HAL
open science

Mécanismes d'action de "Polymer Processing Aids" fluorés durant l'extrusion d'un polyéthylène basse densité linéaire : études expérimentales et interprétations

Claire Dubrocq-Baritaud

To cite this version:

Claire Dubrocq-Baritaud. Mécanismes d'action de "Polymer Processing Aids" fluorés durant l'extrusion d'un polyéthylène basse densité linéaire : études expérimentales et interprétations. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008. Français. NNT : 2008ENMP1596 . pastel-00005020

HAL Id: pastel-00005020

https://pastel.hal.science/pastel-00005020

Submitted on 23 Apr 2009

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.

Ecole Doctorale 364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

N° attribué par la bibliothèque

|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux »

présentée et soutenue publiquement par

Claire Dubrocq-Baritaud
Ingénieur ESPCI

Soutenue le 17 décembre 2008

MECANISMES D'ACTION DE « POLYMER PROCESSING AIDS » FLUORES DURANT L'EXTRUSION D'UN POLYETHYLENE BASSE DENSITE LINEAIRE : ETUDES EXPERIMENTALES ET INTERPRETATIONS

Directeurs de thèse : **Evelyne DARQUE-CERETTI**
Bruno VERGNES

Jury :

M.	Ludwig LEIBLER	Rapporteur
M.	David QUERE	Rapporteur
M.	Ahmed ALLAL	Examinateur
Mme	Nadia EL KISSI	Examinateur
M.	Nicolas DEVAUX	Examinateur
M.	Bruno VERGNES	Examinateur
Mme	Evelyne DARQUE-CERETTI	Examinateur
Mme	Françoise GIULIERI	Membre invité

Remerciements

Ce manuscrit présente les travaux de thèse développés au Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF) de l'Ecole des Mines de Paris et en collaboration avec le Centre de recherche appliquée et technique de l'Ouest (CERDATO) de l'entreprise Arkema.

Je tiens d'abord à remercier mes deux directeurs de thèse, Evelyne DARQUE-CERETTI et Bruno VERGNES, Maîtres de recherche à l'Ecole des Mines de Paris, sans qui ce travail n'aurait pu aboutir. J'ai énormément apprécié leur disponibilité, leur enthousiasme et les nombreuses discussions qui ont fait la richesse de ces trois années de thèse.

Ma reconnaissance s'adresse également à Nicolas DEVAUX, Responsable de recherche au Cerdato, qui m'a suivi en tant que tuteur industriel.

Je tiens à remercier Ahmed ALLAL, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, d'avoir présidé mon jury de thèse.

Je voudrais remercier Ludwig LEIBLER, Professeur à l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles (ESPCI), et David QUERE, Professeur à l'ESPCI et Directeur de recherche au laboratoire de Physique et Mécanique des Matériaux Hétérogènes (PMMH), d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail de thèse.

Je remercie aussi Nadia EL KISSI, Chargée de recherche au laboratoire de Rhéologie de Grenoble et Françoise GIULIERI, Chargée de recherche à l'Université de Nice, d'avoir fait partie de mon jury de thèse.

Je remercie sincèrement toutes les personnes du CEMEF qui m'ont aidé et qu'il m'a été agréable de côtoyer : Bernard MONASSE, Thierry COLIN, Erick BROTONS, Bernard TRIGER, Michel-Yves PERRIN, Robert COMBARIEU, Monique REPOUX, Suzanne JACOMET, Christian PEITI et Trystan DOMENECH.

Ma gratitude va aussi vers Luan NGUYEN du CRHEA qui a toujours été accueillant, souriant et disponible, même quand je lui apportais des échantillons non conducteurs et donc difficiles d'analyse.

Enfin, je n'oublie pas tous les gens d'Arkema pour leur aide et leur sympathie, notamment Johann LAFFARGUE et David SILAGY qui ont monté ce formidable projet de recherche, Fabrice MONTEZIN qui m'a accueilli dans son groupe de recherche, Stéphane BIZET, que j'ai souvent sollicité pour des discussions en physicochimie, Ludovic LUCE qui m'a formée en extrusion, David DEPERROIS, pour qui les amas de poudres micrométriques n'ont plus de secret et Patrick DOUAIS qui fut l'un des premiers à partager avec moi son savoir technique.

Je remercie chaleureusement mes amis et ma famille pour m'avoir encouragée durant ces trois années. Je suis très fière d'avoir pu présenter mes travaux devant mes parents et mon papi André sans qu'ils ne se soient endormis ! Merci Laetitia d'avoir été deux fois ma témoin pendant ces 3 ans de thèse : témoin de mariage et témoin de soutenance ! Quant aux parties de pétanque et autres plaisirs de la côte d'azur, je n'aurais pu avoir de meilleurs conseils qu'auprès d'une antiboise et d'un toulonnais : merci à toi, Nadine, et merci à toi, Erick.

Enfin, je ne pourrais jamais autant remercier mon mari Jean-Baptiste, tant pour son soutien affectif et moral que pour sa contribution artistique au manuscrit (voir dessins). Tu es sûrement celui qui a suivi au plus près ma thèse, et ce n'était pas de tout repos ! Merci pour tout, mon cœur.

Sur ce, je vous souhaite une bonne (et dense) lecture !

TABLE DES MATIERES

Introduction et présentation du problème 1

Chapitre I. Synthèse bibliographique

I Les défauts de surface en extrusion 5

I.1 Les instabilités d'extrusion des polymères linéaires 5
I.2 Le défaut de surface ou défaut de « peau de requin » 6
I.3 Origine du défaut de peau de requin 10
I.4 Conclusion 16

II Les « polymer processing aids » (PPAs) fluorés 16

II.1 Présentation 16
II.2 Principales actions des PPAs fluorés en extrusion 17
II.3 Paramètres influençant l'action des PPAs 22
II.4 Tentatives d'explications proposées dans la littérature 27
II.5 Conclusion 39

III Notion de glissement en écoulement de polymères 40

III.1 Introduction 40
III.2 Les mécanismes de perte de cohésion 41
III.3 Les mécanismes de perte d'adhésion 43
III.4 Mécanisme mixte 46
III.5 Conclusion 47

IV Rappels sur la physique des mélanges de polymères 48

IV.1 Contexte 48
IV.2 Modèles de déformation et rupture des gouttes 48
IV.3 Modèles de coalescence 51
IV.4 Taille des gouttes en régime établi 53
IV.5 Relaxation des inclusions déformées 53
IV.6 Conclusion 54

Chapitre II. Caractérisation des polymères et mélanges de l'étude

I Caractéristiques moléculaires et chimiques **56**

I.1 Caractéristiques moléculaires 56

I.2 Liaisons chimiques intra et intermoléculaires 60

II Comportement rhéologique en cisaillement **63**

II.1 Méthodes de mesure 63

II.2 Le PEBDL 65

II.3 Les copolymères fluorés 66

II.4 Le PEG 68

III Caractérisation des énergies de surface **68**

III.1 Rappels bibliographiques 68

III.2 Caractérisation des énergies de surface 74

III.3 Tensions interfaciales et travail d'adhésion entre les polymères de l'étude 78

IV Caractérisation des mélanges-maîtres **79**

IV.1 Mise en forme des mélanges-maîtres 79

IV.2 Morphologie et composition 80

IV.3 Granulométrie 88

V Bilan **91**

Chapitre III. Etude du défaut de peau de requin

I Etude du défaut de surface en rhéométrie capillaire **93**

I.1 Courbes d'écoulement et instabilités 93

I.2 Caractérisation du défaut de peau de requin 97

II Etude du défaut de surface en extrusion **100**

II.1 Description du montage expérimental 101

II.2 Courbes d'écoulement et stabilité des défauts de surface 104

II.3 Caractérisation du défaut de surface en extrusion 106

II.4 Influence de l'état de surface de la filière 109

III Bilan **111**

Chapitre IV. Mécanismes d'action des PPAs en extrusion

I Principe des techniques développées en filière plate **113**

I.1 Mesures des vitesses à la paroi par vélocimétrie laser Doppler 113

I.2 Observation et quantification des dépôts à la paroi 118

I.3 Mode opératoire 126

I.4 Conclusion 128

II Etude cinétique de l'action du PPA FP-2 en extrusion **128**

II.1 Actions macroscopiques 128

II.2 Actions mésoscopiques 131

II.3 Actions microscopiques 133

II.4 Comparaison des actions multi-échelles du FP-2 146

II.5 Conclusion 150

Chapitre V. Etude des paramètres influençant l'action des PPA en extrusion

I Evolution des paramètres macroscopiques d'extrusion **153**

I.1 Introduction 153

I.2 Influence de la concentration en PPA 153

I.3 Influence du débit d'extrusion 155

I.4 Influence de l'état de surface de la filière 156

I.5 Influence de la nature métallique de la filière 157

I.6 Influence de la nature du PPA 158

I.7 Influence de la dispersion du PPA 159

I.8 Bilan 160

II Evolution de l'écoulement en filière **161**

II.1 Introduction 161

II.2 Influence de la concentration en PPA 161

II.3 Influence de l'état de surface de la filière 162

II.4 Influence de la nature du PPA 163

II.5 Bilan 165

III Evolution du dépôt de PPA à la paroi **167**

III.1 Introduction 167
III.2 Influence de la concentration 167
III.3 Influence du débit d'extrusion 170
III.4 Influence de la rugosité de la filière 174
III.5 Influence de la nature métallique de la filière 183
III.6 Influence de la nature du PPA 186
III.7 Influence de la dispersion du PPA 204
III.8 Bilan 207
IV Conclusions 209

Chapitre VI. Interprétation des mécanismes d'action des PPAs

I Comparaison des actions multi-échelles des PPAs 212
I.1 Origine de la chute de pression en filière 212
I.2 Origine du glissement à la paroi de la filière 214
I.3 Corrélation des phénomènes macroscopiques et microscopiques 221
I.4 Bilan 222
II Quel est le moteur du dépôt en filière ? 223
II.1 Un dépôt préférentiellement en filière ? 223
II.2 Un dépôt par transport convectif ? 224
III D'où vient l'adhésion des PPAs à la filière ? 226
III.1 Mouillage statique et travail d'adhésion des polymères sur des surfaces métalliques 226
III.2 Types d'adhésion entre le dépôt et la filière 231
III.3 La question de l'adhésion sur l'or 235
III.4 Bilan 236
IV Comment se développe le dépôt ? 237
IV.1 Les particules de PPA avant dépôt 237
IV.2 Formation du dépôt dans le régime transitoire 238
IV.3 La répartition du dépôt sur la filière 246
IV.4 Bilan sur les mécanismes de dépôt 250
V Comparaison avec le modèle de transport convectif 250
V.1 Etude des hypothèses du modèle 250
V.2 Comparaison du modèle avec nos expériences 251
V.3 Bilan 256
VI Conclusions 257

Conclusion et perspectives 259

ANNEXES 262

I Spectroscopie Infrarouge

II Spectroscopie TOF-SIMS

III Méthodes de quantification de la peau de requin

IV Conditions expérimentales testées en extrusion

V Evolution de la pression en filière et du défaut surfacique avec PPA

VI Compléments sur l'étude du FP-1

VII Vitesse d'écoulement à la paroi et dépôt surfacique

VIII Compléments sur les morphologies des dépôts de FP-2

Notations

Bibliographie

Le marché des polyéthylènes représente plus de la moitié de la production mondiale de matières plastiques (60 millions de tonnes en 2008). Les principales applications des polyéthylènes (PE) sont les films fabriqués par le procédé de soufflage de gaine (environ 80 %).

Du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques et optiques, les polyéthylènes linéaires tels que le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) et le polyéthylène haute densité (PEHD) sont des polymères privilégiés pour la fabrication de films. Or, l'apparition de défauts lors de la mise en forme de ces matériaux est le principal frein à l'augmentation des vitesses de production. Notamment, le défaut de surface appelé « peau de requin » est le premier apparaissant à la surface des extrudats.

De manière à éliminer ce défaut de surface, des « Polymer Processing Aids » (PPAs) à base de fluoropolymères sont utilisés industriellement depuis plus de 20 ans (Fig. 1). Quelques centaines de ppm de ces additifs suffisent à repousser à plus fort débit la peau de requin. Ils permettent aussi de diminuer la perte de charge et abaissent le gonflement en sortie de filière. Du fait de ces multiples effets, les PPAs fluorés sont très intéressants pour de nombreuses applications industrielles. Cependant, il n'y a pas réellement d'optimisation dans leurs utilisations car peu d'études se sont réellement penchées sur le mécanisme d'action des PPAs.

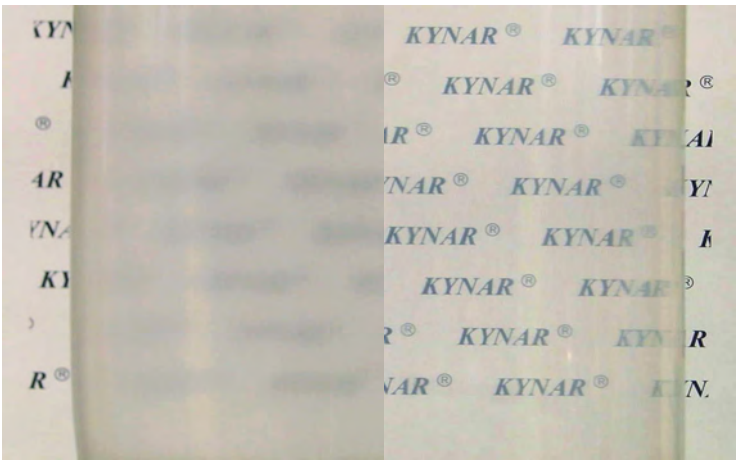


FIG. 1: *Films de PEBDL obtenus par soufflage de gaine sans PPA (à gauche) et avec 300 ppm de PPA Kynarflex® Arkema (à droite). La rugosité de surface du film disparaît avec l'utilisation de PPA fluoré.*

L'objectif de cette thèse, en collaboration avec la société Arkema, est d'apporter des éléments de compréhension sur les mécanismes d'action des PPAs fluorés. La plupart des polymères fluorés utilisés industriellement sont des copolymères de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropène. Nous avons donc choisi d'étudier l'action de ces copolymères fluorés sur un PEBDL présentant un défaut de peau de requin prononcé.

Les travaux de cette thèse sont traités dans ce manuscrit en six chapitres.

Dans un premier temps, nous présentons des études préliminaires.

Tout d'abord, nous situons le contexte de l'étude en faisant état des connaissances actuelles sur le défaut de peau de requin et les PPAs (**Chapitre 1**).

Nous présentons ensuite la caractérisation rhéologique et physico-chimique des polymères et des mélanges de l'étude, ce qui nous permet d'évaluer les propriétés importantes de chaque polymère (**Chapitre 2**).

