



Propriétés rhéologiques de polyéthylènes basse densité de structures différentes

Christian Peiti, Bruno Vergnes, Jean-Marc Haudin

► To cite this version:

Christian Peiti, Bruno Vergnes, Jean-Marc Haudin. Propriétés rhéologiques de polyéthylènes basse densité de structures différentes. 44ème Colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, Nov 2009, Strasbourg, France. p. 267-270. hal-00578582

HAL Id: hal-00578582

<https://minesparis-psl.hal.science/hal-00578582>

Submitted on 21 Mar 2011

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.

Propriétés rhéologiques de polyéthylènes basse densité de structures différentes

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

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

Résumé : Quatre polyéthylènes obtenus par voie radicalaire, deux par procédé tubulaire et deux par procédé autoclave, ont été caractérisés en cisaillement. Ils présentent des distributions de masse molaire différentes, mesurées par chromatographie d'exclusion stérique. Les mesures en rhéométrie rotative en fréquence fournissent le comportement dans le domaine linéaire. Différents temps de relaxation, correspondant aux différentes chaînes des macromolécules, sont déduits des mesures rhéologiques. Si ces temps ne sont pas directement reliés à la structure des différents matériaux, leur distribution semble l'être : on montre qu'elle dépend directement de la structure des ramifications, qui sont plus nombreuses pour les matériaux autoclave que pour les matériaux tubulaires.

Mots-clés : Polyéthylène basse densité, écoulement en cisaillement, branchements, temps de relaxation

1. Introduction

Les polyéthylènes basse densité radicalaires représentent le plus fort tonnage en production des polyéthylènes. On les utilise souvent en mélange avec des polyéthylènes linéaires en raison de leur aptitude à améliorer l'extrusion. Ces matériaux sont obtenus par réactions radicalaires et forment des macromolécules très ramifiées. Deux procédés ont été développés dès les années 1937 [1], le procédé dit tubulaire et le procédé dit autoclave, tout deux étant réalisés sous haute pression et haute température. Les branchements obtenus dans les deux procédés sont de tailles différentes, ce qui provoque une distribution de masse molaire et des propriétés viscoélastiques différentes. L'objet de cette communication est de mettre en évidence les relations qui existent entre la distribution de masse molaire, la structure des branchements et les propriétés rhéologiques mesurées en cisaillement.

2. Caractérisation moléculaire

Le procédé tubulaire permet l'obtention d'une distribution de masse molaire étalée vers les basses masses et une teneur en branches longues plus faible que dans le procédé autoclave où la distribution est étalée vers les hautes masses [1]. Nous nous intéressons ici à quatre polyéthylènes commerciaux, trois fournis par Total Petrochemicals (notés A, C et D) et un par Basell (noté B). A et D sont des matériaux autoclaves, B et C des matériaux tubulaires. Les caractéristiques moléculaires des différents matériaux ont été mesurées au Groupe de Recherches de Lacq (GRL) pour les produits Total [2, 3] et à l'université d'Erlangen pour le produit Basell [4]. La Figure 1 représente la distribution de

masse molaire, obtenue par chromatographie d'exclusion stérique, pour les deux produits tubulaires et les deux produits autoclaves. Le chromatographe utilisé au GRL est un Waters 150 CV à une colonne, remplie de gel de styrène-divinylbenzène, et dont la distribution de tailles de pores est large (PL-gel "mixed B" 10 μ m 60 cm x 7.5 mm). L'éluant est le 1, 2, 4 trichlorobenzène (TCB) [2].

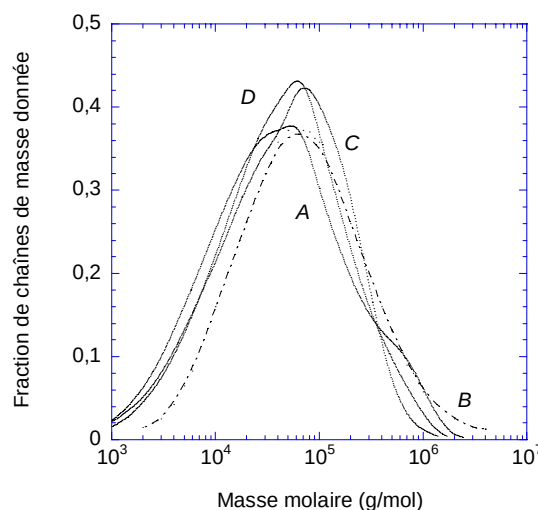


Fig 1. Distribution de masse molaire des quatre polyéthylènes basse densité

Le Tableau 1 résume les différentes caractéristiques moléculaires des matériaux étudiés. Les produits A, C et D se distinguent par une distribution de masse molaire étalée vers les plus faibles masses. Si les masses molaires en nombre M_n sont équivalentes, les masses en poids diffèrent assez fortement, ce qui implique des indices de polymolécularité variant du simple au triple : de 5,2 pour le produit D à 16,6

