

SEPARATION DE PHASES DES MELANGES DE POLYMERES SOUS L'EFFET D'UN CISAILLEMENT

Reçu le 23/04/2000 – Accepté le 23/12/2000

Résumé

L'effet du cisaillement simple d'écoulement sur le comportement de la miscibilité du mélange poly(styrène-acrylonitrile)/poly(méthyle-méthacrylate) (PSAN/PMMA) est discuté. Un modèle théorique est proposé sur la base de l'énergie libre de Gibbs généralisée, comprenant deux parties : une partie caractérisant le système à l'état stagnant et une autre représentant l'énergie d'excès accumulée pendant l'écoulement. Celle-ci met en évidence l'élasticité des chaînes de polymère lorsqu'elles sont soumises à un écoulement. La variation de la viscosité du mélange avec la température et le taux de cisaillement représente un aspect important dans la description du diagramme de phases.

Mots clés: Cisaillement simple, écoulement, diagramme de phases, énergie élastique, poly(styrène-acrylonitrile)-poly(méthyle-méthacrylate).

Abstract

The effect of shear flow on the phase behavior of polymer blends made of poly(styrene-acrylonitril) and poly(methyl-methacrylate) (PSAN/PMMA) is discussed. A theoretical method based on the generalized Gibbs free energy is proposed by which the free energy has two contributions. The first contribution characterizes the system in the quiescent state while the second part represents the free energy stored under shear reflecting the elasticity of the chains during flow. The variation of the viscosity of the blend with temperature and shear rate is a major step towards establishing the complete phase diagram of the mixture.

Key words: Simple shear, flow, phase diagram, elastic energy, poly(styrene-acrylonitril)/poly(methyl-methacrylate).

A. BERRAYAH⁽¹⁾
U. MASCHKE⁽²⁾
M. BENMOUNA⁽¹⁾

⁽¹⁾ Faculté des Sciences
Département de Physique
Université Aboubakr Belkaïd
BP 119, Bel Horizon
13000 Tlemcen, Algérie

⁽²⁾ Laboratoire de Chimie
Macromoléculaire
UPRESA-CNRS N°8009
Bâtiment C6, Université des Sciences
et Technologies de Lille
F-59665 Villeneuve d'Ascq, France

ملخص

انصب اهتمامنا في هذا البحث على تأثير القص البسيط المنجز عن السيلان على قابلية الخلط للمزيج poly(styrène-acrylonitrile)/ (PSAN/PMMA) poly(méthyl-méthacrylate). من أجل هذا، استعملنا طريقة مؤسسه على مفهوم الطاقة الحرة لجيبس (Gibbs) المعممة المتكونة من جزأين. الجزء الأول يمثل الجملة في حالة الركود بينما الجزء الثاني يصور الطاقة الإضافية المخزنة و يظهر ميونة البلمرات أثناء السيلان. تطور لزوجة الخليط بدلالة درجة الحرارة و نسبة القص تمثل قاعدة أساسية من أجل الحصول على مخطط الطور النهائي. بهدف توضيح أكثر لهذه المسائل، قمنا بدراسة كاملة حول اللزوجة.

الكلمات المفتاحية: القص البسيط، السيلان، بيان الأطوار، الطاقة المرنة، PSAN-PMMA.

L'amélioration des propriétés mécaniques des polymères est depuis longtemps un domaine qui présente un intérêt tant sur le plan un domaine qui présente un intérêt tant sur le plan industriel que dans son aspect fondamental. L'approche classique consiste à faire appel à des mélanges de polymères de caractéristiques mécaniques différentes en vue d'obtenir un matériau ayant des propriétés améliorées. Lors des processus de fabrication, les polymères sont souvent soumis à des contraintes extérieures tel qu'un cisaillement ou une pression ou une autre contrainte. Un cisaillement d'écoulement peut se produire par exemple dans les extrudeuses lors de la fabrication d'un film plastique ou lors d'un mouvement faisant suite à des manipulations d'échantillons au laboratoire.

Dans le cas d'un écoulement simple, le diagramme de phases d'un mélange de polymères partiellement miscibles, tels que le poly(styrène-acrylonitrile) (PSAN) et le poly(méthyl-méthacrylate) (PMMA), montre une région homogène et une région biphasique suivant les domaines de température, de pression et de vitesse d'écoulement considérés [1]. L'aptitude à changer délibérément le diagramme de phases d'un mélange de polymères sous l'effet d'un écoulement est particulièrement intéressante dans les applications industrielles.

