

APPLICATION : MESURE DE LA VISCOSITE DE FORMULATIONS RHEOLOGIQUEMENT COMPLEXES

Le développement de méthodes utilisant les 2 outils rhéologiques disponibles au laboratoire a été motivé par la nécessité de caractériser les formulations retard au feu (RF) dites "intumescents" développées au laboratoire.

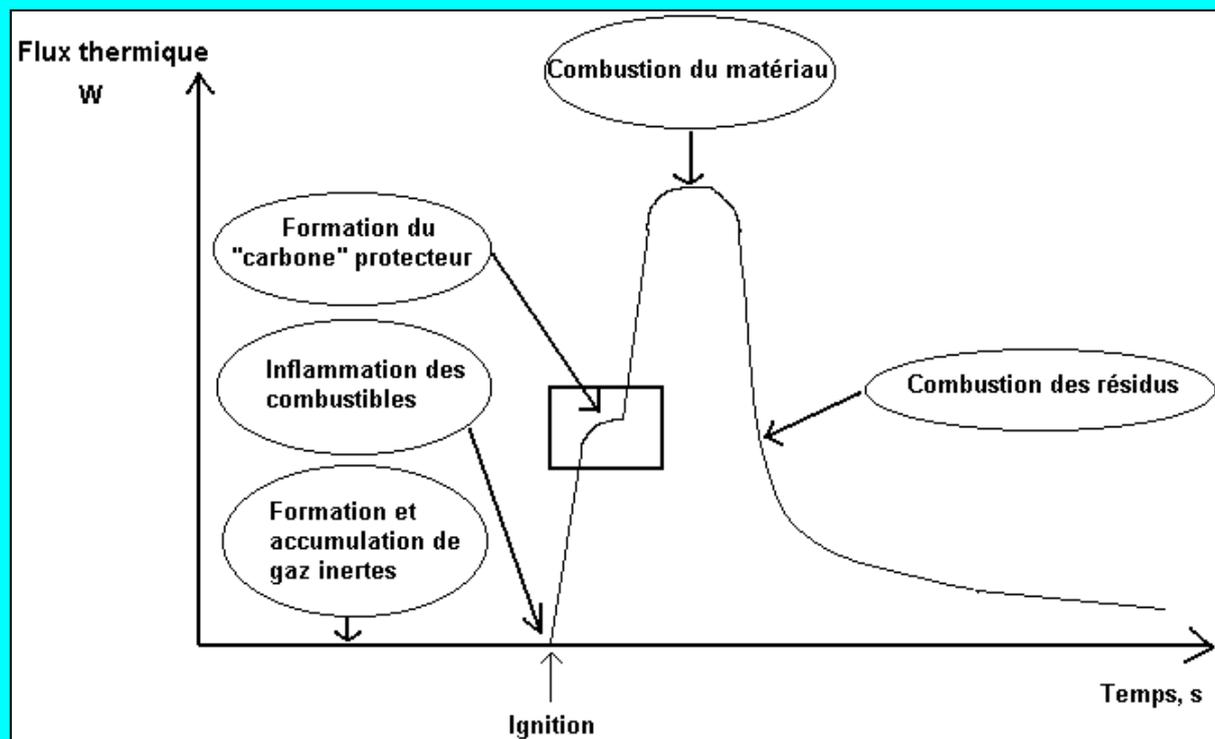
1 L'INTUMESCENCE

L'usage des polyoléfines dans les applications électriques est souvent limité par les propriétés RF médiocres des matériaux utilisés. Une des solutions envisagée pour diminuer la cinétique de l'inflammation (dégradation thermique et thermo-oxydante) est de développer un bouclier vitreux (91) et expansé (92) à la surface du polymère durant le processus d'inflammation. Les systèmes intumescents forment dans les conditions d'un feu un matériau carboné expansé protecteur isolant (93, 94) qui limite, du moins partiellement, les phénomènes de transfert du carburant vers la phase gazeuse, de la chaleur depuis la phase gazeuse vers la phase condensée et enfin la diffusion de l'oxygène vers la phase condensée.

Un système intumescent est généralement composé d'adjuvants spécifiques ajoutés à la matrice polymères qui se décomposent en **3 catégories** : un ou plusieurs **agents de carbonisation** (polyamide 6 [PA 6]), un ou plusieurs **précurseurs d'espèces acides** stables aux températures élevées de 280-550 °C (polyphosphate d'ammonium linéaire) et éventuellement un **agent de gonflement** (95).