Le défaut de peau de requin du PEBDL est alors analysé par rhéométrie capillaire et en extrusion, afin de trouver une gamme de conditions opératoires dans laquelle il est possible d'étudier l'action des PPAs sur ce défaut surfacique (**Chapitre 3**).

Dans un second temps, nous présentons l'étude, à proprement parler, de l'action des PPAs dans l'extrusion du PEBDL.

Nous commençons par mettre en évidence les actions multi-échelles d'un polymère fluoré (**Chapitre 4**).

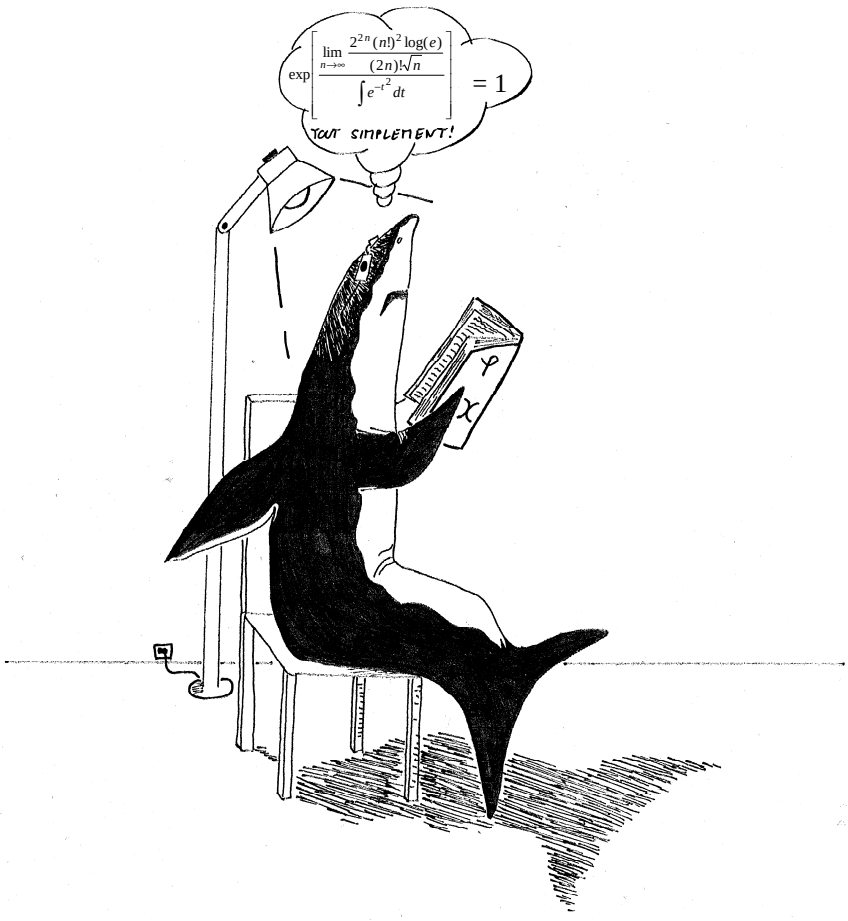
Ensuite, nous étudions les paramètres influençant l'action du PPA en filière (**Chapitre 5**). En particulier, nous nous attachons à quantifier la cinétique et les effets permanents des PPAs.

Enfin, dans le dernier chapitre (**Chapitre 6**), nous comparons les actions des PPAs dans les différentes conditions étudiées dans les Chapitres 4 et 5, avant de proposer une interprétation des mécanismes d'action microscopique des PPAs en filière.

Pour terminer, nous concluons et présentons quelques perspectives.

CHAPITRE 1

Synthèse bibliographique



CHAPITRE 1

Synthèse bibliographique

I LES DEFAUTS DE SURFACE EN EXTRUSION 5

I.1 Les instabilités d'extrusion des polymères linéaires 5

I.2 Le défaut de surface ou défaut de « peau de requin » 6

I.2.1 Description du défaut de surface 6
I.2.2 Méthodes de caractérisation de la peau de requin 7
I.2.3 Caractérisations thermomécaniques de la peau de requin 8
I.2.4 Caractérisation du défaut dans différentes filières 9
I.2.5 Caractéristiques moléculaires des polymères présentant le défaut 10

I.3 Origine du défaut de peau de requin 10

I.3.1 Un défaut créé en sortie de filière 10
I.3.2 Modèle élastique de peau de requin 11
I.3.3 Modèles de fluctuations des conditions à la paroi en sortie de filière 13
I.3.4 Vers un consensus ? 15

I.4 Conclusion 16

II LES « POLYMER PROCESSING AIDS » (PPAS) FLUORES 16

II.1 Présentation 16

II.1.1 Les PPAs fluorés 16
II.1.2 Principales propriétés des PVDF-HFP 17

II.2 Principales actions des PPAs fluorés en extrusion 17

II.2.1 Action des PPAs sur le défaut de peau de requin 17
II.2.2 Autres effets des PPAs sur les extrudats 18
II.2.3 Effets des PPAs sur l'écoulement des polymères linéaires 19
II.2.4 Actions cinétiques des PPAs 20

II.3 Paramètres influençant l'action des PPAs 22

II.3.1 Influence des paramètres relatifs aux PPAs 22
II.3.2 Influence des paramètres procédés 24
II.3.3 Influence des autres matériaux 25
II.3.4 Bilan 27

II.4 Tentatives d'explications proposées dans la littérature 27

II.4.1 Les PPAs se déposent à la paroi… 27
II.4.2 … et créent du glissement 35

II.5 Conclusion 39

III NOTION DE GLISSEMENT EN ECOULEMENT DE POLYMERES 40

III.1 Introduction..... 40

III.2 Les mécanismes de perte de cohésion 41

III.3 Les mécanismes de perte d'adhésion 43

III.3.1 Perte d'adhésion par liaisons..... 43

III.3.2 Perte d'adhésion due à l'interdiffusion 46

III.4 Mécanisme mixte 46

III.5 Conclusion 47

IV RAPPELS SUR LA PHYSIQUE DES MELANGES DE POLYMERES..... 48

IV.1 Contexte..... 48

IV.2 Modèles de déformation et rupture des gouttes 48

IV.3 Modèles de coalescence..... 51

IV.3.1 La collision des particules..... 51

IV.3.2 Le drainage du film résiduel..... 52

IV.4 Taille des gouttes en régime établi..... 53

IV.5 Relaxation des inclusions déformées..... 53

IV.6 Conclusion 54

Cette synthèse bibliographique est agencée en deux grandes parties.

Dans un premier temps, nous passons en revue la littérature sur les défauts surfaciques et les « Polymer Processing Aids » fluorés. Notamment, nous allons aborder la question de l'élimination du défaut de surface par les PPAs.

Puis, dans un second temps, nous rappelons les connaissances actuelles sur deux domains scientifiques nécessaires pour la compréhension des mécanismes d'action des PPAs : ce sont les phénomènes de glissement à la paroi et la physique des mélanges de polymères.

I Les défauts de surface en extrusion

Dans la pratique industrielle, les déformations de surface sont perçues comme le problème le plus important parce qu'elles apparaissent en premier, et qu'elles limitent le débit de production. L'étude des défauts de surface des polymères linéaires a toujours été connexe à l'étude de leur élimination, que ce soit pour des intérêts académiques ou industriels.

Comprendre l'origine des défauts de surface revient à comprendre les conditions dans lesquelles ils apparaissent et disparaissent.

Dans cette première partie, nous essaierons donc de retracer l'historique sur les défauts de surface et de voir en quoi l'étude de leur élimination a aussi permis d'avancer sur la compréhension de ces instabilités d'écoulement.

I.1 Les instabilités d'extrusion des polymères linéaires

Les défauts de surface se rencontrent fréquemment pour les polymères linéaires flexibles, comme par exemple les polyéthylènes basse densité linaires (PEBDL), les polyéthylènes haute densité (PEHD), les polydiméthylsiloxanes (PDMS), les polytétrafluoréthylènes (PTFE), les polybutadiènes (PB). Ces polymères ont des chaînes macromoléculaires peu branchées ou à ramifications courtes.

Une classification des polymères suivant leurs types de défaut et courbe d'écoulement a été amorcée dès les années 70 par Den Otter (1971). De manière courante, mais parfois un peu rapide, on distingue les polymères linéaires des polymères branchés qui présentent des courbes d'écoulement avec instabilités d'extrusion différentes.

Classiquement, la courbe d'écoulement des polymères linéaires, caractérisée par rhéométrie capillaire à débit imposé, est discontinue et présente trois zones avec différents défauts (Fig. 1.1) :

- la branche I aux faibles débits. Le jonc extrudé, à débit croissant, est d'abord *lisse* puis présente des *défauts surfaciques*.
- la zone oscillante à des débits intermédiaires. Elle est caractérisée, à débit imposé, par des oscillations de pression ainsi que par l'apparition simultanée du défaut *oscillant (stick*-slip en anglais), encore appelé défaut *bouchon*.
- la branche II aux forts débits. L'écoulement peut redevenir stable sur une petite gamme de débit : c'est la zone de *super-extrusion*. Puis le jonc lisse laisse place à des *défauts volumiques* : apparaîssent successivement à débit croissant le *défaut hélicoïdal*, puis le *défaut chaotique*.

Les polymères branchés, tels que le polyéthylène basse densité (PEBD) ou d'autres polymères comme le polystyrène (PS) présentent une courbe d'écoulement continue, avec l'apparition de défauts volumiques.

Cependant, les paramètres des procédés (température, débit), la géométrie de la filière, ou encore les caractéristiques moléculaires des polymères (poids moléculaire, polymolécularité, taux de branchement), peuvent influer sur le comportement en écoulement des matériaux et les instabilités pouvant se développer. La classification polymères linéaires/polymères branchés

reste donc limitée, mais permet de distinguer les deux types de comportement des polymères en écoulement.

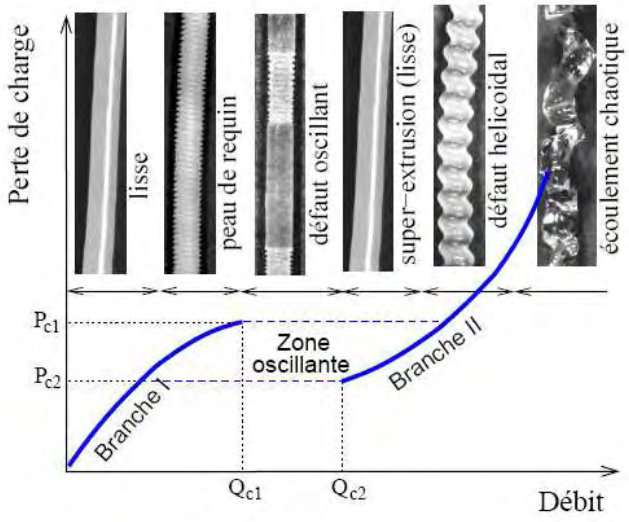


FIG. 1.1: *Courbe d'écoulement apparente typique des polymères linéaires, en pression-débit [Robert, 2001].*

La première observation de défauts de surface fut réalisée en 1942 par Garvey et al., sur des caoutchoucs synthétiques. A l'époque, toutes les instabilités d'écoulement étaient confondues et étaient désignées par le terme de « melt fracture ». Ce n'est qu'en 1963 qu'une distinction réelle entre défauts surfaciques et volumiques est faite [Benbow et Lamb, 1963].

I.2 Le défaut de surface ou défaut de « peau de requin »

Les défauts de surface ont été la plupart du temps étudiés par rhéométrie capillaire. Les rhéomètres capillaires permettent de reproduire des écoulements stables, en balayant plusieurs taux de cisaillement en un essai, à une température de consigne donnée. Ce sont donc les outils de prédilection pour étudier l'influence de différentes conditions thermomécaniques sur le défaut de peau de requin.

I.2.1 Description du défaut de surface

Le défaut de surface est, comme son nom l'indique, causé par des instabilités d'écoulement proches de la surface. Il se présente d'abord, à faible débit, comme une rugosité non organisée, induisant une perte de brillance et de transparence de l'extrudat. La matification qui recouvre le jonc est signe d'une rugosité de l'ordre des longueurs d'onde du spectre visible, soit donc de 0,4 à 0,8 µm. Puis on observe, à débit croissant, l'organisation de ces irrégularités de surface perpendiculairement à la direction de l'écoulement (Fig. 1.2). Il s'agit de fissures périodiques pouvant parfois apparaître sous forme de filets de vis. C'est à ces défauts surfaciques réguliers et organisés que fait référence, au départ, le terme de défaut en *peau de requin*, (*sharkskin* en anglais) [El Kissi et Piau, 1994].

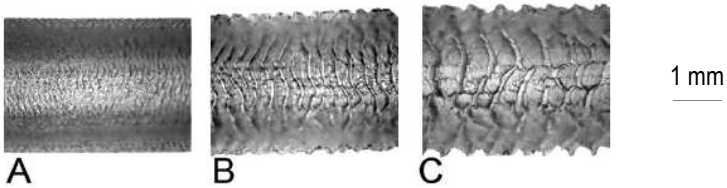


FIG. 1.2: *Micrographies de joncs de PEBDL métallocène extrudés à différents débits. Q= (A) 1.0, (B) 2.2 et (C) 3.8 g/min [Migler et al., 2002].*

Abusivement, on appelle défaut de peau de requin les deux types de rugosité de surface ; or, on ne sait pas bien si le défaut de surface non organisé est aussi de même nature. Cependant, de nombreux auteurs considèrent qu'il s'agit bien du même défaut, étant donné que le premier, de faible amplitude et non organisé, laisse place au second, d'amplitude plus grande, sans discontinuité notable de la courbe d'écoulement [Yamaguchi et al., 2002, Hatzikiriakos et Migler, 2005]. Très peu d'études ont d'ailleurs fait la distinction[i], et encore moins ont étudié le défaut inorganisé de faible amplitude, étant donné la difficile caractérisation des rugosités inférieures au micromètre. Il faut noter qu'un défaut de surface devient gênant en industrie si sa rugosité dépasse environ les 30 µm car il devient alors visible à l'œil nu. Ce n'est habituellement pas le cas du défaut de surface non organisé, même si la surface perd alors sa brillance et sa transparence.

Dans ce travail, nous avons décidé de ne pas faire de distinction entre les défauts de surface inorganisés et organisés : nous les appellerons tous défauts de peau de requin.

I.2.2 Méthodes de caractérisation de la peau de requin

Le défaut de peau de requin peut être caractérisé par une amplitude de crête à vallée et une période (quand elle est présente). Cependant, la détection des défauts dépend de l'échelle à laquelle ils sont analysés [Migler et al., 2001], c'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser plusieurs appareillages adéquats balayant les différentes échelles du micromètre au millimètre.

