HAL
open science

Rhéocinétique lors de la polymérisation avec séparation de phase dans un système thermoplastique/thermodurcissable.

Laure Meynié, Laurent Tribut, Françoise Fenouillot, Jean-Pierre Pascault, Christian Carrot

To cite this version:

Laure Meynié, Laurent Tribut, Françoise Fenouillot, Jean-Pierre Pascault, Christian Carrot. Rhéocinétique lors de la polymérisation avec séparation de phase dans un système thermoplastique/thermodurcissable.. Rhéologie et procédés de transformation (GFR 2005), Oct 2005, Nice, France. 337p + 1CD-Rom. ujm-00072944

HAL Id: ujm-00072944

https://ujm.hal.science/ujm-00072944

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.

Rhéocinétique lors de la polymérisation avec séparation de phase dans un système thermoplastique/thermodurcissable

L. Meynié*, L. Tribut*, F. Fenouillot *, J.P. Pascault*, C. Carrot**

**Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, UMR CNRS 5627 Ingénierie des Matériaux Polymères, INSA de Lyon.*
***Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, UMR CNRS 5156, Université Jean Monnet, Saint Etienne.*

Résumé :

Pour les matériaux polymères, la combinaison de l'écoulement et de la réaction chimique dans un outillage de transformation permet de générer in situ des structures ou des morphologies particulières à l'origine de nouvelles propriétés. Le contrôle du procédé requiert alors la connaissance de l'évolution de la rhéologie du système pendant la réaction chimique (rhéocinétique). Le travail exposé s'attache à décrire l'évolution des modules dynamiques d'un système complexe thermoplastique/thermodurcissable (polystyrène/époxy-amine) lors de la polymérisation du thermodurcissable. Les précurseurs du réseau sont initialement miscibles à haute température mais une séparation de phase sous forme de nodules sphériques intervient en cours de polymérisation. Des mesures microcalorimétriques de l'évolution de la transition vitreuse du thermoplastique et des observations en microscopie de la séparation de phase ont été réalisées. L'évolution des modules du système complexe au cours du temps a été suivie en rhéométrie dynamique. Sur cette base expérimentale, un modèle rhéocinétique prédictif des modules de perte et de conservation a été développé. Il intègre les phénomènes de séparation de phase, de variation de la température de transition vitreuse, de dilution des enchevêtrements de la phase TP dans le cadre d'un modèle d'émulsion généralisé à partir des modules dynamiques du TP et du TD en cours de polymérisation. La généralisation du modèle d'émulsion est réalisée en prenant en compte les interactions entre les particules de phase dispersée au delà du seuil de percolation mécanique sous la forme d'une loi de mélange.

Mots-clé : Mélange thermoplastique/thermodurcissable, modèle d'émulsion, percolation mécanique, démixtion, rhéocinétique.

1. Introduction

Pour les matériaux polymères, la combinaison de l'écoulement et de la réaction chimique dans un outillage de transformation permet de générer in situ des structures ou des morphologies particulières à l'origine de nouvelles propriétés. Ces concepts ont été appliqués à des mélanges thermoplastique-thermodurcissable dans le cadre du travail de thèse de Laure Meynié au cours duquel ont pu être générés de tels mélanges à partir d'un mélange initial d'un polystyrène thermoplastique avec les monomères précurseurs d'un réseau thermodurcissable polyépoxyde [1-3]. Le mélange initial est homogène dans les conditions choisies et la séparation de phase a lieu lors de la polymérisation du thermodurcissable [4, 5]. Dans des conditions de transformation, le contrôle du procédé requiert la connaissance de l'évolution de la rhéologie du système pendant la réaction chimique (rhéocinétique). C'est ce point particulier qui va être abordé dans le travail présenté ici pour un mélange à 60% de polystyrène et présentant ainsi une morphologie nodulaire au cours de la polymérisation. L'objectif final est la prédiction de l'évolution, au cours du temps, lors de la réaction, des modules de perte et de conservation du mélange à partir des données de base ou empiriques et en particulier des comportements des polymères purs.

