

*Les Cahiers de Rhéologie*



Volume XVI, numéro 2

Avril 1999

Édités par :

Le Groupe Français de Rhéologie

*Les Cahiers de Rhéologie*



**GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE**

---

Président : R. GAUDU

Trésorier : J-L. CHEVALIER

Secrétaire : J-L. DOUBLIER

INRA

Laboratoire de Physicochimie des Macromolécules

BP 71627

44316 NANTES CEDEX 03

Tél. 02 40 67 50 55

Fax 02 40 67 50 43

**SOUSCRIPTION AUX CAHIERS ET ABONNEMENTS**

---

Les Cahiers paraissent deux à trois fois par an.

Les membres du G.F.R. les reçoivent gratuitement.

Les non membres peuvent obtenir les numéros des Cahiers en s'adressant  
au Secrétariat du Groupe moyennant une participation au frais.

*"Les articles sont publiés sous la responsabilité de leur (s) auteur (s)"*

# Les Cahiers de Rhéologie

SOMMAIRE DU VOLUME XVI, N°2  
AVRIL 1999

- ETUDE DE LA DEGRADATION PEROXYDIQUE DU POLYPROPYLENE PAR EXTRUSION REACTIVE  
INFLUENCE DE LA STRUCTURE MOLECULAIRE SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES ..... p. 1  
F. Berzin<sup>(1)</sup>, B. Vergnes<sup>(1)</sup>, P. Dufossé<sup>(2)</sup> et L. Delamare<sup>(2)</sup>  
<sup>(1)</sup>CEMEF, Ecole des Mines de Paris, UMR CNRS 7635,  
BP 207, 06904 Sophia-Antipolis Cedex  
<sup>(2)</sup>Elf Atochem, CERDATO, BP 19, 27470 SERQUIGNY Cedex
- CARACTERISATIONS RHEOLOGIQUES DE SOLUTIONS DE POLYMERES ASSOCIATIFS  
PORTEURS DE GROUPES SILOXANES ..... p. 13  
V. Meyer, A. Audibert, J.F. Argillier  
Institut Français du Pétrole, 1&4, avenue de Bois Préau  
92852 RUEIL-MALMAISON
- COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE D'ELECTROLYTES SOLIDES POLYMERES ALCALINS ..... p. 29  
N. Vassal, M-H. Klopffer\*, E. Salmon\*, J-F. Fauvarque  
CNAM-Electrochimie Industrielle  
\*CNAM-Matériaux Macromoléculaires  
292 rue Saint-martin, 75141 PARIS Cedex 03
- ANALYSE RHEOLOGIQUE DU POLY(DIMETHYLSILOXANE)  
ET DES RESEAUX DE PDMS CHARGES A LA SILICE ..... p. 39  
F. Clément<sup>(1)</sup>, L. Bokobza<sup>(1)</sup>, L. Monnerie<sup>(1)</sup> et J. Varlet<sup>(2)</sup>  
<sup>(1)</sup>Laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire,  
ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 PARIS Cedex 05  
<sup>(2)</sup>CRIT Carrières, RHONE-POULENC Industrialisation,  
85 avenue des Frères Perret, BP 62, 69192 SAINT-FONS Cedex
- ETUDE DE LA COMPATIBILITE D'UN MELANGE POLYSTYRENE/CAOUTCHOUC NITRILE ..... p. 51  
A. Mehamha<sup>(1)</sup>, C. Carot<sup>(2)</sup>, J-F. May<sup>(2)</sup>  
<sup>(1)</sup>Laboratoire de Rhéologie des Matériaux (LRM)  
Institut de Chimie Industrielle  
Université de Sétif, Algérie  
<sup>(2)</sup>Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques  
Université de Saint-Etienne, France
- ETUDE DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE D'UN MELANGE  
POLYSTYRENE/CAOUTCHOUC NITRILE ..... p. 59  
A. Mehamha<sup>(1)</sup>, C. Carot<sup>(2)</sup>, J-F. May<sup>(2)</sup>  
<sup>(1)</sup>Laboratoire de Rhéologie des Matériaux (LRM)  
Institut de Chimie Industrielle  
Université de Sétif, Algérie  
<sup>(2)</sup>Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques  
Université de Saint-Etienne, France

**ETUDE DE LA DEGRADATION PEROXYDIQUE DU POLYPROPYLENE  
PAR EXTRUSION REACTIVE  
INFLUENCE DE LA STRUCTURE MOLECULAIRE SUR LES  
PROPRIETES RHEOLOGIQUES**

F. Berzin<sup>(1)</sup>, B. Vergnes<sup>(1)</sup>, P. Dufossé<sup>(2)</sup> et L. Delamare<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> CEMEF, Ecole des Mines de Paris, UMR CNRS 7635,  
BP 207, 06904 Sophia-Antipolis Cedex

<sup>(2)</sup> Elf Atochem, CERDATO, BP 19, 27470 Serquigny Cedex

**Résumé**

Les polypropylènes fabriqués à l'aide des procédés classiques de polymérisation (par catalyse Ziegler-Natta) ont généralement une masse moléculaire et un indice de polydispersité élevés. Les réactions de dégradation du polypropylène par extrusion réactive, en présence de peroxyde de type organique, permettent de réduire la distribution des masses moléculaires, tout en la contrôlant. Nous présentons les résultats des travaux menés sur deux types de polypropylène : un homopolymère et un copolymère bloc PP/PE. Pour l'homopolymère, on observe une chute de la viscosité et une augmentation du comportement newtonien lorsque la masse moléculaire diminue. Pour le copolymère, on a le même comportement mais uniquement pour des faibles concentrations de peroxyde. Lorsque la masse moléculaire diminue, on constate une remontée de la viscosité complexe à faibles fréquences, qui peut s'expliquer par la présence de longues chaînes de phase PE au sein d'une matrice PP très fluide.

**Summary**

Polypropylene resins produced in most industrial polymerisation processes using Ziegler-Natta catalyst systems have a broad molecular weight distribution and a high molecular weight. In order to adjust the molecular weight distribution and improve the properties, the polypropylene can be modified in reactive extrusion operations by means of peroxide initiated scission reactions. Two kind of polypropylenes have been studied: a standard homopolymer and a block copolymer PP/PE. For the homopolymer, we observed the usual decrease in viscosity with decreasing molecular weight and a pronounced shift towards Newtonian behaviour. For the copolymer, these tendencies are only verified for low amounts of peroxide. When increasing this amount (and thus by decreasing the molecular weight), we observe an increase in the complex viscosity at low frequencies, which can be explained by the presence of long chains of PE in a very fluid PP matrix.

**Mots clés**

Extrusion réactive, dégradation, polypropylène, peroxyde, masse moléculaire

## **Introduction**

Contrôler la polymolécularité d'un polypropylène directement au sein du réacteur de synthèse est une opération difficile à réaliser (utilisation d'agents de transfert, de terminaison de chaînes...) et de plus ne constitue pas une opération qui soit très rentable, surtout à faible échelle [1]. C'est pourquoi, il est beaucoup plus facile et économique de modifier le matériau à la sortie du réacteur de synthèse, par extrusion réactive. Les réactions de dégradation du polypropylène à l'aide de peroxyde permettent de réduire et de maîtriser la distribution des masses moléculaires. L'emploi plus récent des métallocènes permet de mieux contrôler le procédé mais cela nécessite l'utilisation conjuguée d'un co-catalyseur (apporteur de sites actifs) dont la synthèse coûte cher. Les réactions de dépolymérisation et de dégradation du polypropylène par extrusion réactive sont initiées à partir de radicaux libres. Comme initiateurs de radicaux libres, on utilise souvent des peroxydes de type organique. Ces derniers s'attaquent aux liaisons C-H de type tertiaire du polypropylène et provoquent ainsi, par  $\beta$ -scission, des coupures de chaînes et la formation d'un polymère de masse réduite [2]. Afin de quantifier l'influence de la distribution des masses moléculaires sur le comportement rhéologique, nous avons étudié le comportement de polypropylènes de différentes masses, préparés par extrusion réactive.

## **Préparation des échantillons**

Nous avons étudié le comportement de deux types de produits :

- le premier est un homopolymère, le PP 3050 BN 1 (Appryl), de masse moléculaire initiale en poids égale à 301600 g/mol et ayant un melt index égal à 4,5 g/10 min (2,16 kg/230°C) ;
- le second est un copolymère bloc, le PP 3060 MN 5 (Appryl), contenant un taux d'éthylène relativement faible (voisin de 7 % en poids), de masse moléculaire initiale en poids égale à 256000 g/mol et ayant un melt index égal à 6 g/10 min (2,16 kg/230°C).

Le peroxyde utilisé est le 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy) hexane (DHBP, Trigonox 101, Akzo) ; il se présente sous forme liquide. La dégradation de ces produits a été réalisée dans une extrudeuse baxis corotative (Leistritz, modèle 30/34). En faisant varier la concentration en peroxyde de 0,01 à 0,5 %, nous avons obtenu des séries de polypropylènes de différentes masses. La température de la zone de réaction était fixée à 250°C, de façon à consommer tous les radicaux libres initialement présents. En sortie d'extrudeuse, les joncs de polymère étaient d'abord refroidis dans l'eau puis séchés avant d'être transformés en granulés. Ces derniers ont ensuite été étuvés sous vide, à 80°C, pendant une nuit de manière à éliminer toute trace éventuelle de DHBP. Les échantillons ont été recueillis environ quinze minutes après injection du DHBP, à couple moteur et pression filière constants.

La distribution des masses moléculaires a été réalisée par chromatographie à perméation de gel (GPC). Les échantillons étaient dissous à 145°C dans du trichlorobenzène, utilisé comme solvant, à une concentration de 0,8 g/L. L'utilisation d'un anti-oxydant permettait de prévenir toute dégradation pendant les mesures. La borne des faibles masses était fixée librement. Les résultats des analyses GPC pour l'homopolymère et le copolymère sont présentés *figure 1*. On constate que plus la concentration en peroxyde augmente, plus la largeur de distribution des masses diminue et plus les courbes se déplacent vers les faibles masses. On note également que la dégradation de l'homopolymère est plus importante que celle du copolymère : l'indice de polydispersité  $I_{DP} = \overline{M}_w / \overline{M}_n$  passe en effet, de 6,4 à 2,5 pour le PP 3050 BN 1 et de 5,4 à 3,4 pour le PP 3060 MN 5. Enfin, on remarque la présence de hautes masses résiduelles pour le copolymère et ce, même pour les produits les plus dégradés.

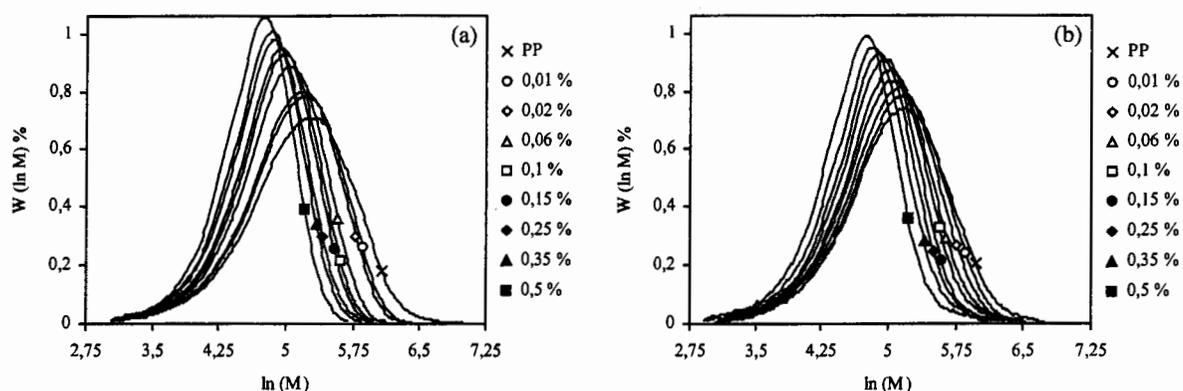


Figure 1 Evolution de la distribution des masses moléculaires en fonction de la concentration en peroxyde pour l'homopolymère (a) et le copolymère (b)

### Influence de la masse moléculaire sur les propriétés rhéologiques

La viscosité des différents échantillons a été mesurée en rhéométrie plan-plan, en régime oscillatoire et pour cinq températures, de 185°C à 245°C (Rheometrics, RMS 800). Les tests ont été réalisés pour des fréquences allant de 100 à 0,1 rad/s et en renouvelant les échantillons à chaque température. La durée moyenne d'un balayage est de l'ordre de 10 minutes. La *figure 2a* montre le résultat des courbes maîtresses obtenues par superposition temps/température pour l'homopolymère en fonction des masses moléculaires moyennes en poids. Il y a une bonne superposition des courbes quelle que soit la masse étudiée. Nous avons juste enlevé, pour les échantillons les plus dégradés, certains points à basses fréquences, car vu la faible viscosité des produits étudiés, la cellule du rhéomètre ne donnait pas des mesures correctes, notamment pour le module élastique. Les mesures effectuées montrent que plus la masse de l'échantillon est faible, plus celui-ci a un comportement newtonien et plus sa viscosité diminue. Ce comportement a déjà été observé par de nombreux auteurs [1-5].

Pour le copolymère (*figure 2b*), on a un comportement identique mais uniquement pour les échantillons les moins dégradés, soit pour les masses les plus élevées. On observe ensuite un changement de comportement d'abord à faibles fréquences (remontée du module élastique et de la viscosité complexe) puis sur toute la gamme de fréquences, pour les échantillons les plus dégradés. En dessous de 90000 g/mol, on a en effet pratiquement un comportement de fluide à seuil (la viscosité tendant vers l'infini à basses fréquences). L'application du principe de superposition temps/température donne un résultat correct, sauf pour les produits qui présentent un début de remontée de la viscosité uniquement à faibles fréquences. Les courbes de balayage en temps (durée 30 minutes) effectuées à plusieurs températures montrent que les propriétés rhéologiques des différents échantillons restent constantes, même pour la température la plus élevée (245°C) ; ceci a aussi été vérifié dans le cas de l'homopolymère.

Les remontées de viscosité observées ne sont donc pas provoquées par une évolution du comportement des échantillons lors des mesures, mais sont dues à la présence de la phase PE. En effet, à l'inverse du polypropylène, l'action des radicaux libres sur une chaîne de polyéthylène entraîne la formation d'une structure branchée par réticulation. Graebeling et al. [6], en étudiant le comportement de différents mélanges composés de PP et de PE basse densité, parlent de compétition entre d'une part la dégradation par  $\beta$ -scission du PP et d'autre part la création de masses de haut poids moléculaire (longues branches) et d'un réseau par réticulation du PE (*figure 3*). Dans le cas du copolymère, le comportement observé peut être provoqué par la réticulation de la phase PE sous l'action des radicaux libres ou peut être simplement dû à la présence de longues chaînes de PE ayant un comportement visqueux et qui se trouvent dispersées dans une phase PP plus ou moins liquide.

On peut en effet supposer que lorsque la quantité de peroxyde introduite est importante, le polypropylène qui a alors pratiquement un comportement newtonien, joue le rôle d'une matrice dans laquelle on trouve des chaînes de polyéthylène, peut-être réticulées entre elles. Lorsqu'il y a réticulation et création d'un réseau, le module élastique devient supérieur au module visqueux. Ici, quelle que soit la masse moléculaire de l'échantillon, le module élastique reste toujours inférieur au module visqueux. On n'a donc pas de structure globalement réticulée.

Les résultats des analyses GPC montrent la présence de hautes masses résiduelles qui pourraient indiquer la présence de branchements longs, issus de la réticulation partielle de la phase PE. Des mesures de taux de gel ont été réalisées sur tous les échantillons PP/PE (par extraction Soxhlet dans le xylène pendant 24 heures), mais celles-ci n'ont pas permis d'identifier la présence de particules solides, même pour les produits les plus dégradés.

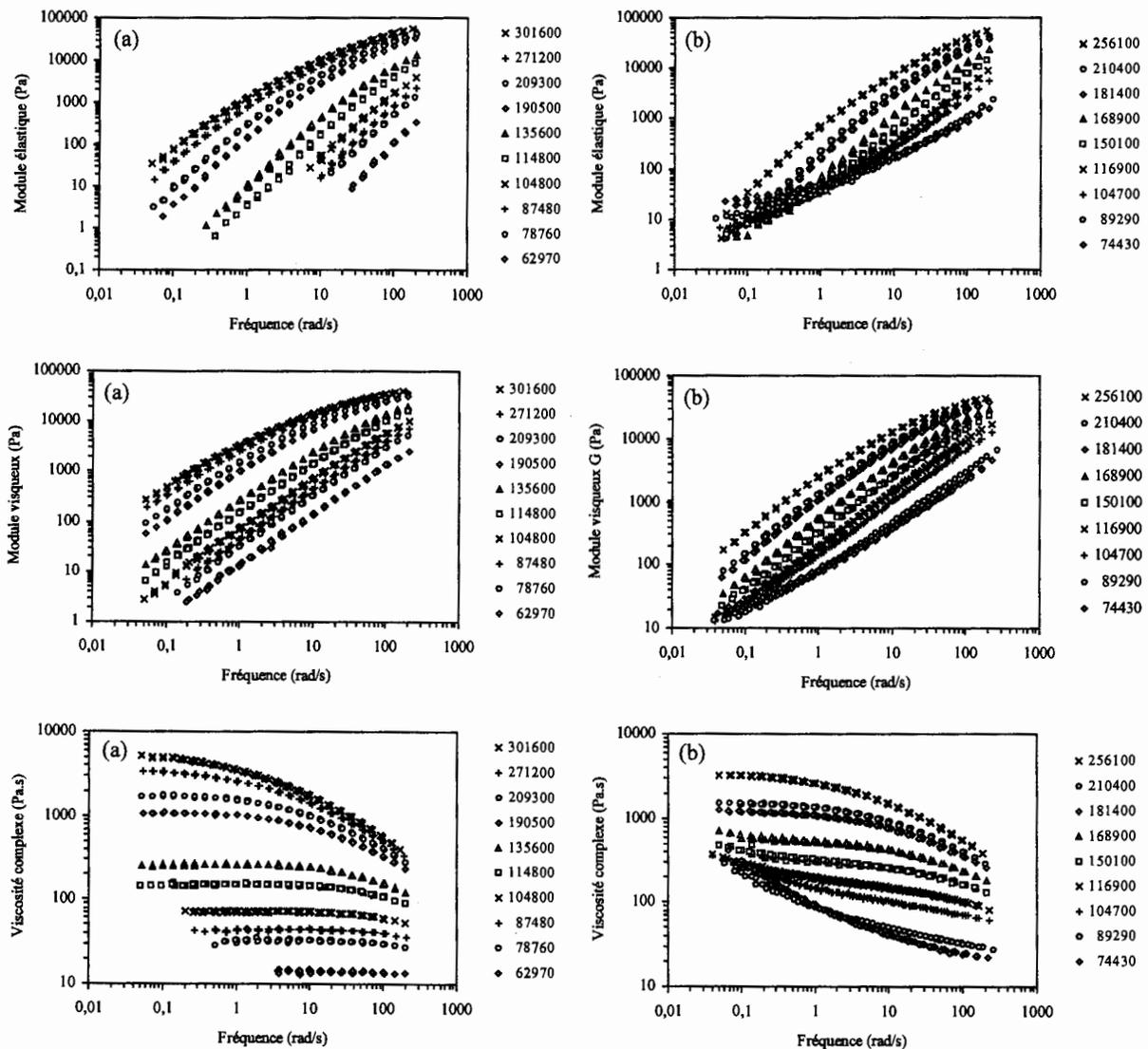
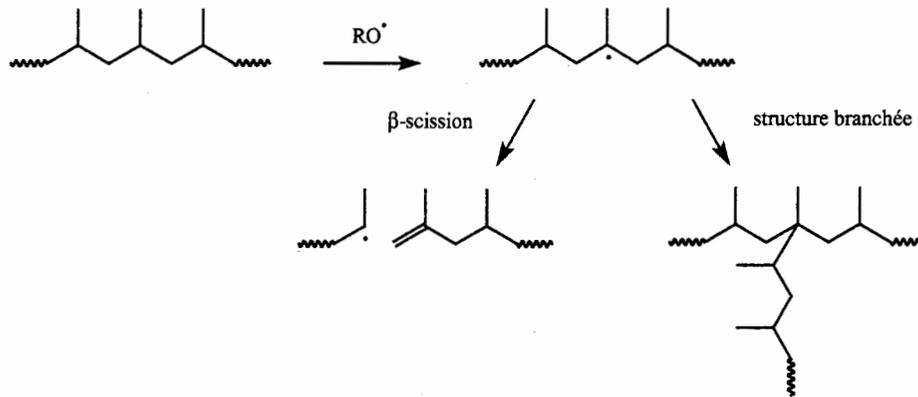


Figure 2 Courbes maîtresses obtenues pour le module élastique  $G'$ , le module visqueux  $G''$  et de la viscosité complexe  $\eta^* / a_T$  en fonction de la fréquence  $\omega \times a_T$  pour l'homopolymère (a) et le copolymère (b) ( $T_{ref} = 215^\circ\text{C}$ )



**Figure 3** Compétition entre les réactions de  $\beta$ -scission pour le polypropylène et de réticulation pour le polyéthylène [6]

Dans la littérature, on trouve surtout des articles traitant de la rhéologie de mélanges PP/PE. Ainsi, Yu et al. [7] avaient déjà observé une remontée de la viscosité sur des mélanges comprenant 25 % de PE. Ils ont constaté que la viscosité de ce type de produit ne suivait pas la classique loi des mélanges et que plus la quantité de peroxyde ajoutée était importante, plus le comportement rhéologique du PE prédominait sur celui du PP. Ils parlent de particules solides en suspension dans une matrice newtonienne.

Graebing et al. [6] ont effectué des mesures de taux de gel sur des mélanges PP/PE comprenant respectivement 10 et 20 % de PE et celles-ci n'ont pas permis de déceler la présence de gel. En comparant les distributions de masse moléculaire de ces mélanges sans, puis avec adjonction de peroxyde, ils ont observé une augmentation des indices de polydispersité  $\overline{M}_z / \overline{M}_w$  et  $\overline{M}_{z+1} / \overline{M}_z$  pour les mélanges ayant réagi. Ce résultat s'explique par la formation de chaînes de haut poids moléculaire et se traduit, au niveau des analyses GPC, par l'apparition d'un pic de faible amplitude situé vers les masses les plus élevées. Ils ont également pu constater la création d'un copolymère PP/PE à l'interface des inclusions de PE.

### **Diagramme Cole-Cole et temps de relaxation**

La représentation Cole-Cole consiste à tracer la partie imaginaire  $\eta''$  en fonction de la partie réelle  $\eta'$  de la viscosité dynamique complexe  $\eta^*$ . La *figure 4* compare les diagrammes Cole-Cole (représentation des courbes maîtresses) pour l'homopolymère et le copolymère, en fonction de la masse moléculaire moyenne en poids. Pour le polypropylène seul, on trouve des portions de cercle dont le rayon diminue avec la masse. Par contre, pour le copolymère, on voit apparaître au niveau des basses fréquences et, au fur et à mesure que la masse diminue, un second arc de cercle, caractéristique de la phase PE (ou des interactions PP/PE). Cette représentation permet de mettre en évidence l'importance grandissante jouée par la phase PE par rapport à la phase PP lorsque la quantité de peroxyde engagée augmente.

Pour chaque portion de cercle, nous avons cherché l'équation du cercle passant par les points représentatifs de la courbe maîtresse, ce qui nous a permis de déterminer les temps de relaxation moyens de la phase PP pour les différentes masses moléculaires (*figure 5*). On constate ainsi que ce temps diminue avec la masse de façon similaire pour les deux produits étudiés. Ce comportement a déjà été observé par Tzoganakis [8] à la fois pour des polypropylènes linéaires et ramifiés. Pour le copolymère, la seconde partie du diagramme de Cole-Cole met en évidence l'existence d'un deuxième mécanisme de relaxation lié à la phase PE, avec des temps de relaxation beaucoup plus importants.

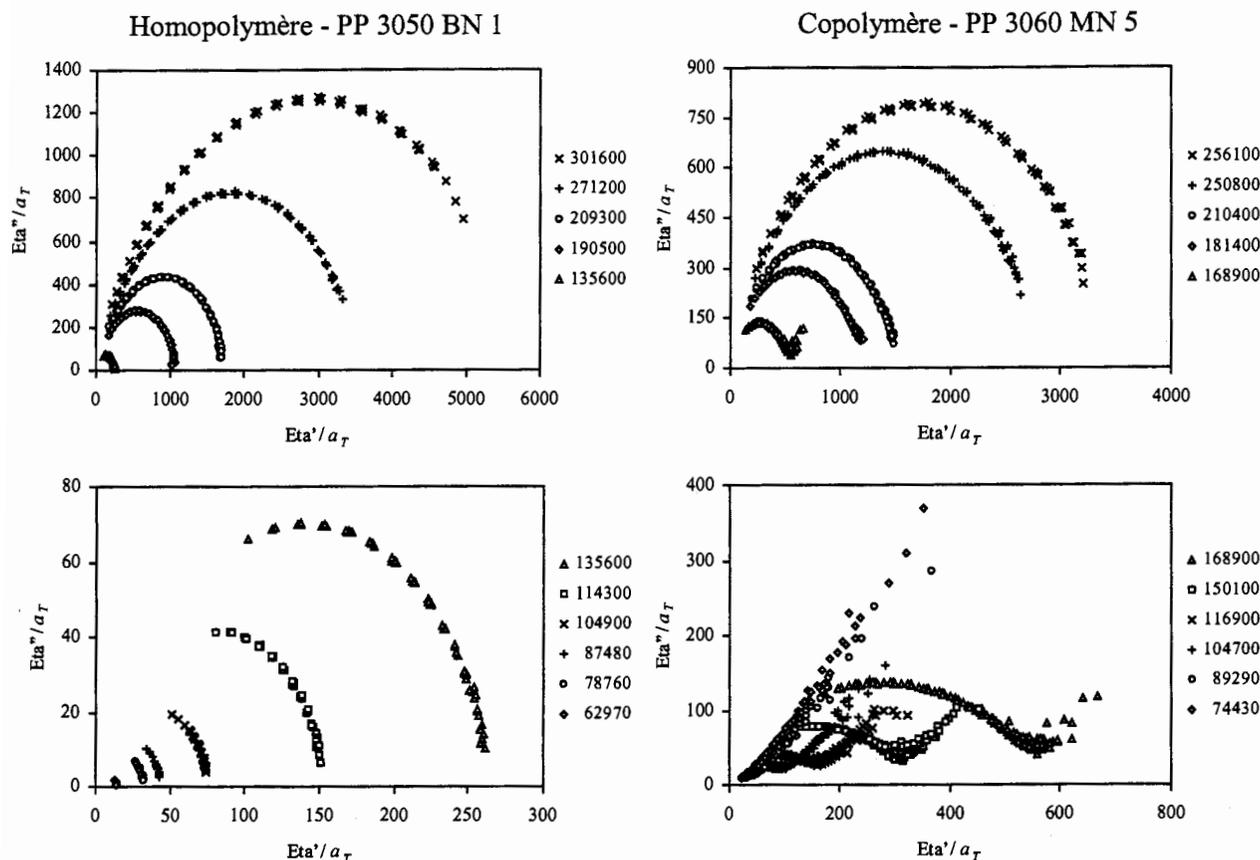


Figure 4 Comparaison des diagrammes Cole-Cole ( $T_{ref} = 215^{\circ}\text{C}$ )

Les distributions des temps de relaxation (notation  $h$ ), calculées à partir de l'angle formé par l'axe des réels et la droite passant par le centre de chaque cercle, sont représentées figure 6. On constate ainsi une diminution de la largeur de distribution avec la masse, diminution nettement plus marquée pour l'homopolymère que pour le copolymère. Cette différence est difficile à expliquer en soi mais est probablement due à la présence du PE. Il faut aussi noter que les déterminations du paramètre  $h$  effectuées pour les masses les moins importantes sont peu précises, vu le faible nombre de points dont nous disposons pour la phase PP. Pour ce qui est du polypropylène seul, on constate que l'on se rapproche d'un fluide de Maxwell au fur et à mesure que la masse diminue.