La représentation schématique de la figure 63 explique les variations de flux calorimétriques lorsqu'un matériau présentant un comportement intumescent est mis en présence d'une source de chaleur (79 p 79). Ce modèle permet d'expliquer le premier maximum observé lors de l'étude de matériaux intumescents par la formation de la couche expansée protectrice.

figure 63: Comportement thermique d'un matériau intumescent



2 MATERIAU

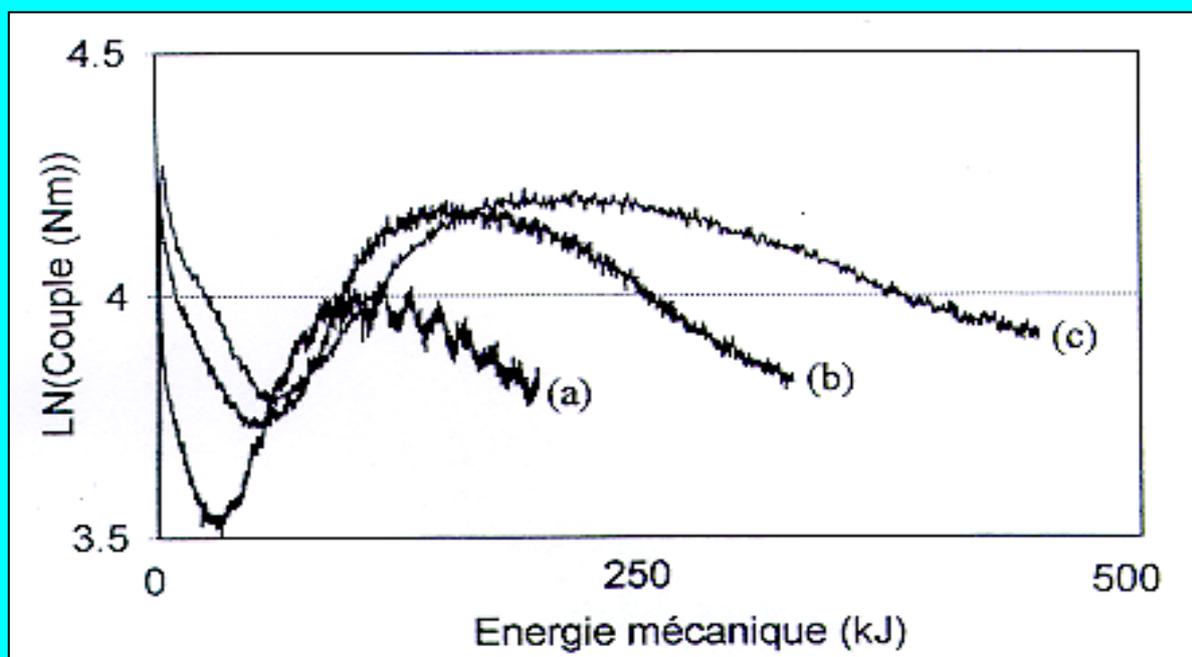
L'intumescence fait intervenir la matrice polymère dans le processus de dégradation ce qui nécessite l'optimisation du ratio agent de carbonisation / précurseur d'espèces acides afin d'obtenir des propriétés "retard au feu" optimales.

Nous nous intéresserons plus particulièrement dans le cadre de cette étude à la caractérisation rhéologique de la formulation additivée **EAP 5140** à base d'EVA 8 contenant 33.3 % pondéral d'APP 422 et 6.7 % pondéral de PA 6. L'APP 422 est un polyphosphate d'ammonium linéaire $((\text{PO}_3\text{NH}_4)_n$ $n = 700$, fraction soluble dans l'eau < 1 %) commercialisé par HOECHST (Hostaflam AP 422, température de dégradation de 250 °C, densité égale à 1.9). Le PA 6, commercialisé par NYLTECH (Technyl 140 CP 80, point de fusion égal à 228 °c, densité à 260 °c égale à 0.990) est l'agent de carbonisation mais confère également à la formulation des propriétés mécaniques. Cette formulation présente des propriétés RF intéressantes (LOI = 31 %, classement V0 en UL 94).

Cependant, la mise en œuvre de cette formulation pose de nombreuses difficultés. En effet, un mécanisme thermo-mécanoradicalaire conduit, lors de la mise en œuvre, à une modification des propriétés du polymère initial (79 p 83).