Matériau	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_w/M_n (-)	M_z/M_w (-)	g' (-)	N (-)	G_N^0 (Pa)
A (autoclave)	14 400	106 500	532 500	7,4	5,0	0,40	18	$4,28 \cdot 10^5$
B (tubulaire)	15 550	258 000	2 734 800	16,6	10,6	0,65	5	$1,24 \cdot 10^5$
C (tubulaire)	13 400	70 000	210 000	7,8	3,0	0,60	7	$1,64 \cdot 10^5$
D (autoclave)	12 250	95 000	242 250	5,2	2,5	0,50	11	$2,09 \cdot 10^5$

Tableau 1. Caractéristiques moléculaires des matériaux

pour le produit B qui présente la plus forte masse. Le rapport M_z/M_w confirme pour ce produit, pourtant obtenu par procédé tubulaire, la présence de très fortes masses. Les produits C et D ont des distributions assez voisines, alors que le A présente lui aussi une queue de hautes masses.

Le taux de branchements longs est souvent caractérisé par le facteur g' , qui est le rapport de la viscosité intrinsèque de la molécule branchée sur la viscosité intrinsèque de la molécule linéaire de même masse. Pour un matériau linéaire, le terme g' est donc égal à 1 et g' diminue pour un matériau dont le taux de branchement augmente. Zimm et Stockmayer [5] ont défini un autre paramètre, g , comme étant le rapport du rayon de giration de la molécule branchée sur celui de la molécule linéaire de même masse. Les rayons de giration s'obtiennent par des mesures de diffusion de lumière multiangles (MALLS). Zimm et Stockmayer [5] proposent une relation permettant de relier ce rapport au nombre moyen de points de branchement par molécule, N , qui est de la forme :

$$\langle g \rangle = \left[\sqrt{1 + \frac{N}{7} + \frac{4N}{9\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Meira [6] a proposé de son côté une relation reliant g' à g :

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

Nous avons utilisé cette relation pour calculer le paramètre g' du matériau B, pour lequel nous disposons de la courbe fournissant les rayons de giration en fonction de la masse, déterminés par MALLS [4]. D'après le Tableau 1, les produits B et C, tubulaires, seraient les moins branchés, suivis par le produit D et enfin par le produit A, qui aurait le taux de branchement le plus élevé. On peut également constater que les indices de polymolécularité seuls ne permettent pas de distinguer les produits tubulaires des matériaux autoclaves.

3. Caractérisation rhéologique

Sur un rhéomètre à déformation imposée ARES (TA Instruments), nous avons effectué des mesures entre 160 et 110°C, à des pulsations comprises entre 100 et 0,1 rd/s. Sur un rhéomètre à contrainte imposée

Stresstech (Reologica), nous avons complété les mesures précédentes afin d'aller vers le domaine des plus hautes pulsations (jusqu'à 512 rd/s) et des plus basses températures (jusqu'à 120°C). Nous avons tracé les courbes maîtresses à une température de référence de 140°C. Cette température a été choisie suffisamment basse pour limiter les effets de dégradation thermique, tout en restant au dessus de la température d'équilibre thermodynamique des PEBD.

La Figure 2 représente les modules élastiques des quatre matériaux. L'extrapolation à haute fréquence permet d'en déduire un module au plateau caoutchoutique. Les valeurs pour les quatre produits sont données au Tableau 1.

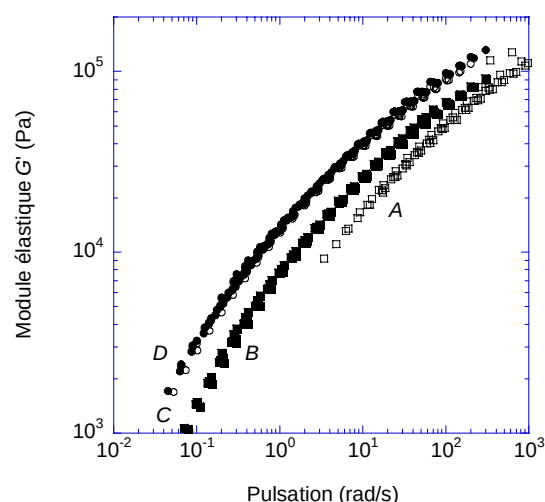


Fig. 2. Modules élastiques en fonction de la pulsation pour les quatre matériaux à 140°C

Les viscosités complexes sont présentées Figure 3. On peut ajuster ces données par des lois de Carreau-Yasuda, dont les paramètres sont donnés dans le Tableau 2 :

$$\eta = \eta_0 \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (3)$$

Matériau	Viscosité limite η_0 (Pa.s)	Temps λ (s)	Indice a (-)	Indice m (-)
A	25 000	5,6	0,69	0,54
B	65 000	9,5	0,76	0,44
C	180 000	28	0,90	0,34
D	200 000	44	0,82	0,44