Pendant de nombreuses années, les défauts n'ont pas été bien quantifiés, ce qui a pu entraîner d'importantes confusions et erreurs, notamment sur les seuils critiques de détection des défauts [Hatzikiriakos et Migler, 2005]. Beaucoup d'auteurs tels que Constantin (1984), Ramamurthy (1986), De Smedt et Nam (1987), Kalika et Denn (1987) se sont simplement contentés d'observations visuelles et de photographies.

Depuis les années 90, les techniques de mesure se sont développées, rendant possible la comparaison des caractérisations sur le défaut de peau de requin.

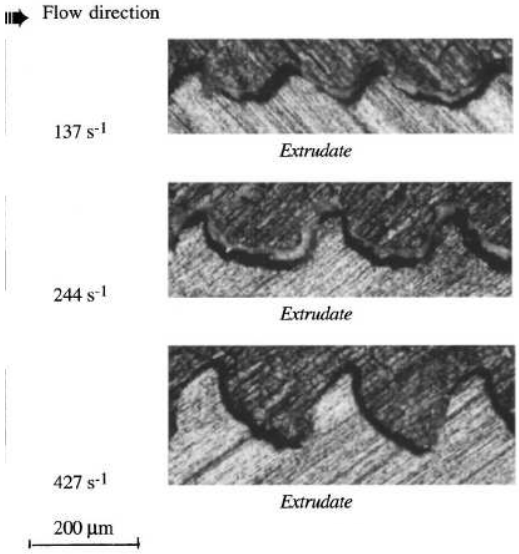


FIG. 1.3: *Coupes longitudinales d'extrudats d'un PEBDL obtenus par rhéométrie capillaire à 190°C [Venet et Vergnes, 1997]*

Pour des rugosités inférieures ou égales au micromètre, qui correspondent aux plus faibles débits d'apparition des défauts de surface, certains utilisent la microscopie électronique à balayage (MEB) et voient que le défaut apparaît sous forme de microcraquelures [Hatzikiriakos et Migler, 2005]. La technique de profilométrie par palpeur mécanique a aussi rendu possible la

[i] Par exemple, Rudin et al. (1990) ont fait la distinction, par contre Kulikov et al. (2007) ne l'ont pas fait.

quantification pour les rugosités de faible amplitude pouvant atteindre les 0,1 µm [Beaufils et al. 1989]. Toutefois, les palpeurs mécaniques ne permettent pas de mesurer des rugosités ayant une période plus faible que la largeur de leur propre tête mécanique. Venet et Vergnes (1997) notent ainsi qu'en pratique la profilométrie de contact est utilisable pour des défauts de grande période et d'amplitude inférieure à 10 µm.

Pour des défauts d'amplitude supérieure à 50 µm, Venet et Vergnes (1997) caractérisent l'amplitude et la période du défaut en réalisant des coupes longitudinales des joncs extrudés et enrobés (Fig. 1.3).

Enfin, comme le montre la figure 1.4, la microscopie optique permet de compléter les analyses pour des amplitudes de défaut intermédiaires, allant de 40 à 200 µm [Wang et al., 1996, b, Barone et al., 1998].

Les défauts de surface de forte amplitude apparaissent pour la plupart dissymétrique, en forme de vagues et même de « flammes ». Venet (1996) et Barone et al. (1998) n'ont pas trouvé que l'asymétrie des vagues était tournée dans le même sens : pour Venet (1996) la pointe est tournée vers le sens de l'écoulement (Fig. 1.3) alors que pour Barone et al. (1998) la pointe est tournée dans l'autre sens (Fig. 1.4).

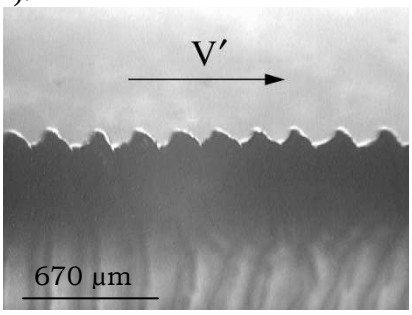


FIG. 1.4: *Micrographie de PEBDL à 200°C en sortie de rhéomètre capillaire. V' indique le sens de l'écoulement [Barone et al., 1998].*

I.2.3 Caractérisations thermomécaniques de la peau de requin

a) Influence du débit

Toutes les observations qualitatives tendent à montrer que le défaut surfacique est d'autant plus important que le débit, ou de manière équivalente le taux de cisaillement, augmente.

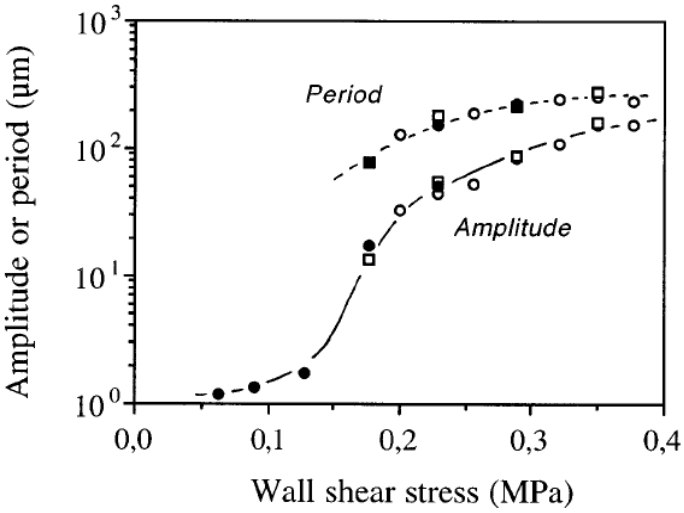


FIG. 1.5: *Amplitude et période du défaut de peau de requin en fonction de la contrainte à la paroi (PEBDL, 190°C). Les symboles font référence à différentes méthodes de caractérisation [Venet et Vergnes, 1997].*

Cette tendance a été quantifiée par Venet et Vergnes en 1997. A titre d'exemple, la figure 1.5 montre que l'amplitude et la période du défaut augmentent avec la contrainte à la paroi.

Inn et al. (1998) trouvent plutôt que, quand la contrainte à la paroi augmente, la période du défaut passe d'abord par une phase de décroissance, puis arrive à un minimum, et finalement se met à augmenter. L'amplitude du défaut suit par contre la même tendance de croissance avec la contrainte que pour Venet et Vergnes (1997).

Par ailleurs, nous notons qu'il est couramment défini dans la littérature un taux de cisaillement critique et une contrainte de cisaillement critique d'apparition des défauts surfaciques. La contrainte critique d'apparition de la peau de requin est typiquement de l'ordre de 0.1 MPa [Hatzikiriakos et Migler, 2005].

b) Influence de la température

Les polyéthylènes linéaires, extrudés usuellement à des températures de 180-210°C, présentent généralement des défauts de peau de requin bien marqués. Il est intéressant d'étudier l'influence de la température sur le défaut car il est facile de changer ce paramètre dans les procédés de mise en forme de manière à minimiser le défaut.

La plupart des études à ce sujet révèlent qu'élever la température d'extrusion revient à augmenter le taux de cisaillement critique et la contrainte critique d'apparition du défaut [Nam, 1987, Beaufils et al., 1989, Rudin et al., 1990]. Venet (1996) note aussi qu'à un taux de cisaillement fixé, les défauts de peau de requin sont diminués à haute température.

Par contre, la cinétique d'évolution des défauts en amplitude et en période le long de la courbe d'écoulement reste inchangée. Venet et Vergnes (1997) et Wang (1999) établissent d'ailleurs une dépendance en loi d'Arrhenius des défauts avec la température : les courbes d'amplitude et de période du défaut se superposent en une seule courbe maîtresse si on les trace en fonction du taux de cisaillement réduit $\dot{\gamma}_a$ calculé en utilisant le facteur de glissement a_T déduit des mesures de rhéométrie dynamique :

$$\dot{\gamma}_a(T) = \dot{\gamma}_a(T_0)a_T, \quad avec \quad a_T = \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \tag{1.1}$$

où T et T_0 sont respectivement les températures réelle et de référence, R la constante universelle des gaz parfaits , E une énergie d'activation.

Par contre, à faible température, typiquement en-dessous de 160°C pour le PEBDL, de nombreux auteurs remarquent que le défaut de peau de requin disparaît complètement pour une plage de température donnée [Kolnaar et Keller, 1995, Wang et al., 1996, b, Venet, 1996, Perez-Gonzalez et Denn, 2001, Santamaria et al., 2003]. D'après les auteurs, il y aurait formation d'une phase nématique à basse température qui causerait un état fortement orienté et une résistance accrue de l'écoulement en peau. Cependant, les raisons de cette plage de température sans défaut restent encore obscures.

I.2.4 Caractérisation du défaut dans différentes filières

La rhéométrie capillaire comporte aussi l'avantage de pouvoir changer facilement de filière. Elle permet ainsi de jouer sur la géométrie de la filière mais aussi sur son état de surface.

Il est possible de changer deux caractéristiques principales de la surface de la filière : la rugosité et la composition chimique.

Ramamurthy (1986) a notamment prouvé que le métal constituant les parois métalliques de la filière peut avoir un effet sur l'apparition du défaut : pour des filières en aluminium, cuivre, bronze ou laiton, le défaut de peau de requin apparaît et se développe à de plus hauts débits que

pour les filières en acier. Perez-Gonzalez et Denn (2001) arrivent quant à eux à supprimer complètement le défaut en utilisant des filières en laiton de phase alpha.

El Kissi et Piau (1994) ont pour leur part remarqué que le taux de cisaillement critique d'apparition des défauts est d'autant plus faible que la filière est rugueuse et de rugosité transversale à l'écoulement. Wang et al. (1996, b) voient l'inverse : l'utilisation d'une filière rainurée augmente le taux de cisaillement critique d'apparition des défauts.

Par ces quelques exemples, nous voyons que l'état de surface de la filière peut jouer sur les conditions d'adhésion des polymères à la paroi, et avoir ainsi un rôle non négligeable sur les instabilités d'écoulement surfaciques.

I.2.5 Caractéristiques moléculaires des polymères présentant le défaut

Les études sur les conditions d'apparition des défauts laissent apparaître des différences d'un polymère linéaire à l'autre, montrant ainsi une influence des propriétés intrinsèques des matériaux [Venet, 1996].

Piau et al. (1995, b) montrent ainsi que les polymères à défaut de surface sont tous des polymères à chaînes macromoléculaires fortement enchevêtrées. Les polymères linéaires favorisent ces enchevêtrements avec des temps de reptation d'autant plus grands que les chaînes sont longues. La viscosité est alors dominée par les effets des enchevêtrements, entraînant notamment de fortes contraintes de cisaillement à la paroi. Une preuve de la cohérence des fluides polymères en écoulement est apportée par des observations en biréfringence au niveau du convergent des filières [Ballenger et al., 1971]. Alors que les polymères ramifiés présentent des vortex, les polymères linéaires n'en montrent pas. Les polymères linéaires sont tellement enchevêtrés que cela empêche la formation de recirculation dans les zones mortes des écoulements.

Par ailleurs, Kazatchkov et al. (1999) observent qu'à même masse moléculaire, c'est le PEBDL de distribution de masse moléculaire la plus étroite qui présente le plus faible taux de cisaillement critique. Ceci est logique quand on sait que la polydispersité réduit considérablement les enchevêtrements. On peut noter à ce titre que les polyéthylènes métallocènes sont connus pour avoir une distribution de masse particulièrement étroite du fait d'une synthèse bien contrôlée, et présentent des défauts surfaciques particulièrement exacerbés. Karbashewski et al. (1991) montrent aussi pour des PEBDL, qu'à même indice de polymolécularité, l'apparition du défaut surfacique se fait à un taux de cisaillement d'autant plus bas que le PEBDL est de masse plus élevée. Wang et al. (1996, b) concluent effectivement qu'il y a peu de conditions pour avoir du défaut de peau de requin : il faut un enchevêtrement suffisant, soit donc des masses moléculaires assez grandes et une polydispersité la plus réduite possible.

Ainsi, nous venons de voir que l'apparition et le développement du défaut de peau de requin sont influencés non seulement par les conditions thermo-mécaniques de l'écoulement et les conditions locales d'adhésion à la paroi engendrées par la filière, mais aussi par les caractéristiques moléculaires des polymères extrudés. Ces caractérisations expérimentales ont amené les chercheurs à proposer divers modèles sur les origines des défauts de surface.

I.3 Origine du défaut de peau de requin

I.3.1 Un défaut créé en sortie de filière

Depuis plus de 40 ans, de nombreuses explications ont été proposées sur les causes d'apparition du défaut surfacique. Actuellement, l'ensemble de la communauté scientifique pense que le défaut prend naissance en sortie de filière.

Cette assertion a été confirmée par des expériences de biréfringence d'écoulement de Piau et al. (1995, a). Les auteurs observent la pulsation des clichés en sortie de filière à la même fréquence que celle de la peau de requin. Barone et al. (1998) vérifient aussi cette hypothèse : ils observent l'élimination du défaut surfacique en faisant un dépôt de fluoropolymères 1 à 2 mm avant la sortie de filière, alors qu'en faisant un dépôt de fluoropolymères sur les autres parties de la filière, le défaut reste inchangé.

Un autre consensus obtenu est que la singularité géométrique existant en sortie de filière est nécessaire à l'apparition des défauts surfaciques. En effet, comme le montre la figure 1.6, l'écoulement change brutalement de conditions aux limites en sortie de filière : la peau du polymère fondu passe de contact collant à la paroi à une vitesse finie sur la surface libre, ce qui entraîne de fortes contraintes élongationnelles. Kurtz (1984) propose qu'en adoucissant les conditions aux limites, par exemple en mettant un divergent en sortie de filière, il soit possible d'atténuer et de retarder l'apparition du défaut surfacique. Récemment, Pol et al. (2007) vérifient qu'effectivement une filière avec un divergent de 80° par rapport à la normale à l'écoulement repousse le défaut surfacique à des taux de cisaillement bien plus grands.

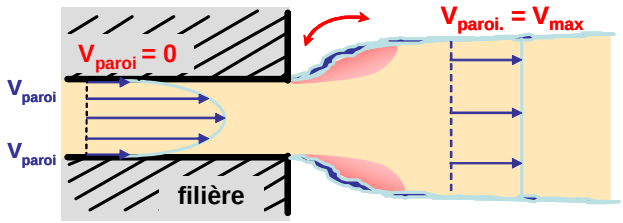


FIG. 1.6: *Schéma de la réorganisation du profil de vitesse en sortie de filière*

Par contre, les causes et l'emplacement même du phénomène restent encore largement débattus. Les principaux modèles de l'origine du défaut de peau de requin peuvent se classer en deux catégories :

- le modèle dit « élastique », qui présente le défaut de surface comme une fissuration de la peau de l'extrudat ayant lieu juste après la sortie de la filière ;
- les modèles dits « interfaciaux » qui supposent que le défaut est causé par des fluctuations de conditions à l'interface, ayant lieu juste avant la sortie de la filière.

