



**HAL**  
open science

## Evolution de morphologie pendant le processus de mélanges des polymères incompatibles

Frédéric Prochazka, Delphine Barbier, Mickaël Castro

► **To cite this version:**

Frédéric Prochazka, Delphine Barbier, Mickaël Castro. Evolution de morphologie pendant le processus de mélanges des polymères incompatibles. Rhéologie et procédés de transformation (GFR 2005), Oct 2005, Nice, France. 337p + 1CD-Rom. ujm-00073699

**HAL Id: ujm-00073699**

**<https://ujm.hal.science/ujm-00073699>**

Submitted on 24 May 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Evolution de morphologie pendant le processus de mélanges des polymères incompatibles

Frédéric Prochazka, Delphine Barbier, Mickaël Castro

*Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, UMR CNRS 5156  
Université de Saint Etienne, 23 rue du dr Michelin, 42023 Saint Etienne Cedex, France*

**Résumé :** Sous l'action d'un écoulement, la structure d'un mélange de polymères incompatibles évolue. Les inclusions (constituées par la phase minoritaire) peuvent se déformer (si leur taille est suffisamment grande), se rompre et éventuellement coalescer. Cette évolution de la morphologie sous l'action de l'écoulement contrôle le comportement rhéologique du mélange. Lors d'une opération de mise en forme, un mélange de polymères voit sa structure passer d'un mélange grossier (de la taille d'un granulé) à un mélange fin (inclusions dans le produit fini de l'ordre du micron). La morphologie finale étant à l'origine des propriétés d'emploi de la pièce finie, il est important de savoir la contrôler. Or, le contrôle de cette structure implique de comprendre les mécanismes régissant l'évolution de la structure sous l'action d'un écoulement. Dans cette étude, nous nous intéressons d'une part, au comportement rhéologique particulier de certaines structures aux limites de la co-continuité et d'autre part, à l'influence du temps et de la vitesse de mélangeage sur la morphologie des mélanges. Cette étude a été réalisée sur des mélanges polystyrène / polyoxyéthylène, Polyoxyéthylène / PolyFluorure de vinylidène pour lesquels plusieurs rapports de viscosité et d'élasticité ont été testés. Les conditions de mélangeage ont été modifiées afin de comprendre le processus de formation des morphologies au cours du temps.

**Mots-clé :** mélange de polymères, morphologie, co-continuité

## 1. Introduction

Les propriétés d'un mélange de polymères incompatibles, par exemple la perméabilité ou les propriétés mécaniques, sont en relation très forte avec le processus de mélange et elles dépendent fortement de l'équipement utilisé. De plus, il existe une relation très forte entre le mélangeage et la morphologie finale des mélanges. Pour un certain mélange, on peut obtenir une morphologie gouttelettes / matrice en mélangeur interne ou en bis vis alors que pour la même composition, on obtiendra plutôt une morphologie fibrillaire en monovis. C'est la compétition entre rupture et coalescence générée par l'écoulement complexe existant dans le mélangeur qui définit la morphologie (nombre et distribution de la taille des gouttelettes dispersées, structures continues). Les propriétés rhéologiques non-newtoniennes des mélanges et les fortes compositions en phase dispersée compliquent beaucoup le problème. Dans cette étude, l'évolution de la morphologie de mélanges polystyrène / polyoxyéthylène, Polyoxyéthylène / PolyFluorure de vinylidène et polyéthylène / polystyrène a été suivie en fonction du temps dans un mélangeur interne. Des échantillons de différente composition ont été prélevés à différents temps de mélange puis analysés par rhéologie en mode dynamique.

## 2. Partie expérimentale

Les mélanges ont été préparés dans une large gamme de composition. Avant le mélange, les granulés sont séchés sous vide pendant 24 heures. Ces granulés sont alors mélangés à sec puis introduits dans un mélangeur interne Rheomix600 (Haake) à 150°C. La vitesse de rotation des pales est fixée à 50 tours par minute. Une fois le mélange terminé, les échantillons sont trempés dans l'azote liquide pour figer la morphologie. Les mesures rhéologiques sont effectuées sur un rhéomètre de type plan-plan sous atmosphère inerte.

Pour certains échantillons, la morphologie a été observée par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un JEOL-JSM 840. Après extraction d'une des deux phases, l'échantillon a été cassé dans l'azote liquide puis recouvert d'un alliage or / palladium.

## 3. Résultats et discussion

Des études précédentes [1-2] ont montré que certaines compositions présentent un comportement rhéologique très particulier comparable à celui des gels naissants. Une loi de puissance avec un exposant critique est observée pour  $G'$  et  $G''$  pour ces compositions comme le montre la figure 1. Des photographies obtenues par microscopie électronique à balayage montrent clairement une structure

de type réseau pour certaines compositions. La figure 2 donne un exemple de ces structures tridimensionnelles.