Tableau 2. Paramètres des lois de Carreau-Yasuda

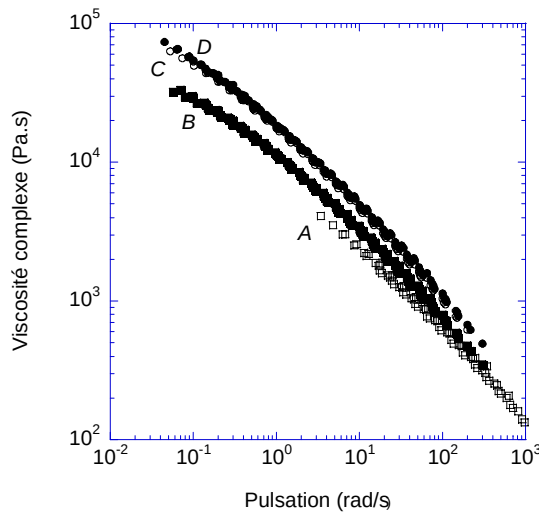


Fig. 3. Viscosité complexe fonction de la pulsation pour les quatre matériaux à 140°C

Les quatre matériaux présentent des comportements assez différents : C et D, dont les caractéristiques moléculaires sont proches, ont des modules et des viscosités quasi-identiques. Le matériau A, malgré sa queue de hautes masses et son taux de branchement élevé, a la viscosité la plus faible, alors que B, qui a la plus forte masse, a un comportement intermédiaire.

Ces résultats montrent tout d'abord que la viscosité limite ne suit pas les règles classiques d'évolution avec la masse molaire en poids (Fig. 4). En fait, pour les produits présentant des branchements longs, Münstedt et Auhl [7] proposent une expression faisant intervenir masse entre enchevêtrements M_e et masse des branchements M_b :

$$\eta_0 \approx \exp \left[\left(\frac{M_b}{f} \right) / M_e \right] \quad (4)$$

f étant un coefficient de pondération.

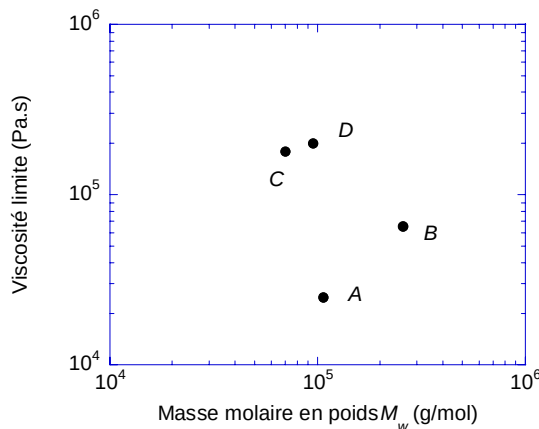


Fig. 4. Viscosité limite à 140°C fonction de la masse molaire en poids

Le Tableau 3 compare les différents temps de relaxation que l'on peut déduire des mesures effectuées :

- le temps le plus long est mesuré lors d'expériences de fluage : ce temps est le produit de la viscosité limite par la complaisance limite élastique. Pour nos expériences, effectuées en géométrie plan-plan sous une contrainte de 10 Pa, nous avons pris la complaisance mesurée lors de la recouvrance ;

- le temps moyen de Cole-Cole est déterminé à partir des mesures en fréquence, en traçant les composantes visqueuses et élastiques de la viscosité complexe ;

- le temps caractéristique de la loi de Carreau-Yasuda a été présenté précédemment ;

- on peut également définir le temps de Rouse comme le rapport de la viscosité limite sur le module au plateau caoutchoutique.

Matériau	Temps long (s)	Temps de Cole-Cole (s)	Temps de Carreau (s)	Temps de Rouse (s)
A	40	22	5,6	0,06
B	50	30	9,5	0,52
C	144	37	28	1,10
D	284	64	44	0,96

Tableau 3. Temps caractéristiques des matériaux à 140°C

4. Discussion et conclusion

Les temps caractéristiques établis précédemment sont très différents les uns des autres, mais leur évolution avec la viscosité limite est similaire (Fig. 5).