Les distributions des temps de relaxation calculées à partir des diagrammes Cole-Cole sont à relier aux indices de polydispersité obtenus au niveau des analyses GPC. On note également une différence d'évolution de l'indice  $I_{DP} = \overline{M}_w / \overline{M}_n$  entre les deux produits étudiés. Celui-ci passe de 6,4 à 2,5 pour le PP 3050 BN 1 et de 5,4 à 3,4 pour le PP 3060 MN 5 ; le paramètre  $h$  passe quant à lui de 0,51 à 0,15 pour l'homopolymère et de 0,52 à 0,35 pour le copolymère.

Il est possible de corréler la largeur de la distribution des masses moléculaires déterminée par GPC, avec les valeurs des modules correspondant aux points de croisement, notés  $G_c$ , entre les modules élastiques et visqueux. D'après Zeichner et Patel [9], l'indice de polydispersité rhéologique, noté  $I_{RP}$ , est défini à partir de l'inverse du module de croisement  $G_c$  exprimé en Pascal. Tzoganakis [8] et Ryu [10], en traçant l'évolution de  $I_{RP}$  en fonction de l'indice  $I_{DP}$  mesuré par GPC, obtiennent ainsi une droite. Pour l'homopolymère, nous trouvons effectivement une droite de pente 1,86 pour  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  et de pente 0,78 pour

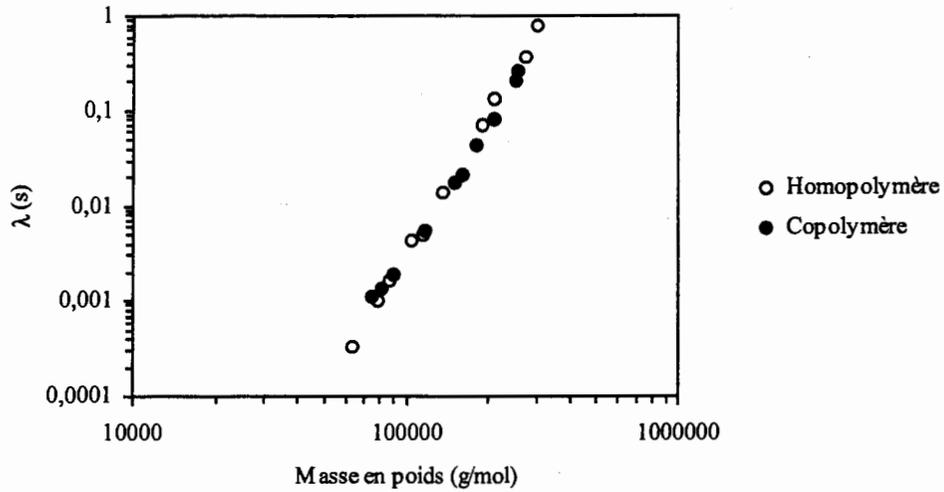


Figure 5 Comparaison de l'évolution des temps de relaxation moyens de la phase PP

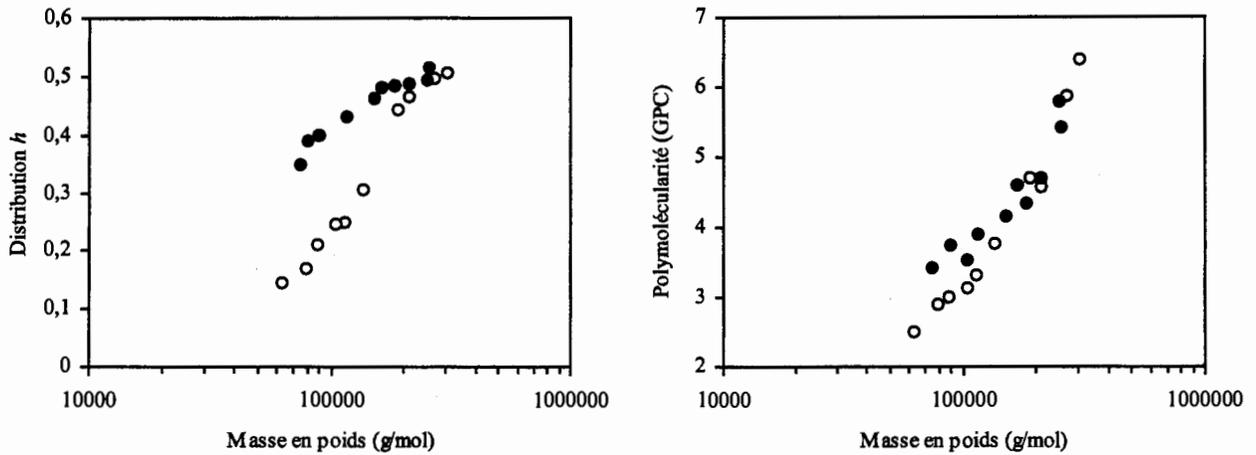


Figure 6 Comparaison de l'évolution de la distribution  $h$  pour la phase PP (à 215°C) et de l'indice de polydispersité  $I_{DP} = \overline{M}_w / \overline{M}_n$ ; (○) homopolymère; (●) copolymère

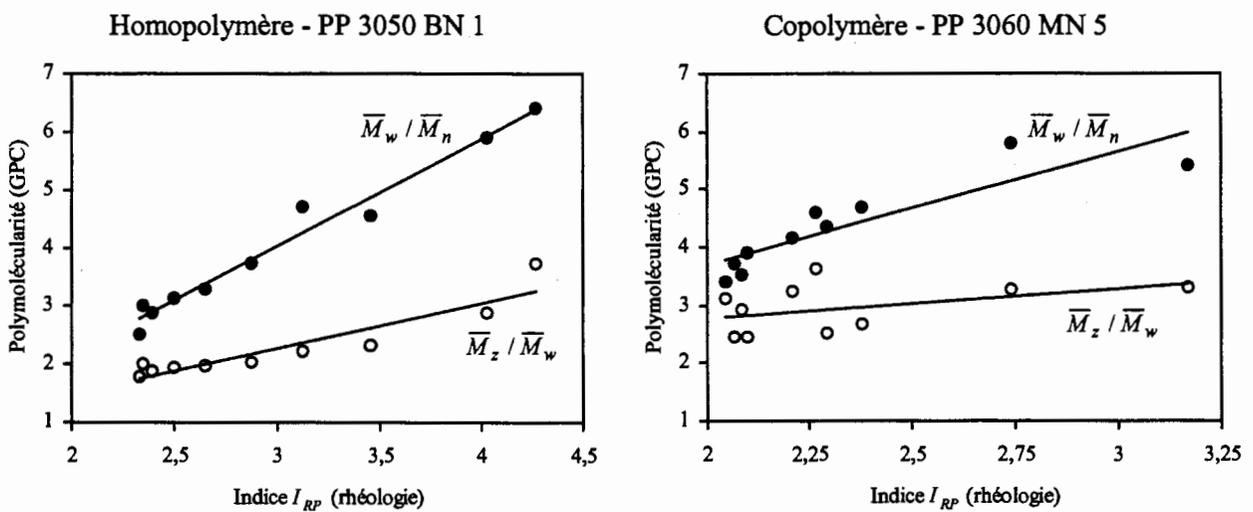


Figure 7 Relation entre l'indice de polydispersité déterminé par intersection des modules élastiques et visqueux et les indices de polymolécularité déterminés par GPC

$\overline{M}_z / \overline{M}_w$  (figure 7). Par contre, pour le copolymère, la corrélation entre les indices est nettement moins bonne ; ceci est dû en partie au fait que les indices de polymolécularité déterminés par GPC ne décroissent pas de façon homogène et régulière avec la masse.

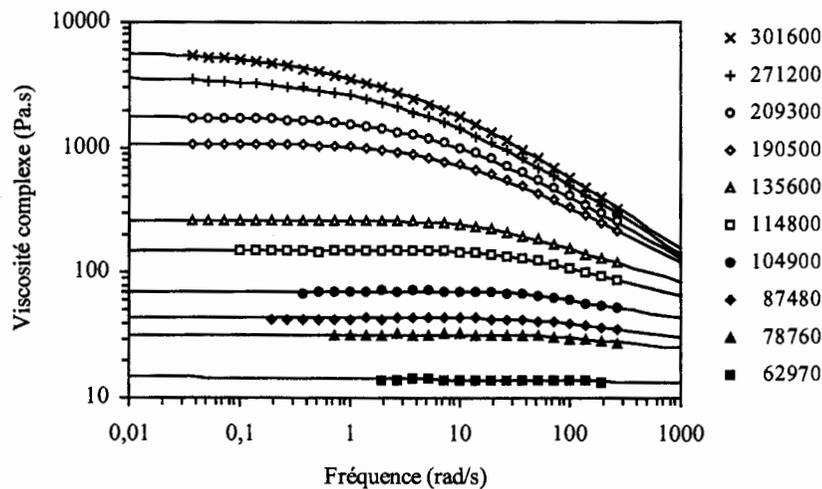
### Lois de comportement

#### **Homopolymère :**

Nous avons utilisé la loi de Carreau-Yasuda [11] pour lisser les courbes maîtresses de la viscosité complexe (relation 1). Cela nécessite l'identification de quatre paramètres  $\eta_0$ ,  $\lambda$ ,  $a$  et  $m$  pour chaque masse. Les énergies d'activation, définies à partir des facteurs de glissement  $a_T$  exprimant la thermodépendance de la viscosité, ont également été déterminées pour chaque échantillon.

$$\frac{\eta(\dot{\gamma})}{a_T} = \eta_0 \left[ 1 + (\lambda \dot{\gamma} a_T)^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad \text{avec} \quad a_T = e^{\frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]} \quad (1)$$

La figure 8 montre que le résultat des superpositions des courbes calculées aux courbes maîtresses expérimentales est excellent et ce quelle que soit la masse moléculaire étudiée. En utilisant la loi de Carreau-Yasuda, nous exprimons la viscosité uniquement en fonction de la masse moléculaire moyenne en poids et nous ne prenons pas en compte l'influence de la polymolécularité sur les paramètres.



**Figure 8** Superposition des courbes expérimentales pour  $\eta^*$  et des courbes calculées (—) avec  $T_{réf} = 215^\circ\text{C}$  (PP 3050 BN 1)

#### **Copolymère :**

Pour ce produit, nous avons utilisé une loi de Carreau-Yasuda à seuil (relation 2) ; cette loi nous permet en effet de retranscrire les remontées de viscosité observées d'abord à faibles vitesses de cisaillement, puis sur toute la gamme des fréquences. Cela nécessite la détermination d'un paramètre supplémentaire, la contrainte  $\sigma_0$ . La superposition des courbes calculées aux courbes maîtresses donne de très bons résultats (figure 9) sauf pour les échantillons les plus dégradés où le modèle anticipe légèrement les remontées de la viscosité par rapport à l'expérience.

$$\frac{\eta(\dot{\gamma})}{a_T} = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma} \cdot a_T} + \eta_0 \left[ 1 + (\lambda \dot{\gamma} \cdot a_T)^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (2)$$

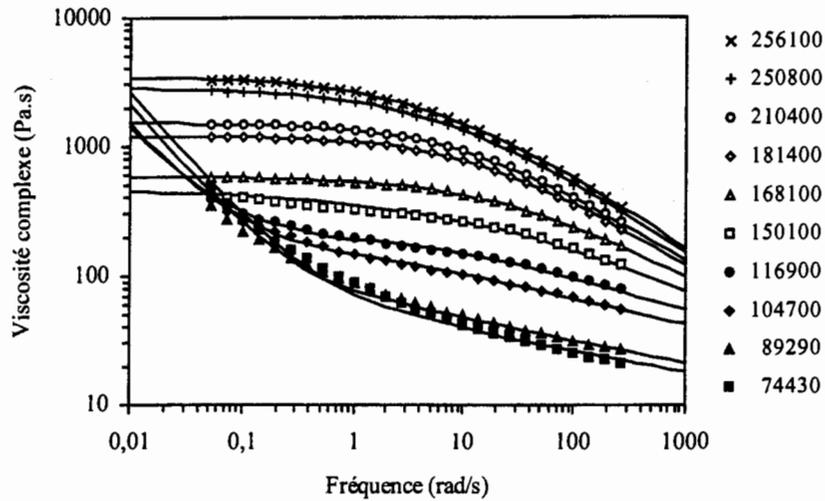


Figure 9 Superposition des courbes expérimentales pour  $\eta^*$  et des courbes calculées (—) avec  $T_{ref} = 215^\circ\text{C}$  (PP 3060 MN 5)

#### Evolution des paramètres :

La figure 10 montre l'évolution des différents paramètres des lois utilisées pour retranscrire le comportement de l'homopolymère et du copolymère, en fonction du logarithme népérien de la masse moléculaire moyenne en poids. Leur évaluation a été réalisée à l'aide d'un logiciel d'identification dont le principe est de minimiser la différence entre les viscosités calculées et les viscosités expérimentales. Pour chaque masse moléculaire, nous partions d'un jeu de valeurs initiales arbitraires. Aucune contrainte (borne) n'était imposée lors des calculs. Si le fait de changer l'un des facteurs du jeu initial donnait une solution différente de la précédente, la solution finale retenue était celle donnant la meilleure minimisation.

Il est connu que la viscosité  $\eta_0$  au plateau newtonien, au-dessous d'une masse critique  $M_c$ , évolue quasi linéairement avec la masse  $\bar{M}_w$  ( $\eta_0$  étant liée à la force de striction entre les chaînes) et qu'au-dessus de  $M_c$ ,  $\eta_0$  croît généralement à la puissance 3,4 de la masse  $\bar{M}_w$  pour un polymère monomoléculaire [12] :

$$\eta_0 = K \bar{M}_w^\alpha \quad \text{avec } 1 \leq \alpha \leq 1,5 \text{ si } \bar{M}_w \leq M_c \text{ et } 3,4 \leq \alpha \leq 4,2 \text{ si } \bar{M}_w \geq M_c \quad (3)$$

La polymolécularité des polymères fabriqués industriellement fait que la viscosité est souvent une fonction plus complexe de la distribution des masses [11]. Dans notre cas, nous trouvons un indice  $\alpha$  égal à 3,95 pour l'homopolymère et à 3,51 pour le copolymère. Pour le polypropylène seul, on constate que plus les échantillons sont dégradés, plus les indices  $a$  et  $m$  augmentent, alors que le paramètre  $\lambda$  diminue et tend vers zéro ; on a en effet un comportement de plus en plus newtonien,  $m$  étant voisin de 1 pour la masse la plus faible.

Pour le copolymère, on retrouve une évolution identique uniquement pour l'indice de pseudo-plasticité  $m$ . Les évolutions de  $a$  et  $\lambda$ , facteurs permettant de faire le lien entre le plateau newtonien et la partie ayant un comportement de type loi puissance, sont plus incertaines. En effet, leur identification a été plus délicate du fait de la disparition du plateau newtonien au fur et à mesure de la diminution de la masse moléculaire. On peut noter

l'augmentation du temps de relaxation moyen  $\lambda$  pour les produits très dégradés, hausse liée au deuxième mécanisme de relaxation mis en évidence sur les diagrammes Cole-Cole.

Les valeurs obtenues pour la contrainte  $\sigma_0$  sont nulles pour les échantillons peu dégradés et atteignent 20/25 Pa pour les masses les plus faibles ; elles sont donc loin d'être négligeables et cela permet de retranscrire les fortes remontées de viscosité observées à faibles fréquences. Enfin, on note que les énergies d'activation, calculées à l'aide des facteurs de glissement mesurés sur les courbes de viscosités complexes, diminuent lorsque la masse augmente. Ce phénomène est nettement plus marqué pour le copolymère (chute de 64,4 à 41,7 kJ/mol) que pour l'homopolymère (diminution de 44,9 à 39,3 kJ/mol). Ceci confirme la présence de branchements longs au sein du copolymère [13].

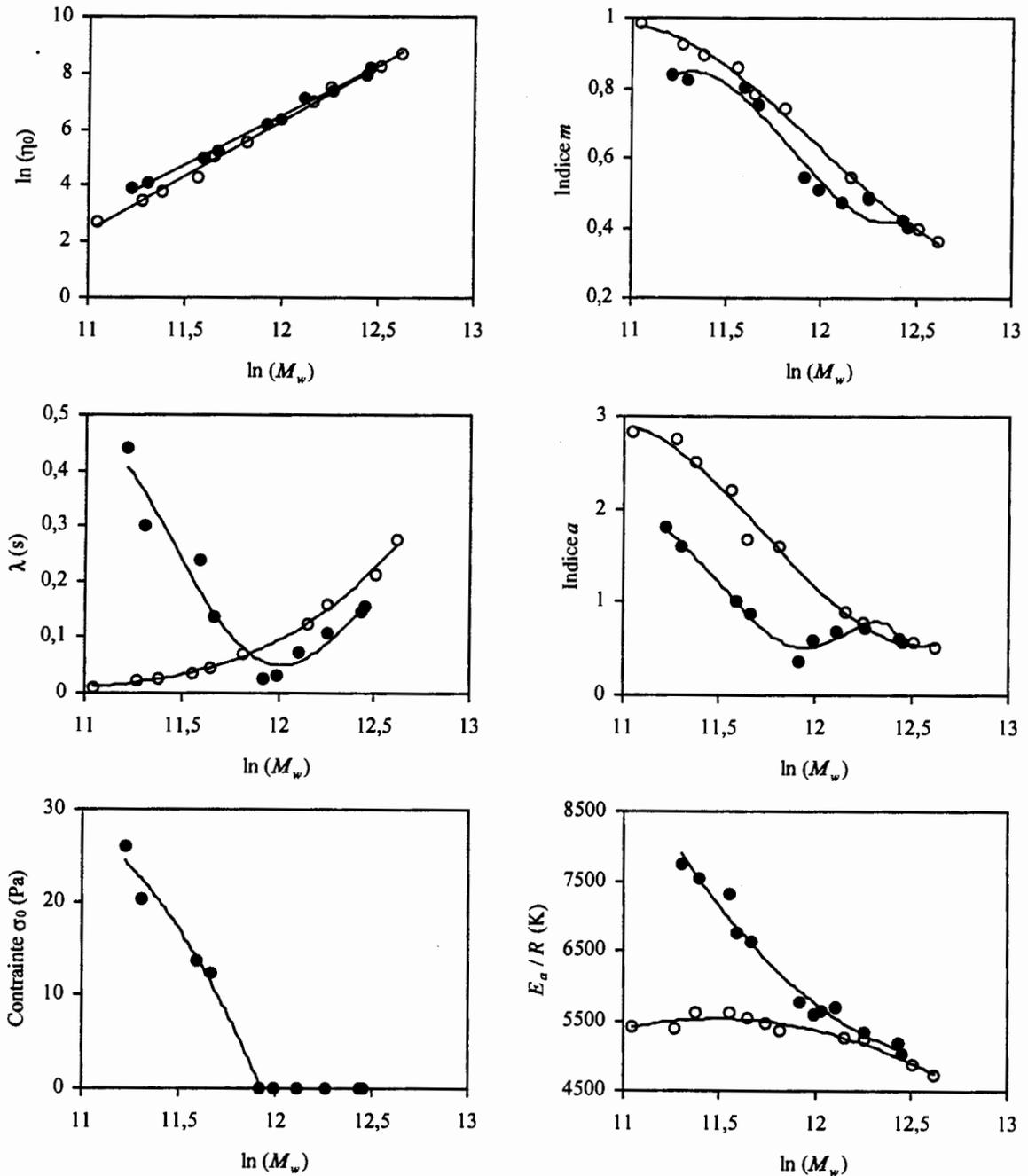


Figure 10 Evolution des paramètres pour l'homopolymère (○) et pour le copolymère (●)

## **Conclusion**

Le comportement rhéologique du polypropylène dégradé par attaque peroxydique est très dépendant de sa composition. Un homopolymère voit sa viscosité diminuer progressivement avec la masse moléculaire, alors qu'un copolymère montre des effets plus inattendus, particulièrement exacerbés aux faibles fréquences et qui s'expliquent par la présence de longues chaînes résiduelles, éventuellement réticulées, au sein d'une matrice quasi-newtonienne et de très faible viscosité.

## **Références bibliographiques**

- [1] C. Tzoganakis, J. Vlachopoulos, A. E. Hamielec, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 390-396 (1989)
- [2] H.-G. Fritz, B. Stöhrer, *Intern. Polym. Proc.*, **1**, 31-41 (1986)
- [3] W. Minoshima, J. L. White, J. Spruiell, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 1166-1176 (1980)
- [4] C. Tzoganakis, Y. Tang, J. Vlachopoulos, A. E. Hamielec, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **28**, 319-350 (1989)
- [5] K. Bernreitner, W. Neißl, *Polym. Testing*, **11**, 89-100 (1992)
- [6] D. Graebing, M. Lambla, H. Wautier, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 809-819 (1997)
- [7] D. M. Yu, M. Xanthos, C. G. Gogos, *Adv. Polym. Technol.*, **10**, 163-172 (1990)
- [8] C. Tzoganakis, *Can. J. Chem. Eng.*, **72**, 749-754 (1994)
- [9] G. R. Zeichner, P. D. Patel, 2<sup>nd</sup> World Congress Chem. Eng., Montreal, Quebec, Vol. **6**, (1981)
- [10] R. H. Ryu, Fundamental Studies on the Peroxide Controlled Degradation of Polypropylene, Ph. D. Thesis, Stevens Institute of Technology (1991)
- [11] J. F. Agassant, P. Avenas, J. P. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent, La mise en forme des matières plastiques, Lavoisier, Tec et Doc, 3<sup>ème</sup> édition, Paris (1996)
- [12] J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, John Wiley & Sons Inc., 2<sup>nd</sup> Edition, New York (1970)
- [13] J. M. Dealy, K. F. Wissbrun, Melt Rheology and its Role in Plastics Processing: Theory and Applications, Chapman & Hall, London (1995)

## CARACTERISATIONS RHEOLOGIQUES DE SOLUTIONS DE POLYMERES ASSOCIATIFS PORTEURS DE GROUPES SILOXANES

Véronique MEYER, Annie AUDIBERT, Jean-François ARGILLIER  
Institut Français du Pétrole, 1&4, Avenue de Bois Préau  
92852 RUEIL MALMAISON

L'étude porte sur des copolymères associatifs obtenus par copolymérisation micellaire d'acrylamide et d'un monomère hydrophobe contenant une chaîne siloxane. Les caractérisations rhéologiques de ces polymères ont permis de mettre en évidence la présence des liaisons hydrophobes intra et intermoléculaires. Une très forte augmentation de la viscosité en fonction de la concentration en polymère, un caractère rhéofluidifiant très marqué, des modules de perte et d'élasticité ayant l'allure d'un gel faible ont mis en évidence la présence d'un réseau tridimensionnel formé par les associations hydrophobes intermoléculaires en régime semi-dilué.

Copolymers with sites of association in aqueous solution were prepared by copolymerizing acrylamide with an hydrophobic monomer containing siloxane parts. Rheological properties were studied as a fonction of polymer concentration, microstructure, shear rate and frequency in order to show intra and intermolecular associations between the hydrophobic parts.

Mots clé : polyacrylamide, polymères associatifs, interactions hydrophobes, rhéologie.

### INTRODUCTION

Les polymères hydrosolubles font l'objet d'un grand nombre de travaux en raison de leurs applications très variées en tant que stabilisants, floculants, absorbants et émulsifiants [1,2,3,4,5]. Ils sont également utilisés comme agents épaississants pour le contrôle de la rhéologie de suspensions aqueuses en particulier dans le domaine de la cosmétologie, des peintures, de l'industrie agro-alimentaire, du papier, de la récupération des hydrocarbures...

Pour obtenir un pouvoir épaississant significatif à faible concentration en polymère, la première solution est de faire appel à des macromolécules qui occupent un volume important dans la solution, ce qui implique des masses moléculaires élevées. Mais ces polymères peuvent se dégrader sous l'action d'un cisaillement, ce qui conduit à une diminution irréversible de la viscosité par rupture de liaisons chimiques. Les polyélectrolytes constituent aussi une famille de polymères hydrosolubles épaississants. La présence de sites ioniques de même signe provoque des répulsions électrostatiques, et par conséquent une expansion de la chaîne. Mais en présence de sels, la viscosité de ces solutions chute par suite d'écrantage des répulsions électrostatiques.

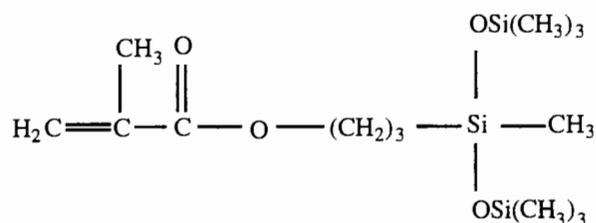
L'utilisation de *polymères hydrosolubles associatifs* permet de pallier ces inconvénients. Ces polymères sont constitués d'un squelette hydrosoluble comportant une faible quantité de groupements hydrophobes. Dans l'eau, lorsque la concentration est suffisante, les groupements hydrophobes de différentes macromolécules peuvent s'associer pour former des assemblages polymoléculaires similaires à des polymères de très grande masse molaire, provoquant donc une forte augmentation de la viscosité. Lorsque l'on soumet l'échantillon à un cisaillement, il y a rupture réversible des liaisons physiques (interactions hydrophobes), conduisant à une diminution de viscosité. Si l'échantillon est laissé au repos ou soumis à un faible cisaillement, les liaisons physiques se reforment et l'échantillon récupère progressivement sa viscosité initiale.