2. Matériaux et méthodes expérimentales

Le système choisi est composé d'un polystyrène commercial (Lacqrène, PS1450N, Arkema, M_n=160 kg/mol, I_p=2) et d'un système thermodurcissable à base de diglycidyl ether du bisphénol A (Bakelite, M_n=382.6 g/mol) de degré de polymérisation 1.15 et de 4, 4' méthylènebis (2,6 diéthylaniline) (MDEA, Lonza) en stoechiométrie. Le mélange initial non réagi est préparé avec une micro-extrudeuse DSM 15. Le monomère époxy est mélangé au polystyrène à 150°C, 20t/min pendant 15 minutes puis la MDEA est introduite et le mélange continue pendant 10 minutes à 50 t/min. Les échantillons pour analyse rhéologique sont moulés à 130°C pendant 10 minutes. Dans ces conditions le taux de conversion, vérifié par microcalorimétrie, est négligeable. Une seule fraction massique en thermodurcissable a été considérée (ϕ_∞=0.4). La température de réaction et des études rhéologiques est de 177°C.

L'évolution de la transition vitreuse du thermoplastique a été mesurée par microcalorimétrie différentielle Mettler

TA3000 sous atmosphère d'argon de -100°C à 350°C à 10°C/min. L'étude en microscopie électronique à balayage a permis de décrire l'évolution de la fraction de phase dispersée sous forme de nodules sphériques. Les mesures viscoélastiques en régime linéaire (1% de déformation) sont réalisées dans un rhéomètre dynamique Rheometric Scientific RDAII en utilisant une configuration plateaux parallèles (diamètre 40 mm).

3. Résultats

3.1 Morphologies

La figure 1 visualise les morphologies obtenues à quatre instants lors de réaction. Les nodules de thermodur sont parfaitement identifiables et isolés, leur diamètre n'évolue que peu après le gel. L'analyse d'images a permis d'obtenir ainsi la figure 2 représentant l'évolution du taux volumique de phase dispersée au cours du temps $\phi(t)$.

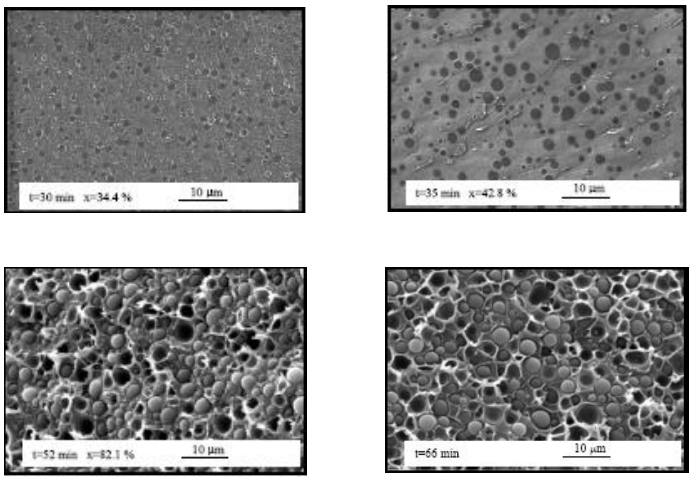

Figure 1: Evolution de la morphologie lors de la réaction.

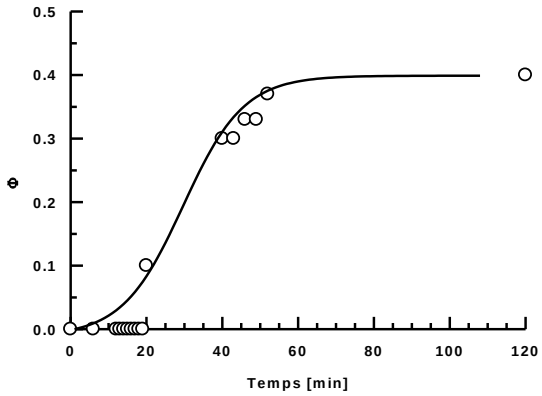

Figure 2: Evolution de la fraction volumique de phase dispersée (traits pleins: calcul à partir de Tg).