L'effet de l'écoulement sur la miscibilité des mélanges de polymères ne se manifeste pas de la même manière sur tous les systèmes et reste

encore assez mal compris. Ainsi, un écoulement qui produit une dissolution a été observé dans plusieurs cas comme ceux des mélanges polystyrène (PS) et poly(vinyl-méthyl-éther) (PVME) [2], polystyrène et poly(isobutylène) (PIB) [3], poly(styrène-acrylonitrile) et poly(méthyl-méthacrylate) [1, 4]. Les effets de dissolution et de séparation de phases peuvent être observés dans le même système comme par exemple le mélange PS/PVME [5,6].

Les effets d'écoulement sur la miscibilité du mélange polymère/solvant ont été analysés par plusieurs auteurs [7-9]. Une approche possible consiste à utiliser l'énergie libre de Gibbs où l'on tient compte de l'énergie élastique emmagasinée par les chaînes de polymère soumises au cisaillement. Cette approche permet de rendre compte de l'effet d'écoulement simple sur le diagramme de phases. Elle montre qu'il se produit un décalage sur la position des points troubles par rapport à l'état stagnant, pour chaque composition de la solution. Elle a été appliquée dans le cas d'une solution de PS et de dioctyl-phtalate (DOP) [9], de PS et de trans-décane [8]. Cependant, relativement peu de travaux ont été consacrés aux mélanges de polymères de haut poids moléculaire. Dans les quelques études existant dans la littérature, les méthodes utilisées ne sont pas tout à fait adéquates. Par exemple, Kammer et al. [10] introduisent l'effet d'écoulement dans le paramètre d'interaction et prétendent que les résultats sont en bon accord avec les données expérimentales. Horst et Wolf [11] ont utilisé une méthode dans laquelle l'énergie accumulée est mise sous forme d'une loi de puissance et concluent à un bon accord avec les résultats expérimentaux du système PS/PVME.

Dans ce travail, nous nous intéressons au mélange PSAN/PMMA soumis à un cisaillement simple. A l'état stagnant, ce système présente un diagramme de phases du type " lower critical solution temperature " (LCST). Il est donc caractérisé par une température critique inférieure de démixtion. Nous présentons brièvement une analyse théorique de l'effet de cisaillement sur le diagramme de phases. Ensuite, nous comparons nos résultats théoriques aux diagrammes de phases expérimentaux.

Nous étudions l'effet de la viscosité sur le diagramme de phases de mélanges de polymères en essayant d'élucider la relation pouvant exister entre la forme de la courbe de viscosité en fonction de la composition et leur miscibilité.

MODELE THEORIQUE

L'étude théorique est basée sur l'énergie accumulée ΔE_s par le mélange sous l'effet de cisaillement. L'énergie libre de Gibbs en présence d'un écoulement s'écrit:

$$\Delta G = \Delta G_M + \Delta E_s \quad (1)$$

avec:

$$\Delta E_s = E_s - (\phi_1 E_1 + \phi_2 E_2) \quad (2)$$

ΔG_M est l'énergie libre à l'état stagnant, ΔE_s l'énergie accumulée du mélange lors du cisaillement; E_1 et E_2 représentent les quantités correspondantes pour les polymères purs; ϕ_1 , ϕ_2 sont leurs fractions volumiques. Les indices 1 et 2 correspondent respectivement au PMMA et au PSAN. L'équation de la spinodale s'écrit:

$$\frac{\partial^2(\Delta G)}{\partial \phi_2^2} = \frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_2^2} + \frac{\partial^2 \Delta E_s}{\partial \phi_2^2} = 0 \quad (3)$$

Elle peut être obtenue connaissant les expressions de ΔG_M et ΔE_s en fonction de la composition, la température et le taux de cisaillement. Nous donnons ces expressions au paragraphe suivant.

