

## INFLUENCE DU DEGRE DE RAMIFICATION SUR LES PROPRIETES VISCOELASTIQUES DES POLYETHYLENES BASSE DENSITE

P.O. STĂNESCU, C. CINCU, J.C. MAJESTE, C. CARROT\*

*Influența gradului de ramificare (a numărului de ramificații lungi) asupra proprietăților reologice în domeniul liniar și neliniar a fost studiată pentru eșantioane de polietilenă de joasă densitate de masă moleculară aproximativ egală. Conținutul de ramificații lungi (LCB) a fost determinat pornind de la măsurători experimentale de cromatografie de excluziune sterică (CES) cu dublă detectie, via viscozitate intrinsecă. Proprietățile reologice studiate au fost modulul complex de forfecare (în domeniul liniar) și viscozitățile tranzitorii în forfecare și alungire (în domeniul viscoelasticității neliniare).*

*L'influence du degré de ramifications (nombre de branches longues) sur les propriétés rhéologiques en viscoélasticité linéaire et non-linéaire a été étudié pour des échantillons de polyéthylène basse densité de masse molaire similaire. Le taux de branches longues (LCB) a été déterminé à partir des mesures de chromatographie d'exclusion stérique (CES) avec double détection, via viscosité intrinsèque. Les propriétés rhéologiques étudiées ont été le module complexe de cisaillement (en viscoélasticité linéaire) et les viscosités transitoires en cisaillement et élongation (en viscoélasticité non linéaire).*

*The influence of the branching degree (number of long branches) on the linear and nonlinear viscoelastic properties has been studied for some low density polyethylene samples of close molecular weight. The quantity of long chain branches (LCB) was obtained from experimental data of double detection size exclusion chromatography (SEC). The studied rheological properties were the complex shear modulus (in linear viscoelasticity) and the transient viscosity in shear and elongation flow (in nonlinear viscoelasticity).*

**Keywords:** low density polyethylene, long chain branching, rheological behavior

### Introduction

Dans les derniers années, des nombreux travaux scientifiques ont étudié les relations qui existent entre les propriétés d'écoulement (viscosité, complaisance, temps de relaxation) qui déterminent les conditions de mise en

---

\* Asist., Prof., Dept. TSOCM, University "Politehnica" of Bucharest, ROMANIA; Reader, Prof., LRMP, FRE CNRS 2396, Université Jean Monnet, St. Etienne, FRANCE

œuvre et les paramètres structurels (masses molaires moyennes, distribution des masses et architecture des polymères).

L'influence des masses molaires et de l'architecture des chaînes a été étudiée récemment dans le domaine de la viscoélasticité linéaire pour des polymères ayant des structures simples: linéaire [1], en étoile [2-5], en H [6,7] et de type "peigne" [8,9]. Pour ces types des polymères, ils ont été proposés aussi des modèles de dynamique moléculaire qui prédisent correctement la réalité expérimentale.

La présence des ramifications complexes sur la chaîne polymère, comme pour le cas du polyéthylène basse densité (PEBD), a des répercussions majeures sur le comportement rhéologique en cisaillement et surtout en élongation, comportement différent de celui des polyéthylènes linéaires (PEHD) ou avec des branches courtes (PEBDL - polyéthylène basse densité linéaire). Ces influences sont reliées au nombre et à la position des branches.

Dans le cas d'une élongation uniaxiale, le polyéthylène basse densité (avec des ramifications longues) présente le phénomène de "durcissement sous contrainte", qui se manifeste par une croissance de la viscosité transitoire après démarrage de l'écoulement, par rapport à la viscosité en domaine linéaire. Au contraire, les polyéthylènes linéaires présentent une diminution des valeurs de la viscosité transitoire, donc une fluidification sous contrainte (comportement rhéofluidifiant). En cisaillement, tous les PE ont un comportement rhéofluidifiant.

Le durcissement sous contrainte est une propriété désirée des PEBD, surtout dans le cas de procédés de mise en œuvre où l'écoulement élongationnel est majoritaire, comme dans l'étirage de fibres et le soufflage de films.