3.2 Transition vitreuse

La figure 3 donne l'évolution de la transition vitreuse de la phase thermoplastique lors de la réaction, Tg(t). On observe la déplastification liée au transfert des monomères dans la phase thermodurcissable lors de la séparation de phase. Il faut noter que les graphes 2 et 3 peuvent être calculés l'un de l'autre à partir d'une équation de Fox-Flory en supposant que le polystyrène est plastifié par la fraction de monomères non réagis, ϕ_∞-$\phi(t)$, indiquant que la phase thermodurcissable contient peu de polystyrène et de monomères dissous:

$$\frac{1-\phi(t)}{T_g(t)} = \frac{\phi_\infty - \phi(t)}{T_{gEpoxy}} + \frac{1-\phi_\infty}{T_{gPS}} \qquad (1)$$

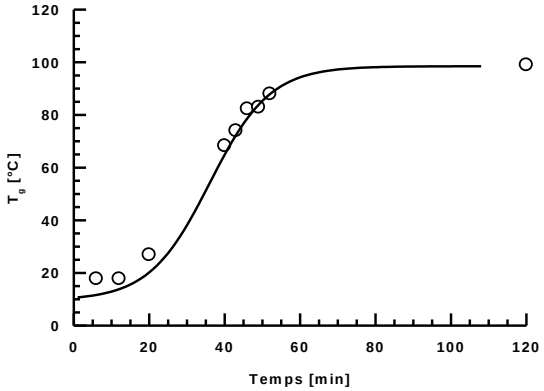

Figure 3: Evolution de la transition vitreuse de la phase thermoplastique (traits pleins: lissage pour le modèle).

3.3 Modules dynamiques de la phase thermodurcissable

La figure 4 montre l'évolution des modules de conservation et de perte du thermodurcissable non dilué au cours de la réaction à l'intérieur du rhéomètre à 177°C à 10 rad/s.

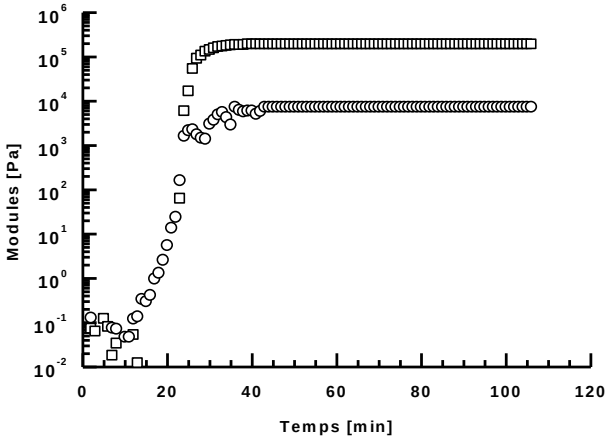

Figure 4: Evolution des modules de perte (O) et de conservation (□) de l'epoxy non dilué à 177°C et 10rad/s.

Il faut noter que la cinétique de polymérisation de l'époxy dans le mélange est différente du fait de la dilution des réactifs. En particulier avant le gel, compte tenu de l'ordre de la cinétique, la vitesse de réaction sera ϕ_∞ fois plus faible. Après le gel, on n'observe pas de modification significative de cinétique due à la dilution.

3.4 Modules dynamiques du mélange

La figure 5 montre l'évolution des modules de conservation et de perte du mélange au cours de la réaction à l'intérieur du rhéomètre à 177°C à 10rad/s.