I.3.2 Modèle élastique de peau de requin

L'écoulement en filière d'un fluide newtonien ou pseudo-plastique est de type Poiseuille avec contact collant à la paroi. Quand le fluide arrive près de la sortie de la filière, du fait d'un écoulement qui devient bouchon dans l'air, le cœur de l'écoulement va être mis en compression, tandis que la peau va subir un important étirement sur une très courte distance.

Cogswell (1977) part de ce constat pour faire l'hypothèse d'un taux de contrainte élongationnelle critique, au-delà duquel il y a rupture de la surface de l'extrudat en sortie de filière. Le schéma de Migler et al. (2002) sur le figure 1.7 illustre comment la fissuration de la peau permet de relâcher les contraintes de traction de manière cyclique, et expliquer ainsi la régularité du défaut surfacique [Beaufils et al., 1989, El Kissi et Piau, 1994, Venet et Vergnes, 1997].

Comme le précisent Rutgers et Mackley (2001), l'origine du défaut a lieu juste après la sortie de la filière. Inn et al. (1998) apportent la preuve de cette localisation: ils observent la suppression de la peau de requin en appliquant une solution de savon en aval de la sortie de la filière, comme le montre la figure 1.8.

Cependant, Venet et Vergnes (2000) soulignent que l'existence d'une contrainte critique d'élongation ne peut à elle seule expliquer la dynamique du défaut surfacique et les différentes morphologies de défaut observées dans la littérature. Arda et Mackley (2005) évoquent notamment le fait que la cohésion du fondu doit pouvoir expliquer les différences observées d'un polymère à l'autre au niveau du développement du défaut.

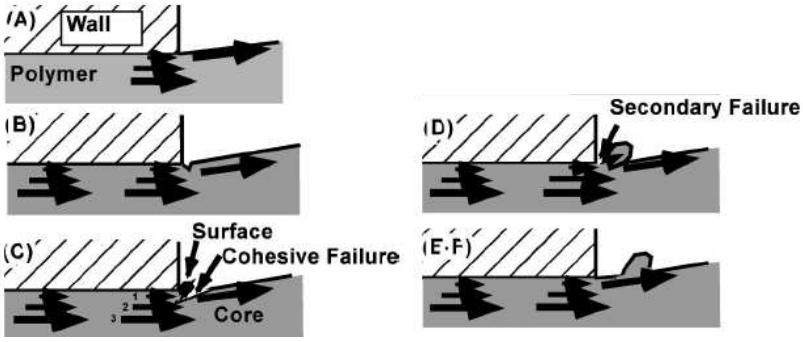


FIG. 1.7: *Schéma explicatif de la formation du défaut de peau de requin de (A) à (F) [Migler et al., 2002]*

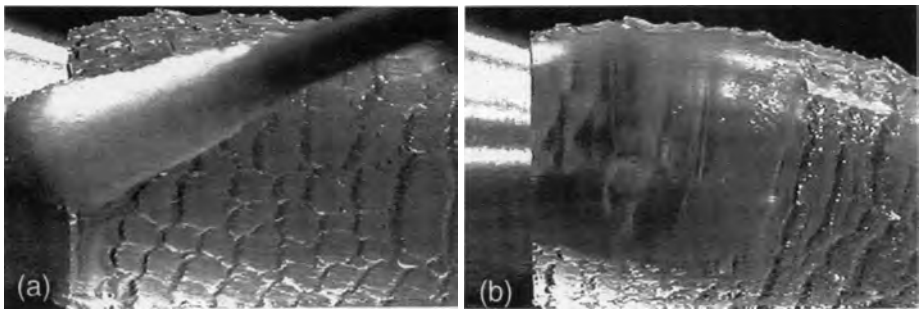


FIG. 1.8: *Elimination de la peau de requin en sortie d'extrusion du PB à l'aide d'une solution de savon à l'interface air/paroi/extrudat. (a) juste avant le dépôt (b) après le dépôt [Inn et al., 1998]*

C'est à partir de 2003 que Allal et ses collaborateurs [Lavernhe-Gerbier, 2003, Allal et al. 2005, Allal et al., 2006, Allal et Vergnes, 2007] enrichissent le modèle en démontrant que la fissuration est d'origine élastique. Nous allons expliciter ce modèle développé par Allal et al. (2006) et amélioré par Allal et Vergnes (2007).

Revenons sur les contraintes subies par l'écoulement. En entrée de filière, le convergent de la filière comprime l'écoulement du polymère, réduisant ainsi l'entropie de ses chaînes macromoléculaires. Dès que l'écoulement sera moins restreint, soit donc en sortie de filière, les chaînes polymères vont essayer de regagner de l'entropie en relâchant l'énergie élastique stockée. D'après les auteurs, cela explique les observations de gonflement d'extrudats en sortie de filière et, éventuellement, celles de fissuration de la peau. L'énergie élastique stockée dépend de la capacité des macromolécules à se déformer élastiquement, et ce d'autant plus facilement qu'il y a des enchevêtrements dans le matériau.

Le travail élastique W_{elas} d'une chaîne macromoléculaire est le produit de sa déformation par la contrainte de la transition glissement faible/glissement fort σ_S définie par le modèle de Brochart-de Gennes [1993] :

$$W_{elas} \cong \sigma_s \sqrt{N / N_e} \tag{1.2}$$

N_e, N sont respectivement le nombre de monomères entre enchevêtrement et le nombre de monomères total par chaîne.

Le travail de la contrainte élongationnelle critique W_{elon} est le produit de la déformation élongationnelle avec la contrainte critique d'élongation σ_c :

$$W_{elon} \cong \sigma_c \sqrt{N_e / N_0} \tag{1.3}$$

Pour induire une rupture surfacique de l'extrudat, il faut que l'énergie élastique stockée soit supérieure au travail de la contrainte élongationnelle critique. Les auteurs montrent ensuite que la contrainte élongationnelle critique est du même ordre de grandeur que la contrainte de la transition glissement faible/glissement fort. En rappelant que le nombre d'enchevêtrement par chaîne est : $N_0 = N / N_e$, les auteurs présentent le critère d'apparition du défaut de surface :

$$N_0 \geq \sqrt{N_e} \tag{1.4}$$

Ainsi, pour les polymères ayant un nombre d'enchevêtrements supérieur à $\sqrt{N_e}$, le défaut de peau de requin peut apparaître. Par ailleurs, en supposant que le nombre d'enchevêtrement par chaîne $N_0 \approx M_n / M_e$ où M_n et M_e sont respectivement les masses molaires en nombre et entre enchevêtrement, et en introduisant l'indice de polymolécularité $I_p = M_w / M_n$ avec M_w est la masse molaire en poids du polymère, le critère moléculaire de Allal et Vergnes (2007) pour l'apparition du défaut de peau de requin devient :

$$\frac{M_w}{M_e} \geq I_p \sqrt{N_e} \tag{1.5}$$

Ce critère est en accord avec les considérations qualitatives faites sur les masses moléculaires qui doivent être importantes pour induire le défaut. De plus, par une confrontation avec les données de la littérature, Allal et Vergnes (2007) démontrent la validité de leur critère. Ainsi, les auteurs relient l'apparition du défaut de peau de requin aux caractéristiques moléculaires des polymères.

I.3.3 Modèles de fluctuations des conditions à la paroi en sortie de filière

Les différents modèles de fluctuation des conditions interfaciales en sortie de filière ont sûrement pris naissance en 1984, quand, Kurtz, pour la première fois, observe un changement de pente de la courbe d'écoulement au taux de cisaillement critique d'apparition du défaut surfacique. De nombreux auteurs ont ensuite observé ce phénomène [Kurtz, 1984, Ramamurthy, 1986, Kalika et Denn, 1987, Hatzikiriakos et Dealy, 1991, Hatzikiriakos et Dealy, 1992, Rosembaum et al., 1995, Wang et al., 1996, a].

Kurtz (1984) pense alors que le défaut de peau de requin est causé par un mécanisme de glissement interfacial, argument repris par la suite par d'autres auteurs [Stewart, 1993, Ramamurthy, 1986, Kalika et Denn, 1987]. Récemment Tonon et al. (2005) notent que, dans le domaine de cisaillement où apparaît le défaut de peau de requin, il y a une électrification de la peau de l'extrudat qui pourrait être causée par l'occurrence de glissement interfacial.

Or, de nombreux travaux ont par la suite prouvé que les surfaces glissantes de faible énergie, obtenues généralement en utilisant des polymères fluorés, favorisent au contraire la disparition du défaut de peau de requin [Nam, 1987, Hatzikiriakos et al., 1995, Piau et al., 1995, a, b, Migler et al., 2001, Arda et Mackley, 2005].

Le modèle est alors tourné davantage vers une fluctuation des conditions d'écoulement à la paroi qui induit un défaut de surface juste en amont de la sortie de la filière. Un modèle de mouillage/démouillage est avancé par Dhori et al. en 1997, mais ni repris et ni argumenté depuis. Un autre modèle d'oscillations des macromolécules entre des états enchevêtrés et

désenchevêtrés est lui soutenu par Wang et ses collaborateurs [Wang et al., 1996, b, Barone et al. 1998, Wang, 1999, Barone et Wang, 2000] et Koopmans et Molenaar (1996). Nous allons rappeler les principaux arguments sur lesquels se base le modèle de fluctuations des conditions à la paroi de contact collant/glissement par enchevêtrement/désenchevêtrement des macromolécules (« exit stick-slip » en anglais).

Le bord de la filière est une ligne où polymère en écoulement, air et paroi sont en contact. De cette singularité géométrique peuvent découler deux conditions hydrodynamiques qui sont :

- contact collant, donc vitesse nulle de l'écoulement à la paroi
- état glissant, donc vitesse de glissement non nulle de l'écoulement à la paroi

Wang et al. (1996, b) pensent donc que les conditions aux limites oscillent entre ces 2 conditions, induisant la formation du défaut périodique de peau de requin. Ce phénomène peut exister à pression contrôlée car, même si la contrainte à la paroi est fixée en filière, la contrainte en sortie est une variable libre. D'un point de vue moléculaire, les auteurs identifient la condition de contact collant à un état d'enchevêtrement des macromolécules et la condition de glissement à un état de désenchevêtrement où les chaînes sont étirées (Fig. 1.9).

Dans ce modèle, si la condition de contact collant est maintenue, le défaut n'apparaît pas − c'est le cas, d'après eux, des filières rainurées qui améliorent l'adhésion − et si la condition de glissement est maintenue, le défaut de surface disparaît − c'est le cas, par exemple, des surfaces glissantes obtenues avec les polymères fluorés −. Ce modèle est donc a priori plausible.

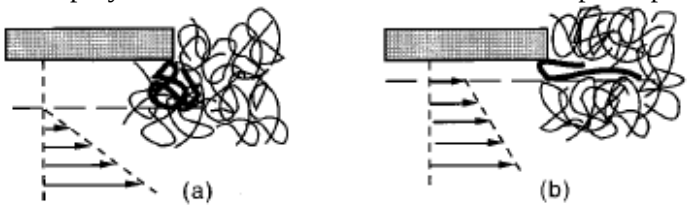


FIG. 1.9: *Représentation des états (a) enchevêtré et (b) désenchevêtré représentatif du modèle de Brochard et de Gennes [Wang et al.,1996, b]*

Les auteurs cherchent alors des preuves pour valider leur modèle. Un des faits avérés est l'incurvation de la courbe d'écoulement en même temps que l'apparition des défauts de surface. Comme la pente de la courbe d'écoulement est plus faible, il faut, pour augmenter le taux de cisaillement, moins de contraintes : ceci peut être le signe d'un glissement partiel et donc d'un état désenchevêtré en partie présent.

Wang et al. (1996, b) pensent aussi que plus la contrainte est grande, plus les chaînes impliquées dans le mécanisme de contact collant/glissement partiel sont celles du volume, d'où l'amplitude croissante du défaut avec la contrainte. Ils comparent alors le temps de création de chaque défaut τ au temps de relaxation moyen des chaînes polymères τ^*, caractéristique de la transition enchevêtré/désenchevêtré. τ^* est usuellement défini comme étant le temps d'intersection des modules élastique et visqueux obtenus en rhéométrie dynamique. La figure 1.10 montre ainsi que la période temporelle d'apparition du défaut périodique τ est directement proportionnelle et du même ordre de grandeur que le temps de relaxation moyen τ^*.

Par ailleurs, Wang et al. (1996, b) montrent que le temps caractéristique de la création du défaut τ suit une loi d'Arrhénius. Les auteurs mettent ainsi en accord le modèle de fluctuations des conditions de sortie de filière avec les résultats expérimentaux trouvés sur l'influence de la température sur le défaut surfacique (voir I.2.2.b). Wang et al. (1996, b) ajoutent que le pic de contraintes situé en amont de la sortie entraîne un mécanisme de perte d'adhésion à l'interface fondu/paroi de la filière, responsable du gonflement en sortie de filière et de l'apparition du défaut surfacique. Ainsi, pour Barone et al. (1998), les conditions à la paroi en sortie de filière oscillent entre glissement et non glissement, induisant aussi l'oscillation du gonflement de

l'extrudat : selon eux, l'amplitude et la période du défaut de peau de requin ne sont rien d'autre que les grandeurs caractéristiques de l'oscillation du gonflement.

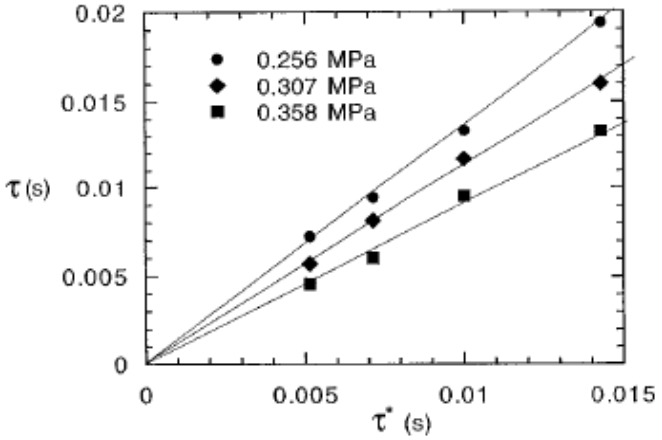


FIG. 1.10: *Comparaison des temps de relaxation τ^* avec le temps caractéristique de création du défaut de peau de requin τ pour différentes contraintes à la paroi. [Wang et al., 1996, b]*

Cependant, des considérations expérimentales ne permettent pas de valider complètement ce modèle comme étant à l'origine du défaut de peau de requin. Migler et al. (2002) montrent par exemple que l'apparition du défaut de surface peut être obtenue sans fluctuation de la condition de contact à la paroi en sortie de filière. Récemment encore, Mileer et al. (2006) observent que seule la température à la paroi contrôle le défaut de peau de requin ; ni la température dans le volume de l'écoulement, ni le gradient de température n'ont d'influence sur le défaut. Ils démontrent ainsi que le modèle d'enchevêtrement/désenchevêtrement est peu probable car la transition dépend du cisaillement à la paroi, lui-même pouvant être influencé par le gradient de température.