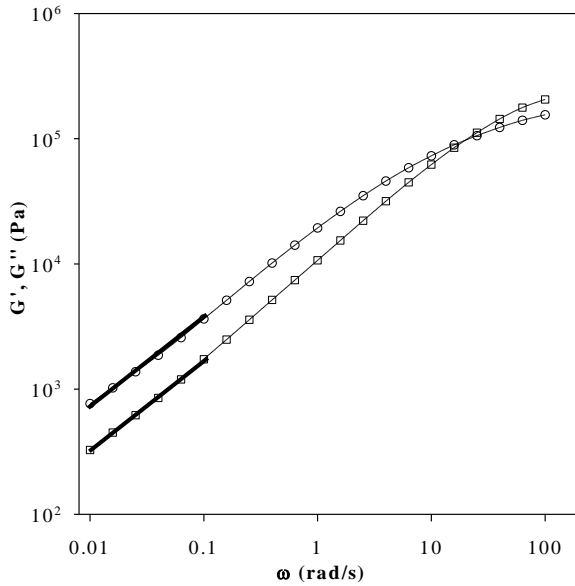


Figure 1 : Comportement en loi de puissance de  $G'$  et  $G''$  pour un mélange POE/PVDF

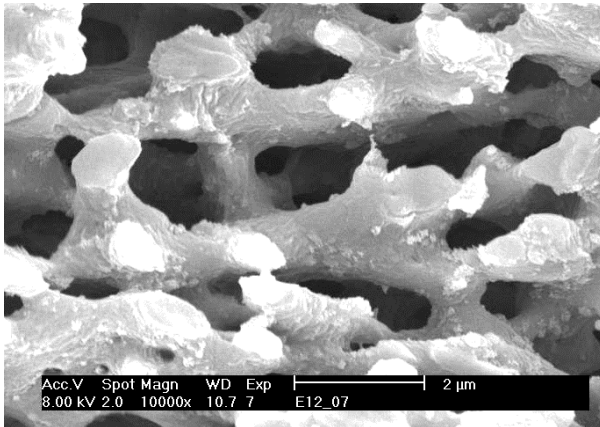


Figure 2 : Photographie MEB d'un échantillon POE/PVDF contenant 55% de PVDF (après extraction du POE)

Mettre en évidence le comportement rhéologique particulier (loi de puissance) de certaines compositions peut s'avérer très long car il faut tester une quantité importante de mélanges de compositions différentes. On peut contourner ce problème en mesurant les propriétés rhéologiques d'échantillons de compositions fixées (par exemple, tous les 10%). On trace alors  $\tan \delta (=G''/G')$  en fonction de la composition pour la plus basse décade de fréquence. Si  $G'$  et  $G''$  ont la même dépendance en fréquence alors  $\tan \delta$  sera indépendante de la fréquence. On obtient le type de courbes présenté sur la figure 3. On peut mettre en évidence une ou plusieurs compositions présentant un comportement rhéologique particulier. L'étude présentée ici porte plus particulièrement sur les processus de formation de ces structures particulières et notamment sur l'influence du temps de mélangeage sur la morphologie finale.

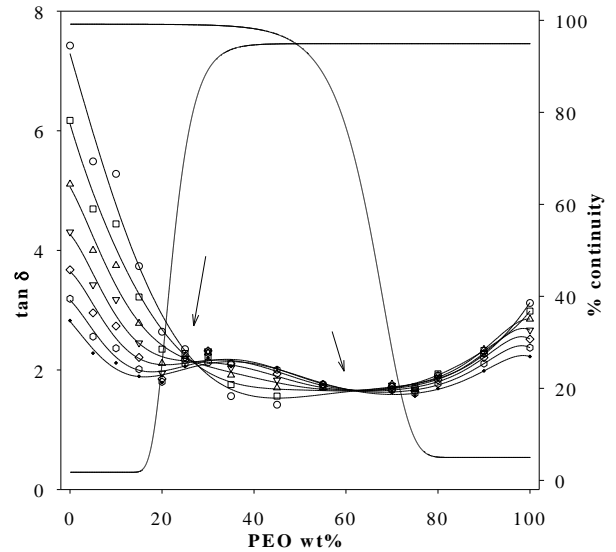


Figure 3 :  $\tan \delta$  en fonction de la composition en POE pour différentes fréquences dans des mélanges POE/PVDF

Une composition « intermédiaire » (50/50) d'un mélange de polymère est choisie. On interrompt le processus de mélange à différents temps. La totalité du mélange présent dans le mélangeur interne est extraite puis trempée dans l'azote liquide. On fabrique alors des échantillons qui sont analysés à l'état fondu sur un rhéomètre plan-plan. On représente alors  $\tan \delta$  pour différentes fréquences en fonction du temps de mélangeage (figure 4).