Les monomères hydrophobes étudiés sont généralement constitués d'une chaîne hydrocarbonée [6,7,8] ou perfluorocarbonée [9,10]. La formulation de fluides de forage à base d'eau nécessite des polymères présentant des propriétés non seulement viscosifiantes, mais aussi de résistance aux sels et de stabilité thermique. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail concerne l'étude de nouveaux copolymères du type acrylamide/acrylate de silane ou siloxane dans le but d'améliorer les propriétés par rapport à celle des copolymères associatifs étudiés jusqu'à présent.

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### ***Synthèse et caractérisation***

En vue d'obtenir des copolymères associatifs à base d'acrylamide, le monomère hydrophobe choisi dans cette étude est le méthacryloxypropylbis(triméthylsiloxyle) méthylsilane :



La méthode la plus adaptée pour obtenir des solutions de copolymère à base d'acrylamide et à fort pouvoir viscosifiant est *la copolymérisation micellaire* [11,12]. Les monomères sont solubilisés dans deux microphases distinctes : le monomère hydrosoluble dans l'eau, et le tensioactif présent en concentration supérieure à sa concentration micellaire critique permet de solubiliser le monomère hydrophobe dans le milieu réactionnel. Le paramètre clé de ce type de copolymérisation est le nombre de monomères hydrophobes contenus dans chaque micelle. En jouant sur le rapport [monomère hydrophobe]/[micelle],  $N_h$ , il est possible de modifier la longueur et le nombre de blocs hydrophobes dans le copolymère. Les conditions de synthèse ont été adaptées de façon à obtenir des copolymères ayant des caractéristiques et donc des propriétés différentes.

Les masses moléculaires des différents copolymères synthétisés ont été déterminées par diffusion statique de la lumière dans le formamide et dans de l'eau contenant du nitrate de lithium. Une première série de polymères synthétisés est de forte masse ( $3 \cdot 10^6$  g/mol) et une deuxième de plus faible masse moléculaire ( $< 1 \cdot 10^6$  g/mol).

La quantité de monomère hydrophobe incorporé dans les polymères associatifs est souvent difficile à déterminer en raison de leur faible proportion dans la chaîne. Dans notre cas, le pourcentage molaire de monomère hydrophobe initial maximum est 0,75% pour les polymères de fortes masses et 3% pour les polymères de faible masse. A la vue de ces faibles teneurs, nous sommes confrontés au problème de la limite de sensibilité des techniques usuelles. L'analyse élémentaire du silicium a permis de déterminer la quantité de monomère hydrophobe incorporé. Le comonomère ne s'incorpore que de façon partielle (entre 20 et 25%) et principalement en fin de copolymérisation. Ceci serait la conséquence de l'hydrophobicité très marquée de la chaîne siloxane et donc du regroupement des monomères au coeur de la micelle de tensioactif, les rendant ainsi difficilement accessibles.

### **Préparation des échantillons**

Le polymère sous forme de poudre est ajouté progressivement à l'eau sous forte agitation. L'agitation est ensuite ralentie et maintenue pendant deux jours. La concentration en polymère est déterminée par dosage du carbone.

## ***Nomenclature***

Les notations adoptées pour les différents copolymères synthétisés sont du type XPMY ou XFMY où X représente le pourcentage de monomère hydrophobe incorporé dans la chaîne et Y le nombre de monomères hydrophobes par micelle lors de la synthèse. Les notations PM et FM correspondent aux fortes masses (FM) et petites masses (PM). Par exemple 0,1FM2 représente un copolymère contenant 0,1% de monomère hydrophobe avec un nombre de monomères hydrophobes par micelle égal à 2.

## ***Appareillage***

Les mesures de viscosité ont été effectuées à l'aide d'un Low Shear (LS30) avec une géométrie à double entrefer ou/et d'un Carri-Med (CLS 100) avec une géométrie de type cône-plan. Toutes les mesures sont prises à l'équilibre à 25 °C, en présence de KCl à 5g/l.

## **RESULTATS ET DISCUSSION**

L'établissement de liaisons intra et intermoléculaires entre les entités hydrophobes des différentes chaînes macromoléculaires vont considérablement modifier la viscosité du milieu. Celle-ci sera donc dépendante des caractéristiques chimiques (masse moléculaire, pourcentage de monomère hydrophobe, microstructure...) du copolymère étudié. L'étude rhéologique sur des polymères de même masse moléculaire va donc permettre non seulement de mettre en évidence des propriétés viscosifiantes des solutions de copolymères, mais également de confirmer la corrélation existant entre les caractéristiques résultant des conditions de synthèse et les propriétés associatives.

### ***Etude en régime stationnaire***

D'une manière générale, les mesures en régime semi dilué de solutions de polymère permettent d'observer des augmentations de viscosité en fonction de la concentration résultant de l'enchevêtrement des chaînes et des interactions hydrophobes intermoléculaires pour les polymères associatifs.

La courbe Figure 1 illustre l'augmentation de viscosité en fonction de la concentration en polymère pour différents teneurs en monomère hydrophobe.

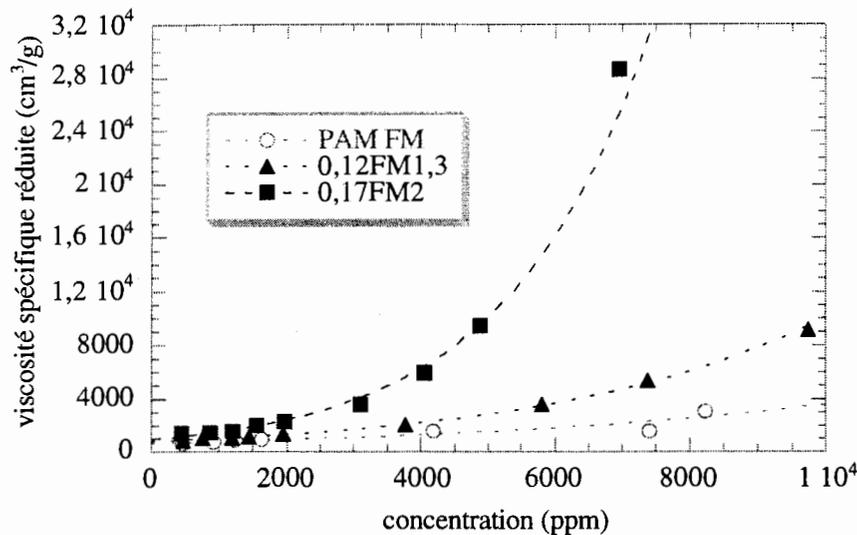


Figure 1 : Viscosité spécifique réduite en fonction de la concentration en polymère. Influence de la quantité de monomère hydrophobe.

L'augmentation de viscosité en fonction de la concentration est beaucoup plus marquée pour les copolymères que pour le polyacrylamide. Cet accroissement est plus rapide pour la solution de copolymère contenant 0,17% de monomère hydrophobe que pour celle contenant 0,12%. A 4 g/l, la viscosité d'un copolymère contenant 1% molaire de monomère hydrophobe hydrocarboné est nettement inférieure à celle du copolymère 0,17FM2 qui contient 0,17% molaire de comonomère [7]. Les monomères hydrophobes de type siloxane s'avèrent donc être beaucoup plus efficaces que leurs équivalents hydrocarbonés pour obtenir des polymères très viscosifiants.

La différence de comportement rhéologique entre les solutions d'homopolymère et de copolymères s'explique en tenant compte de la possibilité d'interactions hydrophobes intermoléculaires au delà de la concentration critique de recouvrement des chaînes  $C^*$ . Pour un polymère non modifié, les points de contact interchaînes sont les points d'enchevêtrement géométrique avec une durée de vie finie. Par contre, dans le cas des polymères modifiés hydrophobiquement, les interactions hydrophobes conduisent à la formation de liens physiques interchaînes beaucoup plus stables. Les phénomènes liés à l'association/dissociation vont alors se superposer aux phénomènes liés à l'enchevêtrement des chaînes. Cette double contribution explique les effets rhéologiques amplifiés avec les polymères associatifs. Les chaînes associées par interactions hydrophobes sont "équivalentes" à des chaînes de masse moléculaire bien supérieure à celle des chaînes individualisées initiales (Figure 2).

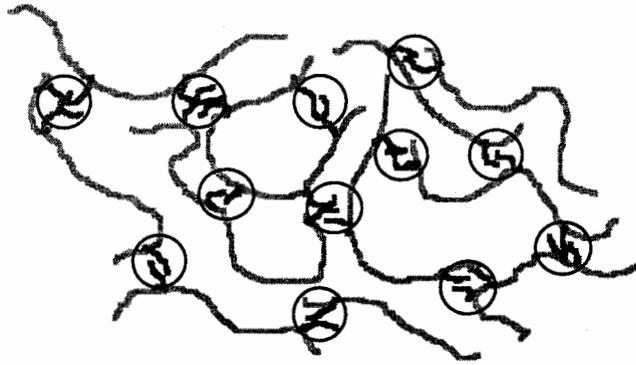


Figure 2 : Représentation schématique des associations hydrophobes intermoléculaires.

Le nombre d'associations intermoléculaires augmente avec la quantité de monomère hydrophobe. L'augmentation de viscosité est donc d'autant plus importante que la quantité de comonomère incorporé est grande.

### *Etude sous écoulement permanent*

La viscosité d'un fluide peut varier de différentes manières en fonction du gradient de vitesse. Le comportement classique des solutions de polymères est *newtonien* aux faibles gradients de vitesse et *rhéofluidifiant* pour des gradients plus élevés.

La Figure 3 permet de comparer l'allure des courbes de viscosité en fonction du gradient de cisaillement pour deux copolymères (variation du nombre de monomères hydrophobes par micelle mais pourcentage hydrophobe constant) et l'homopolymère.

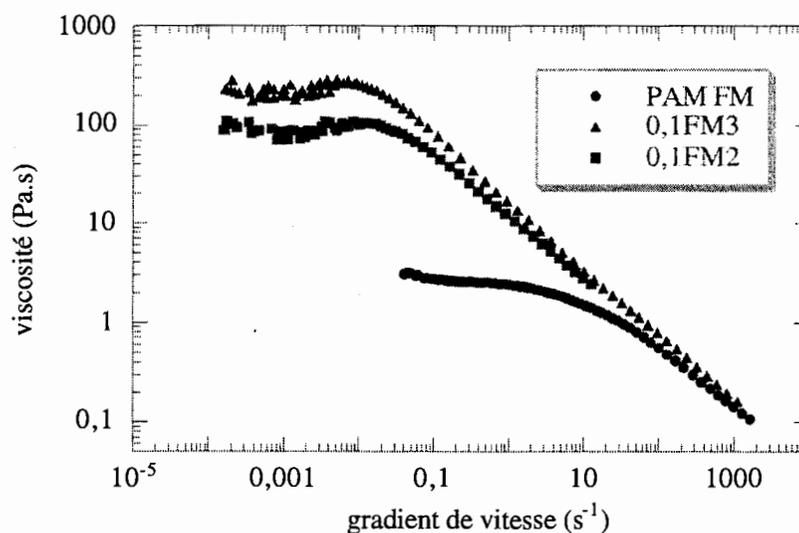


Figure 3 : Viscosité en fonction du gradient de vitesse pour le PAM et les copolymères 0,1FM2 et 0,1FM3 à 25 g/l.

Pour tous les polymères et toutes les concentrations, les courbes montrent un comportement newtonien à faible gradient de vitesse et un comportement rhéofluidifiant à gradients plus élevés. Un comportement rhéoépaississant précède la rhéofluidification pour les solutions de copolymères à 25 g/l. Le comportement rhéofluidifiant des polymères hydrophobisés apparaît à des gradients bien plus faibles. A partir d'un certain gradient de vitesse, les courbes de viscosité des solutions de copolymères et de l'homopolymère se superposent.

La courbe Figure 4 représente la viscosité en fonction du gradient de vitesse à différentes concentrations pour le copolymère 0,1FM3.

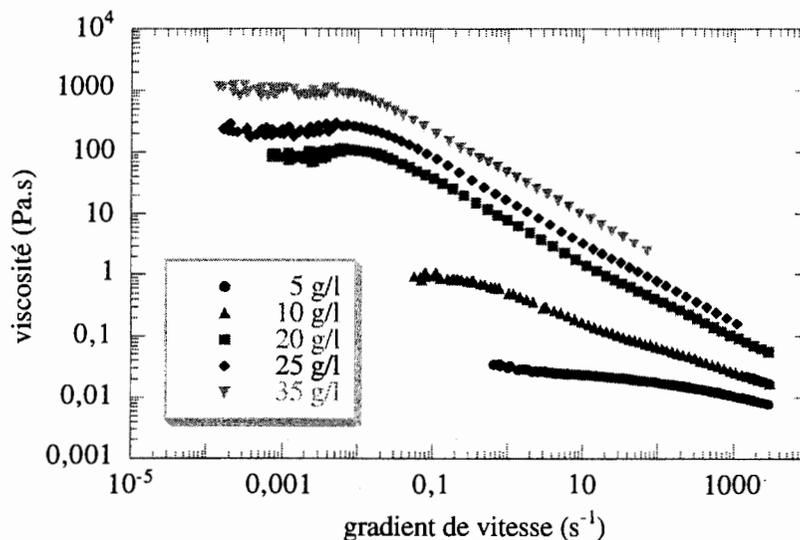


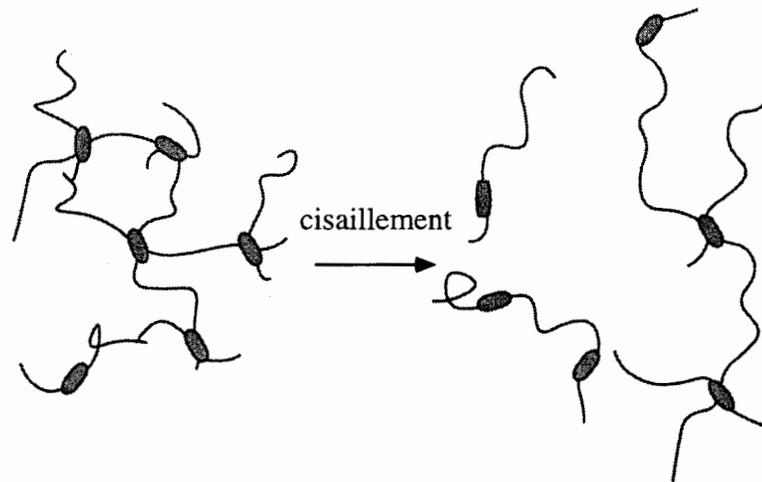
Figure 4 : Viscosité en fonction du gradient de vitesse pour différentes concentrations en copolymère 0,1FM3.

Les courbes de viscosité en fonction du gradient de vitesse montrent :

- un comportement newtonien aux faibles gradients, suivi d'un comportement rhéoépaississant (uniquement pour les copolymères à forte concentration) et d'un comportement rhéofluidifiant.
- le comportement rhéofluidifiant est beaucoup plus marqué pour les copolymères que pour le polyacrylamide et à forts gradients les courbes des différents polymères se superposent.
- en extrapolant les courbes à vitesse nulle, on retrouve les résultats décrits précédemment : la viscosité augmente avec la concentration en polymère, le pourcentage de monomère hydrophobe incorporé et le nombre de monomères hydrophobes par micelle (par exemple :  $\eta = 3$  Pa.s pour le PAM et  $\eta = 200$  Pa.s pour 0,1FM3).

Les liaisons hydrophobes intermoléculaires sont responsables de l'augmentation de viscosité en fonction de la concentration en polymère et/ou du taux de modification du copolymère. Sous l'action d'un

cisaillement, les liens physiques hydrophobes peuvent être rompus (Figure 5), entraînant ainsi la chute importante de la viscosité observée.



*Figure 5 : Représentation schématique de l'association et de la dissociation des chaînes de polymère*

Le caractère rhéofluidifiant du polyacrylamide résulte de l'orientation des chaînes macromoléculaires sous l'action d'un cisaillement. Pour les solutions de copolymère, la dissociation des agrégats hydrophobes précède l'orientation des chaînes de polymères, ce qui explique que la rhéofluidification des solutions de copolymère commence à des gradients de cisaillement plus faibles que pour le polyacrylamide. Pour des gradients de vitesse suffisamment élevés, les courbes d'écoulement du copolymère se superposent à celles de l'homopolymère. On peut alors considérer que les interactions hydrophobes ne sont plus effectives.

En arrêtant le cisaillement, le système peut retrouver sa viscosité initiale grâce à la restructuration du réseau formé par les associations hydrophobes intermoléculaires.

Pour les solutions de copolymère, un comportement rhéoépaississant est observé entre les zones newtoniennes et rhéofluidifiantes. L'effet rhéoépaississant a également été observé expérimentalement par d'autres auteurs [7,13,14,15,16,17] et a été décrit de façon plus théorique par Vrahopoulou et al. [18] et Witten et al. [19]. Cet effet est expliqué par l'équilibre entre les associations intra et intermoléculaires [7,15,19,20]. A partir d'un certain gradient de vitesse, les forces de cisaillement sont suffisantes pour rompre des associations hydrophobes intramoléculaires. Ces séquences hydrophobes se réorganisent et forment des liaisons intermoléculaires ce qui provoque l'augmentation de viscosité. Dans le cas de copolymères associatifs de type HEUR, Yekta et al. [14] attribuent le comportement rhéoépaississant à une déformation (étirement) du réseau sous l'action d'un cisaillement, ce qui provoque une augmentation de la contrainte et donc de la viscosité.

Quand la concentration en polymère augmente, l'effet rhéoépaississant diminue et va jusqu'à disparaître à 35 g/l. La théorie de Vrahopoulou et McHugh [18] prédit cette disparition en augmentant la concentration ou la masse molaire et d'autres résultats expérimentaux ont confirmé cette théorie [7,17,21,22]. Une augmentation de la concentration déplace le rapport entre les associations inter et intramoléculaires en faveur des interactions intermoléculaires. Le déplacement des liaisons intramoléculaires en liaisons intermoléculaires sous l'action du cisaillement n'aura donc plus lieu et la zone rhéoépaississante disparaît.

## Régime dynamique

### Résultats

Les études en régime stationnaire et en écoulement ont montré que l'associativité du polymère croît en augmentant le taux de modification du copolymère ou en augmentant le nombre de monomères hydrophobes par micelle. La présence de séquences hydrophobes devrait influencer non seulement l'augmentation de viscosité, mais également le comportement viscoélastique des solutions. Pour déterminer le comportement en solution des différents copolymères en régime dynamique, elles sont soumises à des écoulements oscillatoires à contrainte sinusoïdale imposée. Les modules de perte et de conservation sont obtenus en balayant de façon logarithmique une gamme de fréquence comprise entre 0,01 et 40 Hz dans la zone linéaire.

Les Figure 6 et Figure 7 montrent l'évolution des modules en fonction de la fréquence appliquée à l'échantillon.

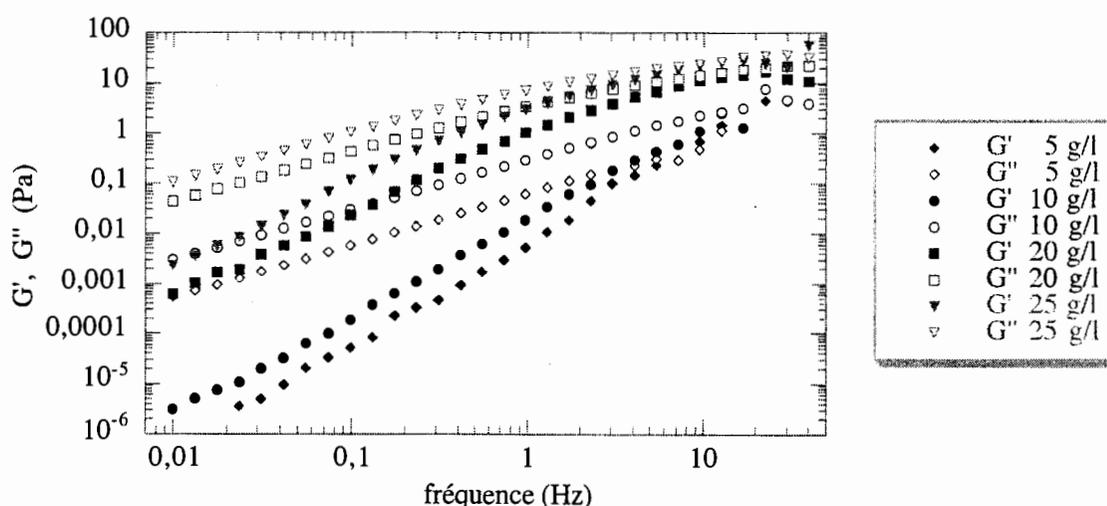


Figure 6 : Modules de perte ( $G''$ ) et de conservation ( $G'$ ) en fonction de la fréquence pour le polyacrylamide à différentes concentrations.

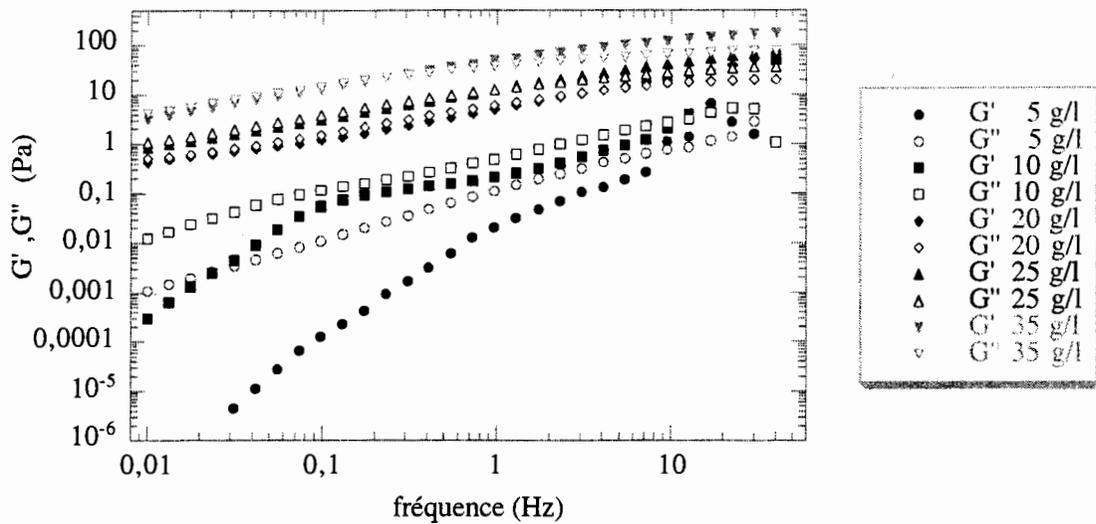


Figure 7 : Modules de perte ( $G''$ ) et de conservation ( $G'$ ) en fonction de la fréquence pour le copolymère 0,1FM3 à différentes concentrations.

Une modification de la concentration modifie à la fois la valeur des modules de perte et de conservation et le point de croisement des deux courbes. Pour le polyacrylamide et les plus faibles concentrations du copolymère, le module visqueux est supérieur au module élastique et les modules se rejoignent aux plus hautes fréquences. Pour des concentrations en copolymère associatif supérieures ou égales à 20 g/l, les modules de perte et de conservation sont proches dans toute la gamme de fréquence étudiée. La fréquence correspondant au croisement des courbes de  $G'$  et  $G''$  diminue quand la concentration augmente.

Les courbes suivantes (Figure 8 et Figure 9) illustrent l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence pour le PAM FM et les copolymères 0,1FM2 et 0,1FM3 à 5 g/l et à 25 g/l.

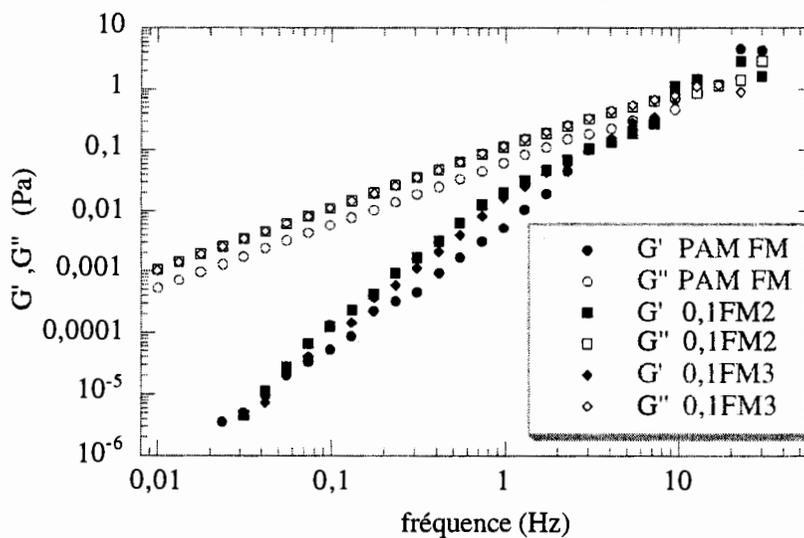


Figure 8 : Modules de perte et de conservation en fonction de la fréquence pour différents copolymères à 5 g/l.

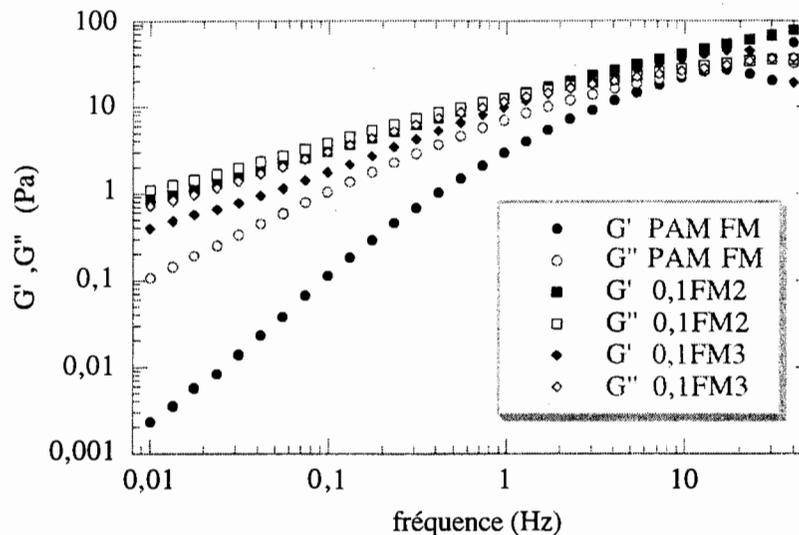


Figure 9 : Modules de perte et de conservation en fonction de la fréquence pour différents copolymères à 25 g/l.