Dans un article rendant compte d'un débat animé entre Cogswell, Wang et Barone [Cogswell et al., 1999], il est fait part d'une expérience permettant de départager les deux théories. L'expérience consiste à extruder un polyéthylène présentant le défaut de surface avec du noir de carbone, puis sans colorant. Lors de l'extrusion, le polymère en sortie de filière doit apparaître tout d'abord totalement coloré. Quand le polymère commence à être extrudé sans colorant, l'extrudat devient incolore au centre, la zone incolore s'étendant vers la périphérie au fur et à mesure de l'extrusion. Quand le noir n'apparaît plus qu'en surface de l'extrudat, deux cas sont possibles suivant la théorie considérée :

- Si le modèle de fluctuation des conditions d'écoulement à la paroi est à l'origine du défaut, l'ensemble du défaut de peau de requin devrait apparaître noir car toujours en contact avec la paroi.
- Si par contre, c'est le modèle élastique de fissuration de la peau de l'extrudat qui est avéré, seules les crêtes du défaut surfacique devraient se trouver colorées.

L'expérience montre que c'est le second cas qui est observé, rendant davantage plausible la thèse de la fissuration de la peau de l'extrudat. Il a même été vérifié dans l'expérience que quand l'extrudat glissait (partie lisse du défaut oscillant), le jonc était complètement noir.

I.3.4 Vers un consensus ?

L'approche élastique de Allal et al. (2005) montre que les deux théories ne sont pas incompatibles. A partir d'une confrontation de données expérimentales et théoriques, les auteurs déduisent que la contrainte élongationnelle critique d'apparition du défaut surfacique a une expression voisine de la contrainte de transition entre le glissement faible et le glissement fort du modèle de Brochard et de Gennes (1993). Selon eux, les fluctuations des conditions

d'écoulement en sortie de filière ne sont pas la cause du défaut de peau de requin, mais peuvent apparaître simultanément à celui-ci.

I.4 Conclusion

En résumé, le débat sur les causes de la formation du défaut de surface et sur sa localisation exacte en sortie de filière, est fourni et reste encore actuel, avec :

- d'une part, les auteurs qui pensent que le défaut se forme en aval de la sortie de la filière, par des mécanismes de fissuration de la peau de l'extrudat tenant compte de l'élasticité du réseau macromoléculaire ;
- d'autre part, ceux qui pensent que le défaut se forme en amont de la sortie de la filière, par des mécanismes de variations de conditions aux limites, comme la perte d'adhésion du fondu ou le désenchevêtrement des macromolécules à la paroi. Cependant, ce modèle semble être le plus mis à mal par des preuves expérimentales.

Par ailleurs, nous avons pu vérifier dans cette revue bibliographique la contribution des polymères fluorés à la compréhension du phénomène de peau de requin. L'utilisation des additifs fluorés, qui induit l'élimination du défaut de surface, a permis de déterminer son lieu d'origine ainsi que de montrer que le glissement ne peut être la cause de la peau de requin. Nous allons voir maintenant que ces additifs ont fait bien plus qu'aider la recherche académique sur les défauts de peau de requin, ils ont largement contribué à résoudre un problème industriel qui est d'éliminer les défauts surfaciques des polymères linéaires.

II Les « polymer processing aids » (PPAs) fluorés

Les « polymer processing aids » (PPAs) fluorés sont depuis longtemps utilisés industriellement. Ce sont mêmes les premiers composés à avoir été découverts pour repousser, voire éliminer, les défauts de surface des polymères linéaires en extrusion. Ce n'est que depuis une dizaine d'années que les mondes industriels et académiques se sont réellement intéressés à leurs mécanismes d'action, les premiers pour améliorer les performances des produits, les seconds pour comprendre les phénomènes complexes mis en jeu.

Le terme de « polymer processing aid » désigne un additif chimique qui permet d'améliorer les conditions de processabilité des polymères mis en forme. Les PPAs agissent en modifiant le comportement rhéologique du polymère fondu, ou le comportement de l'écoulement à la paroi, dans le but d'améliorer les propriétés et l'aspect du produit extrudé.

II.1 Présentation

II.1.1 Les PPAs fluorés

Comme bien dès fois en recherche, l'action des fluoropolymères sur les défauts surfaciques a été découverte accidentellement : dans les années 60, des scientifiques de DuPont qui extrudèrent un PEBDL présentant normalement de la peau de requin récupérèrent un extrudat lisse après avoir extrudé des fluoropolymères [Hatzikiriakos et Migler, 2005].

Les polymères fluorés les plus utilisés pour éliminer le défaut de peau de requin sont des copolymères de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropène (PDVF-HFP). On trouve quelques études ayant testé des polyfluorures de vinylidène (PVDF) [Lee et White, 1999]. Un troisième comonomère, le tétrafluoroéthylène est aussi parfois ajouté au fluorure de vinylidène et à l'hexafluoropropène (PVDF-TFE-HFP) [Arda et Mackley, 2005], ou est simplement utilisé avec l'hexafluoropropène (PTFE-HFP) [Lee et White, 1999]. Mais les meilleures performances sont atteintes en utilisant des PVDF-HFP [Lee et White, 1999]. Il existe deux grands types de PVDF-HFP : les fluoroélastomères, essentiellement développés par DuPont Dow Elastomers et Dyneon, et les thermoplastiques, notamment développés par Arkema.

II.1.2 Principales propriétés des PVDF-HFP

De manière générale, les fluoropolymères sont connus pour avoir une très bonne tenue thermique et une grande résistance chimique. Du fait de la polarisibilité de la liaison C—F, les polymères fluorés ont une grande polarité et un fort pouvoir inductif, leur conférant des propriétés d'oléophobie et d'hydrophobie [Darque-Ceretti et Felder, 2003]. Une autre conséquence de la présence de l'élément fluor, qui est un atome très électronégatif, est leur faible tension superficielle. Grâce à leur faible énergie de surface, les fluoropolymères ont tendance à migrer aux parois métalliques [Wu, 1982].

Les copolymères de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropène sont synthétisés à partir des monomères de fluorure de vinylidène $CH_2=CF_2$ (*noté* VF_2) et d'hexafluoropropène $CF_2=CF(CF_3)$ (*noté HFP*), donnant ainsi des copolymères avec n unités VF_2 et m unités HFP comme suit : $-[CH_2\text{-}CF_2]_n-[CF(CF_3)\text{-}CF_2]_m-$ (Fig. 1.11).

Le comonomère HFP permet de réduire la cristallinité du VF_2 en raison de l'encombrement stérique du groupe chimique $-CF_3$, ce qui apporte un aspect élastomère au copolymère [Abbrent et al., 2001]. Suivant la proportion de HFP, on peut avoir deux types de copolymères fluorés :

- des fluoroélastomères, dits élastomères bien qu'il n'y ait aucune réticulation, mais dont le comportement rhéologique est très élastique, étant donnée la concentration élevée en HFP, typiquement de 35 à 40% en masse ;
- des thermoplastiques fluorés, formulés avec peu de HFP, et dont le comportement rhéologique est plutôt visqueux.

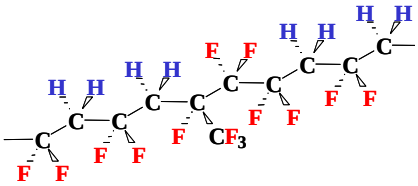


FIG. 1.11: *Représentation du copolymère PDVF-HFP avec 4 unités VF_2 et 1 HFP*

Notons qu'il existe une bibliographie abondante au sujet de l'élimination des défauts surfaciques par les fluoroélastomères [Nam, 1987, Xing et Schreiber, 1996, Blong et al., 1997, Lee et White, 1999, Ho-Kei Lo et al., 1999, Migler et al., 2002, , Oriani et Tikuisis, 2004, Arda et Mackley, 2005], mais peu au sujet de l'effet des fluoropolymères thermoplastiques [Markarian, 2001, Nayak, 2002].

II.2 Principales actions des PPAs fluorés en extrusion

Au niveau du procédé d'extrusion, les PPAs sont introduits à de faibles concentrations, généralement comprises entre 200 et 1500 ppm en masse[ii]. Auparavant, ils sont souvent mélangés avec un polymère-hôte pour donner un mélange-maître sous forme de granulés, de concentration de l'ordre de quelques pourcents.

Par une analyse bibliographique, nous avons répertorié les différents effets de l'introduction de PPA fluoré en extrusion de polymères linéaires. Ils sont de deux types : on trouve l'influence des PPAs sur les extrudats en sortie de filière et sur les paramètres rhéologiques des procédés.

II.2.1 Action des PPAs sur le défaut de peau de requin

Le premier effet constaté des PPAs en extrusion est l'augmentation des taux de cisaillement critique et contrainte de cisaillement critique du défaut surfacique [Lee et White, 1999,

[ii] Dans certaines études expérimentales de compréhension des phénomènes, ils sont cependant ajoutés à des concentrations pouvant atteindre les 5000 ppm [Ho-Kei Lo et al., 1999, Kharchenko et al., 2003, Lee et White, 1999].

Markarian, 2001, Migler et al., 2002]. Certains PPAs permettent même l'élimination complète du défaut [Nam, 1987, Rudin et al., 1990, Amos, 1994]. Le tableau 1.1 donne un exemple des conditions critiques d'apparition des défauts de surface pour un PEBDL pur et additivé de différents polyfluorés qui repoussent le défaut à plus forts taux de cisaillement et contraintes.

	Paramètres critiques d'apparition du défaut surfacique	
	Taux de cisaillement (s^{-1})	Contrainte (MPa)
PEBDL	85	0,16
PEBDL + 5000 ppm de PVDF-HFP	1410	0,44
PEBDL + 5000 ppm de PVDF	565	0,30
PEBDL + 5000 ppm de PTFE-HFP	847	0,36

TAB. 1.1: *Conditions critiques d'apparition du défaut [Lee et White, 1999]*

Une des conséquences directes de l'élimination du défaut est l'amélioration des propriétés optiques des films extrudés. Certaines études montrent ainsi l'augmentation de la transparence des films, mais plus par souci marketing que par réel objectif scientifique [Markarian, 2001, Dewitte, 2003]. D'autres encore montrent une meilleure brillance des films [Amos 1994, Dewitte 2003].

II.2.2 Autres effets des PPAs sur les extrudats

D'autres effets notables des PPAs sur l'écoulement en sortie de filière ont été observés.

Le plus important d'entre eux, tant d'un point de vue applicatif qu'académique, est sûrement la diminution du gonflement en sortie de filière [Rudin et al., 1990, Hatzikiriakos et al., 1995, Barone et al. 1998, Lee et White 1999, Dewitte, 2003]. La comparaison du diamètre des extrudats *D'* au diamètre intérieur de la filière *D* sous forme du rapport *D'/D* est la mesure la plus courante du gonflement. Les diamètres des extrudats sont mesurés à l'aide d'un palpeur mécanique après refroidissement dans l'air [Rudin et al., 1990, Barone et al., 1998] ou après trempe à l'eau [Lee et White, 1999]. La figure 1.12 qui représente le gonflement obtenu avec et sans PPA, montre que celui-ci est moins important avec PPA quelle que soit la contrainte appliquée [Barone et al., 1998].

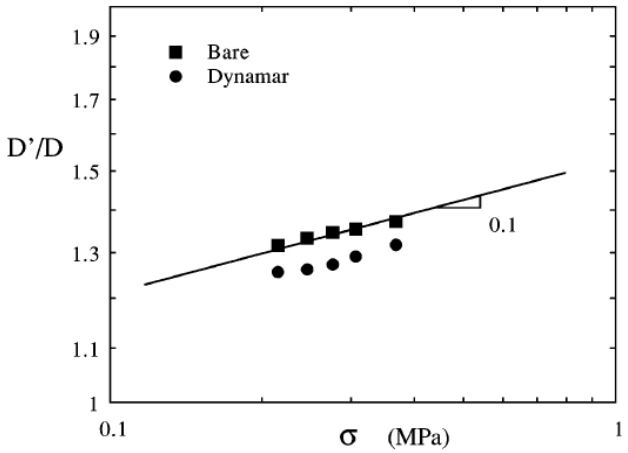


FIG. 1.12: *Gonflement de l'extrudat D'/D d'un PEBDL à 200°C en fonction de la contrainte. Carré : sans PPA, Rond : avec PPA [Barone et al., 1998]*

Un autre problème ayant lieu en sortie de filière est l'apparition de larmes de filière (« *die build-up* » en anglais) qui, au bout d'un certain temps, peuvent se déposer sur les extrudats (cf Fig 1.13 *(a)*).

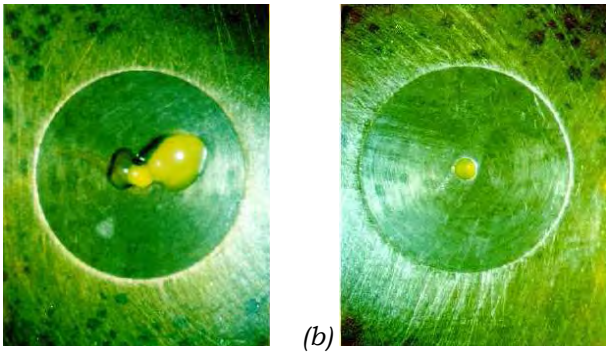


FIG. 1.13: *PEHD coloré en sortie de filière. (a) Sans PPA, on voit l'apparition de bavures. (b) Avec PPA, les bavures disparaissent. [De Witte 2003]*

Ces « *die build-up* » peuvent, d'après une étude de Dewitte (2003), être résorbés par l'utilisation de fluoropolymères (Fig. 1.13 *(b)*). L'analyse de cette suppression est simplement qualitative, d'autant plus que l'origine de ces larmes de filière est encore inconnue et reste encore peu étudiée par la communauté scientifique.

Enfin, l'utilisation des PPAs fluorés ne semble pas modifier les propriétés mécaniques des polymères extrudés. Blong et al. (1994) analysent en rhéométrie dynamique des films obtenus par soufflage de gaines: le module élastique est le même pour les films obtenus sans PPA ou avec 1000 ppm de PPA.

