

## COMMENT DÉFINIR L'INFLUENCE DE L'A TEMPÉRATURE AVEC UN MFI ?

### A. CALCULS

#### 1) Équivalence WLF

La relation empirique de Williams-Landel-Ferry (ou loi WLF) a pour la première fois été décrite en 1955, dans leur article intitulé « [The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids](#) ». Elle permet de connaître l'évolution de la viscosité des polymères en fonction de la température. Toutefois, cette loi n'est valable pour des températures proches de la température de transition vitreuse  $T_g$ .

On considère en général qu'elle est applicable dans l'intervalle  $[T_g; T_g + 50^\circ\text{C}]$ . Ici, nous serons hors de cette intervalle mais nous appliquerons quand même le modèle dans une optique pédagogique.

L'équation WLF est de la forme :

$$\ln \mu = \ln \mu_0 - \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0}$$

Les constantes  $C_1$  (sans unité) et  $C_2$  (en°) dépendent du polymère considéré et de  $T_0$ , une température de référence convenablement choisie. Pour un grand nombre de polymères, les ordres de grandeurs de  $C_1$  et  $C_2$  sont respectivement 15 et  $50^\circ\text{C}$ .

Quand  $C_1$  et  $C_2$  sont inconnus, il convient de mesurer la viscosité à différentes températures et de tracer la courbe :

$$\frac{1}{\ln\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)} = f\left(\frac{1}{T - T_0}\right)$$

Si la courbe obtenue est bien une droite d'équation  $y = a.x + b$ , alors :

- $C_1 = 1/b$  ;
- $C_2 = a/b$ .

Si la courbe obtenue n'est pas une droite, la loi WLF ne permet pas de décrire convenablement la variation de

la viscosité en fonction de la température. On utilisera alors plus la loi d'Arrhenius.

#### 2) Loi d'Arrhenius

Il est classique de proposer une loi d'Arrhenius pour décrire la variation de la viscosité avec la température au-delà d'une température équivalente à  $T_g + 100^\circ\text{C}$ . L'équation régissant cette variation est la suivante :

$$\mu = \mu_0 e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}$$

Où  $E_a$  est l'énergie d'activation caractérisant l'écoulement, très variable d'un polymère à l'autre. Par exemple, Vasile et Pascu<sup>1</sup> indiquent que pour le PE, la valeur peut varier de 10 à  $90\text{kJ/mol}$  en fonction du type de PE, de la masse moléculaire et des branchements.  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $= 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et  $\mu_0$  est la viscosité à la température de référence  $T_0$ . L'inconnue dans ce cas-là est l'énergie d'activation. Pour la connaître, il suffit de tracer la courbe  $\ln \mu = f(1/T)$  dont la pente  $K$  est égale à  $E_a/R$ .

### B. METHODE

La procédure employée est identique à celle utilisée dans le [premier article](#) pour tracer le rhéogramme à  $190^\circ\text{C}$ .

Les températures étudiées sont  $150^\circ\text{C}$ ,  $170^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$ ,  $210^\circ\text{C}$  et  $230^\circ\text{C}$ .

### C. RESULTATS

Les courbes du logarithme népérien de la viscosité réelle en fonction du logarithme népérien du gradient de vitesse en fonction de la température sont représentées sur la *Figure 1*.

Le traitement complet des paramètres rhéologiques tel qu'effectué au cours du [premier article](#) est résumé dans le *Tableau 1*.