A 5 g/l, les courbes des modules en fonction de la fréquence ont la même allure générale et les valeurs de chaque module à une fréquence donnée sont du même ordre de grandeur pour les trois polymères étudiés. La composante visqueuse est supérieure à la composante élastique; la réponse à une contrainte sinusoïdale est donc essentiellement visqueuse.

Par contre, à 25 g/l, les courbes de  $G'$  et  $G''$  sont d'autant plus proches, dès les basses fréquences, que la quantité de monomère hydrophobe incorporée est grande. A partir d'une certaine fréquence, le module de conservation est supérieur au module de perte. Les valeurs de  $G'$  et  $G''$  augmentent avec le taux de modification du polymère, indiquant l'importance de la partie élastique.

### Discussion

A faibles concentrations (5 et 10 g/l) les modules de perte et de conservation sont nettement dépendants de la fréquence et  $G'$  est supérieur à  $G''$ . Ce type de variation reflète un comportement de macromolécules enchevêtrées. Pour les solutions de copolymère, la concentration d'agrégation des chaînes n'étant pas encore atteinte, les liaisons intermoléculaires ne sont pas encore assez nombreuses pour modifier le système. Pour les solutions de polyacrylamide aux faibles concentrations, les pentes dans la zone terminale des courbes des modules de perte et conservation sont égales à 2 et 1, ce qui reflète le comportement typique d'un liquide de Maxwell.

Par contre, pour des concentrations plus élevées, le comportement des solutions de copolymère est différent de celui du polyacrylamide. Pour

le copolymère, la valeur des modules est plus élevée, la dépendance en fonction de la fréquence est réduite et le module de perte est supérieur au module de conservation à partir d'une certaine fréquence. A partir de cette fréquence le caractère élastique prédomine. Ce comportement peut s'assimiler à une structuration du système qui peut s'apparenter à un gel faible. La présence d'interactions hydrophobes intermoléculaires conduit à une réticulation physique du milieu. La structuration de la solution de copolymère est d'autant plus importante que la longueur des blocs hydrophobes répartis le long de la chaîne augmente.

On peut définir un temps terminal,  $\tau$ , correspondant à l'inverse de la fréquence pour laquelle  $G'=G''$ . Il correspond à la transition entre la région des basses fréquences (zone terminale) et celle des hautes fréquences (plateau caoutchoutique). Pour un liquide de Maxwell,

$$G' = G \frac{\omega^2 \sigma^2}{1 + \omega^2 \sigma^2} \quad G'' = G \frac{\omega \sigma}{1 + \omega^2 \sigma^2}$$

pour  $G' = G''$ ,  $\tau \omega = 1$ , donc  $\omega = 1 / \tau$

Les solutions de copolymères ne présentant plus les caractéristiques d'un fluide de Maxwell, le temps terminal sera plutôt considéré comme un temps caractéristique du système. Il peut s'assimiler au temps de désengagement des macromolécules enchevêtrées.

Le Tableau 1 regroupe les temps caractéristiques calculés pour le polyacrylamide et les copolymères 0,1FM2 et 0,1FM3 à 20 et 25 g/l.

<i>c</i> (g/l)	PAM	0,1FM2	0,1FM3
20	0,044	0,15	0,27
25	0,10	0,42	0,78

*Tableau 1 : Temps caractéristiques en seconde pour le PAM, 0,1FM2 et 0,1FM3 à 20 et 25 g/l.*

Les temps caractéristiques augmentent avec la concentration et avec le nombre de monomères hydrophobes par micelle. L'incorporation de monomères hydrophobes provoque donc un fort ralentissement de la dynamique du système. Le nombre d'enchevêtrement augmente avec la concentration et le désengagement des chaînes est freiné d'une part par les enchevêtrements et d'autre part par les associations hydrophobes intermoléculaires de plus en plus nombreuses.

## CONCLUSIONS

En régime semi-dilué, l'augmentation de viscosité en fonction de la concentration en copolymère est d'autant plus marquée que le copolymère contient beaucoup de monomère hydrophobe et/ou que le nombre de monomères hydrophobes par micelle est élevé. Ces résultats montrent la présence de liaisons hydrophobes intermoléculaires formant un réseau tridimensionnel. De plus, les copolymères à base de monomères hydrophobes contenant une chaîne siloxane ont un caractère associatif beaucoup plus marqué que des copolymères contenant un monomère hydrophobe hydrocarboné.

En balayant une large gamme de gradients de cisaillement, des comportements newtoniens, rhéoépaississants et rhéofluidifiants ont été observés sur des solutions de polymère de concentration et nature différentes. Chaque zone nous a permis de conclure à la présence de associations hydrophobes intermoléculaires :

- augmentation de la viscosité avec la concentration en polymère, le taux de modification ou le nombre de monomères hydrophobes par micelle dans la zone newtonienne,
- transformation des liaisons intramoléculaires en liaisons intermoléculaires dans la zone rhéoépaississante,
- rupture des associations hydrophobes sous l'action d'un cisaillement élevé dans la zone rhéofluidifiante.

Les courbes des modules de perte et de conservation en fonction de la fréquence ont montré que pour des concentrations élevées, les solutions de polyacrylamides modifiés avec des entités hydrophobes de type siloxane ont un comportement de gel faible tandis que les solutions de polyacrylamide conservent un comportement de solution de molécules enchevêtrées. Les liaisons hydrophobes de type intermoléculaires sont donc largement présentes et de forte intensité. Le comportement des solutions de polymère associatifs est intermédiaire entre celui de réseaux dans lesquels les associations interchaînes durent sur des temps très longs et des solutions de macromolécules enchevêtrées.

### *Remerciements*

Les auteurs remercient Monsieur Patrick GATEAU, Madame Françoise CANDAU et Monsieur Michel MOAN pour les discussions fructueuses.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Polymers as Rheology Modifiers ; Ed D.N. SCHULTZ and J.E. EDWARDS; ASC Symposium Series 462; American Chemical Society, Washington, DC, 1991.
2. Hydrophilic Polymers Performance with Environmental Acceptability; GLASS J.E. Eds., ACS Symposium Series 248,1995.
3. Water-Soluble Polymers : Synthesis, Solution Properties and Application; SHALABY S.W., McCORMICK C.L. and BUTLER G.B. Eds., ACS Symposium Series 467, Washington D.C., 1991.
4. Water-Soluble Polymers : Beauty with Performance, J.E. GLASS Eds., ACS Symposium Series 213, Washington D.C., 1986.
5. Polymers in Aqueous Media. Performance Through Association, GLASS J.E. Eds., ACS Symposium Series 223, Washington D.C., 1989.
6. ARGILLIER J.-F., AUDIBERT A., LECOURTIER J., MOAN M., ROUSSEAU L., Colloids and surfaces, 1996, 113, 247-257, Solution and adsorption properties of hydrophobically associating water-soluble polyacrylamides .
7. VOLPERT E., SELB J., CANDAU F., Polymer, 1998, 39, 5, 1025-1033, Associating behaviour of polyacrylamides hydrophobically modified with dihexylacrylamide.
8. McCORMICK C.L., NONAKA T., JOHNSON C.B., Polymer, 1988, 29, 731-739, Water-soluble copolymers: 27. Synthesis and aqueous solution behaviour of associative acrylamide/N-alkylacrylamide copolymers.
9. HOGEN-ESCH T.E., AMIS E., Trends Polym. Science, 1995, 3, 98-104, Hydrophobic association in perfluorocarbon-containing water-soluble polymers.
10. HWANG F.S., HOGEN-ESCH T.E., Macromolecules, 1993, 26, 3153-3160, Fluorocarbon-modified water-soluble cellulose derivatives.
11. TURNER S.R., SIANO D.B., BOCK J., US 4,520,182, 1985, Acrylamide-alkylacrylamide copolymers.
12. HILL A., CANDAU F., SELB J., Macromolecules, 1993, 4521-4531, Properties of hydrophobically associating polyacrylamides : influence of the method of synthesis.
13. PORSCH B., NILSSON S., SUNDELOF L.-O., Macromolecules, 1997, 30, 4626-4632, Association of ethyl(hydroxyethyl)cellulose solutions.
14. YEKTA A., DUHAMEL J., ADIWIDJAJA H., WINNIK M.A., Macromolecules, 1995, 28, 956-966, Fluorescence studies of associating polymers in water: determination of the chain end aggregation number and a model for the association process.

15. BOCK J., SIANO D.B., VALINT P.L., PACE S.J., J. Polym. Mater. Sci. Eng, 1987, 57, 487-491, Structure and properties of hydrophobically associating polymers.
16. ZHANG K., XU B., WINNIK M.A., MACDONALD P.M., J. Phys. Chem. , 1996, 100, 9834-9841, Surfactant interactions with HEUR associating polymers.
17. ENGLISH R.J., GULATI H.S., JENKINS R.D., KHAN S.A., J. Rheol., 1997, 41, 2, 427-444, Solution rheology of a hydrophobically modified alkali-soluble associative polymer.
18. VRAHOPOULOU E.P., McHUGH A.J., J. Appl. Polym. Sci., 1987, 31, 5, 371-384, A consideration of the Yamamoto Network theory with non-gaussian chain segments.
19. WITTEN T.A., COHEN M.H., Macromolecules, 1985, 18,1915-1918, Cross-linking in shear thickening ionomers.
20. MAERKER J.M., SINTON S.W., J. Rheol., 1986, 30, 1, 77-99, Rheology resulting from shear-induced structure in associating polymers solutions.
21. XU B., YEKTA A., WINNIK M.A., SADEGHY-DALIVAND K., JAMES D.F., JENKINS R., BASSET D., Langmuir, 1997, 13, 6903-6911, Viscoelastic properties in water of comb associative polymers based on poly(ethylene oxide).
22. LUNDBERG D.J., GLASS J.E., ELEY R.R., J. Rheol., 1991, 35(6), 1255-1275, Viscoelastic behavior among HEUR thickeners.

## COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE D'ÉLECTROLYTES SOLIDES POLYMERES ALCALINS

N. Vassal, M.-H. Klopffer\*, E. Salmon\*, J.-F. Fauvarque

CNAM - Electrochimie Industrielle

\* CNAM - Matériaux Macromoléculaires

292 rue Saint-Martin, 75141 PARIS cedex 03

### Résumé

L'objectif de cette étude rhéologique originale vise à étudier les propriétés dynamiques de différentes compositions d'électrolytes solides polymères alcalins à base de copolymère d'épichlorhydrine et d'oxyde d'éthylène P(ECH-co-OE), utilisant la potasse comme sel conducteur. Cette analyse rhéologique, menée dans un premier temps selon une approche qualitative, a été effectuée sur une large gamme de températures ; elle a révélé la nature singulière de ces électrolytes solides polymères provenant sans doute du polymère hôte utilisé, qui présente des ramifications et un taux d'enchevêtrements particulièrement élevé.

### Abstract

This study deals with the rheological behavior of different alkaline solid polymer electrolytes, i.e. the dynamic properties of such materials based on a copolymer of epichlorohydrin and ethylene oxide P(ECH-co-OE), potassium hydroxide being the conducting salt. This rheological investigation, carried out over a wide range of temperatures, showed the unusual behavior of the solid polymer electrolytes and the polymer host, exhibiting branching chains and a high degree of entanglements.

*Mots-clefs : électrolyte solide polymère, potasse, transition vitreuse, viscoélasticité linéaire, comportement rhéologique*

### Introduction

Les électrolytes solides polymères (ESP), découverts il y a une vingtaine d'années <sup>(1)</sup>, ont suscité depuis lors un intérêt certain, en particulier pour leur application aux générateurs électrochimiques rechargeables. Un électrolyte solide polymère est un solide conducteur ionique constitué d'une matrice polymère solvatante et d'un ou plusieurs sels. La formation d'un tel électrolyte repose sur la nature même de la chaîne polymère qui contient des atomes polaires, généralement O, N, S ou P, possédant des doublets électroniques libres susceptibles de former des liaisons de coordination avec le cation du sel. Les électrolytes solides polymères possèdent certains avantages par rapport à un électrolyte liquide ou solide conventionnel, comme (i) une bonne tenue mécanique associée à une certaine aptitude à se déformer, (ii) une mise en œuvre aisée permettant l'élaboration de films très fins sans court-circuit, (iii) l'absence de convection, ce qui réduit les problèmes de corrosion aux électrodes et accroît la durée de vie des accumulateurs, (iv) ainsi qu'une texture évitant le problème de fuites, etc.

Conscients de la nécessité de renouveler les moyens de stockage d'énergie, avec l'essor des équipements portables ainsi que pour le développement du véhicule électrique, de nombreux laboratoires travaillent sur différents systèmes de générateurs électrochimiques à électrolyte

solide polymère, lequel confère aux batteries ainsi équipées une sécurité optimale liée à l'absence de composants volatils et une longévité accrue : les systèmes électrochimiques à ESP les plus étudiés actuellement sont sans conteste les accumulateurs au lithium <sup>(2)</sup> et les piles à combustibles, à membrane échangeuse de protons <sup>(3)</sup>.

Dans ce contexte, le laboratoire d'Electrochimie Industrielle du CNAM, en collaboration avec le laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, développe depuis une dizaine d'années une classe originale d'ESP alcalins basée sur le poly(oxyde d'éthylène) et la potasse <sup>(4-6)</sup>. Récemment, une nouvelle famille d'ESP alcalins à base de copolymère d'épichlorhydrine et d'oxyde d'éthylène P(ECH-co-OE) (cf. fig. 1), qui est un élastomère totalement amorphe, et de potasse KOH a été mise au point <sup>(7)</sup>. Elle a fait l'objet d'une étude électrochimique (détermination de la conductivité, des nombres de transport, du domaine d'électroactivité, fonctionnement en générateurs Nickel/Hydrure métallique et Zinc/Air) et structurale (par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier et calorimétrie différentielle à balayage DSC), qui a révélé son caractère prometteur pour un usage dans des accumulateurs.

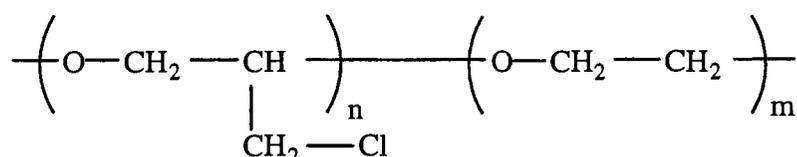


Figure 1 : formule chimique du copolymère d'épichlorhydrine et d'oxyde d'éthylène P(ECH-co-OE).

Par ailleurs, le comportement de l'ESP P(ECH-co-OE)/KOH a été étudié par rhéologie. L'objectif de cette étude originale consiste à déterminer l'influence éventuelle, sur les propriétés dynamiques du matériau, de la teneur en sel, voire de la corréler aux observations issues de la caractérisation par DSC. En effet, la conductivité ionique se produit principalement dans la phase amorphe du polymère : le processus de conduction, facilité par la mobilité segmentaire du polymère, est ainsi intimement lié aux propriétés viscoélastiques de la matrice polymère hôte. Quelques très récentes études sur les ESP à base de sels de lithium ont d'ores et déjà permis de déterminer le comportement mécanique et les propriétés physiques de tels ESP <sup>(8,9)</sup>. En outre, la détermination des lois de comportement permettant de prévoir la réponse de l'ESP alcalin à une sollicitation donnée (en fonction du temps ou de la température) serait très utile pour anticiper les évolutions du matériau au sein d'un générateur électrochimique lorsque celui-ci est soumis à différentes conditions d'utilisation (stockage de durée indéterminée, fonctionnement en températures extrêmes). Le principe d'équivalence temps-température permet ainsi de prévoir les performances du matériau à long terme.

## Partie expérimentale

L'ESP est préparé par dissolution sous agitation du copolymère P(ECH-co-OE) (Zeon), référencé Hydrin C-2000, et de la potasse (Fluka) dans un mélange co-solvant de THF et d'éthanol. La dissolution est suivie d'une évaporation. La matrice polymère présente une masse moléculaire moyenne en poids proche de 380000 Daltons (mesurée par Chromatographie d'Exclusion Stérique) et une température de transition vitreuse proche de -40°C.

Les mesures viscoélastiques ont été réalisées sur un appareil Rheometrics RDA II (Rheometrics Dynamic Analyser), schématisé sur la figure 2. C'est un rhéomètre rotatif à déformation imposée, que nous avons utilisé en mode dynamique, avec une géométrie de type plan - plan.

L'échantillon à tester est placé entre les deux plateaux. Le servomoteur produit une déformation oscillatoire qui est appliquée à l'échantillon par l'intermédiaire du plateau inférieur, et le transducteur mesure le couple nécessaire pour maintenir le plateau supérieur fixe, c'est-à-dire les contraintes de cisaillement tangentielles résultantes.

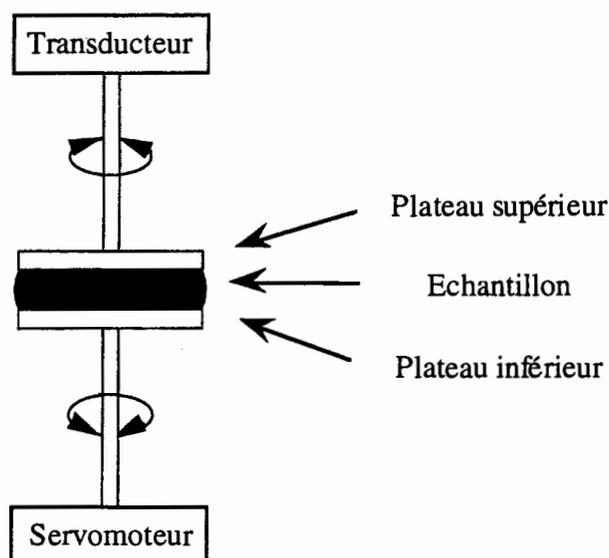


Figure 2 : schéma du rhéomètre représentant la géométrie plan - plan avec un échantillon.

Le logiciel qui pilote l'appareillage offre de nombreuses possibilités quant aux types de mesures. Nous avons choisi d'effectuer des tests de balayage en fréquences à différentes températures. Les tests de balayage en fréquences sont effectués dans l'ordre décroissant des températures et croissant des fréquences, avec un pas de 10°C ou 15°C entre deux essais et un temps d'équilibrage d'environ 20 min. La plage de températures étudiée dépend du polymère, notamment de sa température de transition vitreuse  $T_g$  et de sa masse moyenne en poids  $\overline{M}_w$  : dans le cas du P(ECH-co-OE), nous nous sommes placés entre ( $T_g + 20^\circ\text{C}$ ) et ( $T_g + 140^\circ\text{C}$ ) afin d'observer le comportement du polymère depuis le pied de la transition vitreuse jusqu'à la zone d'écoulement. La gamme de fréquences s'étend de  $0,1 \text{ rad.s}^{-1}$  à  $500 \text{ rad.s}^{-1}$  ; quant aux déformations, elles varient de 0,5 % (basses températures) à 8 % (hautes températures).

Les échantillons destinés aux mesures rhéologiques doivent être adaptés à la géométrie des plateaux. Une quantité de 1 g à 1,5 g de gomme d'élastomère, placée dans un moule sous pression de  $10^4 \text{ kg.cm}^{-2}$ , a été nécessaire pour obtenir une pastille de 25 mm de diamètre et environ 2 mm d'épaisseur. Nous avons été confrontés à de nombreuses difficultés de mise en forme de l'échantillon, liées à la nature du matériau. En effet, l'ESP P(ECH-co-OE)/KOH, comme le copolymère pur, présente une texture très collante et nous avons dû tester plusieurs matériaux avant de parvenir à décoller notre pastille après l'avoir comprimée, sans altérer son état de surface. Nous avons finalement retenu un moule possédant un revêtement en Téflon. Soulignons que pour étudier nos élastomères, nous avons utilisé des plateaux crantés, c'est-à-dire des plateaux dont les faces sont rainurées car avec les plateaux plats, nous avons rencontré des problèmes de glissement du polymère sur la paroi des outillages, qui, nous le verrons dans la suite de ce développement, ne permettaient pas une mesure fiable. Ces élastomères présentent en effet une grande inertie et sous la faible pression imposée par l'appareillage, sont très longs à s'adapter à la géométrie des plateaux. L'utilisation de plateaux crantés, qui conduit à un meilleur accrochage de la pastille, a permis de s'affranchir de ce problème.

## Résultats

### Détermination de la zone de viscoélasticité linéaire

L'une des conditions sur laquelle repose l'analyse des mesures dynamiques est la relation de proportionnalité entre déformation et contrainte (principe de superposition de Boltzmann). Nous avons donc préalablement recherché la zone de viscoélasticité linéaire, c'est-à-dire le domaine où les modules dynamiques dépendent uniquement de la température et de la fréquence. L'essai de linéarité consiste à appliquer un balayage en déformation, à une

température et une fréquence constantes, et à mesurer les modules dynamiques, par exemple le module de conservation  $G'(\omega)$ , qui caractérise l'énergie emmagasinée sous forme élastique et récupérable, et le couple. La zone de linéarité se traduit par l'indépendance de  $G'(\omega)$  vis-à-vis de la déformation, comme le montre la figure 3. Elle s'étend jusqu'à une déformation critique  $\gamma_c$  de l'ordre de 1 %.

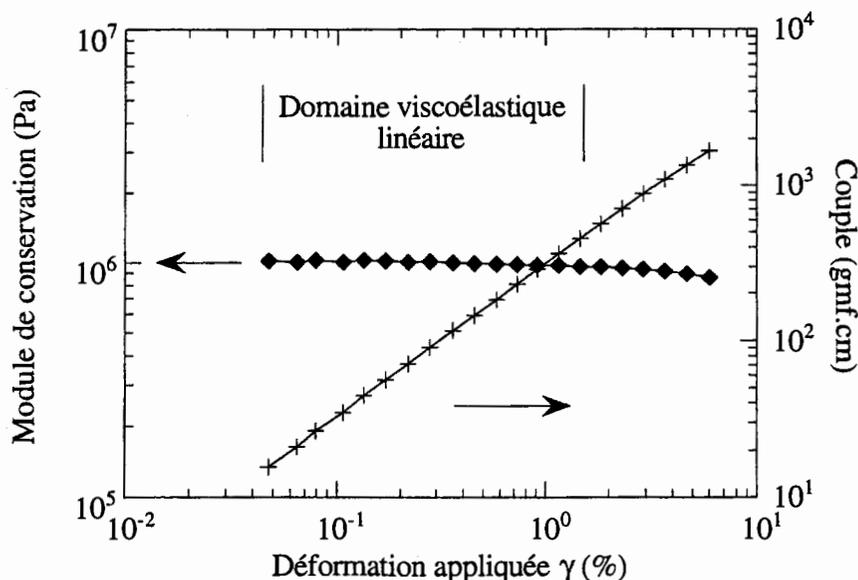


Figure 3 : exemple d'un test de linéarité à 55°C et 500 rad.s<sup>-1</sup>.

Cette zone de linéarité doit être déterminée pour chaque nouvelle température à la fréquence de sollicitation la plus élevée, afin de définir la déformation optimale à appliquer lors de chaque test.

#### Construction de la courbe maîtresse du P(ECH-co-OE)

Les tests de balayage en fréquence à différentes températures nous ont permis d'obtenir l'évolution des fonctions viscoélastiques  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  (module de perte proportionnel à l'énergie dissipée pendant l'écoulement visqueux),  $\tan \delta$  (facteur de perte) et  $\eta'(\omega)$  (viscosité dynamique). La figure 4 représente l'évolution du module de conservation  $G'$  en fonction de la pulsation (reliée à la fréquence de sollicitation car  $\omega = 2\pi f$ ), pour différentes températures :  $G'(\omega)$  augmente lorsque la température diminue.

Précisons que nous avons rencontré beaucoup de difficultés avant d'obtenir une réponse correcte de nos échantillons à basse température. A partir de 25°C, un grand nombre de courbes de rhéologie présentaient un comportement chaotique qui les rendait inexploitable, comme si l'échantillon se « décrochait » des plateaux et ne suivait plus la déformation imposée par le servomoteur. Ce phénomène pourrait être lié à l'appareillage utilisé, qui n'est pas forcément le mieux adapté à la nature de cet élastomère. Il conviendrait en particulier de tester d'autres types de rhéomètres, avec une géométrie cône - plan par exemple, voire de travailler en mode compression, ce qui permettrait de s'affranchir des problèmes de glissement de la pastille de polymère.

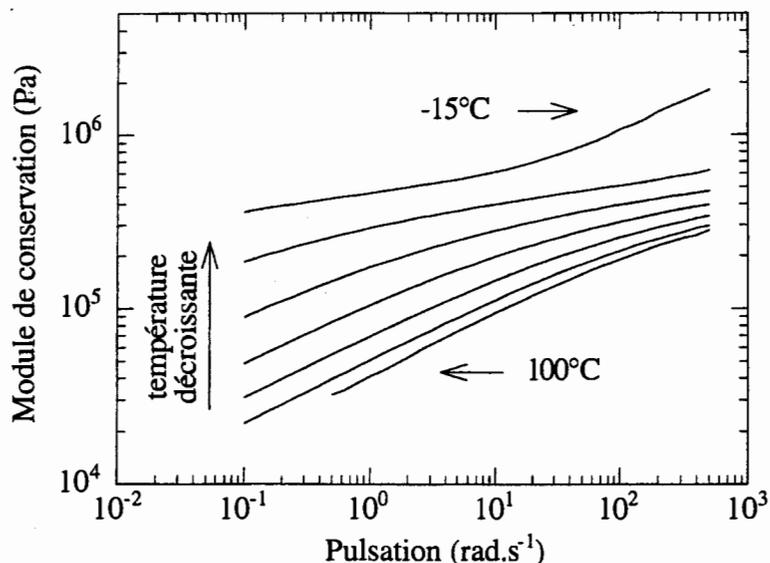


Figure 4 : évolution de  $G'(\omega)$  à différentes températures ; Hydrin C-2000.