II.2.3 Effets des PPAs sur l'écoulement des polymères linéaires

L'ensemble des études, en rhéométrie capillaire comme en extrusion, montre l'élimination de la peau de requin sur les extrudats simultanément à une diminution de la perte de charge en filière. Il est donc intéressant d'étudier la courbe d'écoulement des polymères linéaires avec PPA par rhéométrie capillaire [Blong et al., 1994, Lee et White, 1999].

La courbe d'écoulement des polymères linéaires subit une diminution de la contrainte de cisaillement à la paroi, essentiellement dans la branche I de la courbe d'écoulement [Lee et White, 1999, Migler et al., 2001]. Celle-ci se sépare de celle obtenue sans PPA juste au niveau du taux de cisaillement critique d'apparition des défauts surfaciques (Fig. 1.14 : *fin de la zone A*). Suivant les cas, la contrainte à la paroi en zone oscillante peut aussi se trouver diminuée (*zone C*), mais ce n'est pas systématique [Flores et al., 2006]. Tout comme l'effet des PPAs est faible sur les défauts volumiques, leur effet sur les contraintes de la branche II (*zone D*) est quasi-inexistant.

De manière équivalente, si la contrainte de cisaillement à la paroi diminue en présence de PPA, cela va se traduire par une réduction de la viscosité apparente, ce qui a été effectivement noté dans d'autres travaux de recherche [Nam, 1987, Xing et Schreiber, 1996].

Par contre, ce n'est pas le cas de la viscosité propre du polymère extrudé. Arda et Mackley (2005) ne notent pas de changement, en rhéométrie oscillatoire, de la viscosité du PEHD avec ou sans PPA, ce qui montre que la rhéologie du fondu reste inchangée.

L'évolution des paramètres rhéologiques apparents semble donc être le signe d'une modification des conditions d'écoulement aux parois.

En parallèle, certaines études remarquent que le couple moteur de l'extrudeuse diminue de la même manière que la pression en filière [Migler et al., 2001, Dewitte, 2003]. L'augmentation du débit est aussi parfois notée [Piau et al., 1995, b].

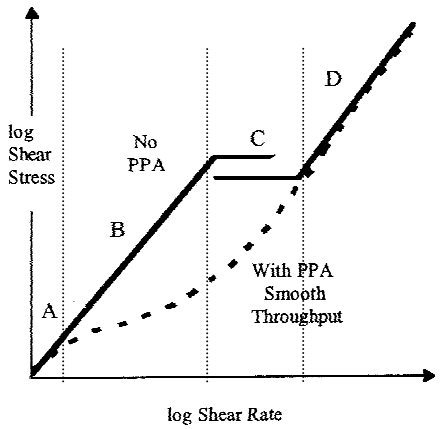


FIG. 1.14: *Courbes d'écoulement d'un PEBDL avec et sans PPA [Blong et al., 1994].*

II.2.4 Actions cinétiques des PPAs

Comme nous l'avons vu en I.2.2, alors que, pour l'étude du défaut de peau de requin, le rhéomètre capillaire apparaît comme l'outil le mieux adapté, cela semble moins évident dans le cas des PPAs. En effet, l'action des PPAs fait intervenir des cinétiques qu'il serait davantage approprié d'étudier en écoulement permanent et continu, ce qui n'est pas le cas dans les rhéomètres capillaires où les cycles de charge et décharge du produit font apparaître des régimes transitoires d'accélération et de décélération du piston d'injection en début et fin de course. On trouve ainsi quelques études de l'action des PPAs en extrusion [Nam, 1987, Blong et al., 1997], mais il y a surtout des études réalisées dans des rhéomètres capillaires pour lesquelles on note les problèmes évoqués de réalimentation en produits [Nam, 1987, Lee et White 1999, Ho-Kei Lo et al. 1999, Kharchenko et al., 2003].

a) Diminution de la contrainte de cisaillement à la paroi

Les premières études de l'action cinétique des PPAs constatent que la contrainte de cisaillement à la paroi, ou de manière équivalente la perte de charge en filière, se met à diminuer après l'introduction des PPAs. Ces études sont réalisées en rhéomètrie capillaire [Nam, 1987, Lee et White, 1999, Ho-Kei Lo et al., 1999].

Un exemple de chute de pression pour trois polymères fluorés de natures chimiques différentes est donné sur la figure 1.15.

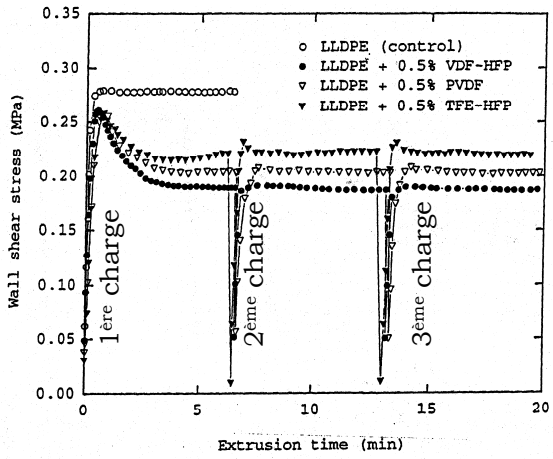


FIG. 1.15: *Courbe de contrainte de cisaillement à la paroi en fonction du temps [Lee et White, 1999]*

b) Disparition du défaut de peau de requin

L'effet des PPAs sur le défaut de peau de requin au cours du temps se déroule en trois étapes, comme on peut notamment l'observer sur la figure 1.16 :

1) Au bout d'un certain temps de latence après introduction du mélange PPA/polymère linéaire, le défaut de peau de requin s'atténue (du jonc *a* à *b*).
2) Puis, le défaut surfacique laisse place par endroit à des génératrices à l'aspect lisse qui, au cours d'un régime transitoire, voient leur nombre et largeur augmenter (joncs *c* et *d*).
3) Enfin, après le régime transitoire, un régime stationnaire s'établit où le polymère en sortie de filière ne présente plus ou peu de génératrices à défaut surfacique (jonc *e*).

Pour évaluer cette cinétique de disparition des défauts, des extrudats sont régulièrement récoltés, puis analysés pour mesurer le pourcentage de défauts [Nam, 1987, Blong et al., 1997, Oriani et Chapman, 2003, a, Oriani et Tikuisis, 2004]. Généralement, les études ne précisent pas le mode opératoire. Bigio et al. (2005) déterminent la quantité de défaut sur la circonférence des joncs obtenus par rhéométrie capillaire, en inspectant visuellement la surface avec une binoculaire. Il semble d'ailleurs que la quantification soit particulièrement difficile sur des joncs de petit diamètre comme présentés sur la figure 1.16. D'autres réalisent les mesures directement sur la surface du film [Oriani et Tikuisis, 2004] et, vraisemblablement, la plupart des auteurs effectuent une quantification similaire. Dans les essais de soufflage de gaines de Blong et al. (1997), on ne se sait pas si le pourcentage de défauts présentés a été obtenu sur les deux côtés des films ou simplement sur l'une des deux faces.

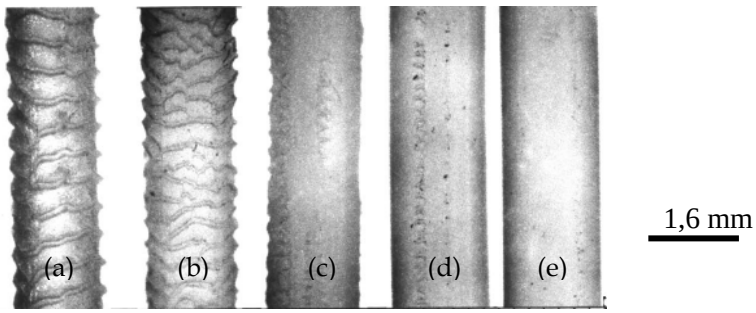


FIG. 1.16: *Evolution des joncs de PEBDL obtenus par rhéométrie capillaire en fonction du temps après introduction de PPAs fluorés [Karchenko et al., 2003]*

Les courbes d'élimination du défaut en fonction du temps sont en forme de sigmoïdes, comme le montre la figure 1.17.

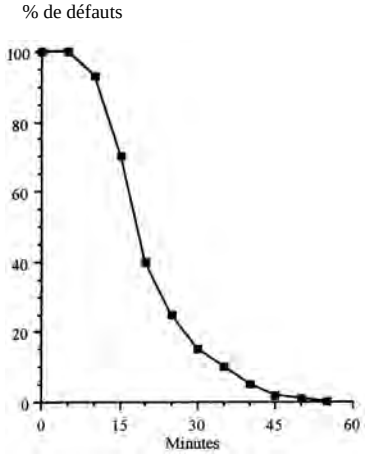


FIG. 1.17: *Courbe classique de disparition des défauts d'un PEBDL avec PPA fluoré en procédé de soufflage de gaine [Blong et al., 1997].*

Blong et al. (1997) identifient le temps de latence au temps de séjour des PPAs. Cependant, cette définition n'est pas tout à fait exacte, étant donné que le temps de latence n'est pas seulement le temps de convoyage des granulés, mais aussi le temps d'établissement du phénomène qui permet l'élimination du défaut de peau de requin.

Ainsi, la diminution de la perte de charge en filière et l'élimination du défaut de peau de requin sur les extrudats suivent des évolutions similaires. Cependant, pratiquement aucune étude n'a comparé les deux phénomènes. Kharchenko et al. (2003) et Bigio et al. (2005), qui sont les seuls à les quantifier, montrent de manière qualitative que la cinétique d'action des PPAs sur les défauts de surface ne semble pas tout à fait la même que pour la pression en filière : la disparition du défaut semble plus rapide que n'est la chute de pression.

c) Effet de l'arrêt en alimentation des PPAs

Par ailleurs, il est intéressant de se demander ce qu'il se passe si l'alimentation en PPA est arrêtée. Les quelques études qui se sont intéressées à cet aspect ont constaté que l'arrêt de l'alimentation en PPA provoque non seulement la remontée progressive en pression, mais aussi la réapparition du défaut par génératrices, mais à cinétique plus lente. Ainsi, Nam (1987) montre que la pression en filière met plus de temps à remonter à son niveau initial (*40 minutes*) qu'elle ne met à chuter après l'introduction de 500 ppm de PPA (*15 minutes*).

Kharchenko et al. (2003), qui ont étudié la remontée de pression et la réapparition du défaut dans un rhéomètre capillaire, voient aussi une cinétique légèrement plus lente de disparition de l'action des PPAs. A 5000 ppm en fluoroélastomères, la pression met 35 minutes à remonter à un certain niveau de pression sans PPA, alors qu'il lui avait fallu 20 minutes pour chuter à ce même niveau de pression avec PPA. La première génératrice de défaut apparaît au bout de 35 minutes, alors que la première génératrice lisse était apparue au bout de 20 minutes après l'introduction du PPA. A l'évidence, la cinétique de retour à un état stationnaire sans PPA est plus lente que la cinétique d'action des PPAs. De plus, le retour du défaut semble plus long que la remontée en pression.

II.3 Paramètres influençant l'action des PPAs

De nombreux paramètres opératoires peuvent modifier le comportement des PPAs. Etudier ces paramètres peut permettre de mieux comprendre leur mode d'action. Nous présentons les principaux résultats sur l'influence de paramètres relatifs aux PPAs et aux autres produits extrudés, ainsi que sur celle de certains paramètres procédés.

II.3.1 Influence des paramètres relatifs aux PPAs

a) Nature du PPA

Nous avons vu qu'il existe différents types de fluoropolymères commercialisés en tant que PPA, bien qu'étant majoritairement des PVDF-HFP. Ces polymères ont des caractéristiques communes, mais ont aussi leurs spécificités propres. Masse moléculaire, indice de polymolécularité, température de fusion, granulométrie, énergie de surface, viscosité sont autant de paramètres caractérisant leur comportement d'additifs en extrusion.

De nombreuses études, plus ou moins « publicitaires », comparent l'efficacité des différents PPAs. A titre d'exemple, on peut citer l'étude de Lee et White (1999) qui s'intéresse à un PVDF *Kynar®*, un copolymère élastomère PVDF-HFP *Viton®* et un copolymère PTFE-HFP *APA-2®*. Après avoir caractérisé la densité, les propriétés enthalpiques, la tension de surface et la viscosité des différents PPAs, les auteurs montrent, dans le cas d'une campagne d'extrusion, que le PPA le plus performant est le copolymère PVDF-HFP, tant du point de vue de la réduction des contraintes de cisaillement à la paroi (Fig. 1.15), que de l'augmentation du taux de cisaillement critique du défaut (Tab. 1.1, § II.2.1). Cependant, il est difficile de pouvoir dégager

des tendances sur l'influence d'une ou plusieurs propriétés intrinsèques d'un PPA, tant les polymères fluorés ont de nombreuses propriétés différentes.

b) Concentration en PPA

Nam (1987) est le premier à mettre en avant le rôle de la concentration en PPA dans l'écoulement. Il étudie les courbes d'écoulement d'un PEBDL avec 250, 1000 ou 3000 ppm en PPA par rhéométrie capillaire[iii]. La figure 1.18 permet de noter que plus la concentration en PPA est importante, plus la viscosité apparente, dans la gamme des taux de cisaillement du défaut surfacique, diminue. Au-delà d'un taux de cisaillement apparent, qui correspond au début de la branche II de la courbe d'écoulement, les courbes de viscosité apparente se rejoignent.

Nam (1987) remarque aussi que le défaut de peau de requin réapparaît à des taux de cisaillement critiques d'autant plus petits que la concentration en PPA est faible.

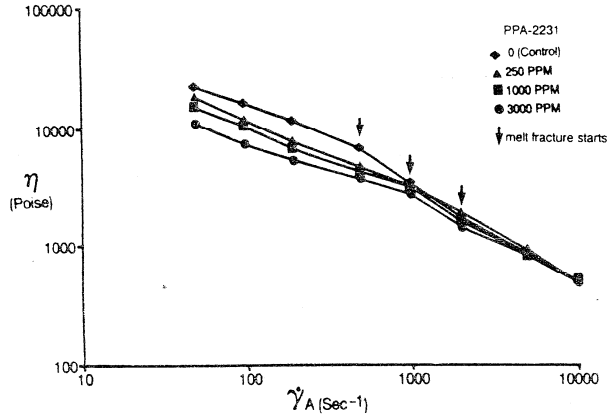


FIG. 1.18: *Courbes de viscosité du PEBDL additivé en PPA fluorés à différentes concentrations [Nam, 1987]*

Nam (1987) étudie alors à un taux de cisaillement fixé, l'influence de la concentration sur le défaut de surface et la perte de charge en filière. Il observe dans un rhéomètre capillaire la fin de la chute de la pression en filière au bout de 20 minutes à 250 ppm et au bout de 14 minutes à 1000 ppm. De plus, l'arrêt d'alimentation en PPA induit une remontée de la pression d'autant plus lente que la concentration en PPA initialement introduite est importante.