La perte du caractère thermoplastique déjà mise en évidence sur l'EVA 8 (figure 33) est parfaitement illustré par la figure 64 qui tend à montrer que le phénomène d'épaississement intervient pour des valeurs d'énergies mécaniques comparables lors des essais menés au malaxeur.

figure 64: Valeurs de couple lors du traitement mécanique de l'EVA 8) à 195 °C au malaxeur, fonction de l'énergie mécanique fournie pour différentes vitesses de rotation



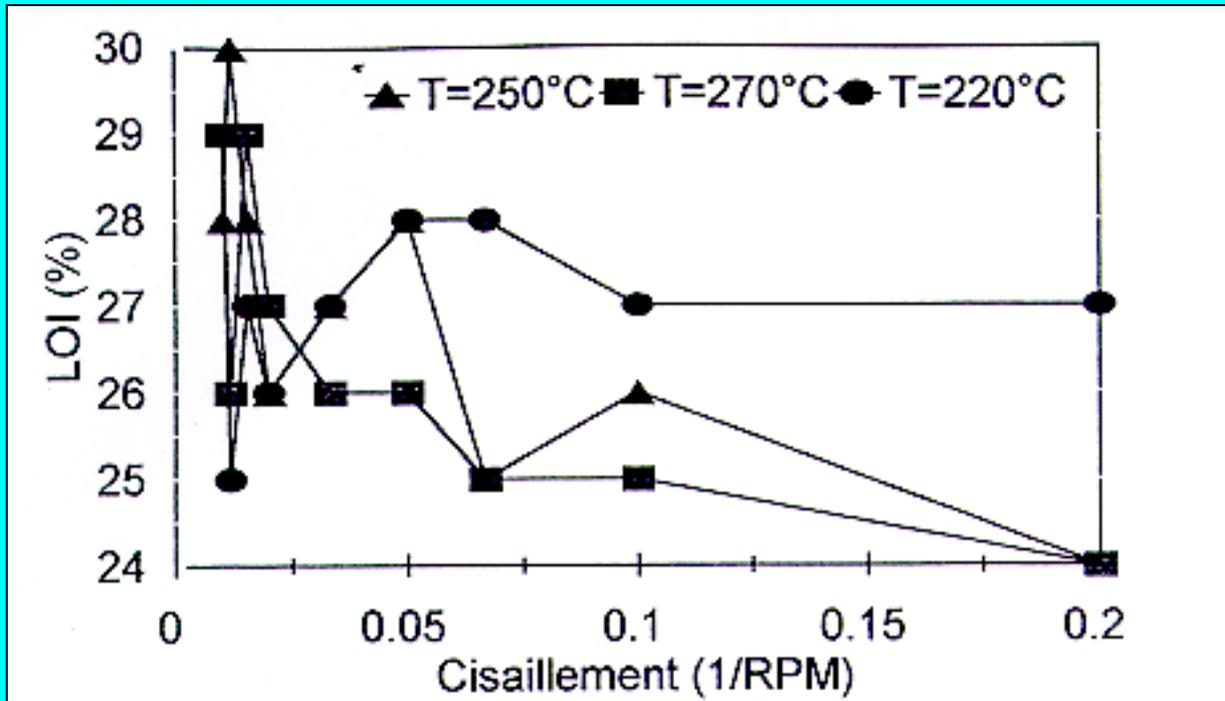
- a : 15 rotations par minute
- b : 30 rotations par minute
- c : 50 rotations par minute

L'intumescence met en jeu, lors de sa formation, de nombreuses interactions chimiques et il apparaît que les propriétés ignifugeantes de la formulation sont fonctions des conditions de mise en œuvre de celle-ci. Une étude menée sur la formulation EAP 5140 avec l'ensemble d'extrusion à vis jumelles en contrarotation DSK 42/7 (annexe III) indique que les propriétés retard au feu de la formulation varient en fonction de la vitesse de rotation des vis (figure 65).

Les performances de la formulation sont optimales, quelle que soit la température matière du matériau, lorsque la vitesse de rotation des vis est rapide (environ 100 rotations/minute) c'est à dire lorsque le cisaillement est important et, en conséquence, le temps de séjour dans l'ensemble d'extrusion court. Aux vitesses de rotations inférieures, la propriété "retard au feu" décroît avec une augmentation du temps de séjour et/ou de la température. Cependant, ce comportement classique n'est pas systématiquement observé puisque que des propriétés RF intéressantes sont obtenues avec des températures matières relativement basses (< 250 °C) lorsque que la rotation des vis est inférieure à 20 rotations/minute et que,

conséquence, le temps de séjour dans l'ensemble d'extrusion est long.

figure 65: Valeurs du LOI de la formulation EAP 5140 fonction de la vitesse de rotation des vis lors de la transformation de la formulation dans un ensemble d'extrusion à vis jumelles en contrarotation à différentes températures.