Il est donc important de connaître et de comprendre l'effet des ramifications longues sur les propriétés rhéologiques du PEBD fondu en élongation, ce qui représente une première étape vers la prédiction de ces propriétés en utilisant des théories de dynamique moléculaire.

### Partie expérimentale

Ils ont été utilisés 3 échantillons de polyéthylène basse densité industriels avec des masses molaires similaires (notés PEBD1 à PEBD3) dont la structure est branchée et un échantillon de polyéthylène haute densité (PEHD) qui est un polymère linéaire. Leurs caractéristiques moléculaires (masse molaire moyenne en poids  $M_w$ , masse molaire moyenne en nombre  $M_n$ , indice de polydispersité  $I_p$ ) sont présentées dans le Tableau 1.

Les masses molaires moyennes et la distribution des masses molaires ont été déterminées par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES). Les analyses ont été effectuées en utilisant un appareil Waters GPCV2000 et une série de 2 colonnes Waters HT Styragel (domaines des masses molaires  $5 \cdot 10^2$ - $10^4$  et  $5 \cdot 10^3$ -

$10^7$  g/mol), à 135°C dans 1,2,4 trichlorobenzène. La détection a été faite par un couplage viscosimètre - réfractomètre différentiel. Pour éviter la dégradation thermique des polymères a été ajouté un stabilisateur: Irganox 1010 (Ciba Specialty Chem.), 0,1%.

Tableau 1

## Caractéristiques moléculaires des échantillons utilisés

Echantillon	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	$I_b$
PEHD	230.000	9.830	23,4
PEBD 1	460.400	22.600	20,4
PEBD 2	416.200	13.400	31
PEBD 3	409.500	21.300	19,2

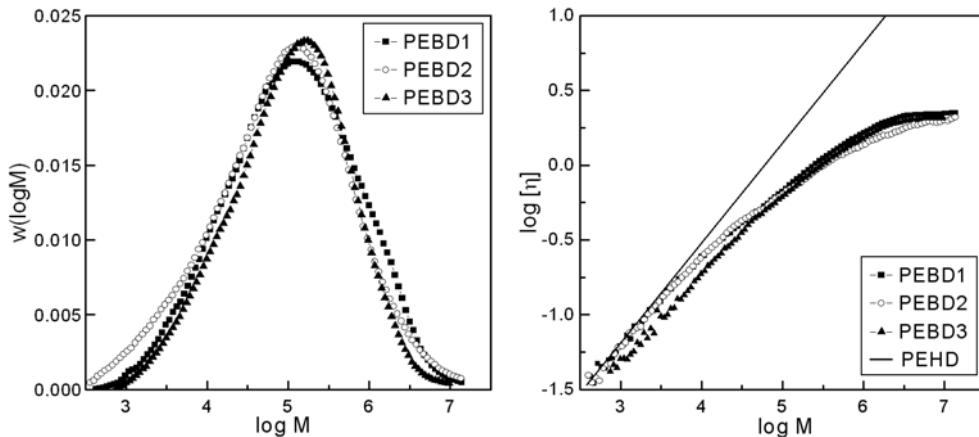


Fig. 1 – Distribution des masses molaires et variation de la viscosité intrinsèque pour les échantillons de PEBD

L'échantillon de polyéthylène linéaire (PEHD) a été analysé dans les mêmes conditions, ce qui nous a permis de déterminer les paramètres  $K$  et  $\alpha$  de l'équation Mark-Houwink:  $[\eta] = K \cdot M^\alpha$ .  $K = 5 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0,6737$ .

Les propriétés viscoélastiques linéaires des polymères en phase fondue ont été déterminées par spectrométrie mécanique en régime dynamique, en utilisant un rhéomètre à contrainte imposée, Rheometric Scientific SR 5000, équipé de deux plateaux parallèles (diamètre 25 mm). Les échantillons ont été étudiés dans une gamme de fréquences de  $10^{-3}$  à  $10^2$  rad/s, pour des températures de 140, 160, 180°C, sous l'atmosphère inerte (azote).