En appliquant le principe d'équivalence temps - température <sup>(10)</sup>, c'est-à-dire en effectuant des glissements horizontaux et verticaux des courbes à différentes températures par rapport à une courbe à une température de référence  $T_0 = 25^\circ\text{C}$ , nous obtenons la courbe maîtresse présentée figure 5. Les facteurs de glissement verticaux  $b_T$  permettent de s'affranchir de l'évolution de la masse volumique du polymère avec la température ; quant aux facteurs de glissement horizontaux  $a_T$ , ils tiennent compte du décalage en fréquence et donnent accès aux coefficients viscoélastiques  $C_1$  et  $C_2$ . Nous n'avons pas développé cet aspect car dans un premier temps, nous nous sommes intéressés uniquement à la faisabilité et à l'aspect qualitatif de cette étude.

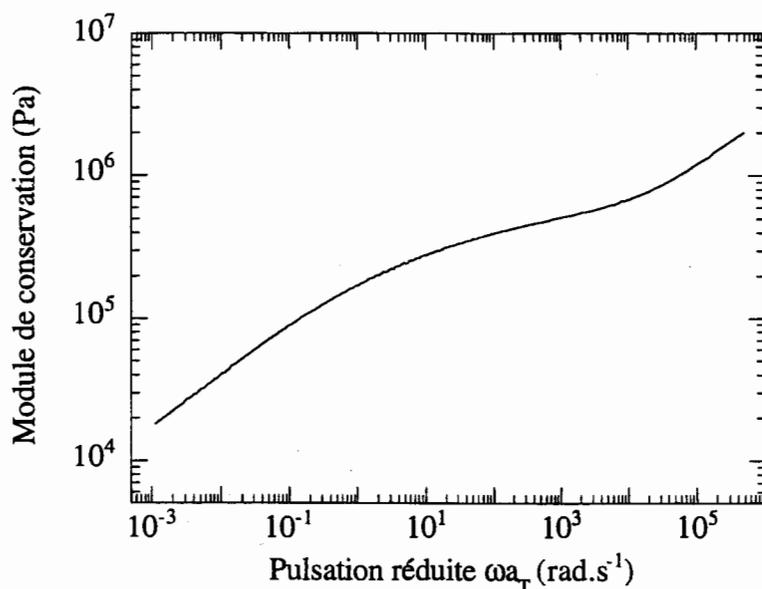


Figure 5 : courbe maîtresse de  $G'(\omega)$  à  $25^\circ\text{C}$  ; Hydrin C-2000.

La figure 6 présente la courbe maîtresse obtenue à  $25^\circ\text{C}$  pour les fonctions viscoélastiques  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$ ,  $\eta'(\omega)$  et  $\tan \delta$  relatives au copolymère Hydrin C-2000 que nous avons utilisé comme matrice de nos ESP.

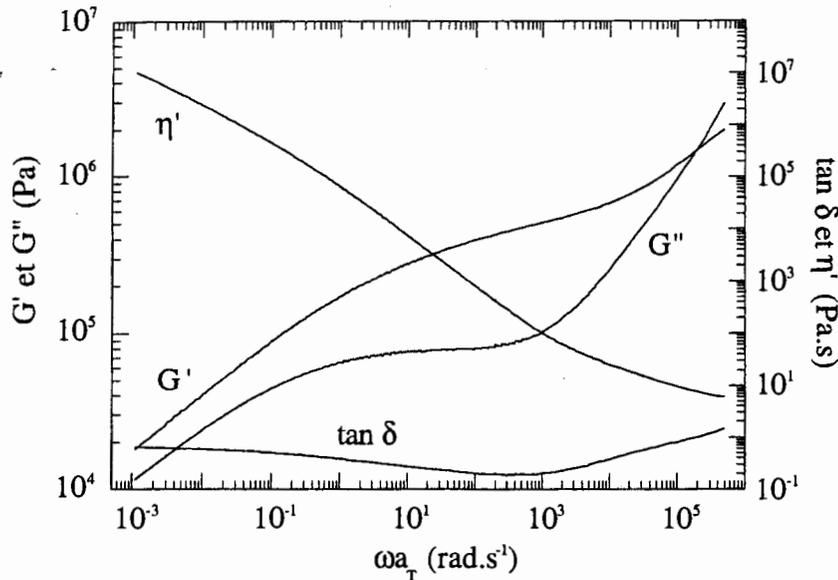


Figure 6 : courbe maîtresse obtenue à  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  ; Hydrin C-2000.

Une telle courbe présente trois zones :

- nous avons, à hautes fréquences, le début de la transition vitreuse où les modules varient rapidement ; cette zone correspond à des mouvements segmentaires locaux ;
- aux fréquences intermédiaires, apparaît la zone du plateau caoutchoutique où le polymère présente un comportement élastique prédominant. Contrairement à l'allure du module de perte communément observée dans cette zone <sup>(11)</sup>, la courbe de  $G''(\omega)$  ne passe pas par un minimum significatif ; en outre, la courbe du module de conservation  $G'(\omega)$  ne montre pas réellement de « plateau » caoutchoutique, puisque la pente correspondante est loin d'être nulle ; il est en particulier difficile de déterminer un module au plateau  $G_N^0$  : ces phénomènes pourraient être liés à la polymolécularité élevée de l'échantillon (voisine de 6) ;
- et enfin, à basses fréquences, se trouve la zone d'écoulement relative aux mouvements des chaînes à grande échelle, incluant les enchevêtrements. Là encore, notre copolymère exhibe un comportement quelque peu singulier, différent de celui des polymères linéaires, puisque les courbes de  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  ne présentent pas de point de croisement et sont quasiment parallèles sur presque deux décades de pulsations (de  $10^{-3}$  rad.s<sup>-1</sup> à  $10^{-1}$  rad.s<sup>-1</sup>). Les effets élastiques restent en permanence plus importants que les effets visqueux. Ce phénomène pourrait traduire la présence de ramifications au sein du copolymère et d'un taux d'enchevêtrements élevé, voire même d'une éventuelle réticulation physique du polymère (enchevêtrements ou microstructures cristallines qui ne seraient pas décelées par DSC). Cette hypothèse est confirmée par des essais d'extraction au Soxhlet, qui ont montré un taux d'espèces insolubles proche de 20 % après une semaine à reflux de THF.

### Influence de la masse moléculaire

Nous avons observé l'influence de la masse moléculaire sur la réponse rhéologique du matériau, qui se traduit sur les courbes présentées figure 7. Outre la matrice polymère Hydrin C-2000, le copolymère P(ECH-co-OE) référencé C-45, de masse moléculaire moyenne en poids 570000 Daltons, a été l'objet d'une analyse par rhéologie.

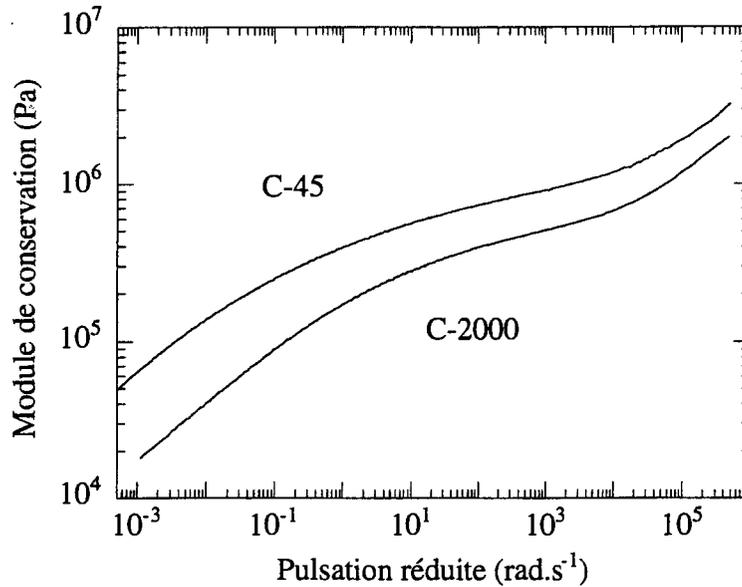


Figure 7 : courbes maîtresses de  $G'(\omega)$  à 25°C ; Hydrin C-2000 et Hydrin C-45.

La courbe du module de conservation en fonction de la fréquence reflète l'influence de la masse moléculaire : dans le domaine des fréquences intermédiaires, le plateau caoutchoutique est plus étendu pour le copolymère de masse plus élevée. Le déplacement vertical de la courbe relative au C-45 vers des modules de conservation plus élevés apparaît de prime abord plus surprenant : en effet, l'influence de la masse moléculaire se manifeste d'ordinaire sur la seule longueur du plateau caoutchoutique, mais pas sur les valeurs de modules. D'autre part, des expériences effectuées sur deux échantillons d'un même copolymère, à des temps différents, ont montré une bonne reproductibilité des mesures, qui ne peut donc pas être mise en cause dans ce cas. Toutefois, de façon générale, la hauteur du plateau est liée à la masse moléculaire moyenne entre enchevêtrements  $M_e$ , que nous pouvons déterminer pour chacun des copolymères. Cette masse moléculaire entre points d'enchevêtrements est définie par la relation suivante [1]<sup>(10)</sup> :

$$M_e = g_n \cdot \frac{\rho RT}{G_N^0} \quad [1]$$

où  $\rho$  est la masse volumique du polymère à la température  $T$ ,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $g_n$  un facteur numérique habituellement considéré comme égal à l'unité.

Le module  $G_N^0$ , qui est le module associé aux processus terminaux, est égal à la valeur du module de conservation  $G'(\omega)$  à la fréquence pour laquelle  $\tan \delta$  passe par un minimum.

Le calcul permet ainsi de déterminer une masse moléculaire moyenne entre enchevêtrements pour le copolymère Hydrin C-45 proche de 3890 Daltons, inférieure à celle de la matrice Hydrin C-2000 ( $M_e = 6870$  Daltons), ce qui semble cohérent. En effet, le copolymère Hydrin C-45, de masse moléculaire la plus élevée, est probablement plus enchevêtré que son homologue de masse inférieure, ce qui correspond à une masse entre enchevêtrements plus faible. Les positions respectives des deux courbes  $G'(\omega)$  relatives aux échantillons C-45 et C-2000 semblent donc en accord avec la théorie : nous observons pour l'échantillon C-2000 une diminution du module au plateau et par conséquent une augmentation de la masse entre enchevêtrements. Cependant, d'autres mesures seraient nécessaires pour confirmer ce dernier point.

### Influence de la teneur en sel

La figure suivante illustre l'influence de la teneur en potasse sur l'évolution du module de conservation en fonction de la fréquence. Les essais ont été effectués sur des ESP à matrice Hydrin C-2000 possédant un taux de potasse de 10 %, 20 % et 40 % en masse, l'ESP de composition pondérale 80/20 représentant une composition moyenne tandis que la formulation 60/40 correspond à un pourcentage de potasse maximal pour qu'une tenue mécanique suffisante soit assurée à l'échantillon. La courbe relative à l'ESP 60/40 est obtenue à partir d'un nombre insuffisant de températures, à la suite de nombreuses difficultés liées à l'adhésion délicate du polymère et elle n'est présentée qu'à titre indicatif. Quant à la courbe correspondant à l'ESP 90/10, elle présente une évolution assez différente de celle constatée pour les deux autres compositions, aussi bien en terme de module de conservation qu'en terme de pulsation réduite.

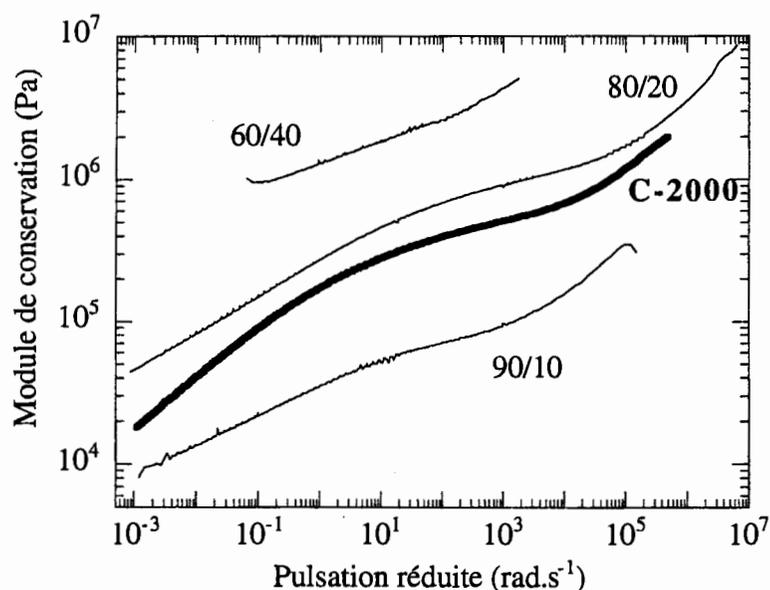


Figure 8 : courbes maîtresses de  $G'(\omega)$  à 25°C ; Hydrin C-2000 et différents ESP (compositions massiques).

Les premiers résultats concernant le copolymère P(ECH-co-OE) pur et l'ESP P(ECH-co-OE)/KOH 80/20 (composition intermédiaire) semblent montrer une augmentation de la valeur de  $G'(\omega)$  avec la teneur en potasse et un déplacement des courbes vers les fréquences plus élevées. Ce dernier fait peut s'expliquer par l'augmentation de la température de transition vitreuse avec le taux de potasse, ce que nous avons vérifié par calorimétrie différentielle à balayage (cf. fig. 9).

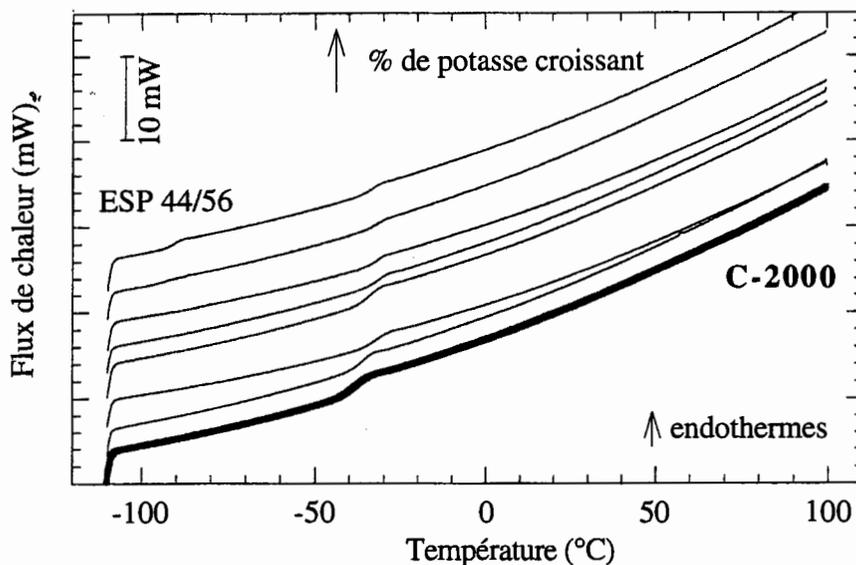


Figure 9 : thermogrammes DSC de différentes compositions d'ESP C-2000/KOH.

## Conclusion

Ces premiers résultats concernant l'étude des propriétés dynamiques des ESP alcalins à base de P(ECH-co-OE) nous ont permis d'obtenir des informations qualitatives, qu'il sera important de confirmer par des expériences plus approfondies. Le faible avancement de l'étude ne nous autorise pas à en tirer des informations quantitatives. Toutefois, sa poursuite devrait nous permettre de déterminer les coefficients viscoélastiques  $C_1$  et  $C_2$ , et nous ouvrir des perspectives d'analyse des propriétés mécaniques du système à l'échelle moléculaire.

Cependant, au vu des nombreuses difficultés de réalisation des expériences, nous pouvons nous interroger sur l'opportunité d'utiliser un tel appareillage et nous demander en particulier si la géométrie plan - plan est bien adaptée à ces élastomères. Par ailleurs, nous avons mentionné précédemment de récents travaux effectués sur des ESP à sels de lithium<sup>(8, 9)</sup>, visant à déterminer le comportement mécanique et les propriétés physiques de tels ESP. Des analyses similaires mériteraient d'être conduites sur les ESP alcalins P(ECH-co-OE)/KOH à l'aide de techniques peut-être plus adaptées. En particulier, l'analyse mécanique dynamique AMD en fonction de la température, apparaît comme une méthode de choix pour observer les phénomènes mécaniques associés à la transition vitreuse de la matrice polymère. En outre, d'autres appareillages autorisant des mesures à fréquence plus élevée ou à des températures inférieures permettraient aussi une bonne détermination du comportement mécanique associé à la transition vitreuse.

## Remerciements

Les expériences ont été réalisées au Laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris. A cet effet, les auteurs tiennent à remercier le Professeur Lucien MONNERIE pour son accueil.

## Références bibliographiques

- (1) M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. Duclot, Second International Meeting on Solid Electrolytes, St Andrews, Ecosse, 20-22 Septembre 1978
- (2) K. Shahi, J. B. Wagner, B. B. Owens, « *Lithium Batteries* », J. P. Gabano, Academic Press, ch. 15, p. 407 (1983)
- (3) S. Gottesfeld, T. A. Zawodzinski, « *Advances in Electrochemical Science and Engineering* », Vol. 5, éd. R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb, C. W. Tobias, p. 195 (1997)
- (4) J.-F. Fauvarque, S. Guinot, N. Bouzir, E. Salmon, J.-F. Penneau, *Electrochim. Acta*, **40**, 2449 (1995)
- (5) E. Salmon, S. Guinot, M. Godet, J.-F. Fauvarque, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 601 (1997)
- (6) S. Guinot, E. Salmon, J.-F. Penneau, J.-F. Fauvarque, *Electrochim. Acta*, **43**, 1163 (1998)
- (7) N. Vassal, E. Salmon, J.-F. Fauvarque, communication orale qui sera présentée au 6th International Symposium on Polymer Electrolytes, Hayama (Japon), 1-6 novembre 1998
- (8) X. Ollivrin, N. Farin, F. Alloin, J.-F. Le Nest, J.-Y. Sanchez, *Electrochim. Acta*, **43**, 1257 (1998)
- (9) S. T. C. Ng, C. Jolliffe, A. Goodwin, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Electrochim. Acta*, **43**, 1499 (1998)
- (10) J. D. Ferry, « *Viscoelastic Properties of Polymers* », John Wiley, New York (1980)
- (11) M.-H. Klopffer, L. Bokobza, L. Monnerie, *Polymer*, **39**, 3445 (1998)

## **ANALYSE RHEOLOGIQUE DU POLY(DIMETHYLSILOXANE) ET DES RESEAUX DE PDMS CHARGES A LA SILICE**

**F. Clément<sup>1</sup>, L. Bokobza<sup>1</sup>, L. Monnerie<sup>1</sup> et J. Varlet<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire,  
ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05

<sup>2</sup> CRIT Carrières, RHONE-POULENC Industrialisation,  
85 avenue des Frères Perret, BP 62, 69192 Saint-Fons Cedex

### **RESUME**

La compréhension du comportement viscoélastique complexe des réseaux de polydiméthylsiloxane (PDMS) chargés à la silice nécessite d'abord une analyse rhéologique du PDMS non chargé et non réticulé, puis du PDMS non chargé et réticulé. Ces différentes analyses rhéologiques ont été réalisées sur une large gamme de température. Pour les réseaux chargés, les mesures dynamiques ont mis en évidence la non-linéarité des grandeurs viscoélastiques  $G'$  et  $G''$ , caractéristique des élastomères renforcés par des particules minérales, et connue sous le nom « d'effet Payne ». L'amplitude de cet effet est accentuée par une diminution de la température. Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles théoriques développés pour expliquer l'effet Payne.

### **ABSTRACT**

A better understanding of the viscoelastic behavior of silica-filled polydimethylsiloxane networks requires preliminary rheological analysis of pure PDMS, uncured and cured. The various rheological behaviors have been characterized over a wide range of temperatures. The dynamic measurements made on the filled networks reveal the non-linear behavior specific of elastomers reinforced with mineral fillers, and called « Payne effect ». An increase of temperature causes an enhancement of the amplitude of this effect. The experimental results are confronted to the theoretical models developed to interpret the Payne effect.

### **Introduction**

Cette étude s'inscrit dans le cadre général de l'analyse et de la compréhension du renforcement des élastomères silicones chargés silice, appréhendées au travers des différentes techniques que sont les analyses mécanique et rhéologique, le dichroïsme infrarouge et la microscopie à force atomique. Le phénomène de renforcement désigne principalement une amélioration des propriétés ultimes du réseau élastomère via l'introduction de particules minérales : ainsi l'adjonction de silice provoque une augmentation du module et une amélioration des caractéristiques de rupture (fig.1).

*Mots-clés* : polydiméthylsiloxane, réseaux de PDMS chargés silice, non-linéarité, effet Payne, modèle de Maier-Göriz

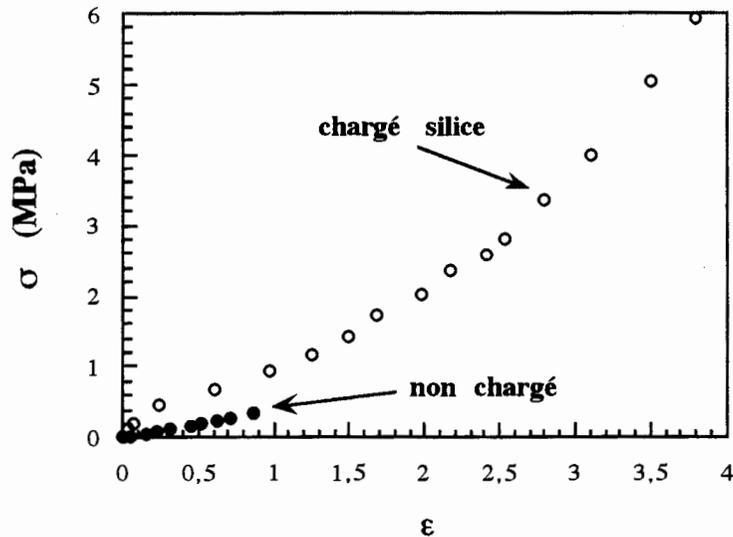


fig.1 : manifestation du renforcement

D'autre part, le renforcement dans les élastomères chargés s'accompagne de phénomènes de dissipation d'énergie : l'effet Mullins aux grandes déformations [1], et l'effet Payne aux petites déformations (typiquement inférieures à 50%) [2]. Le travail présenté ici concerne l'étude de l'effet Payne et de sa dépendance en température, cette étude pouvant contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes moléculaires du renforcement. Les expériences conduites sur les élastomères chargés au noir de carbone ont mis en évidence le rôle de la dispersion des particules sur l'amplitude de la non-linéarité. D'autre part, l'influence de la surface spécifique de la charge sur l'effet Payne a montré l'importance de l'interface charge/élastomère.

## Partie expérimentale

### Echantillons

Notre travail a porté sur des réseaux de PDMS chargés à la silice fournis par RHODIA Silicones. La matrice silicone est constituée d'une gomme PDMS dont les caractéristiques sont les suivantes :  $M_n = 135000$ ,  $M_w = 390000$ ,  $M_c = 17500 \text{ g.mol}^{-1}$ . Les particules renforçantes sont des agrégats insécables de silice de taille moyenne 100 nm. Un bon renforcement requiert un couplage adéquat entre les agrégats et la matrice : dans le système PDMS/silice, ce couplage serait assuré par des liaisons hydrogène. D'autre part, le renforcement est d'autant plus efficace que les charges sont bien dispersées dans la matrice. La silice utilisée a subi un traitement de surface de façon à améliorer la dispersion. Cette silice a une surface spécifique de  $300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Afin de s'affranchir des effets dus à la dispersion de la silice, nous avons limité notre étude à un réseau de composition fixée. La teneur en silice dans l'échantillon est précisée en **pce** : parties de silice pour cent parties d'élastomère ; le réseau chargé étudié ici contient 40 pce de silice.

La non-linéarité dans les élastomères chargés est un phénomène très complexe. Nous avons donc abordé son étude en plusieurs étapes. Tout d'abord, nous avons caractérisé le comportement rhéologique de la gomme PDMS non chargée et non réticulée, puis nous avons analysé le comportement rhéologique du réseau non chargé, pour terminer par l'étude du réseau chargé.

### Mesures viscoélastiques

Les mesures ont été réalisées en régime dynamique sur un appareil Rheometrics RDAII, rhéomètre de type plan-plan. Pour la gomme non réticulée, nous avons utilisé des plateaux crantés de façon à éviter le glissement du polymère sur les mobiles de mesure. Pour les réseaux, nous avons utilisé des plateaux non crantés. De façon à optimiser le collage du matériau sur les plateaux, ces derniers ont été enduits d'un primaire d'adhérence Rhodorsil®, fourni par RHODIA Silicones. Les pastilles d'élastomère ont été découpées à l'emporte-pièces.

## Résultats

### Etude du PDMS non chargé et non réticulé

Nous avons tout d'abord déterminé la zone de linéarité pour les différentes températures d'expérience, en effectuant un balayage en déformations, à fréquence fixée de  $500 \text{ rad.s}^{-1}$  (fig.2). Nous avons ensuite réalisé des balayages en fréquence (de  $0,1 \text{ rad.s}^{-1}$  à  $500 \text{ rad.s}^{-1}$ ) aux différentes températures, dans la zone de linéarité préalablement déterminée.

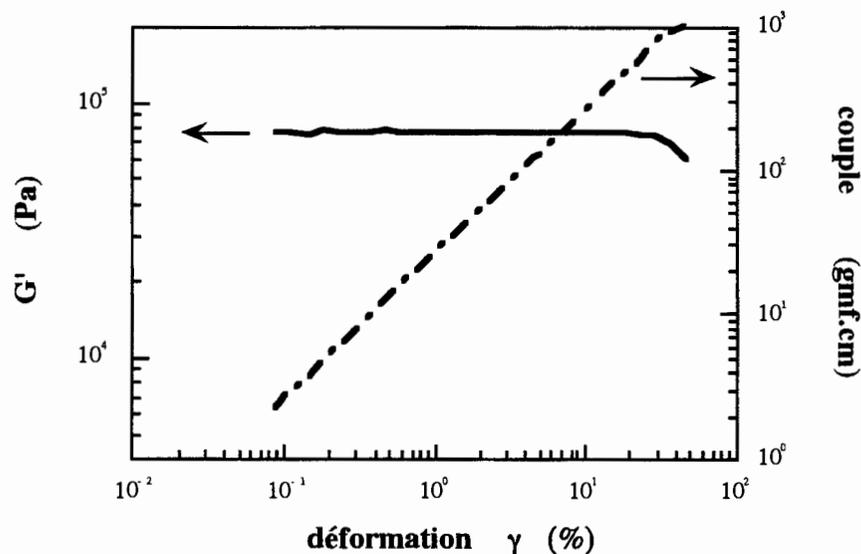


fig.2 : zone de linéarité à  $T = 25^\circ\text{C}$

Le domaine de température exploré s'étend de  $-50^\circ\text{C}$  à  $25^\circ\text{C}$ , il est limité par la cristallisation du PDMS à basse température. La figure 3 met en évidence ce phénomène à  $T = -55^\circ\text{C}$  : on observe une augmentation de  $G'$  au cours du temps.