Ces variations de performances n'ont pas été corrélées avec un épaississement du matériau durant sa mise en œuvre. De même, l'épaississement de l'EVA 8 observé lors des essais au malaxeur n'ont pas été confirmés par les mesures de viscosité avec les filières capillaires quelle que soit la température matière. Ce phénomène s'explique par un temps de séjour beaucoup plus long dans le malaxeur par rapport à l'ensemble d'extrusion ce qui laisse présager que le temps d'application des contraintes thermomécaniques joue un rôle primordial dans le processus d'épaississement.

Les mesures de viscosité seront également réalisées sur une seconde formulation **EA 7030** à base d'EVA 8 chargée à 40 % d'APP 750. L'APP 750, formulation industrielle commercialisée par HOECHST (Hostaflam AP 750, température de dégradation de 250 °C, densité égale à 1.422) est un mélange de polyphosphate d'ammonium linéaire ((PO_3NH_4)_n n inconnu) et d'un ester aromatique du tri (2-hydroxy éthyle) – isocyanurate enrobé par une résine époxy.

Cette formulation présente des propriétés FR intéressantes (96) avec un LOI égal à 40 % et un classement VO en UL 94.

L'évolution de la viscosité est un indicateur représentatif des transformations

chimiques du matériau. La question est donc de savoir si une matrice à base d'EVA 8 associés à des éléments plus réactifs c'est à dire l'APP 422 pour la formulation EAP 5140 et l'APP 750 dans le cas de la formulation EA 7030 peut subir **des modifications chimiques ayant une influence sur les propriétés d'écoulement** lors de la mise en œuvre avec l'ensemble d'extrusion vis-fourreau 30/25D.

2 PARTIE EXPERIMENTALE

La préparation des formulations complexes est effectuée en deux temps. L'ensemble d'extrusion vis-fourreau étant un mauvais outil de mélange (Annexe I), les matériaux complexes sont d'abord préparés avec l'ensemble d'extrusion à vis jumelles en contrarotation DSK 42/7 (annexe III) par double passage en vis afin d'améliorer l'homogénéité. Six kilogrammes de chaque formulation sont préparés par lot de un kilogramme, le tableau 8 reprend les paramètres opératoires du procédé :

tableau 8 : Préparation des formulations complexes

		Température matière °C	V Tours.mn ⁻¹	C N.m.Rad ⁻¹	Débit g.mn ⁻¹	Temps de séjour s
EA 7030	1 ^{er} passage	180	55	40-50	17.2	87
	2 ^{ème} passage	180	55	50-60	33	45
EAP 5140	1 ^{er} passage	230	55	20-30	27.8	60
	2 ^{ème} passage	230	55	50	29	56

La formulation EAP 5140 est mise en forme à la température matière de 230°C pour permettre une incorporation correcte du PA 6 dont le point de fusion est de 228 °C qui correspond à la température de dégradation chimique de l'EVA 8 (figure 32).

Les valeurs de couple, débit et temps de séjour indiquées pour la première extrusion correspondent à une moyenne car les six lots sont extrudés successivement à la différence du second passage qui consiste en un lot unique préalablement homogénéisé. Le débit d'alimentation est régulé pour maintenir des valeurs de couple comprises entre 30 et 60 N.m.Rad⁻¹. Des problèmes d'alimentation surviennent fréquemment lors de la mise en œuvre du mélange EA 7030, en effet, l'APP 750 est une poudre "fluide" et non mottante, qui crée rapidement des passages préférentiels dans la trémie d'alimentation.

La densité des mélanges complexes en sortie de filière (nécessaire à la mesure de viscosité) est calculée à partir de celles des matières premières entrant dans leur composition. **Les densités sont respectivement égales à 0.9752 et 0.89**