Les courbes maîtresses des produits étudiés à la température de 160°C ont été obtenues en utilisant le principe de superposition temps-température.

Le même appareil a été utilisé pour des mesures en cisaillement dans le domaine viscoélastique non-linéaire. Les vitesses de cisaillement imposées  $\dot{\gamma}_0$  ont été 0,01; 0,03; 0,1; 0,3; 1; 3 s<sup>-1</sup> – à une température de 160°C.

Le rhéomètre élongationnel utilisé est de type Meissner - RME (de Rheometric Scientific®). L'éirement de l'échantillon est assuré par des chenillettes métalliques, qui permettent d'étirer une longueur constante d'éprouvette [10,11]. La température de travail a été 160°C. L'appareil impose une vitesse de déformation  $\dot{\varepsilon}_0$  et mesure la force  $F(t)$  de résistance de l'échantillon à l'éirement. La force est convertie en contrainte  $\sigma(t)$ , ce qui permet de déterminer la viscosité élongationnelle  $\eta_e(\dot{\varepsilon}, t)$ . Il est rare que la vitesse théorique imposée par l'appareil  $\dot{\varepsilon}_0$  soit celle qui est réellement appliquée dans l'échantillon. La vitesse de déformation réelle  $\dot{\varepsilon}_R$  (inférieure à  $\dot{\varepsilon}_0$ ) est déterminée en utilisant la variation de la largeur de l'échantillon  $l(t)$  qui dépend du temps et de la vitesse de déformation, suivant une loi exponentielle:

$$l(t) = l_0 \cdot \exp(-\dot{\varepsilon}_R \cdot t / 2) \quad (1)$$

La variation de la largeur est observée et mesurée par une camera vidéo.

Les vitesses imposées  $\dot{\varepsilon}_0 = 0,01; 0,03; 0,1; 0,3; 1 \text{ s}^{-1}$  ont conduit aux vitesses réelles approximatif égales (écart  $\pm 3\%$ ) pour les échantillons PEBD2 et PEBD3 ( $\dot{\varepsilon}_R = 0,004; 0,015; 0,066; 0,22; 0,75$ ).

Il est important de mentionner que l'amincissement de la section de l'échantillon conduit à des forces très faibles; il est donc difficile d'atteindre des régimes d'écoulement stationnaire (la plupart des résultats sont obtenus en conditions transitoires).

#### *Détermination du taux des branches longues à partir de la CES*

Les échantillons de PEBD sont polydisperses en tailles et structures des molécules. Chaque macromolécule  $j$  de masse  $M_j$  et fraction en masse  $w_j$  détectée par CES présente un nombre différent de points de ramification  $m_j$  (donc une structure différente), les molécules les plus grandes étant, évidemment, plus ramifiées.

Le degré de ramification  $g'$  est le paramètre qu'on peut déterminer à partir du rapport de la viscosité intrinsèque d'une molécule branchée et de celle d'une molécule linéaire de même masse molaire (viscosités déterminées par CES). Ce paramètre  $g'$  est relié (par l'intermédiaire du facteur de ramification  $g$  [12]) au nombre de points de ramification  $m$  (relation de Zimm et Stockmayer [13]). Les points de branchement qui correspondent aux branches courtes ont été enlevés [14-16]. La modalité de calcul a été présentée précédemment [17].

Le nombre des points de branchement  $m_j$  pour chaque espèce  $j$  de masse  $M_j$  ainsi déterminé sera converti à un nombre moyen des branches pour  $10^3$  atomes de carbone (manière usuelle d'exprimer le taux de branches longues: *LCB=long chain branching*).

Le taux de branches logues pour l'ensemble de l'échantillon est la somme des taux correspondants à chaque espèce  $j$  détectée par CES, pondérés par leurs fractions en poids, selon la relation (2):

$$\frac{LCB}{10^3 C} = \sum_j w_j \cdot \frac{LCB}{10^3 C} \Big|_{M_j} = \sum_j w_j \cdot \frac{m_j \cdot (14 \times 10^3)}{M_j} \quad (2)$$

Les taux de branches longues ( $LCB/10^3 C$ ) pour les trois échantillons de PEBD sont présentés dans le Tableau 2.