En vertu du principe d'équivalence temps-température, on peut construire une courbe maîtresse à une température de référence  $T_0$ , en effectuant des glissements horizontaux des courbes obtenues aux différentes températures. La figure 4 donne un exemple de courbe maîtresse obtenue à  $T_0 = 25^\circ\text{C}$ . Dans le domaine de température et de fréquence exploré, on se trouve principalement dans la zone d'écoulement, et au début du plateau caoutchoutique aux basses températures ou hautes fréquences. Dans la zone d'écoulement, la théorie prévoit que  $G'(\omega) \sim \omega^2$  et  $G''(\omega) \sim \omega$ . L'expérience ne permet pas de retrouver ces dépendances en fréquence, à cause de la forte polymolécularité du PDMS étudié :  $I = M_w / M_n \approx 3$ .

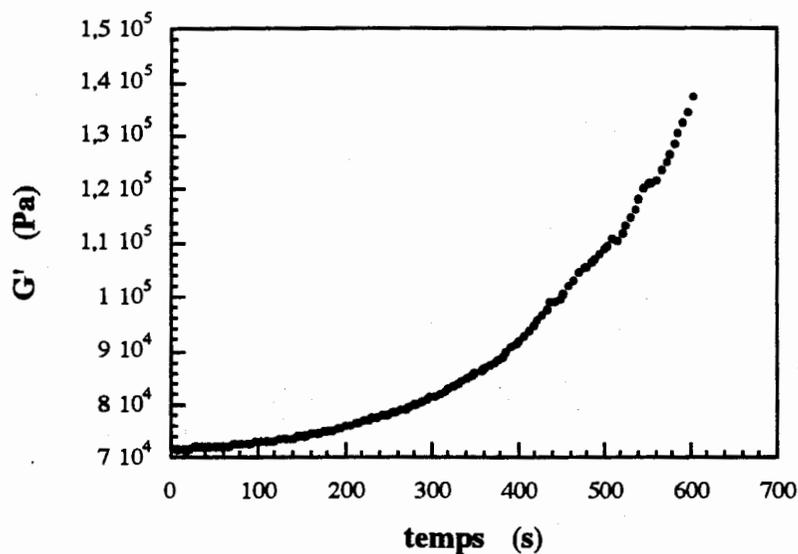


fig.3 : mise en évidence de la cristallisation du PDMS  
 $T = -55^{\circ}\text{C}$

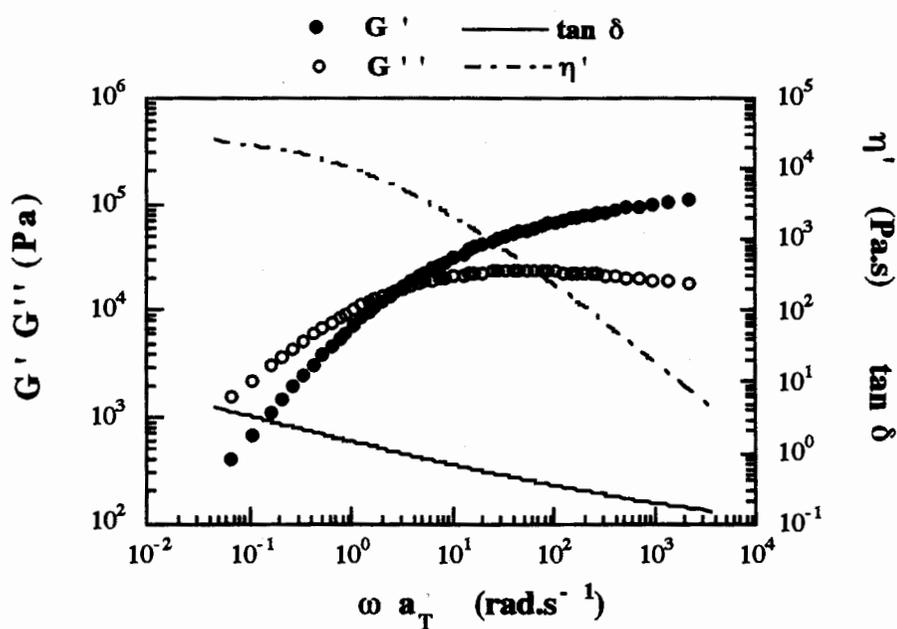


fig.4 : courbe maîtresse obtenue à  $T_0 = 25^{\circ}\text{C}$

Il a été montré empiriquement par Williams, Landel et Ferry [3] que la dépendance en température des facteurs de glissement  $a_{T/T_0}$  est décrite par une relation du type :

$$\log a_{T/T_0} = \frac{-C_1^0(T - T_0)}{C_2^0 + (T - T_0)}$$

où  $C_1^0$  et  $C_2^0$  sont les coefficients viscoélastiques à la température de référence  $T_0$ .

Ces coefficients viscoélastiques dépendent de la structure chimique du polymère et sont reliés à la théorie du volume libre [4] par les expressions suivantes :

$$C_1^g = \frac{B}{2,303 f_g} \quad C_2^g = \frac{f_g}{\alpha_f} \quad C_1^g C_2^g = C_1^0 C_2^0$$

où  $f_g$  est la fraction de volume libre à la température de transition vitreuse  $T_g$   
 $\alpha_f$  le coefficient d'expansion thermique du volume libre  
 et B une constante proche de l'unité

La loi WLF, réécrite sous la forme suivante, permet de déterminer les coefficients viscoélastiques  $C_1^0$  et  $C_2^0$ , à partir de la connaissance des facteurs de glissement  $a_{T/T_0}$  :

$$\frac{(T_0 - T)}{\log a_{T/T_0}} = \frac{C_2^0}{C_1^0} - \frac{(T_0 - T)}{C_1^0}$$

A  $T_0 = 25^\circ\text{C}$ , on obtient expérimentalement les valeurs de  $C_1^0$  et  $C_2^0$ , comme le montre la figure 5. Ces valeurs,  $C_1^0 = 2,09$  et  $C_2^0 = 206$  deg, sont proches de celles données par Ferry ( $C_1^0 = 1,94$  et  $C_2^0 = 217$  deg) [5].

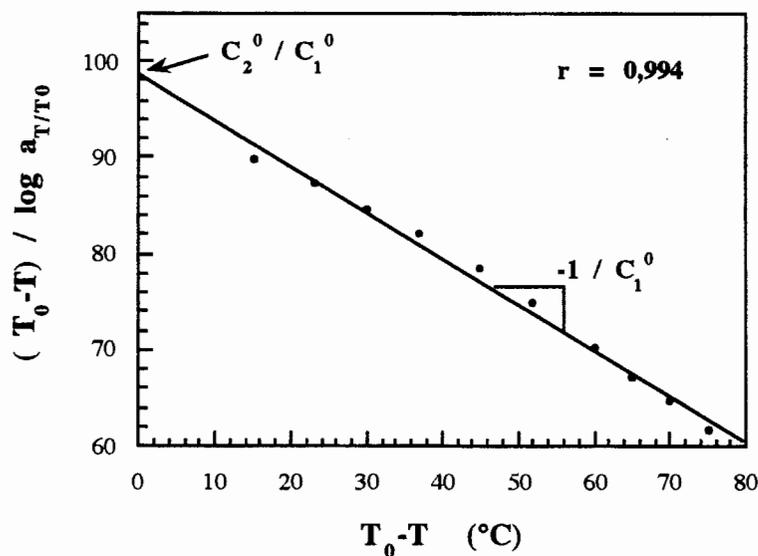


fig.5 : détermination des coefficients viscoélastiques à  $T_0 = 25^\circ\text{C}$

#### Etude du réseau PDMS non chargé

Nous avons effectué des balayages en déformation pour des températures variant de  $-40^\circ\text{C}$  à  $80^\circ\text{C}$ , et à fréquence fixée de 1 Hz (fig.6). Ces essais ont mis en évidence le fait que le module de conservation  $G'$  du réseau non chargé augmente avec la température en accord avec la théorie entropique de l'élasticité caoutchoutique (fig.7) :  $G' = \nu k_B T$ , où  $\nu$  est le nombre de chaînes du réseau par unité de volume.

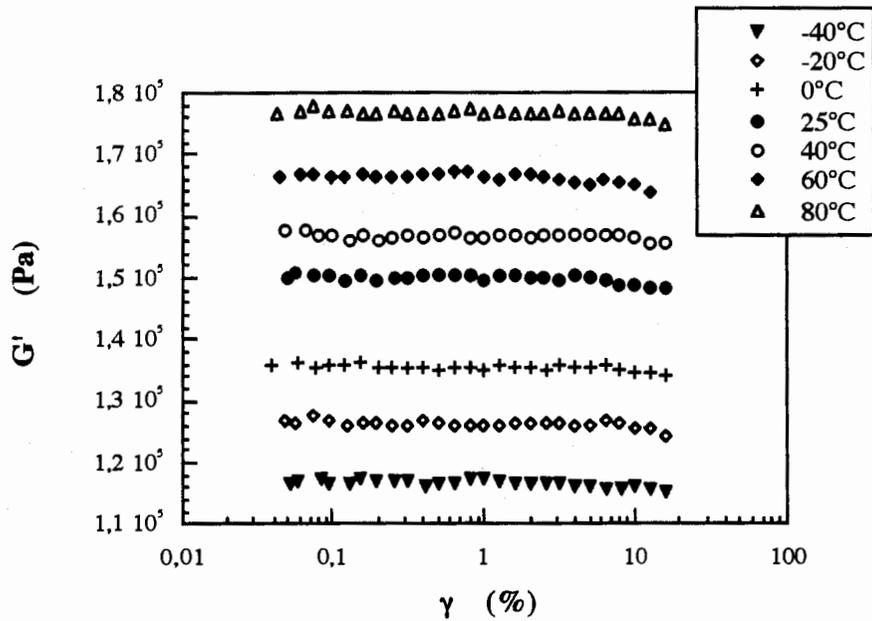


fig.6 : influence de T sur le module du réseau non chargé

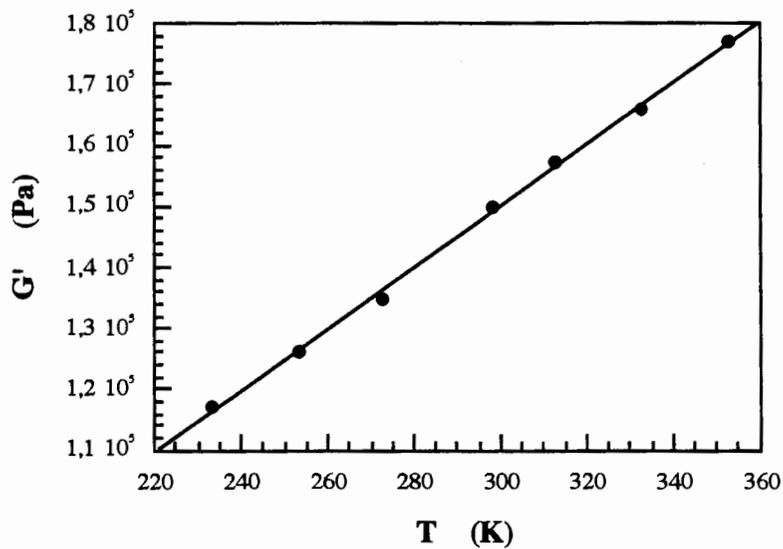


fig.7 : évolution de G' avec la température - réseau non chargé

*Etude du réseau chargé 40 pce de silice*

L'effet Payne a été mis en évidence dans un domaine de déformations s'étendant de 0,01% à 30% (au-delà, les mesures sont limitées par la capacité de l'appareil et par des problèmes de glissement des échantillons), pour des températures variant de -40°C à 80°C, et à fréquence fixée de 1 Hz. L'effet Payne se manifeste par une décroissance du module de conservation G' avec la déformation (fig.8).

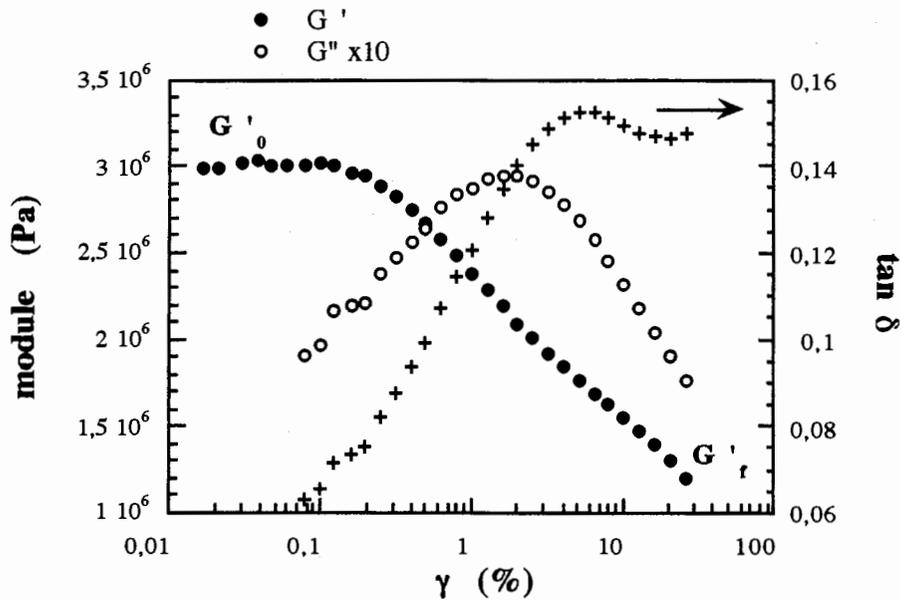


fig.8 : mise en évidence de la non-linéarité -  $T = 25^{\circ}\text{C}$

Aux faibles déformations (typiquement inférieures à 0,1%),  $G'$  vaut  $G'_0$  ; à 30% de déformation,  $G'$  vaut  $G'_f$ . Aux grandes déformations,  $G'$  atteint sa valeur au plateau  $G'_\infty$ .  $G'_\infty$  peut être évalué par la formule de Guth & Gold [6] connaissant le module de la gomme pure  $G'_{gp}$  et la fraction volumique efficace de silice  $\phi_{eff}$  :

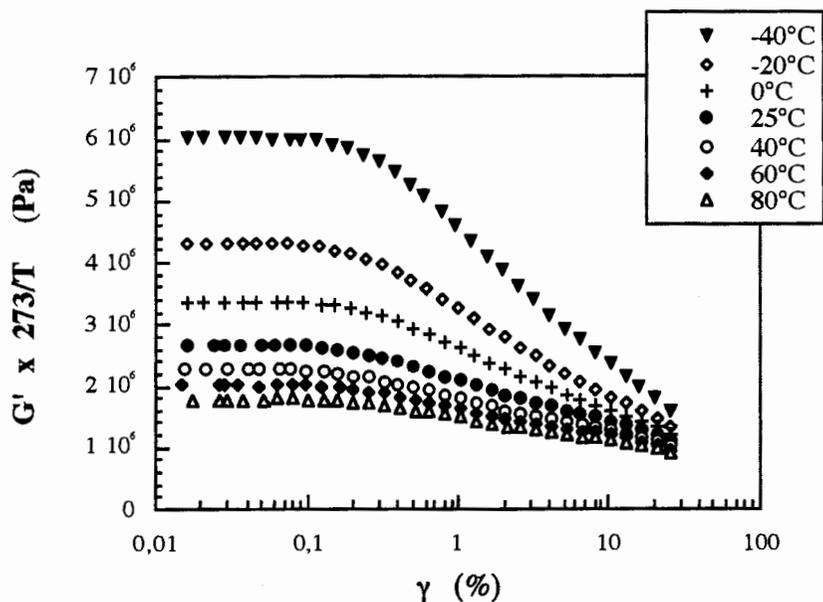
$$G' = G'_{gp} (1 + 2,5\phi_{eff} + 14,1\phi_{eff}^2)$$

La décroissance de  $G'$  s'accompagne d'un maximum du module de perte  $G''$  ( $G''_M$ ), comme le montre la relation établie par Payne [2] :

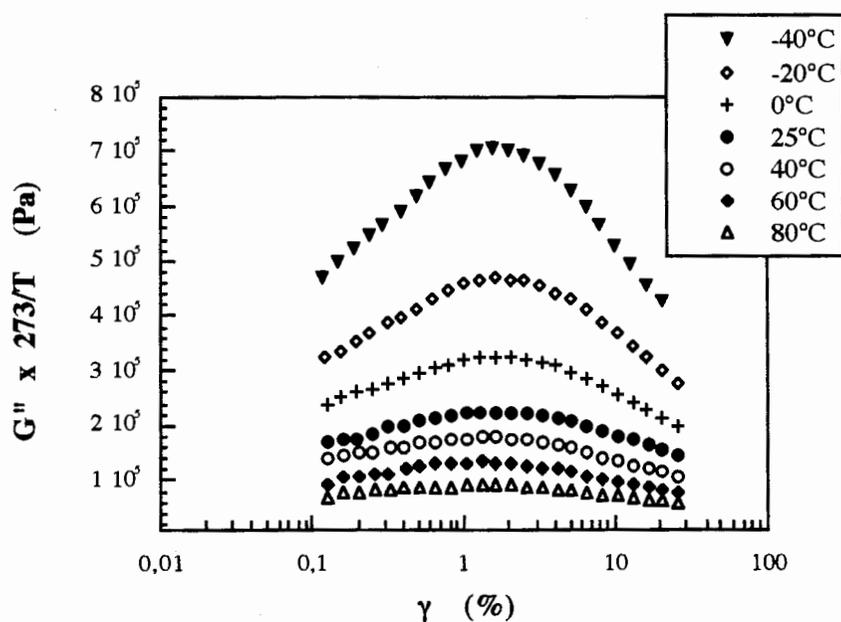
$$G''_M = \alpha (G'_0 - G'_\infty) \quad \text{avec } \alpha = \text{Cte}$$

L'effet Payne se traduit par une importante dissipation d'énergie comme le montre l'accroissement de  $\tan\delta$ .

Pour s'affranchir de l'effet entropique dû à la gomme pure, les modules du réseau chargé ont été corrigés par le facteur entropique  $273/T$  (figures 9 et 10). Pour ce réseau chargé, un accroissement de  $T$  provoque une diminution de  $G'_0$ , tandis que  $G'_f$  semble peu affecté par une variation de la température. Parallèlement, une augmentation de  $T$  s'accompagne d'une diminution de la valeur maximale de  $G''$ .



**fig.9** : évolution de  $G'(\gamma)$  avec  $T$  pour le réseau chargé  
données corrigées par le facteur entropique



**fig.10** : évolution de  $G''(\gamma)$  avec  $T$  pour le réseau chargé  
données corrigées par le facteur entropique

### Confrontation des résultats expérimentaux aux modèles théoriques

Parmi les interprétations de l'effet Payne, deux modèles ont retenu notre attention.

Tout d'abord, un modèle phénoménologique a été développé par Kraus [7] pour décrire l'effet Payne dans les caoutchoucs chargés au noir de carbone. Ce modèle explique la

décroissance de  $G'$  avec la déformation par un mécanisme de désagglomération/réagglomération du réseau de charges existant dans l'élastomère.

Récemment, Huber et Vilgis [8] ont repris la description de l'effet Payne due à Kraus. Toutefois, alors que le modèle de Kraus est purement phénoménologique, celui de Huber et Vilgis confère aux paramètres un sens physique précis : l'allure des courbes  $G'(\gamma)$  et  $G''(\gamma)$  peut ainsi être reliée à la dimension fractale et à la connectivité des agrégats de charge.

Ces modèles privilégient les interactions charge/charge, qui sont très sensibles à la dispersion et aux caractéristiques de la silice (surface spécifique, taille des agrégats...). Dans cette étude, on s'intéresse à un système contenant une silice donnée, à taux de charge constant : on s'affranchit donc des effets liés à la dispersion. Les modèles précédents ne seront donc pas adaptés au cas précis de notre étude. Par contre, ces modèles pourront être mis à profit pour décrire l'effet Payne dans des systèmes de composition variable (taux de charge variable, silices de caractéristiques différentes).

Le second modèle a été développé par Maier et Göritz [9]. Il est fondé sur le mécanisme de désorption progressive des chaînes d'élastomère de la surface de la silice. Ce modèle met donc l'accent sur les interactions charge/élastomère, qui dépendent de la nature de l'interface et de la température. La température étant le paramètre de notre étude, nous avons privilégié ce modèle.

Le modèle de Maier-Göritz se fonde sur le fait que le nombre de points de réticulation efficaces dans le réseau diminue quand la déformation augmente. L'hypothèse qui sous-tend ce modèle est l'existence de deux types de liens entre les charges et les chaînes d'élastomère : liens stables et liens instables (c'est à dire faibles et pouvant être détruits par l'application d'une sollicitation mécanique ou par une élévation de la température).

$G'$  est défini par la formule suivante et comprend la contribution des points de réticulation chimiques et celle des liens stables et instables entre chaînes d'élastomère et charges :

$$G' = (N_c + N_{st} + N_i) k_B T$$

- où  $N_c$  est la densité de réticulation chimique
- $N_{st}$  est le nombre de liens stables chaînes/charges par unité de volume
- $N_i$  est le nombre de liens instables chaînes/charges par unité de volume
- et  $k_B$  est la constante de Boltzmann

On aboutit aux formules suivantes donnant la dépendance de  $G'$  et de  $G''$  avec la déformation :

$$G'(\gamma) = G'_{st} + G'_i \frac{1}{1 + c\gamma} \quad (1)$$

- où  $G'_{st}$  résulte de la contribution des noeuds chimiques et des liens stables

$$G'_{st} = (N_c + N_{st}) k_B T$$

- $G'_i$  résulte de la contribution des liens instables
- et  $c$  est un paramètre ajustable

$$G''(\gamma) = G''_{st} + G''_i \frac{c\gamma}{(1 + c\gamma)^2}$$

- où  $G''_{st}$  est la partie résultant de la friction dans l'élastomère en présence de charges
- et  $G''_i$  est la partie causée par la rupture des liens instables

$G'_{st}$  représente la valeur de  $G'$  aux déformations maximales accessibles ; en effet, quand  $\gamma$  augmente dans la relation (1),  $G'$  tend vers  $G'_{st}$  et s'apparente donc à  $G'_r$ . Aux très faibles déformations ( $\gamma$  tend vers 0 dans la relation (1)),  $G' = G'_0 \approx (G'_{st} + G'_i)$ .

Les figures 11 et 12 montrent que le modèle donne une bonne approximation des courbes expérimentales pour les différentes températures, en particulier pour  $G'$ .

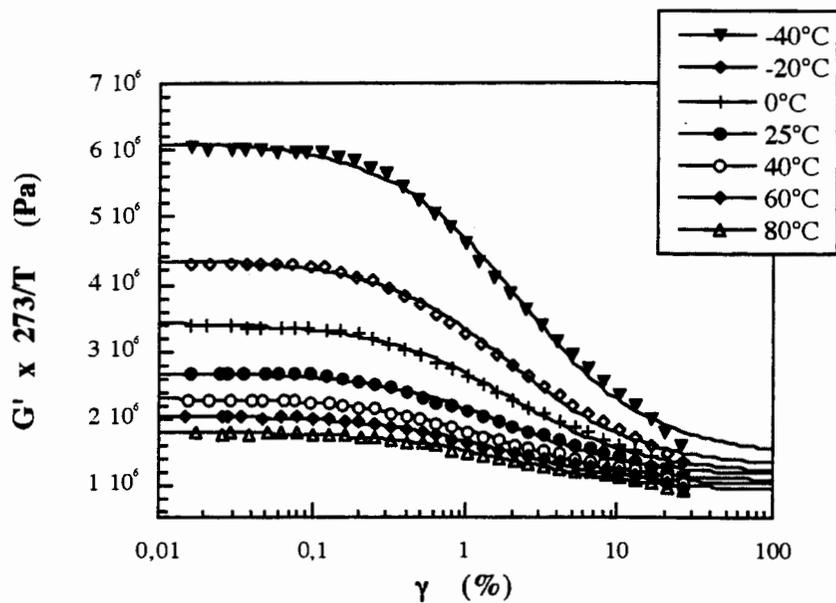


fig.11 : application du modèle de Maier-Göriz à  $G'(\gamma)$

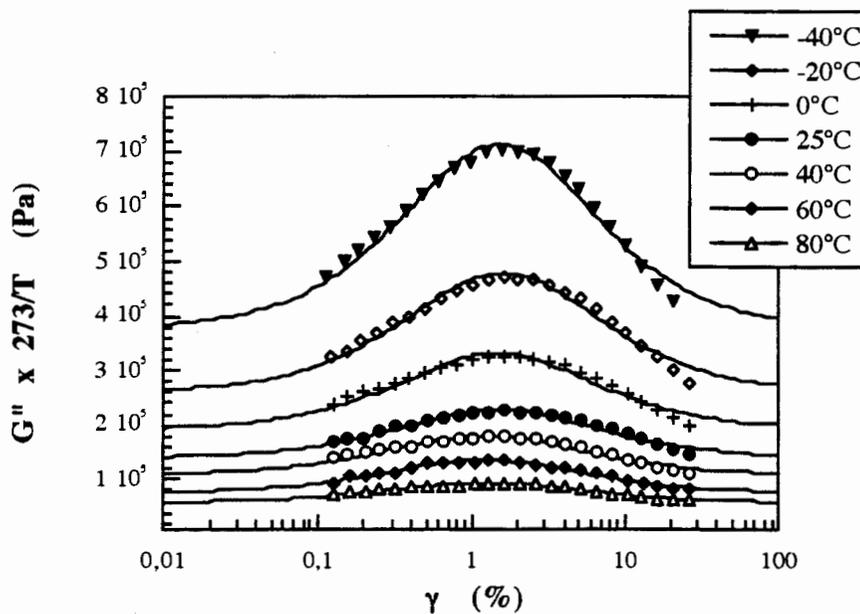


fig.12 : application du modèle de Maier-Göriz à  $G''(\gamma)$

Les paramètres du modèle donnent accès à certaines informations importantes (fig.13). On constate tout d'abord que  $G'_{st}$  varie peu avec la température. Par contre,  $G'_i$  diminue quand la température augmente, parallèlement à la décroissance de  $G'_0$ . Cette diminution de  $G'_0$  lorsque T augmente peut donc être attribuée à la diminution de  $G'_i$ , c'est à dire à la diminution du nombre de liens instables chaînes/charges.