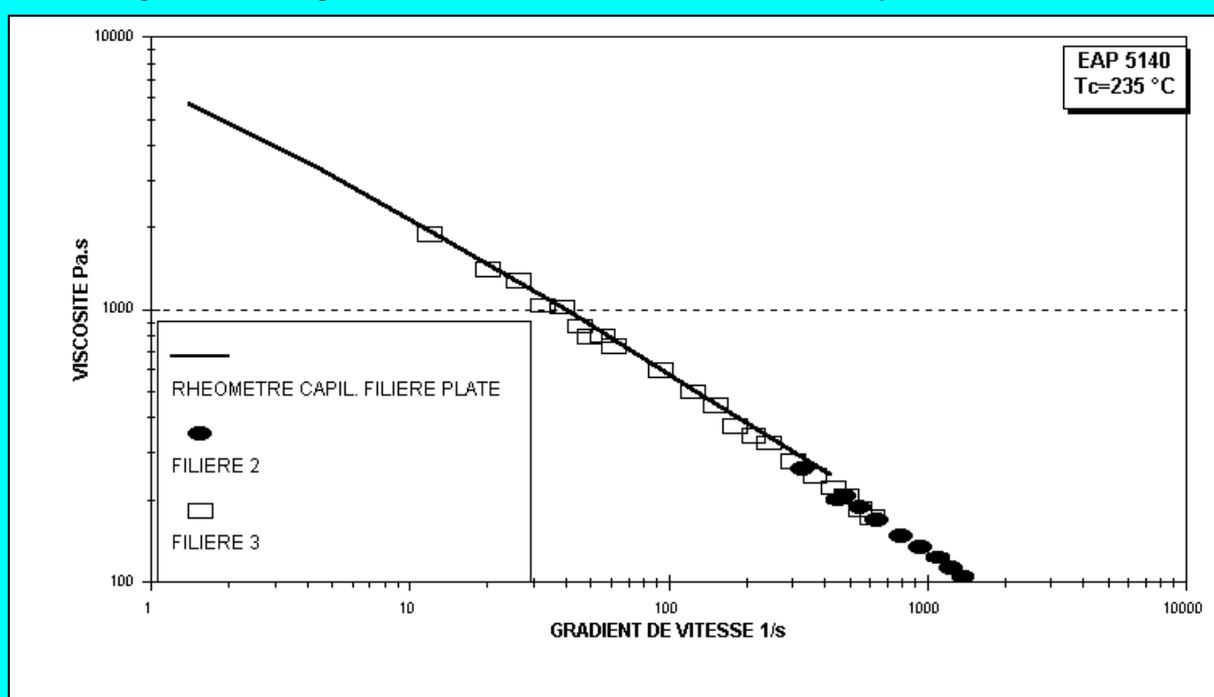
pour les formulations EAP 5140 et EA 7030.

La viscosité de la formulation EAP 5140 est mesurée respectivement avec le rhéomètre capillaire Göttfert associé à une filière plate (annexe II) et avec les filières n°2 et 3 associées à l'ensemble d'extrusion vis-fourreau. Les énergies d'activation relatives à la viscosité ($E_{\dot{\gamma}}$) sont calculées respectivement d'après la formule [10].

3 RESULTATS

Les courbes issues de deux appareillages sont superposables et caractéristiques de la zone rhéofluidifiante d'un polymère comme le montre la figure 66 qui reprend les mesures de viscosité sur la formulation EAP 5140 à la température de 235 °C.

figure 66: Rhéogramme de la formulation EAP 5140 à la température de 235 °C



L'analyse rhéologique des deux formulations EAP 5140 et EA 7030 comparées à celle de l'EVA 8 indique que leurs écoulements sont régis par des lois de puissance comparables (tableau 9).

tableau 9: Paramètres de la loi de puissance pour l'EVA 8 et les formulations EAP 5140 et EA 7030 à la température matière de 235°C avec la filière n°2