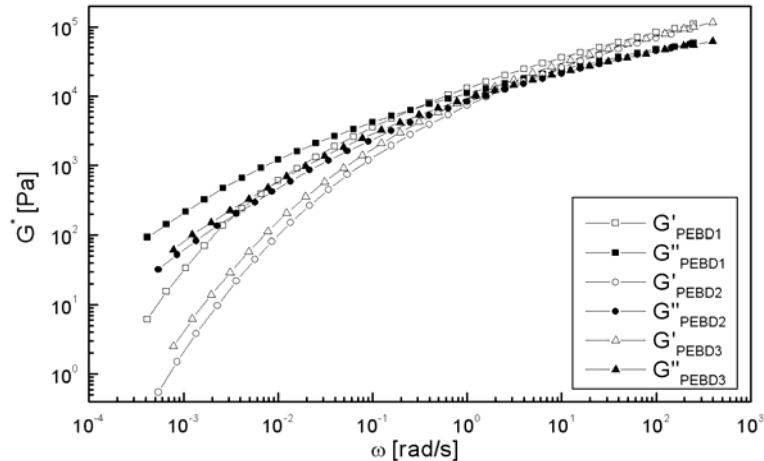
Tableau 2

**Taux de branches longues ( $LCB/10^3 C$ ) pour les trois échantillons de PEBD**

Echantillon	PEBD1	PEBD2	PEBD3
$LCB/10^3 C$	0,5	0,42	0,55

**Résultats et discussions**

Le comportement des 3 échantillons dans le domaine de la viscoélasticité linéaire a été étudié en regardant la variation du module complexe de cisaillement  $G^*(\omega)$ .

Fig. 2 – Module complexe de cisaillement  $G^*(\omega)$  pour les échantillons de PEBD

Nous pouvons constater dans la Fig. 2 que l'échantillon PEBD1 relaxe le plus lent (aux fréquences les plus faibles), ce qui est due en principal à sa masse molaire, qui est la plus élevée.

Il est plus intéressant de regarder la relaxation des échantillons PEBD2 et PEBD3, où on peut constater une relaxation plus rapide de l'échantillon PEBD2, même s'il a une masse molaire un peu plus élevée. Dans ce cas, la différence des

masses molaires est très faible pour avoir une influence majeure sur les processus de relaxations.

Aussi, cette relaxation du PEBD2 vers des fréquences plus faibles ne peut pas être attribuée à la différence de polymolécularité des deux échantillons, car normalement l'échantillon avec une distribution plus large doit présenter le point de croisement des modules de conservation et de perte [ $G'(\omega)=G''(\omega)$ ] vers des valeurs du module plus faibles que dans le cas d'une distribution plus étroite[18]. Dans notre cas, les points de croisement se trouvent presque à même valeur (voir même une faible inversion, avec un petit avantage pour l'échantillon plus disperse), donc on peut considérer que les indices de polymolécularité des échantillons sont suffisamment grands pour ne pas avoir une influence majeure sur les différences des temps de relaxation.

Le paramètre le plus important dans ce cas est le degré de ramifications: l'échantillon plus ramifié (PEBD3) relaxe plus lentement. L'explication possible est qu'une molécule plus ramifiée a une mobilité plus faible dans l'environnement créé par les chaînes voisines, donc elle a des temps de relaxation plus longs.

La viscosité limite (à fréquence nulle) ou viscosité newtonienne  $\eta_0$  qui caractérise les frottements intermoléculaires est donnée par la relation (3):

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (3)$$

Les valeurs des viscosités newtoniennes sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3

**Viscosités newtoniennes des trois échantillons de PEBD**

Echantillon	PEBD1	PEBD2	PEBD3
$\eta_0$	231000	65200	87200

Dans la Fig. 3 sont représentées les valeurs expérimentales des mesures en cisaillement non-linéaire. Le comportement rhéofluidifiant est plus prononcé (la diminution de la viscosité est plus importante) pour l'échantillon PEBD1, qui a la plus grande masse molaire, suivi par l'échantillon PEBD3 (même masse molaire que PEBD2, mais plus ramifié). Il est intéressant de remarquer que pour des sollicitations rapides (vitesses de cisaillement grandes) à même vitesse tous les échantillons ont la même viscosité stationnaire (Fig. 3.c).