Energie de Gibbs à l'état stagnant

Dans le modèle du réseau de Flory-Huggins [12], l'énergie libre du mélange à l'état stagnant s'écrit:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \quad (4)$$

où χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins. Les nombres de segments r_1 et r_2 sont donnés par la relation suivante [13]:

$$r_i = \frac{M_i P_i^*}{R \rho_i^* T_i^*} \quad i=1, 2 \quad (5)$$

R est la constante des gaz parfaits, M_i est la masse moléculaire; ρ_i^* , P_i^* et T_i^* sont respectivement la densité, la pression et la température caractéristique du polymère i .

Energie d'écoulement

Marrucci [14] a été le premier à calculer l'énergie accumulée lors d'un écoulement simple. Il a proposé la forme suivante:

$$E_s = \frac{1}{2} \text{tr}(\sigma) = \frac{N_1}{2} \quad (6)$$

où $\text{tr}(\sigma)$ représente la trace du tenseur des contraintes pour un écoulement uni-dimensionnel simple et N_1 la première différence des contraintes normales. Pour un écoulement simple, N_1 s'écrit en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ comme suit [15]:

$$N_1 = 2 \frac{(\eta \dot{\gamma})^2}{G_e} \quad (7)$$

En régime Newtonien, l'énergie accumulée est obtenue en combinant les équations (6) et (7):

$$E_s = \frac{(\eta \dot{\gamma})^2}{G_e} \quad (8)$$

G_e et η représentent le module de cisaillement et la viscosité du mélange. Ces deux paramètres dépendent du taux de cisaillement, de la température et de la composition. Il est évident que la forme du diagramme de phases est dictée par la nature des fonctions $\eta(\dot{\gamma}, T, \phi)$ et $G_e = G_e(\dot{\gamma}, T, \phi)$.

Pour une raison d'homogénéité des échelles de grandeurs, l'énergie élastique est mise sous la forme suivante:

$$E_s = v^* \frac{1}{G_e} [\eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}]^2 \quad (9)$$

où v^* est le volume caractéristique du mélange:

$$\frac{1}{v^*} = \frac{\phi_1}{v_1^*} + \frac{\phi_2}{v_2^*} \quad (10)$$

v_1^* et v_2^* sont les volumes caractéristiques des polymères 1 et 2 définis par la loi des gaz parfaits:

$$v_i^* = \frac{RT_i^*}{P_i^*} \quad i = 1, 2 \quad (11)$$

En rappelant que la viscosité et le module de cisaillement dépendent de la composition du mélange, on obtient:

$$\frac{1}{v^* \dot{\gamma}^2} \frac{\partial^2 E_s}{\partial \phi_2^2} = \frac{2}{G_e} \left(\frac{\delta \eta}{\delta \phi_2} \right)^2 + \frac{2\eta}{G_e} \frac{\partial^2 \eta}{\partial \phi_2^2} - \frac{4\eta}{G_e^2} \frac{\delta \eta}{\delta \phi_2} \frac{\delta G_e}{\delta \phi_2} - \frac{\eta^2}{G_e^2} \frac{\partial^2 G_e}{\partial \phi_2^2} + \frac{2\eta^2}{G_e^3} \left(\frac{\delta G_e}{\delta \phi_2} \right)^2 \quad (12)$$

En régime non Newtonien, l'énergie libre de cisaillement doit être légèrement modifiée [8]:

$$E_s = v^* \frac{1}{G_e} [\eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}]^2 [\eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}]^{-2d} \quad (13)$$

avec:

$$d = -(\delta \ln \eta / \delta \ln \dot{\gamma}) \quad (14)$$

Si $d = 0$, on obtient la description Newtonienne de l'énergie emmagasinée sous l'effet d'un cisaillement.

Viscosité du mélange

La variation de la viscosité avec la température à une certaine composition est donnée par l'équation de Williams-Landel-Ferry (WLF) [16]:

$$\eta_0 = C_1 \exp \left[-\frac{C_2(T - T_s)}{C_3 + (T - T_s)} \right] \quad (15)$$

La variation avec le taux de cisaillement est exprimée par un autre modèle [17]:

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*} \right)^a \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (16)$$

η_0 est la viscosité à cisaillement nul; C_1 , C_2 , C_3 , T_s , n , a et τ^* sont des constantes dépendant du système en question. D'autre part, on suppose que la variation avec la composition suit la forme polynomiale [18]:

$$Lm\eta = A\phi_1^3 + B\phi_2^3 + C\phi_1^2\phi_2 + D\phi_1\phi_2^2 \quad (17)$$

Où A , B , C et D sont des constantes caractéristiques du mélange étudié.