Par ailleurs, Blong et al. (1997) déduisent les mêmes conclusions que Nam (1987) en procédé de soufflage de gaine, mais avec une tout autre expérience.

Ils mesurent la proportion de défaut de peau de requin restant sur les films soufflés dans les deux cas suivants:

- une première extrusion A est réalisée à concentration en PPA constante au cours du temps (Fig. 1.19 : *courbe A*),
- une seconde extrusion B est obtenue en faisant varier la concentration par heure en PPA, mais en maintenant une concentration moyenne égale à celle de l'expérience A (Fig. 1.19 : *courbe B*).

La figure 1.19 met en évidence des temps de début et de fin d'élimination du défaut similaire malgré des débits par heure en fluoropolymères très différents. De plus, en ajustant chaque point de l'expérience B de manière à ce qu'il se trouve au temps correspondant à la concentration moyenne en PPA, les auteurs obtiennent la courbe C qui se superpose avec la courbe A. Ainsi, cette comparaison démontre le contrôle de la cinétique d'élimination du défaut par la quantité de matière instantanée introduite en PPA.

[iii] Notons que ni l'analyse de Bagley, ni la correction de Rabinowitch n'ont été appliquées aux mesures.

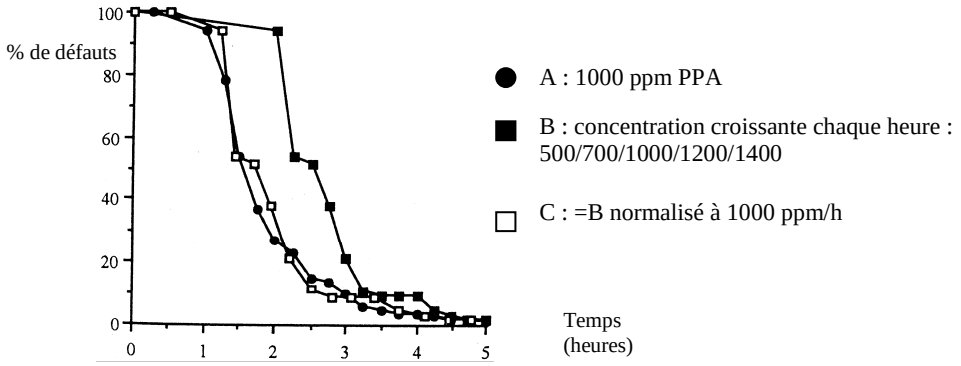


FIG. 1.19: *Courbes d'élimination des défauts surfaciques d'un PEBDL avec PPA fluorés à différentes concentrations [Blong et al.,1997]*

II.3.2 Influence des paramètres procédés

a) Influence de la vitesse de la vis

D'après ce que nous venons de voir sur l'influence de la concentration en PPA, il semble que la quantité de matière fluorée instantanée influe considérablement sur l'efficacité d'action des PPAs. Blong et al. (1997) veulent vérifier cette hypothèse : pour cela, ils font varier la vitesse de rotation de la vis, et donc le débit de matière. Notons que les taux de cisaillement dans l'écoulement évoluent aussi, et peuvent modifier le comportement des fluoropolymères. La figure 1.20 montre que plus le débit d'extrusion, et donc de matière fluorée, est grand, plus le temps pour éliminer les instabilités surfaciques est court. La normalisation des temps par le ratio des vitesses de vis, pour obtenir le même débit de matière, permet de superposer les courbes d'élimination des défauts surfaciques.

Par conséquent, Blong et al. (1997) montrent bien que la cinétique d'action des PPA est essentiellement contrôlée par l'apport de matière en PPA.

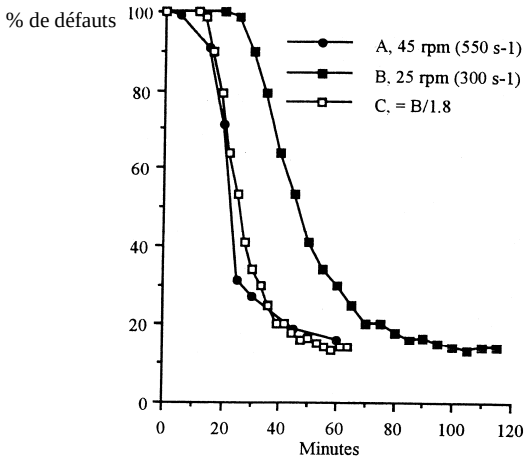


FIG. 1.20: *Courbe d'élimination des défauts surfaciques d'un PEBDL avec PPA fluoré à différentes vitesses d'extrusion [Blong et al., 1997]*

b) Influence de la température

A notre connaissance, seul Nam (1987) a regardé l'influence de la température sur l'action des PPAs en régime établi. Tout d'abord, il note qu'un PEBDL, avec ou sans PPA, a un taux critique d'apparition du défaut d'autant plus grand que la température est élevée (§ I.2.2 *b)*). Il observe ensuite que l'écart en taux de cisaillement critique, entre du polyéthylène pur et du polyéthylène additivé en fluoroélastomères, est croissant avec la température, sur une gamme allant de 180°C à 205°C. Il semble donc que le phénomène d'élimination du défaut de peau de requin par des PPA fluorés soit favorisé par une augmentation de la température.

c) Influence de la nature de la filière

Ici encore, nous n'avons relevé dans la bibliographie qu'une remarque de Nam (1987) sur l'influence de la nature de la filière sur l'action des PPAs. L'auteur relève que l'arrêt en alimentation de PPAs provoque une remontée de la pression en filière plus rapide pour des filières en acier inoxydable chromé que des filières en acier non chromé.

II.3.3 Influence des autres matériaux

a) Nature du polymère-hôte

Le premier matériau en contact avec les PPAs est le polymère-hôte utilisé dans le mélange-maître, qui peut être différent du polymère extrudé. Certaines études montrent le rôle non négligeable du polymère-hôte sur l'efficacité d'action des PPAs, mais les résultats sont souvent contradictoires et/ou non facilement interprétables :

- Stewart (1993) montre que le PPA est plus efficace si au taux de cisaillement de l'étude, les viscosités du polymère-hôte extrudé et du PPA sont voisines.
- Blong et al. (1997), Oriani et Chapman (2003, a) notent que plus la viscosité du polymère-hôte, caractérisée par son indice de fluidité, est faible, plus l'élimination du défaut de peau de requin est rapide. Oriani et Tikuisis (2004) pensent aussi que moins le polymère-hôte est visqueux, plus les PPA sont efficaces.

Nous avons choisi de présenter cette dernière étude car elle est la plus détaillée. Quatre PEBDL polymères-hôte, dont les courbes de viscosité sont représentées sur la figure 1.21, sont testés :

- Trois sont synthétisés avec différentes natures du comonomère : octène (*LL-O*), hexène (*LL-H*) et butène (*LL-B*), par catalyse Ziegler-Natta.
- Le dernier est obtenu à partir du comonomère octène (*sLL-O*) par catalyse monosite.

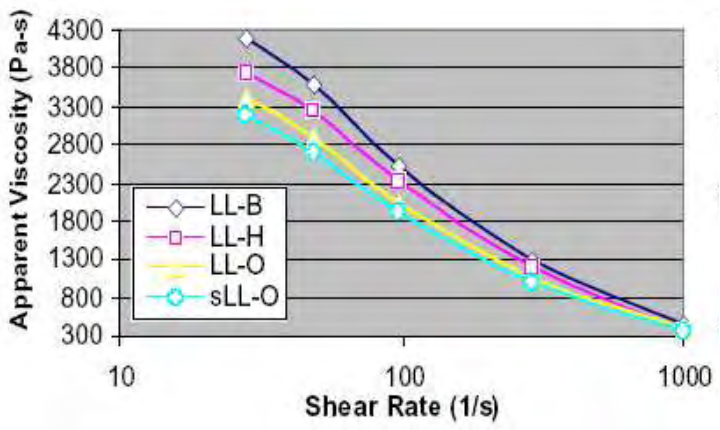


FIG. 1.21: *Viscosité apparente à 200°C de PEBDL servant de polymère-hôte [Oriani et Tikuisis, 2004]*

La figure 1.22 rapporte les temps d'élimination des défauts, pour trois fluoroélastomères *PPA-1*, *PPA-2* et *PPA-3*. Les résultats montrent que, globalement, le temps d'induction diminue quand on passe respectivement du polymère-hôte *LL-B* au *LL-H*, *LL-O* et *sLL-O*. Oriani et Tikuisis (2004) relient la meilleure efficacité du polymère-hôte *sLL-O* comme étant due à sa plus faible viscosité. Or, d'autres causes pourraient aussi être responsables d'un tel résultat : par exemple, il se pourrait que l'incompatibilité du polymère-hôte soit croissante quand on passe du PEBDL *LL-B*, au *LL-H*, puis *LL-O* et *sLL-O*, étant donné un encombrement stérique croissant dû aux branchements sur la chaîne principale, qui favoriserait le départ des fluoroélastomères

dans le PEBDL extrudé. Xing et Schreiber (1996) pensent justement qu'il ne faut pas que les PPAs soient trop miscibles dans le polymère-hôte pour être efficaces.

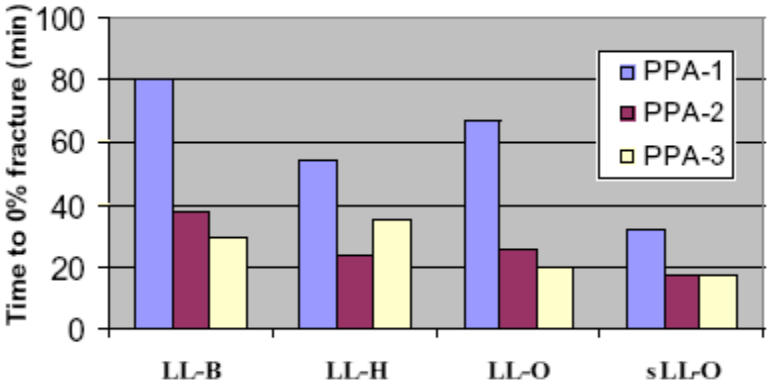


FIG. 1.22: *Temps d'élimination des défauts de surface à 4000 ppm en PPA pour différents polymères-hôtes PEBDL [Oriani et Tikuisis, 2004]*

b) Effets des additifs

Les PPAs fluorés sont rarement les seuls additifs utilisés pour améliorer la processabilité des polymères linéaires. On trouve aussi des antioxydants, des agents de glissement et antibloquant, des pigments… Certains additifs sont directement mélangés avec les PPAs par les compounders, d'autres seront ajoutés par le transformateur au moment de la fabrication par extrusion de ces produits [Amos, 1994]. Il est donc nécessaire d'étudier l'influence de ces additifs sur les performances des PPAs fluorés.

De manière générale, les charges minérales défavorisent l'action des PPAs :

- la diatomite, utilisée à 5000 ppm, augmente le temps d'élimination du défaut de peau de requin [Oriani et Chapman, 2003, b] ;
- la silice et l'euricamide, qui est un stéarate de zinc, diminuent la chute de pression en filière et retardent l'élimination du défaut surfacique [Nayak, 2002]. Nayak note que l'influence de ces additifs dépend de la nature du PPA. Dans ce cas précis, l'interaction de ces charges minérales est moins importante avec les thermoplastiques fluorés qu'avec les fluoroélastomères.

Les auteurs émettent plusieurs hypothèses quant à l'action des charges minérales sur les PPAs : Nayak (2002) pense que les PPA sont adsorbés à la surface des additifs, réduisant ainsi leur efficacité. Flores et al. (2006) évoquent le rôle abrasif de ces charges minérales à la paroi.

A l'opposé, la présence d'antioxydants semble renforcer les performances des PPAs : Blong et al. (1997) montre que la chute de pression en filière est d'autant plus grande que la concentration en antioxydants est importante.

Récemment, les compounders ont cherché des additifs qui permettraient d'améliorer les performances des fluoropolymères. A ce titre, on peut évoquer le rôle bénéfique de l'utilisation de polyéthylène glycol (PEG) ou polycaprolactone (PCL) dans les PPAs [Santamaria et al., 2003, Rosembaum et al., 1995, Oriani et Tikuisis, 2004]. Ces polymères hydrophiles et polaires se caractérisent par une faible masse moléculaire, et donc une faible viscosité. Seuls, le PEG et le PCL n'ont pas d'influence sur le défaut de peau de requin [Oriani et Tikuisis, 2004, Oriani et Chapman, 2003]. La précédente figure 1.22 montre l'efficacité de ces PPAs mixtes : les défauts surfaciques sont plus rapidement éliminées pour les polymères fluorés compoundé avec du PEG (*PPA-2*) ou du PCL (*PPA-3*) que pour un polymère fluoré pur (*PPA-1*). Fanichet et al. (2002) notent cependant que si la concentration en PEG est trop importante, le débit d'extrusion diminue du fait du patinage de la vis induit par un PEG très peu visqueux.

II.3.4 Bilan

En conclusion sur les effets notables des paramètres physiques sur l'efficacité d'action des PPAs, nous remarquons que la littérature à ce sujet est assez fournie, mais dès fois contradictoire et limitée quant à l'interprétation des résultats.

Ce n'est que très récemment que des expériences ont été réalisées de manière à comprendre les phénomènes mis en jeu, et valider des modèles de l'action des PPAs fluorés en extrusion.

II.4 Tentatives d'explications proposées dans la littérature

Nous avons vu, par rhéométrie capillaire, la diminution des contraintes de cisaillement à la paroi par les PPAs, dans le domaine des défauts de surface. De plus, du fait de l'incompatibilité des fluoropolymères avec les polyéthylènes, les PPAs peuvent se déposer sur les parois métalliques des filières, induisant ainsi du glissement à la paroi (Fig. 1.23).

Dans cette partie, nous présentons les études ayant essayé d'expliquer les mécanismes d'action des PPAs. Nous allons voir, dans un premier temps, les études ayant démontré le dépôt à la paroi des PPAs fluorés et ayant proposé des modèles de dépôt. Dans un second temps, nous regarderons les autres études ayant traité du glissement à la paroi et ayant essayé d'expliquer l'élimination du défaut surfacique et la chute de pression en filière.