Dans la Fig. 4 sont représentées les viscosités transitoires en élongation pour les échantillons PEBD2 et PEBD3. Le phénomène de "durcissement sous contrainte" est plus rapide pour l'échantillon PEBD3, mais la croissance de la viscosité transitoire après démarrage de l'écoulement est plus lente (pour l'échantillon PEBD2 la viscosité transitoire augmente rapidement).

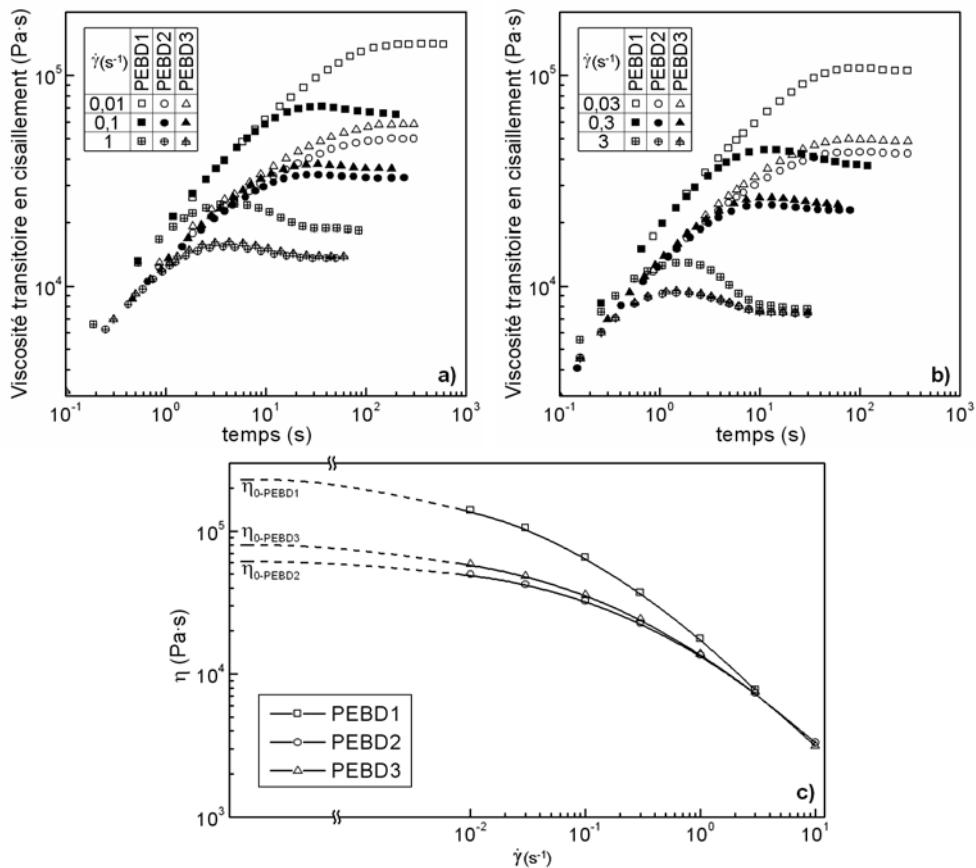


Fig. 3 – Variation des viscosités transitoires en cisaillement (a, b) et des viscosités stationnaires (c) pour les échantillons de PEBD