Module de cisaillement

Le module de cisaillement pour un polymère pur est donné par l'expression:

$$G_{ei} = \frac{\pi^2 \rho_i RT}{6M_i} \quad (i=1, 2) \quad (18)$$

La densité du polymère ρ_i est calculée à partir de l'équation d'état de Sanchez-Lacombe [13]:

$$\tilde{\rho}_i^2 + \tilde{P}_i + \tilde{T}_i \left(Ln(1 - \tilde{\rho}_i) + \left(1 - \frac{1}{r_i} \right) \tilde{\rho}_i \right) = 0 \quad (19)$$

où:

$$\tilde{\rho}_i = \frac{\rho_i}{\rho_i^*}, \quad \tilde{P}_i = \frac{P_i}{P_i^*}, \quad \tilde{T}_i = \frac{T_i}{T_i^*} \quad (20)$$

sont les paramètres réduits de la densité, la pression et la température. Le module de cisaillement du mélange dépend de la composition selon la relation:

$$G_e^{1/2} = \phi_1 G_{e_1}^{1/2} + \phi_2 G_{e_2}^{1/2} \quad (21)$$

où G_{e_1} et G_{e_2} sont les modules de cisaillement des polymères purs 1 et 2 [20]. Les données numériques utilisées dans ce papier concernent des échantillons de PMMA et du copolymère PSAN contenant 30% d'acrylonitrile et 70% de PS [1] (Tab.1). Pour les paramètres de viscosité, nous avons utilisé la notation PMMA, M2080, M4060, M6040, M8020 et PSAN correspondant aux fractions volumiques de PSAN dans l'ordre croissant : 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1. Les paramètres utilisés dans le calcul de la viscosité sont donnés dans le tableau 2.

Propriétés	PSAN	PMMA
Masse moléculaire, M_w (g/mol)	187 000	89 000
Polydispersité, P_d	N/A	1.96
Température de transition vitreuse T_g (°C)	96	108
Pression caractéristique, P^* (Pa)	4.32×10^8	5.03×10^8
Température caractéristique* (K)	777.3	728.0
Densité caractéristique, ρ^* (Kg m ⁻³)	1146.4	1260.1

Tableau 1: Propriétés caractéristiques du mélange PSAN/PMMA.

Mélange PSAN-PMMA	Equation WLF				Modèle Yasuda		
	C_1 ($\times 10^{-10}$)	C_2	C_3	T_s	τ^* ($\times 10^{-6}$)	n	a
PSAN	1.24	23.36	106.0	125.3	0.96	0.183	0.54
M8020	0.97	21.15	88.4	131.1	1.05	0.178	0.54
M6040	2.26	16.39	43.7	136.4	1.06	0.183	0.55
M4060	1.87	18.20	61.6	134.3	1.87	0.156	0.53
M2080	2.37	30.02	143.0	130.5	1.46	0.196	0.55
PMMA	2.49	25.19	99.6	138.5	1.53	0.205	0.54

Tableau 2: Constantes des équations WLF et de Yasuda du mélange PSAN/PMMA.

RESULTATS ET DISCUSSION

Diagramme de phases du mélange PSAN-PMMA à l'état stagnant

Le diagramme de phases du mélange PSAN-PMMA à l'état stagnant est représenté sur la figure 1. La spinodale qui se rapproche le mieux des points expérimentaux est obtenue à l'aide du paramètre d'interaction χ suivant:

$$\chi = \left(0.0068 - \frac{2.94}{T} \right) (1 - 1.77\phi_2 + 0.88\phi_2^2) \quad (22)$$

C'est un diagramme de type LCST montrant un accord satisfaisant entre les données expérimentales et le modèle théorique. Il importe également d'examiner la variation de