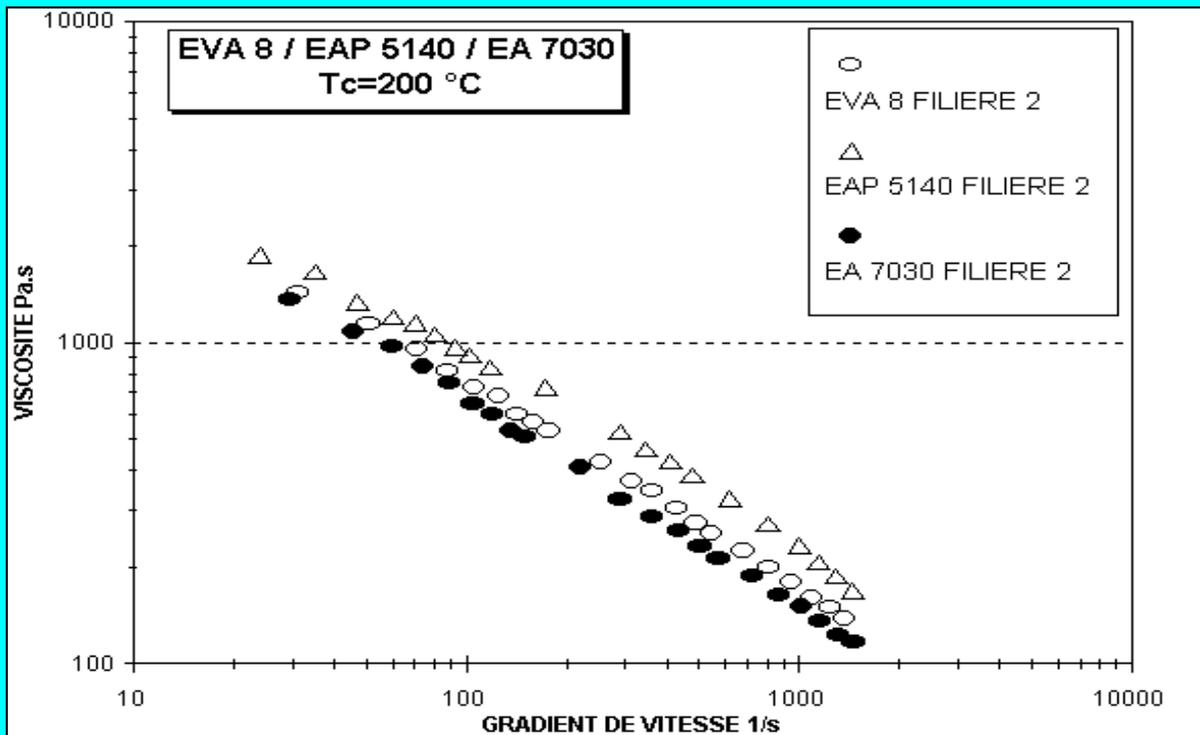
	EVA 8	EAP 5140	EA 7030
K Pa.sⁿ	13268	13456	13037
n	0.37	0.42	0.35
r²	0.99	0.99	0.99
φ	<1/1000	<1/1000	<1/1000

Les indices de pseudoplasticité n sont proches de 0.4 et les valeurs de

consistance K sont comparables.

Ces résultats confirment que le comportement rhéologique des deux formulations complexes est semblable à celui de l'EVA 8 pour les gradients de vitesses étudiés. C'est en effet le polymère majoritaire dans la matrice (EVA 8) qui définit le comportement rhéologique de la formulation (figure 67). Les zones d'écoulement pseudoplastique des 3 formulations sont en effet similaires.

figure 67: Rhéogramme de l'EVA 8, EAP 5140, et EA 7030 à la température de 200 °C avec la filière n°2