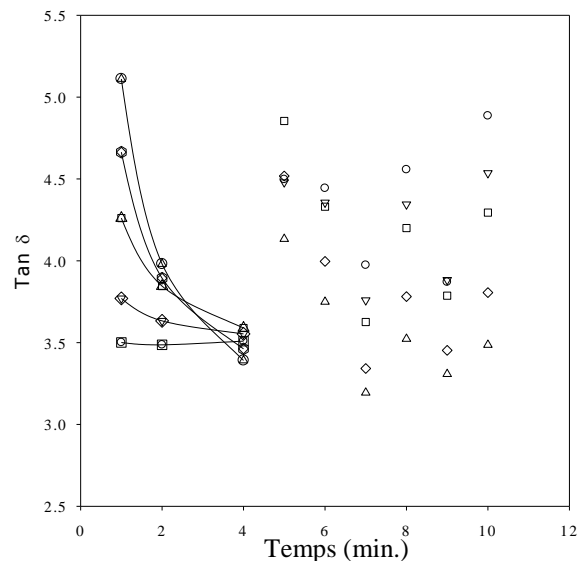


Figure 4 :  $\tan \delta$  en fonction du temps de mélange à 50tr/min pour différentes fréquences dans un mélange POE/PS contenant 45% de PS

Comme on peut l'observer sur la figure ci-dessus, il semble qu'en fonction du temps, le mélange va vers cette structure particulière pour laquelle on observe le comportement en loi de puissance ( $t = 4$  min.). Ensuite, si

le processus de mélange continue, la structure perd ce comportement particulier pour prendre le comportement « à l'équilibre » de cette composition dans ces conditions de mélange.

Le même type d'expérience est alors effectué à une vitesse de rotation des pales beaucoup plus faible (10 tours par minute). Des résultats similaires sont obtenus : au cours du temps, la dépendance en fréquence de  $\tan \delta$  diminue puis atteint un état d'équilibre (figure 5).

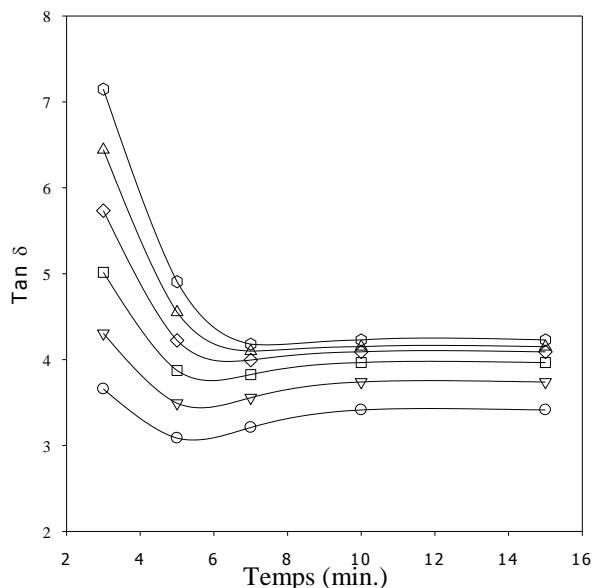


Figure 5 :  $\tan \delta$  en fonction du temps de mélange à 10 tr/min. pour différentes fréquences dans un mélange POE/PS contenant 60% de PS

L'étape suivante consistera à reproduire ce type d'expérience sur des compositions et des conditions de mélange aboutissant à un état équilibré qui correspondra à un comportement en loi de puissance.

#### 4. Conclusion

Il apparaît que certaines compositions de mélanges de polymères possèdent un comportement rhéologiques qui font penser à des structures de type gels physiques. Les mesures rhéologiques en mode dynamique semblent être un outil très bien adapté à l'étude de l'évolution des morphologies pendant les processus de mélanges des polymères incompatibles.

#### 5. Références

[1] Castro, M.; Carrot, C.; Prochazka, F. Co-continuity in immiscible polymer blends: a gel approach. *J. Rheol.*, 49, 1, 149-161 (2005).

[2] Castro, M.; Carrot, C.; Prochazka, F. Experimental and Theoretical Description of Low Frequency Viscoelastic Behaviour in Immiscible Polymer Blends. *Polymer*, 45, 4095-4104 (2004).