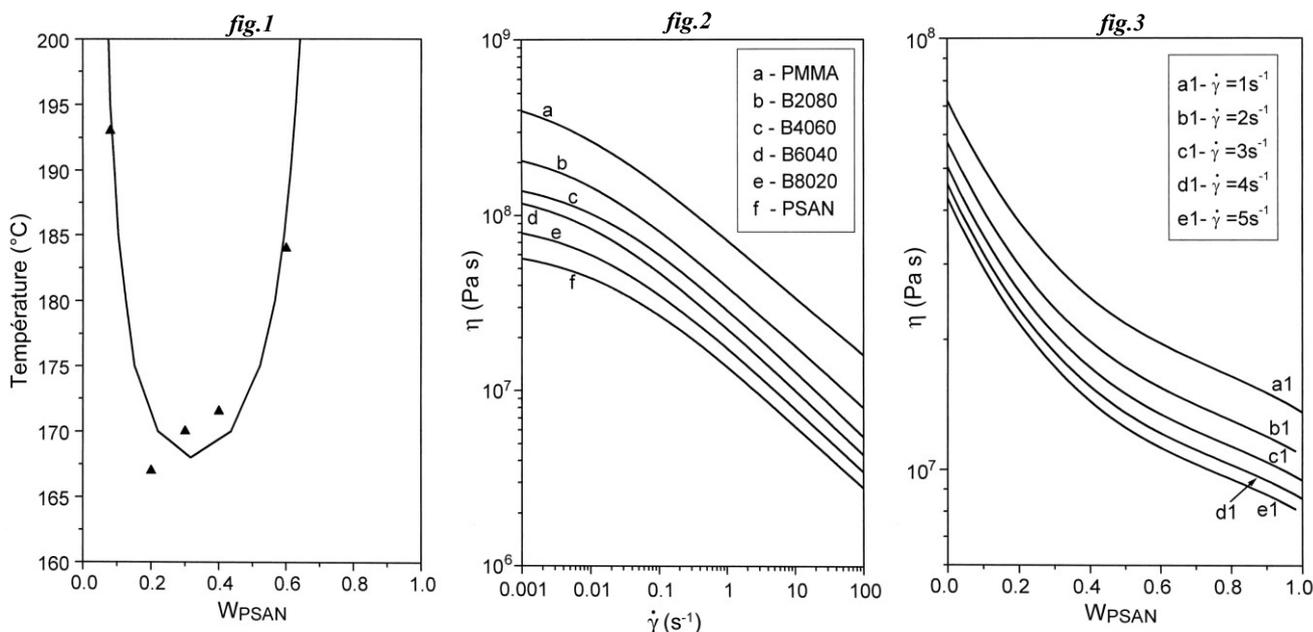


Figure 1: Diagramme de phase du mélange PSAN/PMMA à l'état stagnant. Les symboles représentent les températures des points troubles d'après la référence 1.

Figure 2: Variation de la viscosité du mélange en fonction du taux de cisaillement à la température 156°C. Les courbes a-f correspondent à des fractions volumiques croissantes de PSAN variant de 0% (a : PMMA à l'état pur) à 100% (f : PSAN à l'état pur).

Figure 3: Variation de la viscosité du mélange PSAN/PMMA à la température 156°C en fonction de la fraction volumique du PSAN à différents taux de cisaillement.

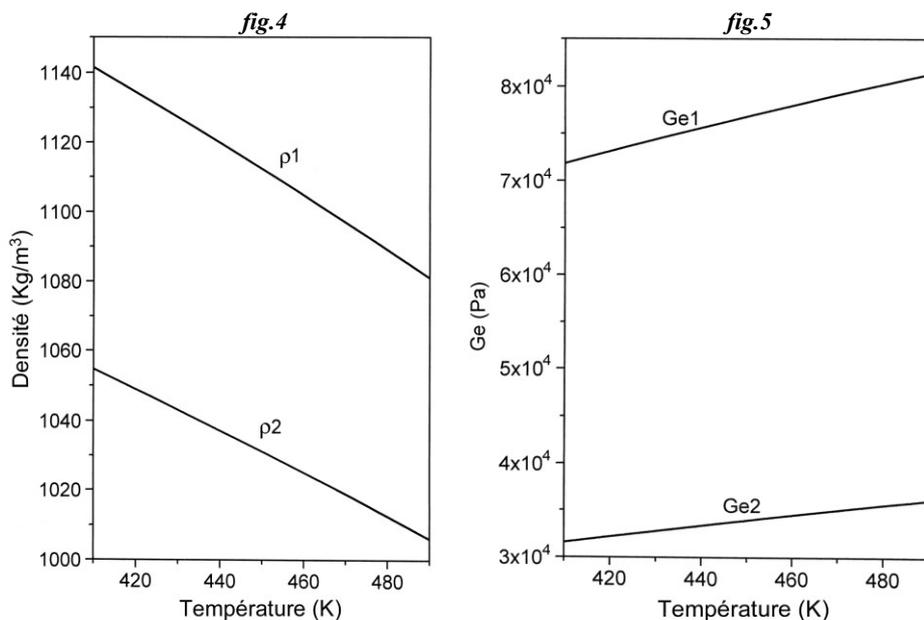


Figure 4: Variation des densités ρ_1 (PMMA) et ρ_2 (PSAN) en fonction de la température.