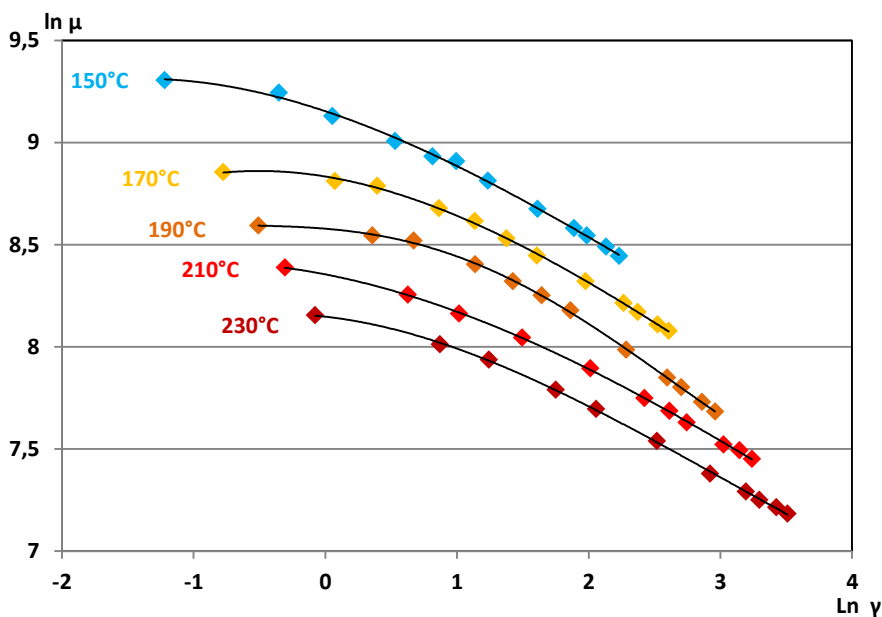


Figure 1 : Rhéogrammes obtenus pour les différentes températures d'essai.

Température d'essai (°C)	Viscosité newtonienne $\mu_N$ (Pa.s)	Gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{cr}$ ( $s^{-1}$ )	Équation rhéologique (au-delà de $\dot{\gamma}_{cr}$ )
150°C	11000	0,86	$\mu = 10605 \cdot \dot{\gamma}^{-0,37}$
170°C	7015	1,49	$\mu = 8824 \cdot \dot{\gamma}^{-0,39}$
190°C	5700	2,23	$\mu = 8310 \cdot \dot{\gamma}^{-0,45}$
210°C	4400	2,34	$\mu = 5673 \cdot \dot{\gamma}^{-0,37}$
230°C	3750	2,39	$\mu = 4212 \cdot \dot{\gamma}^{-0,33}$

Tableau 1 : Données rhéologiques à différentes températures.

Premièrement, la loi WLF est appliquée (Figure 2). Néanmoins, on constate que la courbe obtenue n'est pas une droite. Ce mode de traitement ne convient donc pas pour déterminer la variation de la viscosité en

fonction de la température dans notre cas. Étant donné que le matériau utilisé est un polyéthylène ( $T_g \approx -100^\circ\text{C}$ ) et que l'on se trouve en dehors de la gamme de température [ $T_g ; T_g + 50^\circ\text{C}$ ], ce résultat est logique.

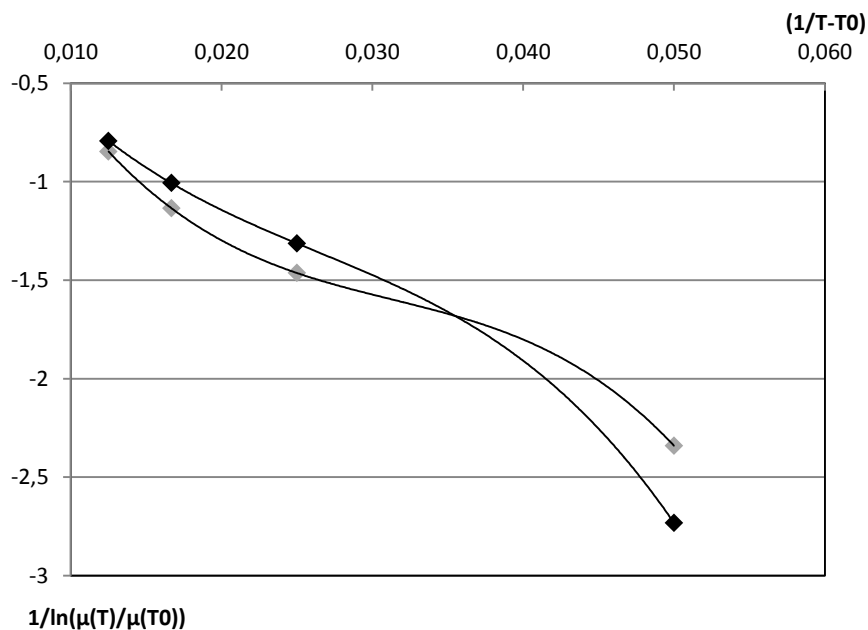


Figure 2 : Courbes de corrélation avec l'équivalence WLF.