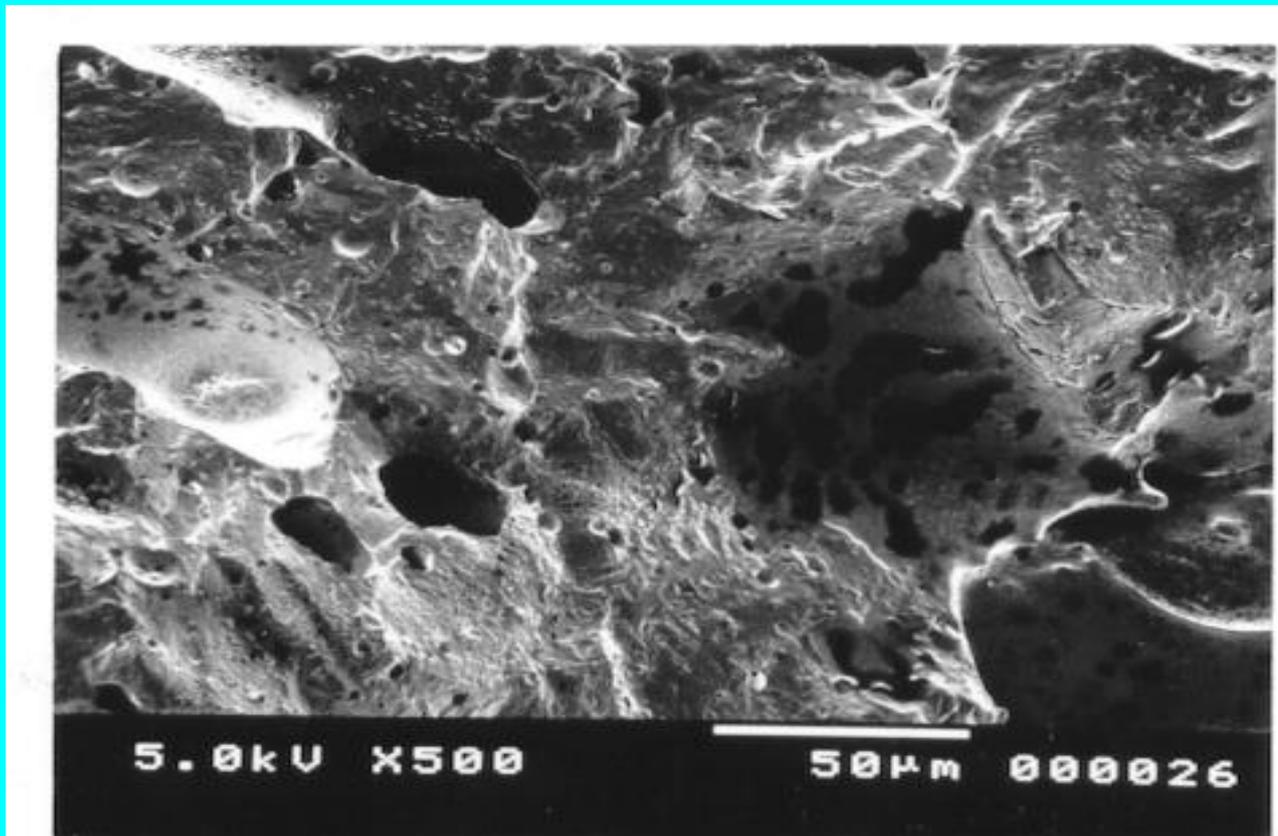
La formulation EA 7030 l'APP 750 qui, étant que plastifiant, diminue la viscosité de la formulation hôte (Mr DELAPASSE, HOECHST, communication, 1997). Cette action est parfaitement vérifiée en considérant la courbe de viscosité de la formulation EA 7030 qui est effectivement plus fluide que l'EVA 8 (diminution relative de viscosité de 14 %).

Par contre, la formulation EAP 5140 est plus visqueuse que l'EVA 8 (augmentation relative de viscosité de 34 %) malgré la présence d'APP422 dont le rôle de plastifiant est masqué par le PA 6 qui, bien qu'en quantité minime (6.7 % pondéral), augmente de façon significative la viscosité de la formulation EAP 5140.

Le PA 6, parfaitement miscible dans la formulation (97), est émulsionné dans l'EVA 8 lors de la mise en œuvre du mélange sous formes de gouttelettes dont le diamètre varie de 5 à 10 μm . La figure 68 montre les empreintes formées par les

gouttelettes de PA 6 qui est au préalable dissout par une attaque à chaud avec le formaldéhyde.