Figure 5: Variation des modules d'élasticité G_{e1} (PMMA) et G_{e2} (PSAN) en fonction de la température.

la viscosité et du module de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. C'est l'objet du paragraphe suivant.

Viscosité

La variation de la viscosité avec le taux de cisaillement est examinée à chaque composition du mélange dans un domaine de température variant de 140 à 200°C. Nous considérons des taux de cisaillement allant de 10^{-3} à 10 s^{-1} .

La figure 2 donne un exemple de la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à la température 156°C. On peut également construire les courbes de viscosité en fonction de la composition et du taux de cisaillement. Ces variations sont données sur la figure 3.

La viscosité diminue systématiquement avec la fraction volumique de PSAN. Il y'a un facteur 5 entre la viscosité du PMMA et celle du PSAN et, dans tous les cas, la viscosité diminue substantiellement lorsque le taux de cisaillement augmente.

Module de cisaillement

Le module de cisaillement du polymère pur est calculé à l'aide de l'équation (18) dans laquelle la

densité du polymère est déterminée en fonction de la température en résolvant l'équation d'état de Sanchez-Lacombe (équation 19). Cette résolution donne la variation de la densité avec la température comme le montre la figure 4 sur un intervalle allant de 140 et 200°C. Nous observons que la densité des deux polymères diminue linéairement avec la température. Ces calculs permettent également d'avoir la dépendance du module de cisaillement des polymères purs en température et les résultats sont

représentés sur la figure 5. Il y'a un léger accroissement des modules en fonction de la température. En conclusion, on peut dire que c'est la variation de la viscosité avec la composition qui représente l'influence déterminante sur la miscibilité du mélange considéré.

Corrélation entre la forme de la courbe viscosité-composition et la miscibilité du mélange

Une analyse simple de l'équation (2) montre que lorsque ΔE_s est négatif, la dérivée seconde de la viscosité par rapport à ϕ_2 est positive. Ceci est une condition suffisante pour qu'un écoulement simple induise la dissolution du mélange et donc s'oppose à la séparation de phases. Les diagrammes de phases du mélange PSAN-PMMA à différents taux de cisaillement donnés par la figure 6 montre que l'amélioration de la miscibilité du mélange augmente avec l'accroissement du taux de cisaillement. A mesure que $\dot{\gamma}$ augmente, le diagramme de phases subit un décalage vers le haut indiquant que la région à une phase s'étale sur un domaine plus grand.

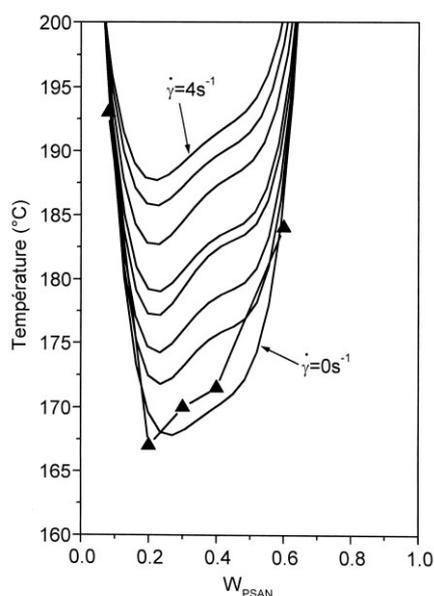


Figure 6: Diagrammes de phases du mélange PSAN/PMMA en présence d'écoulement. De bas vers le haut, les lignes continues représentent les spinodales calculées aux taux de cisaillement suivants 0.0 (état stagnant), 0.2, 0.4, 0.8, 1, 2, 3 et 4 s^{-1} , respectivement. Les symboles représentent la température du point trouble à l'état stagnant pour plusieurs compositions du mélange PSAN/PMMA.