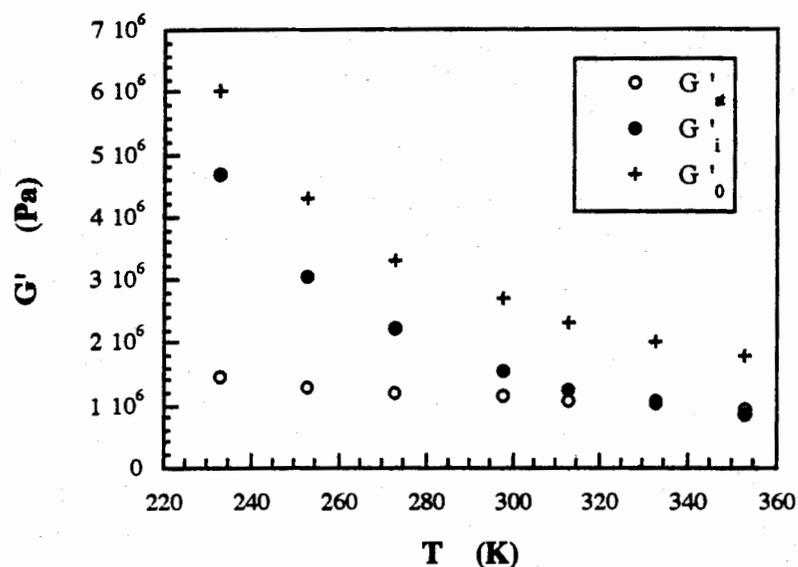


fig.13 : variation en T des paramètres du modèle de Maier-Göriz

De plus, la connaissance de  $G'_i$  donne accès à l'énergie d'activation du processus de désorption des chaînes d'élastomère de la surface de la silice. Ce phénomène est un processus activé par la température et se caractérise par un comportement de type arrhénien. L'enthalpie d'activation correspondante est de  $12 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (fig.14).

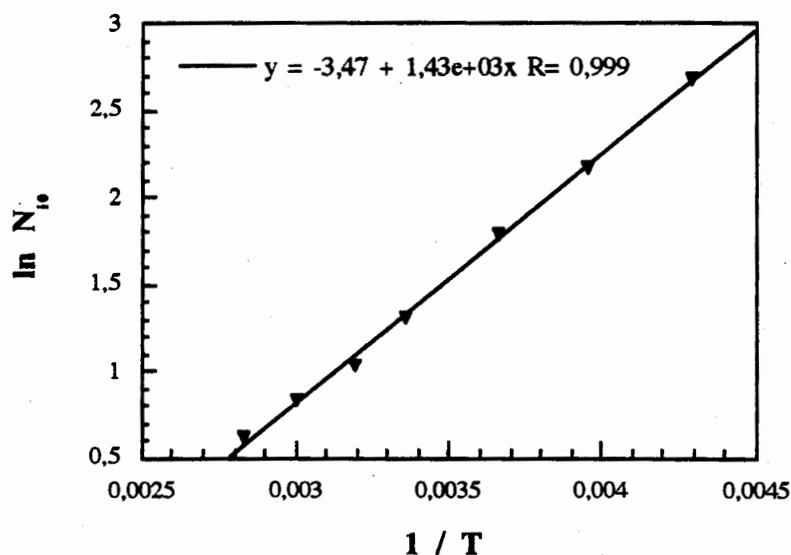


fig.14 : détermination de l'enthalpie d'activation pour le processus de désorption des liens instables

## Conclusions

Le modèle de Maier-Göritz donne une bonne approximation de l'évolution des modules dynamiques en fonction de la déformation, ceci dans un large domaine de température. L'approximation est particulièrement satisfaisante pour  $G'$ , avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,997. On peut donc supposer que l'effet de la température sur la non-linéarité met en jeu l'interface gomme/charges.

Afin de mieux évaluer le rôle des interactions charges/matrice dans le phénomène de non-linéarité et sa dépendance en température, nous poursuivons l'étude sur des systèmes qui diffèrent par la nature et le nombre de ces interactions. Ces systèmes contiennent notamment des silices ayant subi différents traitements de surface.

## Références bibliographiques

- [1] Bueche, F. ; *Journal of Applied Polymer Science*, **4** (10), 107 (1960)
- [2] Payne, A.R. ; *Journal of Applied Polymer Science, Polym. Symp.*, **48**, 169 (1974)
- [3] Williams, M.L. ; Landel, R.F. and Ferry, J.D. ; *Journal of the American Chemical Society*, **77**, 3701 (1955)
- [4] Doolittle, A.K. ; *Journal of Applied Physics*, **22**, 1471 (1951)
- [5] Ferry, J.D. ; *Viscoelastic Properties of Polymers* (1980)
- [6] Guth, E. and Gold, O. ; *Phys. Rev.*, **53**, 322 (1938)
- [7] Kraus, G. ; *Journal of Applied Polymer Science, Appl. Polym. Symp.*, **39**, 75 (1984)
- [8] Huber, G. and Vilgis, T.A. ; *à paraître*
- [9] Maier, P.G. and Göritz, D. ; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **49** (1), 18 (1996)

## **Etude de la compatibilité d'un mélange Polystyrène/Caoutchouc Nitrile**

**A.MEHAMHA<sup>1)</sup>, C.CAROT<sup>2)</sup>, J.F.MAY<sup>2)</sup>**

1) Laboratoire de Rhéologie des Matériaux (LRM)

Institut de Chimie Industrielle

Université de Sétif, Algérie

2) Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques

Université de Saint-Etienne, France

### **Résumé**

Les phénomènes susceptibles de se manifester au sein d'un mélange de Polystyrène (PS) et d'un caoutchouc nitrile (NBR) ont été évalués et mis en évidence. L'existence de deux températures de transition vitreuse pour l'ensemble des compositions du mélange, déterminée par analyse thermomécanique, a permis de prouver l'incompatibilité d'un tel mélange. Cependant, et grâce aux observations microscopiques, les tests mécaniques et la mesure de la viscosité à l'état fondu, nous avons pu mettre en évidence l'existence d'une bonne adhésion interfaciale entre les deux composants du mélange.

### **INTRODUCTION**

Dans l'histoire des matériaux, le mélange et l'alliage de différentes substances initiales a toujours joué un rôle important. Dans le domaine encore récent des polymères, la première à reprendre ce principe a été l'industrie du caoutchouc. Les mélanges de caoutchouc naturel et de caoutchouc de synthèse permettent de faire varier dans certaines limites les propriétés finales de la gomme vulcanisée. L'industrie des plastiques, à son tour, a essayé de combiner deux polymères dont les profils de propriétés étaient radicalement différentes, à savoir des thermoplastiques rigides mais fragiles et des caoutchoucs souples mais tenaces, le résultat de ces recherches a été ce que l'on a appelé les plastiques résistants aux impacts. Cependant dans le domaine des matériaux plastiques à composants multiples, les caractéristiques de l'interface polymère-polymère influencent toutes les propriétés du mélange mais surtout ses propriétés mécaniques.

L'étude de l'interface a été abordée sous différents aspects [1] mais elle s'avère d'une grande complexité. Un facteur qui influe sans aucun doute sur la structure de l'interface est le type d'adhésion polymère-polymère [2] mais ce n'est cependant pas le seul. Selon plusieurs auteurs, aussi important que le problème de l'adhésion est l'effet qu'exerce l'activité superficielle du premier composant (polymère, charge etc...) sur le polymère en contact avec lui, au point que, parfois, il se forme des structures macromoléculaires ordonnées autour des particules avec des propriétés mécaniques et des caractéristiques morphologiques distinctes de celles de la matrice, ce qui fait que le mélange a un comportement spécifique.

### **MATERIAUX ET TECHNIQUES**

Le polystyrène qui a été choisi pour sa bonne aptitude à l'injection, est le STYRON 678E de la compagnie DOW ; Sa masse viscosimétrique, déterminée au moyen du viscosimètre Ubbelohde dans le toluène à 25°C, est de 127000 avec un indice de fluidité de 25 selon la norme ASTM-D1238-82.

**Mots Clé :** Rhéologie - Mélange- Ecoulement permanent - Compatibilité

Le caoutchouc utilisé est un copolymère Butadiène-Acrylonitrile (NBR) commercialisé sous le nom de Chemigum P83 par la firme Good-Year et contenant 28% d'acrylonitrile.

Les mélanges ont été effectués au tonneau, puis passés dans une extrudeuse monovis équipée d'une filière pour jonc à la température de 180°C et avec une vitesse de 15 tr/min.

Les compositions étudiées sont :

PS/NBR (%)	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25	70/30
------------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------

**Les techniques utilisées sont :**

- i) Analyse thermomécanique
- ii) Observations microscopiques
- iii) Tests mécaniques
- iv) Rhéométrie capillaire

### ***ANALYSE THERMOMECHANIQUE***

Cette analyse a été effectuée au moyen d'un rhéomètre dynamique Rheometrics RDA 700. Les températures de transition vitreuse  $T_g$  pour les différentes compositions du mélange ont été déterminées. S'agissant de notre mélange, plusieurs  $T_g$  sont observées au sein d'une même composition, une pour chaque composant. Il a été prouvé [3] que dans un mélange miscible (compatible), une seule  $T_g$  est observée, située entre celles des différents composants. Cependant, il a été constaté également qu'une seule  $T_g$  ne prouve en rien la miscibilité dès lors que les deux composants du mélange présentent des  $T_g$  très proches qu'il est difficile de les détecter séparément [4].

Les résultats présentés sur la figure 1 ont permis de mettre en évidence l'incompatibilité existante entre le polystyrène et le NBR et ce pour les quatre compositions étudiées. Les pics d'absorption apparaissent nettement vers les basses températures (-30°C) caractérisés par la phase caoutchoutique et vers 100°C pour la phase polystyrénique.

### ***OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES***

L'étude de la morphologie a été réalisée au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL. JSM840, pour trois différentes compositions. L'observation a été effectuée sur des surfaces de rupture d'éprouvette après fracture à très basse température (-100°C).

Les résultats obtenus pour les trois compositions sont représentés par les photos (a), (b) et (c) (Fig.2). La phase minoritaire est dispersée sous forme de globules sphériques dans une matrice polystyrène. Comme il a été déjà constaté par d'autres auteurs [5], l'adhésion, pour les cas des mélanges incompatibles, peut être évaluée qualitativement : Si l'adhésion est mauvaise, les particules sont nombreuses et très distinctes de la matrice et dans certains cas, elles peuvent être enlevées lors de la rupture laissant ainsi des cavités vides.

Compte tenu du nombre assez limité de cavités, occupées ou non par les particules, pour notre mélange, comparé au taux relativement élevé de caoutchouc (Fig.2 (c)), nous avons pu ainsi évaluer d'une part les conditions de mélange qui s'avèrent satisfaisantes et d'autre part l'adhésion interfaciale des deux composants qui semble, elle aussi, bonne d'une manière générale.

## **COMPORTEMENT MECANIQUE**

Les essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes normalisées au moyen d'une machine de traction type Adamel Lhomargy.

Les courbes contrainte-déformation de l'ensemble des compositions du mélange ont été déterminées. Afin de mieux voir l'effet de l'addition du caoutchouc sur le comportement mécanique du Polystyrène, les variations des contraintes et des déformations à la rupture en fonction de la composition du mélange ont été représentées dans un diagramme barre (Fig.3). On constate que le premier paramètre diminue alors que le deuxième augmente linéairement lorsque le taux de NBR augmente, comportement typique des mélanges incompatibles, cependant les variations linéaires de ces paramètres sont la preuve de l'existence d'une certaine adhésion interfaciale qui contribuerait à l'amélioration des propriétés de résistance au choc plutôt qu'à celles en traction (Fig .4).

## **MESURE DE VISCOSITE**

Les mesures de viscosités à l'état fondu ont été réalisées au moyen d'un rhéomètre à capillaire type Controlab à la température de 200°C.

Les courbes de viscosité corrigée en fonction de la composition du mélange sont reportées sur la figure 5. Il est particulièrement intéressant de constater que la viscosité augmente avec l'augmentation du taux de NBR d'une manière linéaire d'où la validité de l'application des lois simplement additives des mélanges dans le cas de notre système. L'uniformité des variations de la viscosité met en évidence la bonne adhésion interfaciale existant entre les deux constituants venant ainsi à l'appui des constatations faites ultérieurement .

## **CONCLUSIONS**

L'étude du mélange Polystyrène/NBR aussi bien à l'état solide qu'à l'état fondu a montré que ce dernier exhibe une bonne adhésion interfaciale caractérisée par l'uniformité des variations des différentes grandeurs caractéristiques mesurées. Cette adhésion peut s'expliquer par l'existence d'un réseau d'enchevêtrements entre les deux composants. L'addition d'un agent compatibilisant peut aider à l'amélioration de cette adhésion par la formation d'un pont entre les deux composants.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] M.O.W. Richardson, « Polymer Engineering Composite », Appl. Sc. Publishers, LTP, London (1977) .
- [2] M. Arooyo, J.L. Acosta, Technopol. Res. 6, 38, (1981).
- [3] C. Wippler, L'actualité Chimique, Janv-Fev. , (1985)
- [4] O. Olabisi, L.M. Robeson and M.T. Shaw, « Polymer-Polymer Miscibility », Academic press, New-York, USA, (1979) .

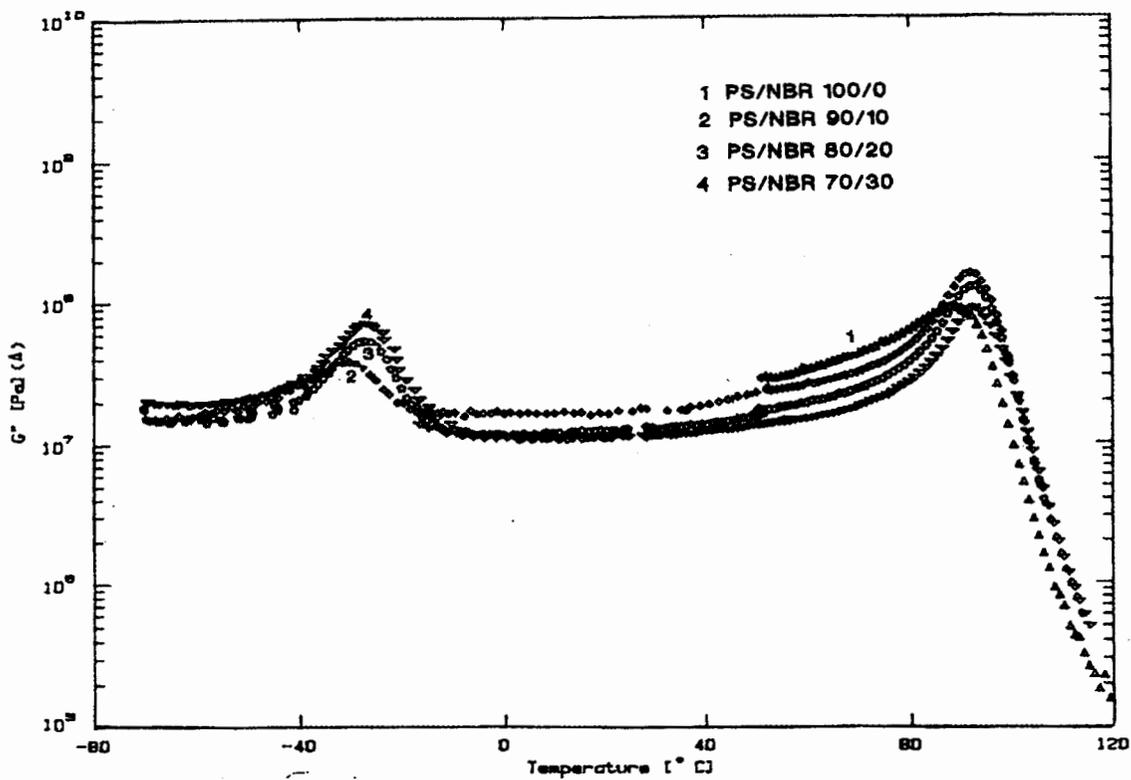
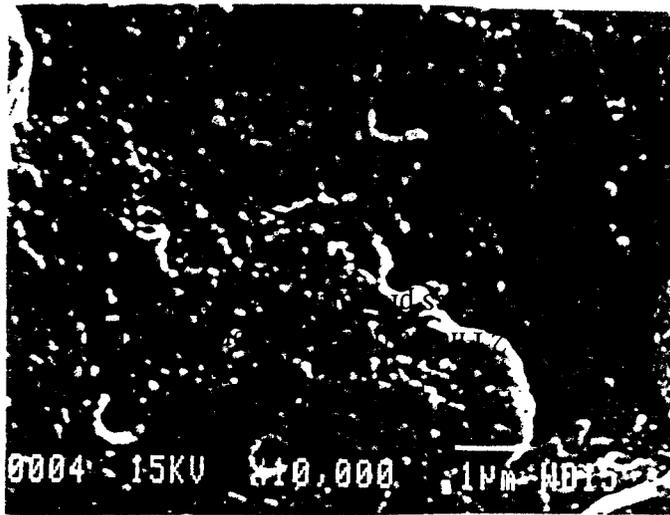
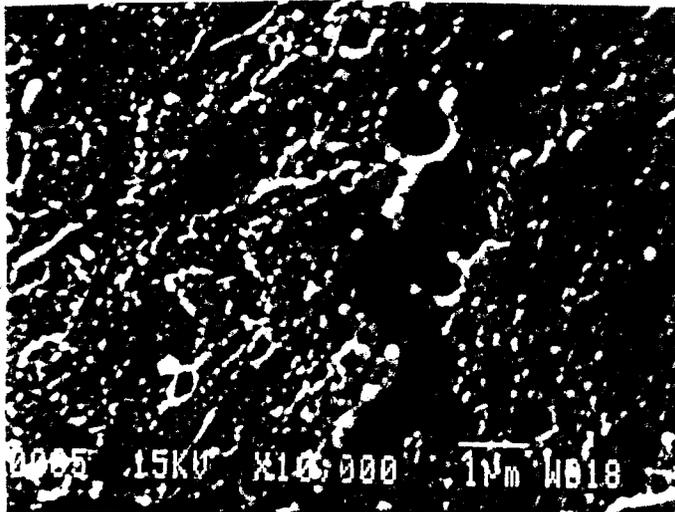


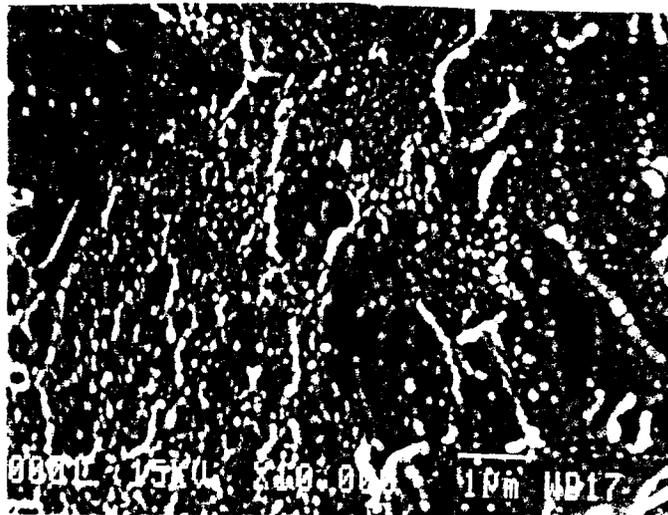
Fig.1 Variations du module de perte en fonction de la température pour différentes compositions du mélange PS/NBR.



(a)



(b)



(c)

Fig.2 Photos de microscopie électronique à balayage de surface fracturées de PS/NBR pour différentes proportions en PS/NBR : (a)95/5 ; (b)85/15 et (c)75/25

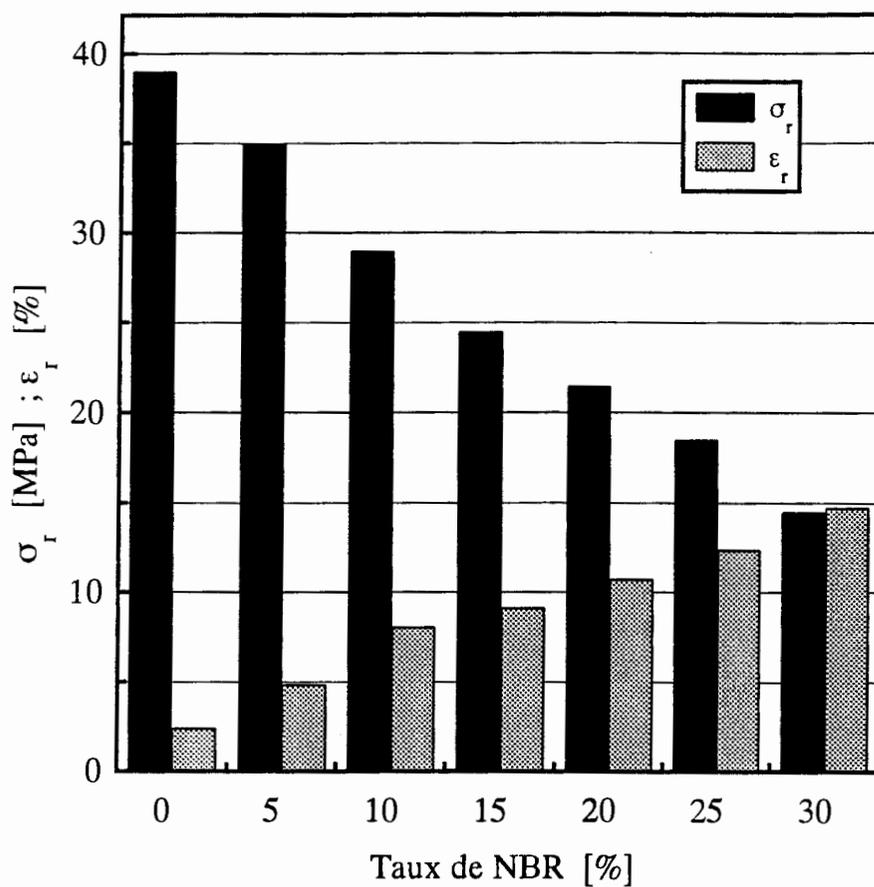


Fig.3 Variations des contraintes et des déformations à la rupture du mélange PS/NBR en fonction du taux de NBR.

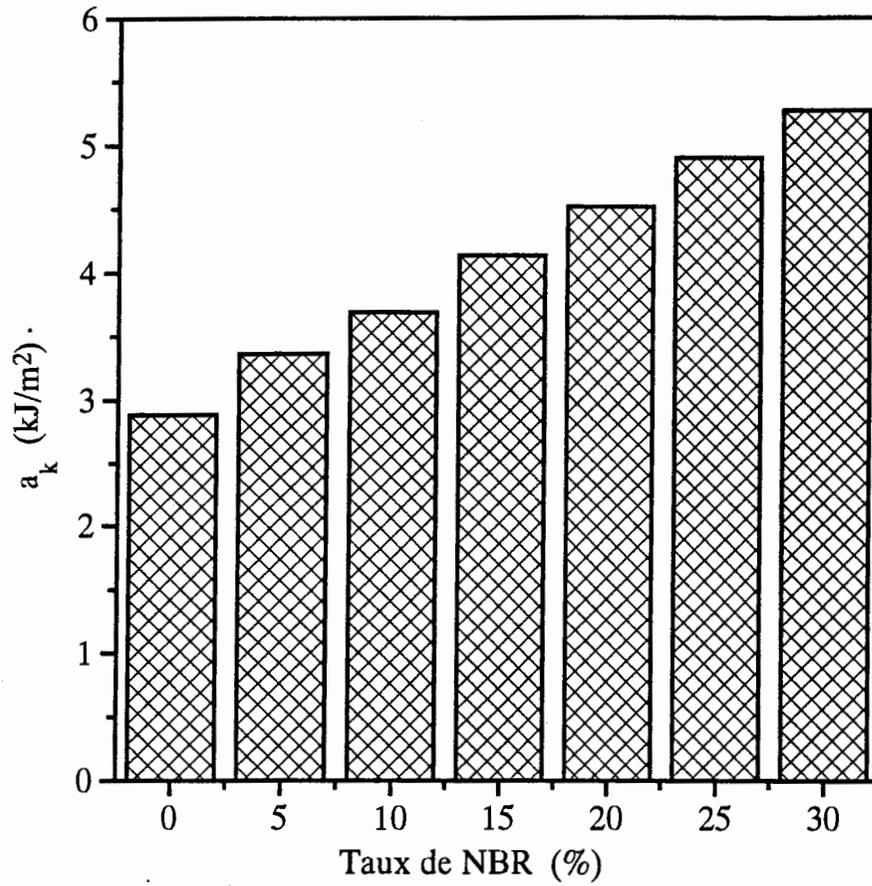


Fig.4 Variations des résiliences du mélange PS/NBR en fonction du taux de NBR.

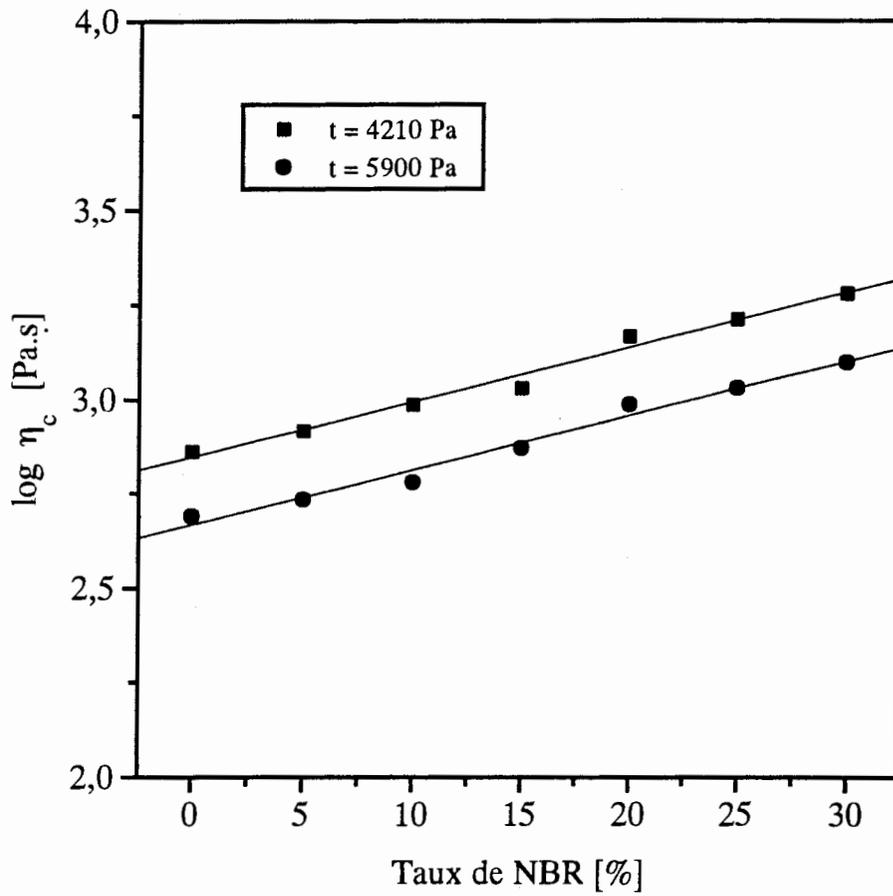


Fig.5 Variations de la viscosité statique du mélange PS/NBR en fonction du taux de NBR.