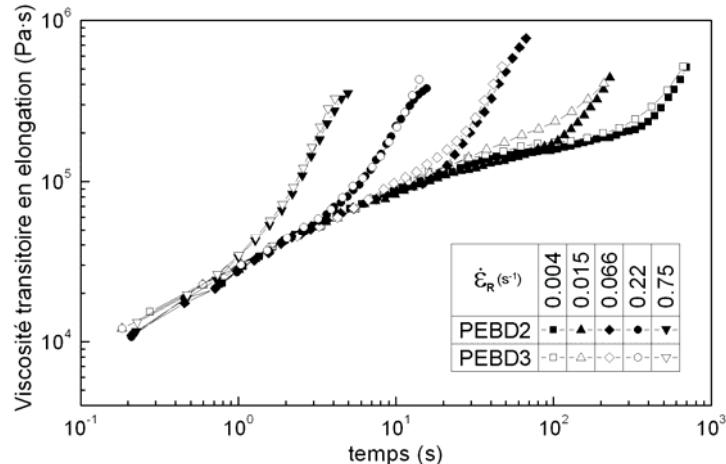


Fig. 4 – Viscosités transitoires en élongation pour les échantillons PEBD2 et PEBD3

## Conclusions

L'influence du degré de ramification (nombre de branches longues) sur les propriétés rhéologiques en viscoélasticité linéaire et non-linéaire a été étudiée pour des échantillons de polyéthylène basse densité de masses molaires comparables.

L'augmentation du degré de ramification conduit aux temps de relaxation plus importants dans le domaine viscoélastique linéaire, un comportement rhéofluidifiant plus prononcé en cisaillement non-linéaire et un "durcissement sous contrainte" qui est plus rapide en élongation uniaxiale.

L'augmentation du nombre des points de ramification (à même masse molaire) a la même conséquence sur le comportement viscoélastique que l'augmentation de la masse molaire (au même degré de ramification).

## R E F E R E N C E S

1. A. Benallal, G. Marin, J.P. Montfort, C. Derail, *Macromolecules*, **26** (26), 1993, pp 7229–7235
2. J. Roovers, *Polymer*, **26**, 1985, pp 1091 – 1095
3. J. Roovers, *Macromolecules*, **24** (21), 1991, pp 5895 – 5896
4. L.J. Fetters, A.D. Kiss, D.S. Pearson, G.F. Quack, F.J. Vitos, *Macromolecules*, **26** (4), 1993, pp 647 – 654
5. S.T. Milner, T.C.B. McLeish, *Macromolecules*, **31** (21), 1998, pp 7479 – 7482
6. A. Hakiki, R.N. Young, T.C.B. McLeish, *Macromolecules*, **29** (10), 1996, pp 3639 – 3641.
7. T.C.B. McLeish, *Trans IChemE*, **78** (part A), 2000, pp 12 – 32.
8. T.A. Yurasova, T.C.B. McLeish, A.N. Semenov, *Macromolecules*, **27** (24), 1994, p 7205 – 7211
9. D.R. Daniels, T.C.B. McLeish, B.J. Crosby, R.N. Young, C.M. Fernyhough, *Macromolecules*, **34** (20), 2001, pp 7025 – 7033.
10. J. Meissner; J. Hostettler, *Rheologica Acta*, **33** (1), 1994, pp 1 – 21
11. T. Schweizer, *Rheologica Acta*, **39** (5), 2000, pp 428 – 443
12. J. Janzen, R.H. Colby, *J. of Molecular Structure*, **485 - 486**, 1999, pp 569 – 584.
13. B.H. Zimm, W.H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **17** (12), 1949, pp 1301 – 1315.
14. P.M. Wood-Adams, J.M. Dealy, A.W. de Groot, O.D. Redwine, *Macromolecules*, **33** (20), 2000, pp 7489 – 7499.
15. T. Sun, P. Brant, R.R. Chance, W.W. Graessley, *Macromolecules*, **34** (19), 2001, pp 6812 – 6820.
16. B.J. Crosby, M. Mangnus, W. de Groot, R. Daniels, T.C.B. McLeish, *J. of Rheology*, **46** (2), 2002, pp 401 – 426.
17. P.O. Stănescu, J.C. Majeste, C. Carrot, C. Cincu, U.P.B. Sci. Bull., Series B, **66** (2-4), 2004, pp 69 – 80
18. C. Carrot; J. Guillet, "Viscoélasticité linéaire des polymères fondus", dans "Techniques de l'ingénieur", Plastiques et Composites, AM 3620