CONCLUSION

L'effet de l'écoulement sur la miscibilité des mélanges de polymères a été étudié à l'aide du concept de l'énergie accumulée et de l'énergie libre de Gibbs généralisée. A l'état stagnant, le modèle de Flory-Huggins est suffisant, à condition de connaître le paramètre d'interaction χ . Ce paramètre est obtenu à l'aide d'un ajustement avec les données expérimentales. La variation de la viscosité et du

module de cisaillement en fonction de la composition influence directement l'énergie élastique accumulée et, par conséquent, la miscibilité du mélange. La présence d'un cisaillement simple d'écoulement engendre soit la dissolution soit l'homogénéité du système, selon la forme de la courbe de variation de l'énergie libre en fonction de la composition. Si la courbure de l'énergie E_s en fonction de ϕ_2 est négative, le cisaillement provoque une séparation de phases. Dans le cas contraire, on observe l'homogénéisation du mélange due au cisaillement. Une valeur positive de $\frac{\partial^2 \eta}{\partial \phi_2^2}$ apparaît comme une condition suffisante pour

produire une dissolution du mélange, ce qui est observé en tous cas pour le système PSAN-PMMA. Le diagramme de phases calculé à différents taux de cisaillement montre une dissolution du mélange d'autant plus importante que le taux de cisaillement est élevé. Une étude plus détaillée de ce phénomène fera l'objet d'une communication future.

REFERENCES

- [1]- Soontaranum, Higgins J.S., Papathanasiou T.D., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, Vol. 67, (1996), pp. 191-212.
- [2]- Cheikh Larbi F.B., Malone M.F., Winter H.H., Halary J.L., Leviet M.H. Monnerie L., *Macromolecules*, Vol. 21, (1988), pp. 3532-3534.
- [3]- Wu R., Shaw M.T., Weiss R.A., *J. Rheol.*, Vol. 36, (1992), p. 160.
- [4]- Lyngaae-Jorgenson J., Sondergaard K., *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 27, (1987b), pp. 351-358.
- [5]- Katsaros J.D., Malone M.F., Winter H.H., *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 29, (1989), pp. 1434-1445.
- [6]- Fernandez M.L., Higgins J.S., Richardson S.M., *Trans. Inst. Chem. Eng., Part A*, Vol. 71, (1993), pp. 239-244.
- [7]- Ver Strate G., Philippoff W., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, Vol. 12, (1974), pp. 267-275.
- [8]- Wolf B.A., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, Vol. 8, (1987), pp. 461-466.
- [9]- Rangel-Nafaile C., Metzner A.B., Wissbrun K.F., *Macromolecules*, Vol. 17, (1984), pp. 1187-1195.
- [10]- Kammer H.W., Krummerloewe C., Kessler J., Melior J.P., *Polymer*, Vol. 32, (1991), p. 1488.
- [11]- Horst R., Wolf B.A., *Macromolecules*, Vol. 26, (1993), pp. 5676-5680.
- [12]- Flory J.P., "Principles of Polymer Chemistry"; Cornell University Press: Ithaca, NY, (1969), pp. 191-212.
- [13]- Sanchez I.C., Lacombe R.H., *J. Phys. Chem.*, Vol. 80, (1976), p. 222.
- [14]- Marruci G., *Trans. Soc. Rheol.*, Vol. 16, (1972), pp. 321-330.
- [15]- Lodge A.S., *Rheo. Acta*, Vol. 1, (1958), p. 7.
- [16]- Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 77, (1955), p. 3701.
- [17]- Yasuda R., Armstrong R.C., Cohen R.E., *Rheol. Acta*, Vol. 20, (1981), p. 163.
- [18]- Carley J.F., *J. Polym. Sci.*, Vol. 25, (1985), p. 1017.
- [19]- Pavawongsak S., "Effect of Molecular Architecture and Specific (Long-dipole) Interaction on the miscibility of Polymer Blends", Ph.D. Thesis, Imperial College, (1996).
- [20]- Tsenoglou C., *J. Polym. Sci., Part B*, Vol. 26, (1988), pp. 2329-2339, *Fluid phase equilibria*, Vol. 121, (1996), pp. 273-292. □