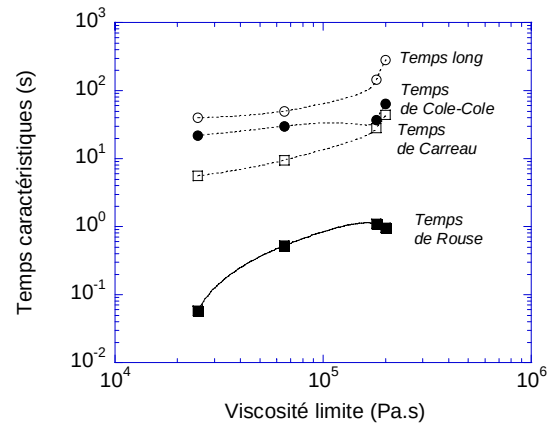


Fig. 5. Evolution des temps caractéristiques avec la viscosité limite

Tous les temps augmentent avec la viscosité limite, et il est probable que l'architecture des branche-

ments joue ici un rôle. On peut remarquer que ces temps se classent toujours dans le même ordre, quel que soit le polymère considéré.

Si l'on trace ces temps caractéristiques en fonction des paramètres g' ou N caractérisant les branchements, on n'obtient pas d'évolution monotone (Fig. 6). Ceci montre que ces temps ne sont pas simplement reliés aux branchements.

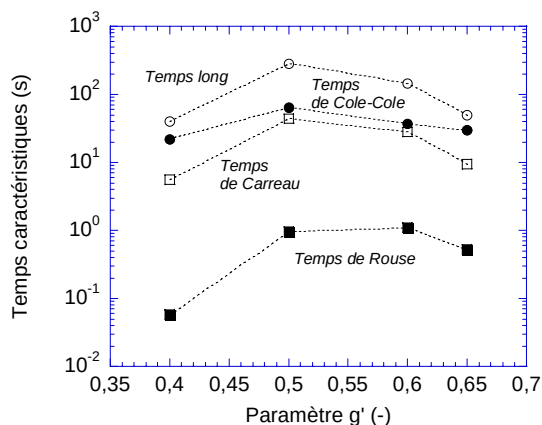


Fig. 6. Evolution des temps caractéristiques avec le paramètre g'

On peut par contre s'intéresser maintenant à la distribution des temps de relaxation, que l'on peut définir comme le rapport des temps longs sur les temps de Rouse [8] : elle est de 690 et 295 pour les matériaux autoclaves (A et D) et de 95 et 131 pour les matériaux tubulaires (B et C). Si l'on trace ces valeurs en fonction du paramètre g' , on trouve une évolution en loi-puissance, impliquant une relation entre l'architecture des branchements et la distribution des temps caractéristiques

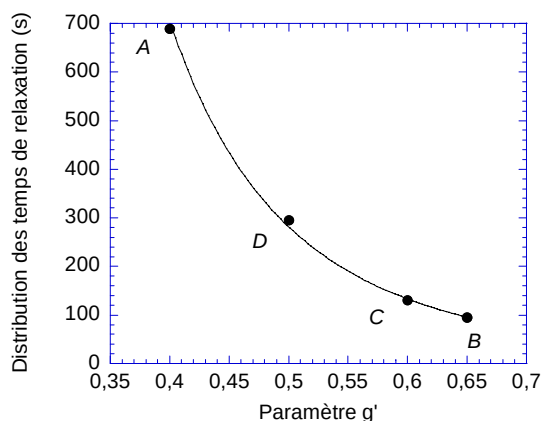


Fig. 7. Evolution de la distribution des temps caractéristiques avec le paramètre g'

Ces résultats montrent que les matériaux autoclaves (A et D), qui ont des niveaux de branchements plus importants que les matériaux tubulaires (B et C), ont des distributions de temps caractéristiques plus larges (et des modules au plateau plus élevés) et ce, quels que soient les autres paramètres moléculaires (distribution de masse, polymolécularité...).

Références

- [1] Initiation à la chimie macromoléculaire, Vol. 4, Edition GFP
- [2] S. Bourrigaud, Etude de la modification des propriétés rhéologiques induite par l'écoulement : application à l'extrusion-couchage, *Thèse, Université de Pau et des Pays de l'Adour* (2004)
- [3] J. M. André, Modélisation thermomécanique et structurale du soufflage de gaines de polyéthylènes, *Thèse, Ecole des Mines de Paris* (1999)
- [4] D. Hertel, Flow of polyethylene melts within and into rectangular ducts investigated by laser-Doppler Velocimetry, *Thèse, Université Erlangen* (2007)
- [5] B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, The dimensions of chain molecules containing branches and rings, *J. Chem. Phys.*, 17, 1301-1315 (1949)
- [6] G.R. Meira, Data reduction in size exclusion chromatography of polymers, in: *Modern Methods for Polymer Characterisation*, HG Barth, JW Mays Eds., Wiley, New York (1991)
- [7] H. Münsted, D. Auhl, Rheological measuring techniques and their relevance for the molecular characterisation of polymers, *J. Non Newt. Fluid Mech.*, 128, 62-69 (2005)
- [8] G. Marin, J. P. Montfort, Molecular rheology and linear viscoelasticity, in: *Rheology for Melt Polymer Processing*, J.M. PIAU, J.F. AGASSANT Eds., Elsevier, Amsterdam (1996)