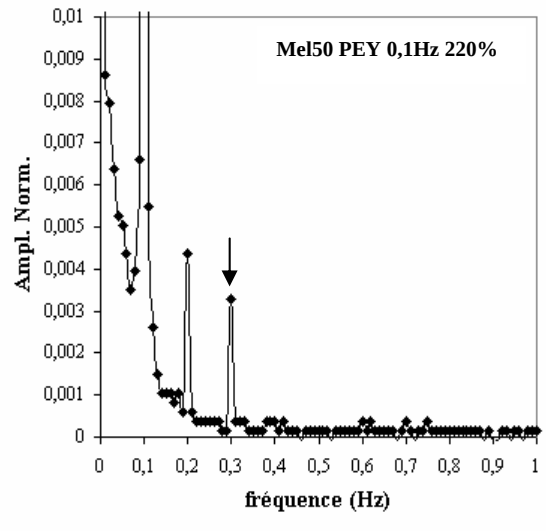

Mel50 PE10 0,1Hz 150%
Ampl. Norm
fréquence (Hz)

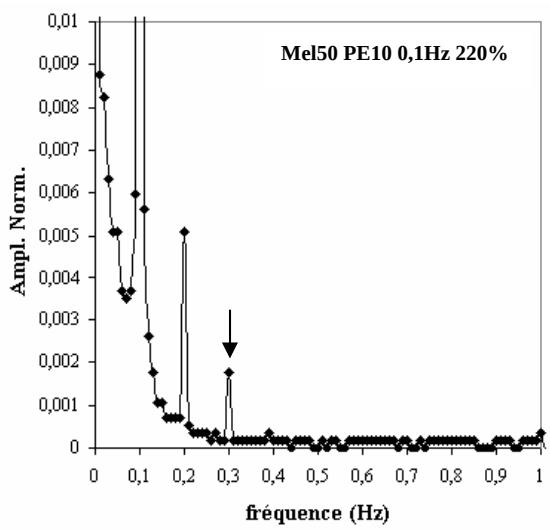

Mel50 PEY 0,1Hz 180%
Ampl. Norm.
fréquence (Hz)


Mel50 PE10 0,1Hz 180%
Ampl. Norm.
fréquence (Hz)


Mel50 PEY 0,1Hz 200%
Ampl. Norm.
fréquence (Hz)


Mel50 PE10 0,1Hz 200%
Ampl. Norm.
fréquence (Hz)


Mel50 PEY 0,1Hz 220%
Ampl. Norm.
fréquence (Hz)
0,01
0,009
0,008
0,007
0,006
0,005
0,004
0,003
0,002
0,001
0
0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1


Mel50 PE10 0,1Hz 220%
Ampl. Norm.
fréquence (Hz)
0,01
0,009
0,008
0,007
0,006
0,005
0,004
0,003
0,002
0,001
0
0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1

Annexe 6 :

Etude de reproductibilité menée en rhéologie exponentielle sur les PEBDL PE9, PE10 et PEY en configuration plan-plan et cône-plan pour deux températures d'essai 130 et 150°C. Cette étude a été menée sur environ sept valeurs de la fonction $\eta_e(t)/\ \eta_e(t_{ref})$ à gamma point maximum à partir d'une loi de Student pour un intervalle de confiance de 95% pour deux valeurs du paramètre α (α=0,2 et α=0,02).