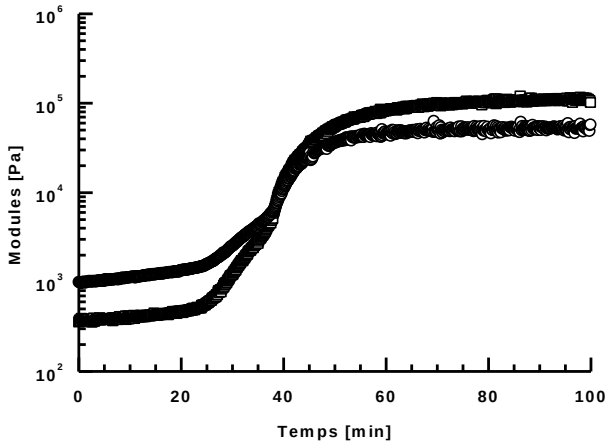

Figure 5: Evolution des modules de perte (O) et de conservation (□) du mélange à 177°C et 10rad/s.

4. Modèle rhéocinétique

4.1 Les contributions au modèle

Le modèle rhéocinétique proposé prend en compte quatre phénomènes contribuant au comportement rhéologique observé:

-déplastification progressive de la matrice polystyrène impliquant une modification de la transition vitreuse et donc du volume libre,

-dilution du réseau d'enchevêtrements par l'époxy non polymérisé,

-comportement d'émulsion après apparition de la phase thermodurcissable ségrégée,

-apparition d'interactions entre les particules dispersées à un volume critique pouvant être assimilée à une percolation mécanique.

4.2 Déplastification

L'incorporation des monomères du thermodurcissable dans la phase dispersée lors de la polymérisation donne lieu à une déplastification progressive de la phase polystyrène (voir Figure 3). Ce phénomène conduit à une modification du volume libre qui peut être prise en compte par une modification des temps de relaxation du polystyrène pur à T°C en utilisant un facteur de translation a sous la forme:

$$\log(a) = -\frac{C_1^g(T-T_g(t))}{C_2^g+T-T_g(t)} + \frac{C_1^g(T-T_{gPS})}{C_2^g+T-T_{gPS}} \qquad (2)$$

où:

$T_g(t)$ est issu de l'expérience (Figure 3),

T_{gPS} est la transition vitreuse du polystyrène.

C_1^g et C_2^g sont les coefficients de WLF à T_g pour le polystyrène.

4.3 Dilution

L'effet diluant des monomères vis à vis des enchevêtrements est pris en compte par un facteur de dilution en $1-\phi_\infty+\phi(t)$ pour les temps de relaxation et $(1-\phi_\infty+\phi(t))^2$ pour les modules. $\phi(t)$ est obtenu à partir de l'expérience par la Figure 2. Notons que conformément aux indications du paragraphe 3.2, les quantités $\phi(t)$ et $T_g(t)$ peuvent être déduites l'une de l'autre.

4.4 Modèle d'émulsion

Lorque la phase thermodurcissable apparaît sous forme dispersée dans le mélange, le ystème peut être assimilé à une émulsion de deux fluides viscoélastiques. Les modules complexes du mélange sont calculés par le modèle de Palierne avec les modules de la phase dispersée de la figure 4. Pour tenir compte de la modification de cinétique par dilution avant le gel par rapport à l'époxy pur, une expansion de l'échelle des temps d'un facteur lié à la concentration $1/\phi_\infty$ est requis.

4.5 Modèle d'émulsion avec seuil

Cette partie du modèle est la plus originale au sens où elle permet de généraliser le modèle d'émulsion au delà des fractions volumiques où il y a interaction entre les particules. En effet, on suppose que lorsque le taux de phase dispersé excède un volume $\phi_p=1-\phi_m$ où il y a percolation mécanique, il y a création d'un chemin de percolation continu dont l'importance dans le module final est relative au volume concerné $\phi-1+\phi_m$ de phase percolée. ϕ_m est le volume de compactage maximum pour les sphères Les modules de l'ensemble sont alors exprimés comme:

$$G^*=G^*(\text{Palierne})+(\phi(t)-1+\phi_m)G^*(\text{Epoxy}) \qquad (3)$$

4.6 Application

La figure 6 donne le résultat de la modélisation incluant les quatre contributions mentionnées ci-avant. La transition vitreuse du polystyrène a été mesurée expérimentalement à 99°C, Les coefficients de WLF à Tg pour le polystyrène sont C_1^g=11.2, C_1^g=50°. Les valeurs diffèrent quelque peu des valeurs couramment utilisées

pour le PS à T_g, ceci est probablement lié à la présence des monomères de l'époxy. Le rapport tension interfaciale sur rayon des particules est pris à 500 N mais importe peu sur le calcul. Dès son apparition, la phase thermodurcissable est en effet fortement élastique et l'effet de seuil prime sur les autres contributions de mélange. Le volume de compactage ϕ_m=0.82 indique des sphères polydispersées en taille.