Par la suite, un traitement mathématique de type loi d'Arrhenius a été employé. Les courbes obtenues pour différentes contraintes sont bien des droites (Figure 3).

Elles possèdent toutes une pente identique (Tableau 2). Ainsi,  $E_a = 27,5 \pm 0,8 \text{ kJ/mol}$ . Cette valeur est accord avec les valeurs trouvées dans la littérature pour un LDPE<sup>2-5</sup>.

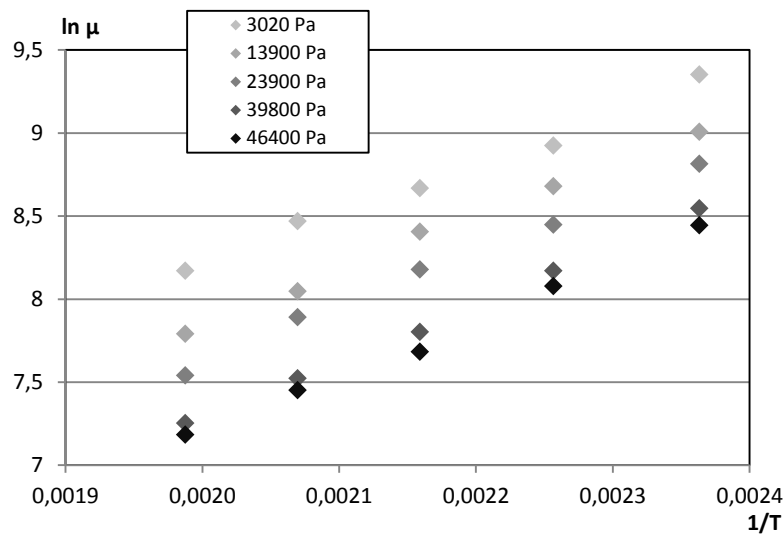


Figure 3 : Courbes de corrélation avec la loi d'Arrhenius.

Contrainte (MPa)	3,0	7,0	9,5	13,9	17,4	20,4	23,9	30,8	37,3	39,9	43,8	46,4	
Pente	3007	3227	3206	3264	3226	3391	3301	3435	3371	3452	3382	3362	3302 ± 97

#### D. CONCLUSION

Dans ce second article concernant l'étude du comportement rhéologique des thermoplastiques à l'aide d'un MFI, nous avons suivi l'influence de la température. Deux modèles mathématiques ont été comparés : WLF et Arrhenius. Ce dernier a donné des résultats satisfaisants et une valeur d'énergie d'activation a été calculée. Cette valeur pourra être utilisée pour optimiser la température de mise en œuvre soit :

- En augmentant la température pour augmenter la fluidité et donc, diminuer les temps de cycle/séjour et faisant toutefois attention à ne pas dégrader la matière;
- En diminuant la température pour réduire l'impact carbone de sa production.

Dans le troisième et dernier article, nous discuterons des phénomènes de gonflement en sortie de filière.

#### Références bibliographiques

[1] C.VASILE, M. PASCU; *Practical Guide to Polyethylene*, Rapra Technologies Limited (2005).  
 [2] James A. KENT, *Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology: Vol. 1* (2007).  
 [3] Xiaohua QIU, M. D. EDIGER, *Branching Effects on the Segmental Dynamics of Polyethylene Melts*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 38 (2000) 2634–2643.  
 [4] Junting XU, Xurong XU, Qiang ZHENG, Linxian FENG, Wai CHEN, *Dynamic rheological behavior of metallocene-based ethylene-butene copolymers and their blends with low density polyethylene*, Eur. Polym. J. 38 (2002) 365-375.  
 [5] Claudio J. PEREZ, Guillermo A. CASSANO, Enrique M. VALLES, Marcelo D. FAILLA, Lidia M. QUINZANI, *Rheological study of linear high density polyethylenes modified with organic peroxide*, Polymer 43 (2002), 2711-2720.  
 [6] A. WEILL, *Rhéologie des polymères fondus*, Techniques de l'ingénieur A 3 615  
 [7] C. CARROT, J. GUILLET, *Viscoélasticité linéaire des polymères fondus*, A 3 620  
 [8] C. CARROT, J. GUILLET, *Viscoélasticité non linéaire des polymères fondus*, A 3 630