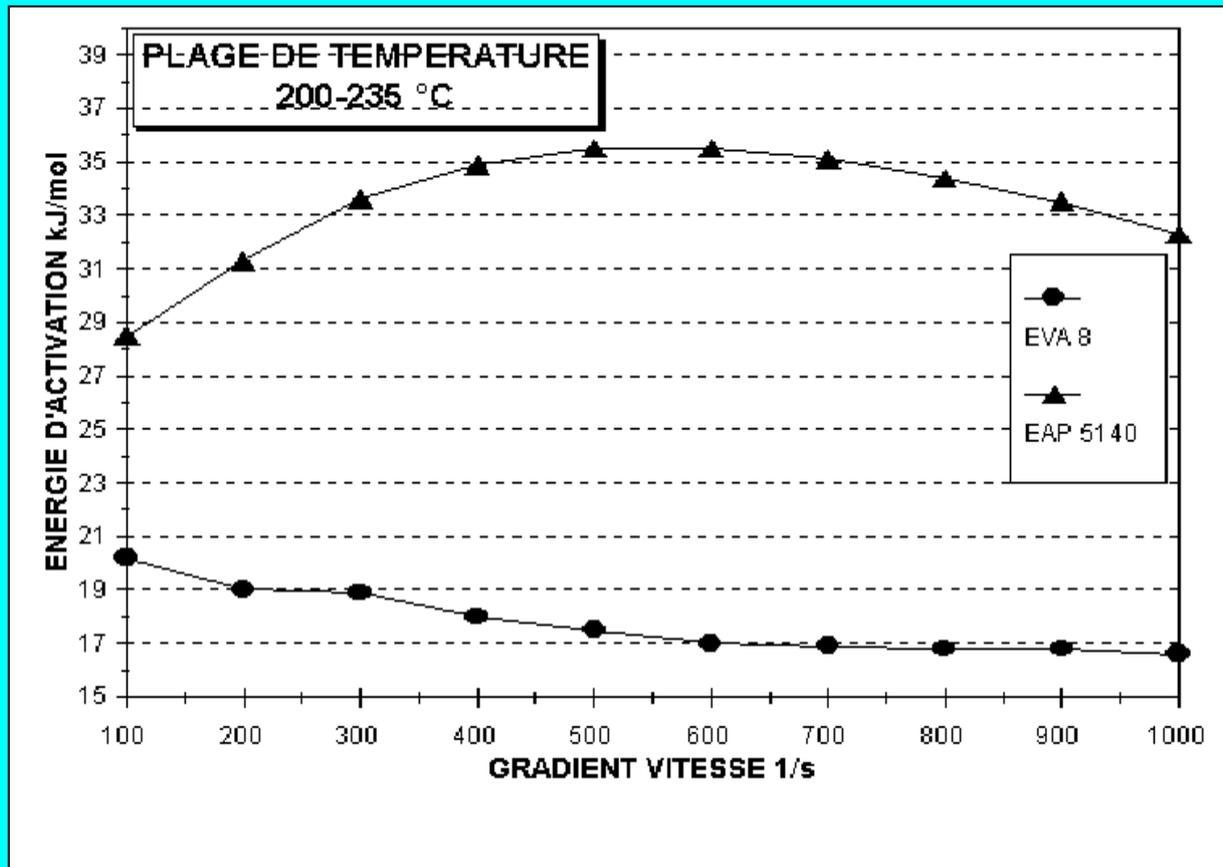
figure 68: Profil de rupture de la formulation EAP 5140 au microscope électronique à balayage, grossissement 500



L'étude de la thermodépendance des viscosités est limitée pour des raisons logistiques à celles des formulations EVA 8 et EAP 5140. Elle montre une valeur d'énergie d'activation $E_{\dot{\gamma}}$ très supérieure pour la formulation EAP 5140 (de 1.4 à 2.1 fois plus élevée que l'EVA 8) sur la plage de température de 200 à 235 °C. A la différence de l'EVA 8 dont l'énergie d'activation diminue avec l'augmentation du gradient de vitesse, celle de l'EAP 5140 passe par un maximum à 600 s⁻¹ (figure 69).

Cette observation est tout à fait positive en vue d'une éventuelle mise en œuvre industrielle de la formulation : une augmentation de la température filière en isopression étant liée dans ce cas à une augmentation plus importante du débit massique de la formulation EAP 5140 comparé à celui de l'EVA 8.

figure 69: Comparaison des valeurs de $E_{\dot{\gamma}}$ pour l'EVA 8 et l'EAP 5140 entre 200 et 235 °C



CONCLUSION

Le traitement thermomécanique subi par le matériau durant sa mise en forme modifie ses propriétés "retard au feu". Cependant, il apparaît que les additifs utilisés dans ce cadre de cette étude ne modifient pas fondamentalement le comportement rhéologique des matrices étudiées avec l'ensemble d'extrusion vis-fourreau associé aux filières capillaires.

Le comportement rhéologique des formulations est déterminé par celui du matériau majoritaire (EVA 8 dans notre cas)

L'ajout d'additif modifie la thermodépendance de la formulation et met ainsi en évidence des interactions chimiques entre les différents composants du milieu. L'énergie d'activation E_{γ}^{\bullet} est donc un indicateur représentatif des évolutions chimiques d'un système.

Enfin, il n'a pas été observé de variation des propriétés d'écoulement de la formulations EAP 5140, EA 7030 et EVA 8 en dépit d'une température de traitement supérieure à celle de la température de dégradation de cette dernier.

Deux hypothèses peuvent être proposées : **soient les modifications chimiques intervenues dans le milieu** et mises en évidence avec l'énergie d'activation E_{γ}^{\bullet} n'ont pas d'influence sur la viscosité, **soit le temps d'application des contraintes thermomécaniques** n'a pas permis une évolution importante du degré d'avancement des réactions susceptible de modifier de façon significative la viscosité.

Dans le chapitre suivant, nous allons développer un outil afin de mettre en évidence les paramètres opératoires qui favorisent ces transformations chimiques ayant une influence sur les propriétés d'écoulement en s'intéressant uniquement aux modifications thermomécaniques sur l'EVA 8.