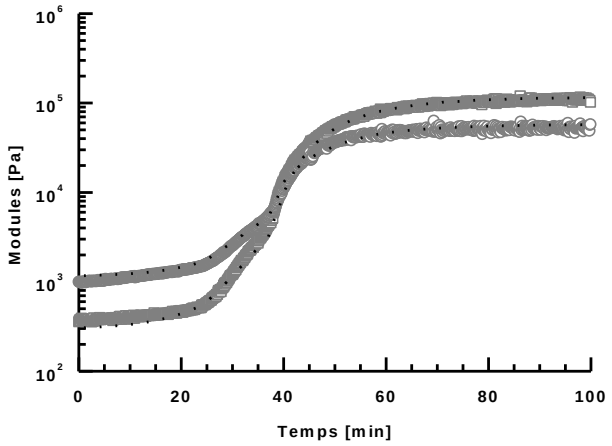

Figure 6: Evolution des modules de perte (O) et de conservation (□) du mélange et modèle (—) à 177°C et 10rad/s.

5. Conclusion

Le travail présenté aborde la modélisation du comportement rhéologique en régime linéaire d'un mélange thermoplastique-thermodurcissable polystyrène-époxy en cours de polymérisation. Le comportement observé lié aux phénomènes simultanés de polymérisation et de démixtion est bien modélisé par un modèle rhéocinétique prenant en compte quatre contributions: déplastification progressive du polystyrène, dilution du réseau d'enchevêtrements, comportement d'émulsion, interactions entre particules. Le dernier phénomène est modélisé par une effet de seuil ajouté au comportement de l'émulsion. Le calcul peut être réalisé à partir de la connaissance du comportement du polystyrène pur, de la variation de la température de transition vitreuse de la phase thermoplastique et du comportement du thermodur seul en cours de polymérisation. Pour être complètement prédictif, l'ensemble devrait intégrer une modélisation de la variation de la température de transition vitreuse de l'époxy à partir de la cinétique chimique de polymérisation. Cette phase du travail est en cours de réalisation dans le cadre de la thèse de Laurent Tribut.

[1] Riccardi, C.C., Borrajo, J., Meynié, L., Fenouillot, F., Pascault, J.P. Thermodynamic analysis of phase separation during the polymerization of a thermoset into a thermoplastic matrix. Part 1: Effect of composition on cloud point curves. *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics*, 42, 1361-1368 (2004).

[2] Riccardi, C.C., Borrajo, J., Meynié, L., Fenouillot, F., Pascault, J.P. Thermodynamic analysis of phase separation during the polymerization of a thermoset into a thermoplastic matrix. Part 2: Prediction of morphologies and thermal properties. *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics*, 42, 1351-1360 (2004).

[3] Meynié, L., Fenouillot, F., Pascault, J.P. Polymerization of a thermoset system into a thermoplastic matrix. Effect of the shear. Polymer, 45 , 1867-1877 (2004).

[4] Bonnet, A., Pascault, J.P., Sautereau, H., Taha, M., Camberlin, Y. Epoxy-amine thermoset/thermoplastic blends. 1. Rates of reaction before and after phase separation. Macromolecules, 32, 8517-8523 (1999).

[5] Girard-Reydet, E., Sautereau, H., Pascault, J.P., Keates, P., Navard, P., Thollet, G., Vigier, G. Reaction induced phase separation mechanisms in modified thermosets. Polymer, 39, 2269-2280 (1998).