PEBDL/température (°C)	Configuration (25mm)	α	Nbre de mesures	Intervalle de confiance de Student (95%) en %
PE9				
150°C	Plan-plan	0,2	7	0,61
	-	0,02	7	0,58
	Cône-plan	0,2	7	0,4
	Cône-plan	0,02	6	1,2
130°C	Plan-plan	0,2	7	2,9
PE10				
150°C	Plan-plan	0,2	7	0,66
PEY				
150°C	Plan-plan	0,2	7	0,48

Etude de méthodes rapides d'analyse de la structure moléculaire du polyéthylène :

La structure moléculaire des polyéthylènes se caractérise par des quantités de branchements longs et des répartitions de branchements courts différentes le long de leurs chaînes. A l'heure actuelle, les longues ramifications sont caractérisées principalement par rhéologie et la distribution des ramifications courtes, par des techniques de fractionnement par cristallisation. Nous avons exploré de nouvelles méthodes d'analyse : la rhéologie par transformée de Fourier, la rhéologie exponentielle et la cristallisation par auto-ensemencement (microscopie optique et DSC) qui présentent l'avantage d'être rapides, faciles à mettre en œuvre et d'utiliser peu de polymère.
En rhéologie, le polymère est soumis à de grandes déformations en régime transitoire avec des rhéomètres classiques. En rhéologie par transformée de Fourier, des déformations dynamiques de grandes amplitudes sont appliquées et l'analyse porte sur l'évolution de la 3ième harmonique du spectre de la réponse en contrainte du polymère en fonction de l'amplitude de la déformation appliquée. En rhéologie exponentielle, une déformation augmentant exponentiellement au cours du temps est appliquée sur le matériau comme lors d'un écoulement en élongation. Cependant, cet écoulement reste un écoulement de cisaillement où les polymères, ramifiés ou linéaires, présentent un phénomène d'adoucissement à grande déformation. Ces méthodes révèlent alors qu'un écoulement en cisaillement est sensible à la présence d'une faible quantité de ramifications longues dès lors que de grands taux de cisaillement sont appliqués. Le principal frein au développement de ces méthodes est lié à l'absence de modèles théoriques pertinents permettant de déduire du comportement des polymères, une information structurale sur leurs chaînes.
L'auto-ensemencement permet d'accélérer les cinétiques de cristallisation. La microscopie optique présente l'avantage par rapport à la DSC de pouvoir estimer, à chaque palier de cristallisation, la quantité de polymère cristallisé à l'équilibre thermodynamique. Par contre, elle fournit plus difficilement une information sur l'épaisseur des lamelles cristallines. Cependant, quelle que soit la technique utilisée, nous avons montré que l'auto-ensemencement permet de réduire les temps d'analyse tout en donnant des bases théoriques plus fiables pour l'analyse.

Mots-clés : polyéthylène, structure moléculaire, caractérisation, rhéologie, cristallisation, auto-ensemencement.

Rapid screening of molecular structure of polyethylene :

The molecular structure of polyethylene is characterized by a long chain branching rate and a specific short chain branching distribution. The long chain branching are usually characterized by rheology whereas methods of fractionation by crystallization are used to analyze the short chain branching distribution. We studied new methods, rheology (Fourier transform rheology, exponential shear rheology) and crystallization based on self-nucleation (DSC and optical microscopy). They are easy to implement, fast and they use a small amount of polymer.
In rheology, a transient large shear flow is applied on polymers with classical rheometers. In Fourier-transform rheology, large dynamic oscillations are applied and the third harmonic of the stress spectrum is analyzed according to the amplitude of the strain. In exponential shear rheology, the strain increases exponentially with time as in an elongational flow. But under such a flow, branched and linear polymers develop a strain-softening phenomenon. These methods reveal that transient shear flow is sensitive to low rates of long chain branching when large strain rates are applied. The main obstacle to the expansion of these methods is the absence of theoretical background to correlate the behavior of polymers with their molecular structure.
Self-nucleation allows to increase the kinetics of crystallization of polymers. Contrary to DSC, optical microscopy gives the possibility to estimate, at each crystallization level, the maximum fraction of polymer transformed. Nevertheless, it is more difficult to obtain information on the thickness of the lamella by this method. Thus, whatever the method used, we showed that self-nucleation had the effect of decreasing the analysis time while giving more reliable theoretical basis.

Key-words: polyethylene, molecular structure, characterization, rheology, crystallization, self-nucleation.