## **Etude du comportement rhéologique d'un mélange Polystyrène/Caoutchouc Nitrile**

**A.MEHAMHA<sup>1)</sup>, C.CAROT<sup>2)</sup>, J.F.MAY<sup>2)</sup>**

1) Laboratoire de Rhéologie des Matériaux (LRM)

Institut de Chimie Industrielle

Université de Sétif, Algérie

2) Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques

Université de Saint-Etienne, France

### **Résumé**

Le comportement rhéologique du mélange de Polystyrène (PS) avec le caoutchouc nitrile (NBR) a été étudié au moyen d'un rhéomètre à plateaux parallèles (Rheometrics)[1]. Les résultats montrent que ce type de mélange exhibe une bonne adhésion au niveau de l'interface des composants. La présente étude a essayé de mettre en évidence les phénomènes susceptibles de se manifester au niveau de l'interface. La méthode de Cole-Cole a permis de faire apparaître certains paramètres ( $\eta_0$ ,  $\tau$  et  $h$ ) qui permettent de d'élucider ces phénomènes. La même méthode a permis de montrer que le mélange obéit à une distribution des temps de relaxation du type de Maxwell généralisé confirmée par la méthode de Smyth.

### **INTRODUCTION**

La combinaison de différents polymères a donné naissance à des matériaux synthétiques dont les propriétés sont radicalement nouvelles. Dans l'industrie du caoutchouc, les mélanges de caoutchouc naturel et de caoutchouc de synthèse permettent de faire varier, dans certaines limites, les propriétés finales de la gomme vulcanisée. L'industrie des plastiques a proposé des mélanges de polymères dont les profils de propriétés étaient radicalement différents, à savoir des thermoplastiques rigides mais fragiles et des caoutchoucs souples mais tenaces. Les matériaux obtenus sont des plastiques résistants aux impacts qui ont conquis de nombreux secteurs d'application, grâce à leur nombreuses variantes.

Une étude antérieure [1], a été entreprise et a permis de mettre en évidence la bonne adhésion interfaciale d'un tel mélange, aussi bien à l'état solide qu'à l'état fondu.

### **MATERIAUX ET TECHNIQUES**

Le polystyrène qui a été choisi pour sa bonne aptitude à l'injection, est le STYRON 678<sup>E</sup> de la compagnie DOW ; Sa masse viscosimétrique, déterminée au moyen du viscosimètre Ubbelohde dans le toluène à 25°C, est de 127000 avec un indice de fluidité de 25 selon la norme ASTM-D1238-82.

Mots clé : Rheometrie dynamique- Mélange - Compatibilité -

Le caoutchouc utilisé est un copolymère Butadiène-Acrylonitrile (NBR) commercialisé sous le nom de Chemigum P83 par la firme Good-Year et contenant 28% d'acrylonitrile.

Les mélanges ont été effectués au tonneau, puis passés dans une extrudeuse monovis équipée d'une filière pour jonc à la température de 180°C et avec une vitesse de 15 rpm.

Les compositions étudiées sont :

PS/NBR (%)	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25	70/30
------------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------

L'étude du comportement rhéologique en régime dynamique a été effectuée au moyen d'un rhéomètre dynamique à plateaux parallèles type RDA700.

Le module complexe de cisaillement est donné par l'expression :

$$G^* = G' + j G''$$

où  $G'$  : Composante élastique

$G''$  : Composante visqueuse

Comme :  $G^* = j \omega \eta^*$  avec  $\eta^* = \eta' - j \eta''$

On a :  $\eta' = G'' / \omega$  et  $\eta'' = G' / \omega$

$\eta'$  : composante visqueuse de la viscosité dynamique complexe

$\eta''$  : composante élastique de la viscosité dynamique complexe

$\omega$  : pulsation de la fréquence

## **REPRESENTATIONS DE COLE-COLE ET DE C.P. SMYTH**

### Représentation de Cole-Cole [2]

Il peut être utile de représenter les résultats expérimentaux des matériaux viscoélastiques en matérialisant la relation qui existe entre la partie réelle et la partie imaginaire du module complexe de cisaillement  $G^*$  ou la viscosité dynamique complexe  $\eta^*$ . Cela revient à définir pour chaque fréquence les propriétés du corps par un point dans le plan complexe appelé aussi plan de Cole-Cole. Lorsque la fréquence varie, le point représentatif se déplace en décrivant une courbe qui est caractéristique du type de comportement rhéologique. Si l'on trace la partie imaginaire  $\eta''$  en fonction de la partie réelle  $\eta'$  de la viscosité dynamique complexe, dans le cas d'un modèle de Maxwell simple, on obtient un demi-cercle centré sur l'axe des réels qui passe par l'origine quand  $\omega$  tend vers l'infini et par le point de coordonnées  $(\eta_0, 0)$  quand  $\omega$  tend vers zéro. Le maximum de  $\eta''$  a lieu pour  $\omega\tau = 1$  ( $\tau$  est le temps de relaxation unique). En revanche, la courbe représentative pour un liquide de Maxwell généralisé est un arc de cercle qui passe par l'origine quand  $\omega$  tend vers l'infini et

par le point de coordonnées  $(\eta_0, 0)$  quand  $w$  tend vers zéro. L'angle  $\phi$  que fait le rayon de l'arc de cercle passant par l'origine avec l'axe des réels permet de calculer le paramètre de distribution des temps de relaxation  $h$  au moyen de la relation :  $\phi = h \pi/2$

### Représentation de C.P. Smyth[3]

Les résultats expérimentaux peuvent être également représentés dans un diagramme  $(\log z/w, \log \omega)$  où  $W$  est la distance du point d'affixe  $(\eta', \eta'')$  à l'origine et  $Z$  la distance de  $(\eta', \eta'')$  au point d'affixe  $(\eta_0, 0)$  dans la représentation de Cole-Cole. Ce diagramme est une droite qui coupe l'axe des abscisses en un point correspondant à la pulsation de la fréquence du maximum de la courbe  $\eta''(\omega)$ , la pente de la droite vaut  $(1-h)$ .

### **RESULTATS ET DISCUSSIONS :**

La figure 1 donne les courbes des variations de la composante élastique de la viscosité dynamique complexe en fonction de la pulsation de la fréquence pour différentes compositions en caoutchouc. Il apparaît une augmentation de la viscosité avec le taux de caoutchouc aux faibles gradients de vitesse de cisaillement, cette augmentation étant moins significative pour les compositions élevées en caoutchouc. L'élasticité ( $\eta''$ ) est, quand à elle, plus influencée que la viscosité ( $\eta'$ ) par la variation de la composition en NBR (Fig.2). En effet il faut noter l'existence d'un maximum d'absorption pour les mélanges contenant jusqu'à 20% de NBR, qui se déplace vers les basses fréquences (temps longs) lorsque le taux de NBR croît. Au delà de 20%, l'élasticité ne passe plus par un maximum et croît lorsque la pulsation de la fréquence diminue. Ce phénomène, comme il a été constaté par d'autres auteurs pour un autre type de mélange [4], pourrait être l'amorce d'un mécanisme de relaxation qui se produirait à des fréquences encore plus basses. Ce même phénomène est nettement visible dans la représentation de Cole-Cole dans le plan complexe.

L'étude des variations de la tangente de l'angle de perte mécanique en fonction de la pulsation de la fréquence à 200°C (Fig.3), montre une diminution de la tangente lorsque la pulsation de la fréquence augmente et lorsque le taux de NBR augmente. Cette constatation confirme la prédominance de la composante élastique quand le taux de NBR croît.

La représentation dans le plan complexe ou représentation de Cole-Cole [3] conduit à un arc de cercle caractéristique d'une distribution des temps de relaxation lorsque le comportement du matériau obéit à un modèle analogique de Maxwell généralisé. Dans ces conditions, l'expression analytique de  $\eta^*(\omega)$  s'écrit :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0}{1 + (j\omega t)^{1-h}}$$

Où  $\eta_0$  : viscosité limite à fréquence nulle

$t$  : temps de relaxation moyen

$h$  : paramètre de distribution des temps de relaxation qui caractérise la largeur de la distribution.

On remarque (Fig.4) que jusqu'à 20% de NBR, la distribution est du type de maxwell généralisé (Arc de cercle non centré sur l'axe des réels). Une déviation du comportement est cependant visible pour les compositions dépassant 20% de NBR. Comme il a déjà été constaté et expliqué par d'autres auteurs [2], ce phénomène pourrait avoir comme origine

l'augmentation de l'élasticité ( $\eta''$ ) aux basses fréquences qui traduit l'existence d'entités moléculaires beaucoup moins mobiles que les précédentes.

Les paramètres rhéologiques calculés à partir de la représentation de Cole-Cole et de celle de C.P. Smyth (Fig.5) sont rassemblés dans le tableau 1. Ces derniers augmentent tous avec l'augmentation du taux de NBR. Ceci est probablement dû à la création d'un réseau d'interactions entre le PS et le NBR. Au delà de 20% en poids, le NBR devient fortement réticulé d'où l'augmentation de  $\eta_0$ . L'augmentation du temps de relaxation confirme l'existence, en nombre croissant de chaînes réticulées moins mobiles.

Composition PS/NBR (%)	$\eta_0 \times 10^{-4}$ (Pa.s)	$\tau$ (s)		h	
		Cole-Cole	Smyth	Cole-Cole	Smyth
100/0	21	2.5	2.5	0.19	0.20
95/5	38	4	3.8	0.22	0.23
90/10	55	5	5.1	0.24	0.25
85/15	61	6	6.2	0.26	0.28
80/20	90	15	14.8	0.29	0.31

**Tableau.1 Valeurs des paramètres caractéristiques de la représentation de Cole-Cole.**

### **CONCLUSIONS**

L'addition du NBR diminue la mobilité des chaînes aux temps longs (Fréquences faibles) alors que pour les temps courts (fréquences faibles) son influence est moindre. L'élasticité du mélange est gouvernée par le NBR. Ainsi les mouvements des segments de chaînes qui conditionnent l'écoulement semblent affectés essentiellement par la présence du NBR et par suite par le nombre de liaisons intermoléculaires. Les temps nécessaires à l'exécution de ces mouvements peuvent être reliés directement aux nouvelles structures des chaînes qui s'y créent au sein du mélange.

L'étude du diagramme de Cole-Cole montre que la distribution des temps de relaxation est du type de Maxwell généralisé jusqu'à 20% de NBR. Au delà on note une déviation à ce modèle rendant l'investigation d'un tel mélange très difficile.

### **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] A. MEHAMHA, C. CAROT, J.F. MAY, Les Cahiers de Rhéologie à paraître
- [2] K.S. Cole, R.H. Cole, J. Chem. Phys., 9, 341, (1947).
- [3] C.P. SMYTH, Dielectric behaviour and structure. 1955 McGraw Hill.
- [4] J. GUILLET, A. MAAZOUZ, J.F. MAY, Eur. Polym. J., 21, 12, 1027-1030, (1985)

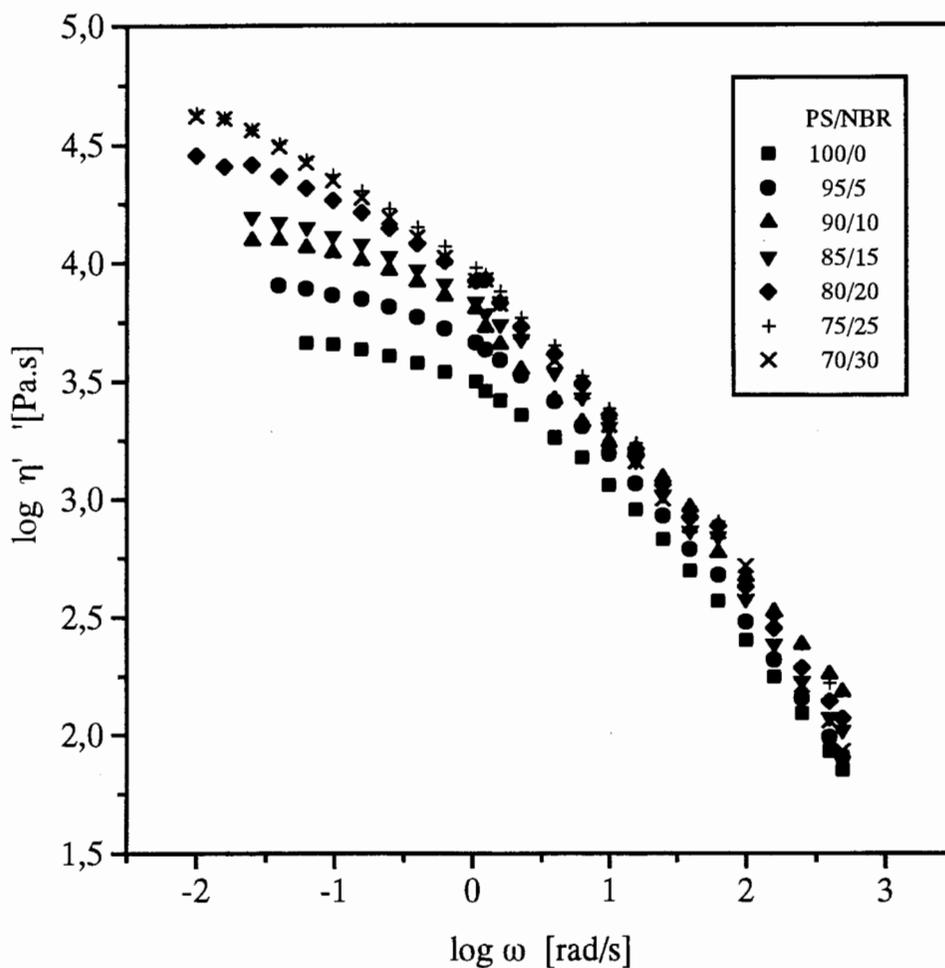


Fig.1 Variations de la composante visqueuse de la viscosité dynamique complexe en fonction de la pulsation de la fréquence pour le système PS/NBR à T=200°C.

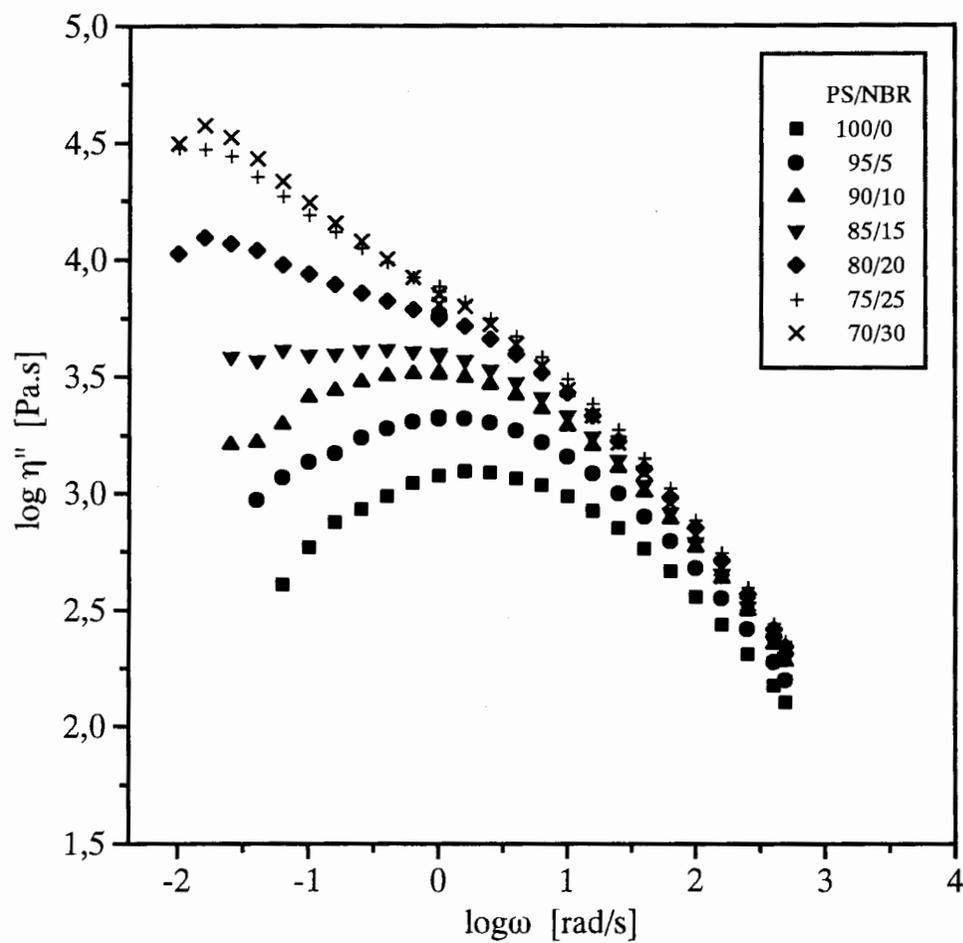


Fig.2 Variations de la composante élastique de la viscosité dynamique complexe en fonction de la pulsation de la fréquence pour le système PS/NBR à T=200°C.

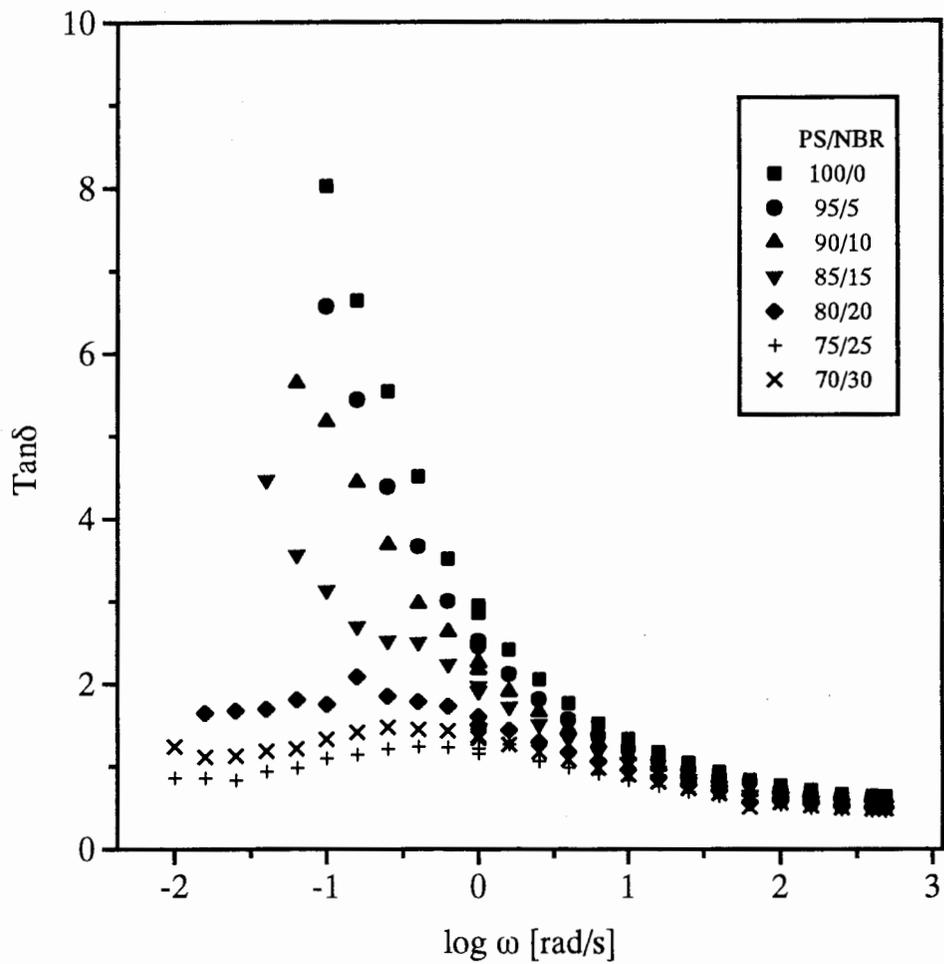


Fig.3 Variation de la tangente de l'angle de perte en fonction de la pulsation de la fréquence pour le système PS/NBR à  $T=200^{\circ}\text{C}$ .

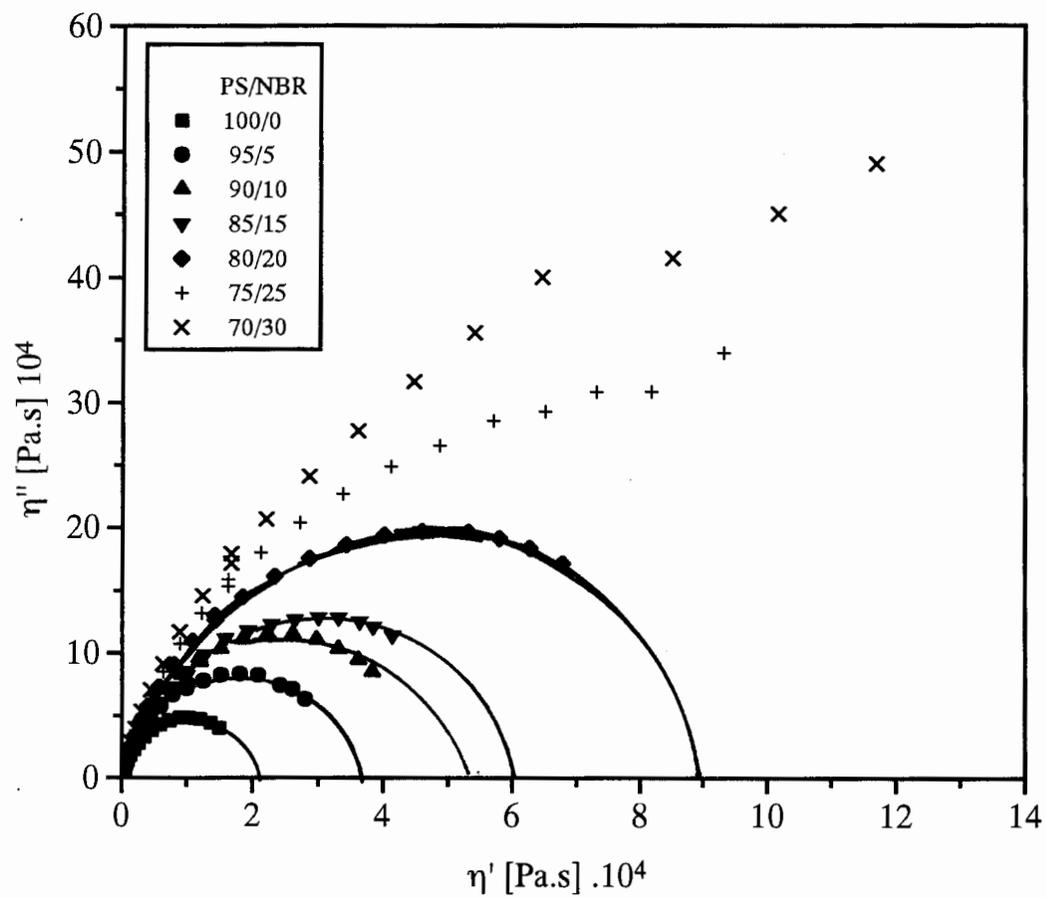


Fig.4 Représentation de Cole-Cole pour le système PS/NBR à T=200°C.

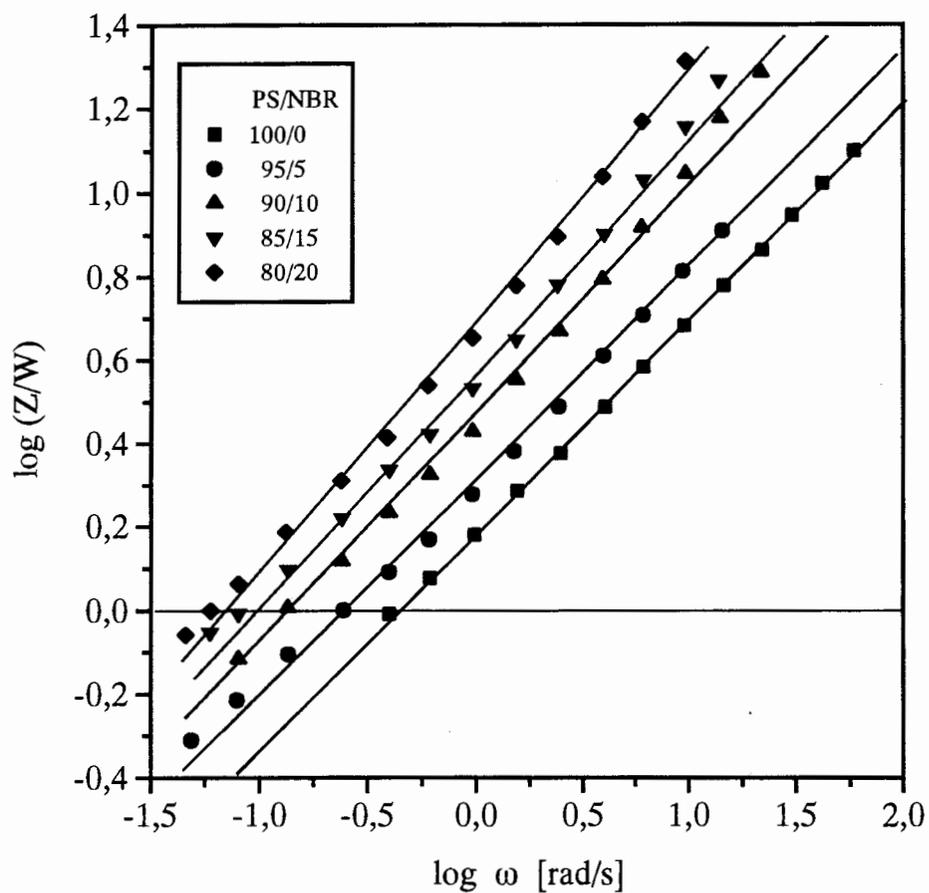


Fig.5 Représentation de C.P Smyth pour les différentes compositions du mélange PS/NBR en à T=200°C.