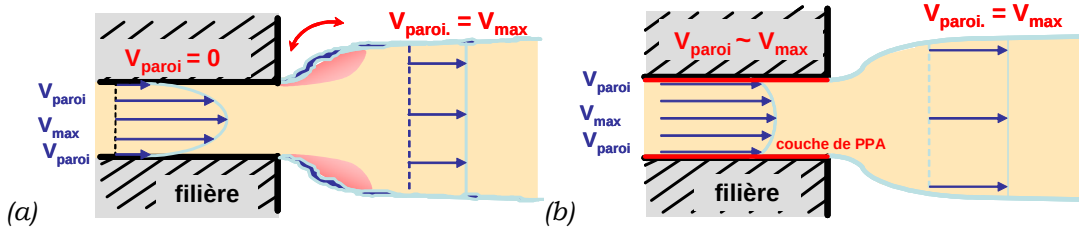


FIG. 1.23: *Schématisation de l'écoulement à la paroi: (a) sans PPA, (b) avec PPA : dépôt de PPA et glissement.*

II.4.1 Les PPAs se déposent à la paroi…

a) Preuves expérimentales du dépôt

Quelques auteurs ont réalisé des expériences dans le but de prouver l'existence d'une couche de PPA à l'interface de l'écoulement et de la paroi des filières.

Nam (1987) analyse par XPS (spectroscopie photoélectrique par rayons X) une coupe de polyéthylène extrudé avec PPA, et détecte du fluor en peau mais pas au cœur de l'extrudat. De ce constat, Nam émet l'hypothèse de migration des PPAs vers la périphérie.

Ho-Kei Lo et al. (1999) réalisent des analyses chimiques par micrographie SIMS (spectrométrie de masse d'ions secondaires). Pour cela, un PEHD mélangé à 5000 ppm de PPA est extrudé dans un rhéomètre capillaire jusqu'à ce que la valeur de la viscosité du mélange se stabilise. Des inserts métalliques placés sur la filière sont alors prélevés afin d'analyser le bloc de polymère resté accroché. La profilométrie SIMS de ces blocs en coupe révèle une forte concentration en fluor proche de la surface de la filière, preuve de la présence d'une couche de PPA entre l'écoulement et la filière. L'épaisseur du dépôt fluoré est évaluée à 3,5 ± 1,5 µm par micrographie SIMS et à 5 µm par microscopie électronique à balayage (MEB). La surface des extrudats, analysée par XPS, présente une faible concentration en fluor, de l'ordre de 0,7 à 2,2 % atomique, mais qui est toutefois plus grande que dans la masse.

Lee et White (1999) ont pour leur part mis en place un protocole de mesure d'angle de contact pour tester la présence de PPA sur les filières. Ils ont démonté une filière-fente à différents temps d'extrusion. Après avoir dégagé l'extrudat refroidi du canal d'écoulement, ils mesurent par dépôt d'une goutte d'éthylène glycol l'angle de contact θ (Fig. 1.24). Lors de l'extrusion du mélange PEBDL/PPA, l'angle de contact augmente progressivement avec le

temps, puis se stabilise à la valeur correspondant à celle du fluoropolymère pur, montrant ainsi que la filière est entièrement recouverte de PPAs fluorés (Fig. 1.24).

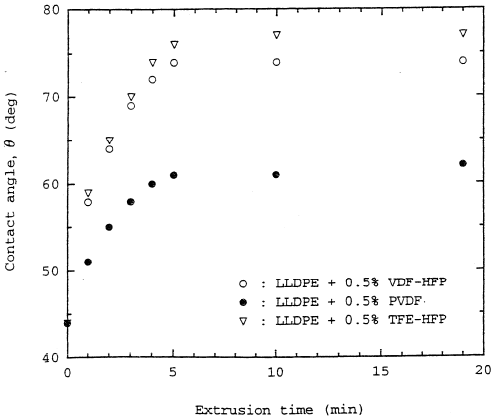


FIG. 1.24: *Angle de contact en fonction du temps d'extrusion pour plusieurs mélanges PEBDL+PPA [Lee et White, 1999]*

Récemment, Lavallée (2005) observe le dépôt des polymères fluorés directement sur la surface de la filière. Pour cela, l'auteur réalise une extrusion de 1000 ppm de fluoroélastomères à 300 s^{-1}. Une fois passé le régime transitoire, la filière est démontée pour observer sa surface au MEB. La figure 1.25 montre, sur des surfaces en or (*a*) ou nickel (*b*), des lignes de fluoropolymères, larges et espacées de quelques micromètres, et parallèles à l'écoulement. L'épaisseur des dépôts mesurée par profilométrie est évaluée à 0,2 µm.

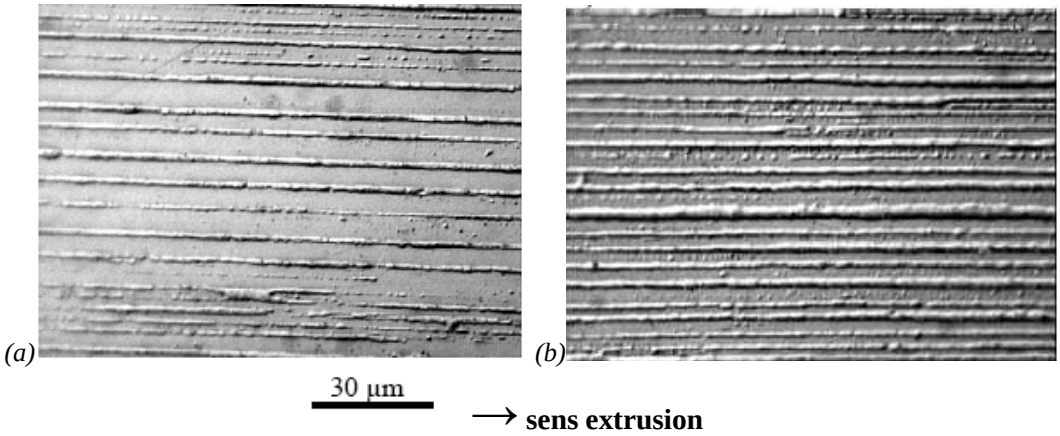


FIG. 1.25: *Observation au MEB de lignes de polymères fluorés après extrusion à 300 s^{-1} de 1000 ppm de PPA. (a) sur surface en or (b) sur surface en nickel [Lavallée, 2005].*

b) Adhésion du dépôt

Comme on peut le noter sur la figure 1.25, la nature de la surface où se déposent les fluoropolymères semble jouer un rôle. Les lignes de dépôt sur nickel apparaissent ainsi plus larges, plus serrées et plus épaisses que sur l'or [Lavallée, 2005]. Les surfaces en or sont connues pour ne pas s'oxyder, contrairement au nickel. Les auteurs pensent donc que les polymères fluorés interagissent avec les oxydes et hydroxydes métalliques en créant des liaisons par pont hydrogène (figure 1.26), pouvant ainsi expliquer la différence de densité de dépôt entre les deux surfaces or et nickel.

Cependant, comme le souligne Lavallée (2005), l'adhésion du dépôt sur les surfaces métalliques ne peut seulement s'expliquer ainsi, étant donné le dépôt non négligeable des PPAs sur la surface dorée.

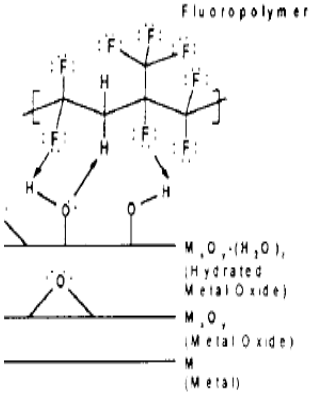


FIG. 1.26: *Types de liaisons hydrogènes intermoléculaires pouvant se former à la surface des métaux [Woods et al., 1999]*

c) Cinétiques de dépôt

Ainsi, nous venons de voir que de nombreux auteurs observent le dépôt des PPAs fluorés à la paroi des filières. Migler et ses collaborateurs sont toutefois les premiers à s'être penchés sur les mécanismes de dépôt des PPAs, tant d'un point de vue expérimental que théorique. En 2001, ils observent par microscopie optique, au travers d'une filière transparente en saphir, la formation de stries, non statiques, dans le sens de l'écoulement, et en présence de PPA. Ils pensent alors que ce sont des structures allongées de PPA dans le sens de l'écoulement, puisque leur formation coïncide avec la disparition de la peau de requin.

Karchenko et al. (2003) développent alors un nouveau dispositif optique pour étudier la cinétique de dépôt des PPAs, qui se base sur le phénomène de réflexion interne totale frustrée (Frus-TIR). Le principe de la technique est de créer une onde évanescente qui ne pénètre dans le milieu interdit qu'au voisinage immédiat de la surface. Dans le dispositif de Kharchenko et al. (2003), le polymère fondu s'écoule dans une filière capillaire en saphir pour avoir des conditions de réflexion interne totale frustrée quand les polymères fluorés se déposent à la paroi, donnant ainsi naissance à une onde évanescente qui permet de mesurer l'épaisseur locale du dépôt. L'avantage principal de cette technique est de pouvoir suivre quantitativement le dépôt de PPA, et de mesurer de faibles épaisseurs, à partir de 20 nm. Par contre, l'étude de l'épaisseur du dépôt est limitée par la longueur d'onde du faisceau incident, qui ne permet de mesurer que jusqu'à 1,2 µm au maximum. La filière capillaire a un diamètre de 1,6 mm et une longueur de 38,2 mm. Le dispositif optique de Frus-TIR est positionné à 2 mm en amont de la sortie de la filière, soit proche de la sortie des extrudats. L'inconvénient majeur de ce dispositif est que seule une petite surface de la filière (63,3 µm x 1 mm) peut être suivie au cours du temps, rendant impossible l'observation et l'analyse globales du dépôt en filière. Enfin, on peut se demander dans quelles proportions l'étude du dépôt de fluoropolymères sur une surface en saphir peut être comparable au dépôt se réalisant sur des surfaces métalliques du type acier.

La publication présente cependant plusieurs résultats importants pour la compréhension du phénomène de dépôt des PPAs en extrusion. Une première expérience est menée en analysant l'évolution de la pression en filière, de l'état de surface de l'extrudat et du signal de réflectivité du Frus-TIR, après introduction des PPAs dans le PEBDL de l'étude :

- Les auteurs observent simultanément la chute progressive de la pression, l'augmentation du signal de réflectivité, signe de la présence des PPAs, ainsi que la disparition du défaut de peau de requin (Fig.1.27). Les auteurs voient la présence des PPAs à la paroi avant le changement d'aspect du jonc (L_1). Notons, au passage, le problème posé par un écoulement discontinu dans le rhéomètre capillaire qui, non seulement, ne permet pas de suivre la pression et le signal de réflectivité de manière continue, mais peut créer des

phénomènes parasites pendant les 5-10 minutes d'arrêt de l'écoulement séparant chaque cycle d'extrusion.

- Le dépôt apparaît à la paroi de manière disparate. Suivant les zones, le dépôt de fluoropolymères peut s'élargir et s'épaissir, comme il peut s'étaler et former une couche plus homogène. L'épaisseur des dépôts mesurée est de l'ordre de 0,4 µm.
- Par ailleurs, les auteurs notent la disparition complète du défaut au bout de 28 minutes d'extrusion continue (L_4), mais l'état stationnaire, où la pression et l'épaisseur du dépôt sont stabilisées, n'arrive que 12 minutes plus tard (L_8).

Le fait que, pendant l'observation de la disparition du défaut, la pression soit le premier paramètre à changer, suivi de la réflectivité, puis de l'état de surface de l'extrudat, conduit les auteurs à penser que le dépôt des PPAs sur la filière commence en amont de la sortie et que les fluoropolymères migrent longitudinalement le long de la paroi, sous l'influence de l'écoulement de cisaillement.

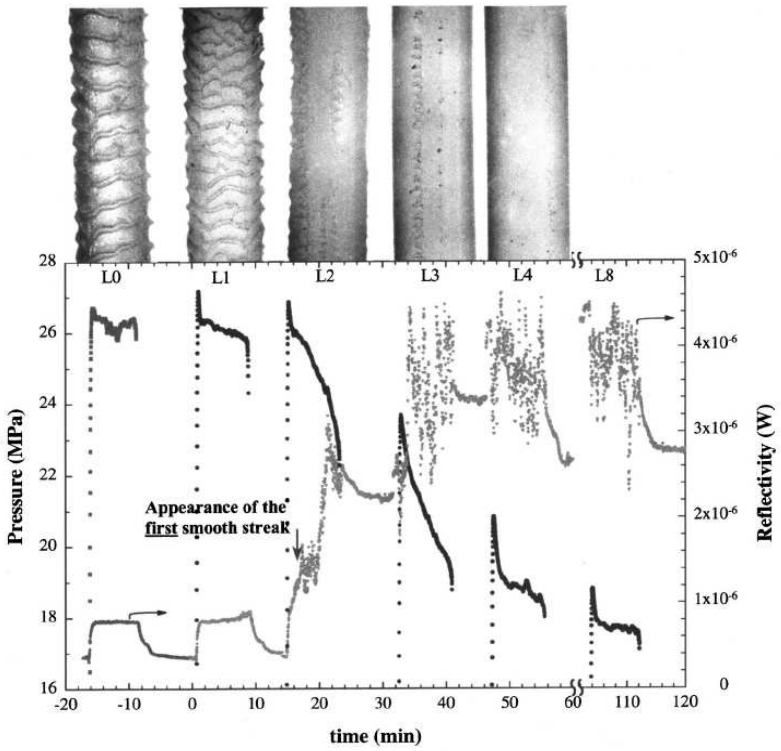


FIG. 1.27: *Evolution de la pression en filière, de l'aspect des joncs extrudés et du signal de réflectivité après introduction de PEBDL avec 5000 ppm PVDF-HFP en rhéomètrie capillaire (112,5 s^{-1}, 180°C). [Kharchenko et al., 2003]*

Pour tester cette hypothèse, ils extrudent du PEBDL avec 1000 ppm de PPA, jusqu'au moment où la pression commence à chuter, mais sans que l'aspect du défaut ait changé. Ils retournent alors la filière et observent que la pression continue à chuter sans discontinuité de la courbe, mais que par contre, l'extrudat devient de suite complètement lisse (Fig. 1.28 *(a)*). D'après eux, cela prouve que juste avant le retournement de la filière, l'entrée de la filière est complètement recouverte de PPA, induisant une diminution des contraintes à la paroi, et donc de la pression, mais qu'en sortie il n'y a pas de trace de PPA et donc aucun effet sur la peau de requin. Le retournement de la filière positionne la couche de PPA en sortie, i.e. dans la zone de localisation de l'apparition du défaut surfacique, ce qui a donc pour effet de l'éliminer. Ils réalisent aussi l'expérience-témoin consistant à ne pas retourner la filière pendant l'extrusion du mélange PE/PPA (Fig. 1.28 *(b)*). Cependant, il semble étrange que la stabilisation en pression

arrive avant la disparition complète des défauts, alors que dans l'expérience précédente (Fig. 1.27), c'est exactement l'inverse que Kharchenko et al. (2003) avaient constaté.

Les auteurs pensent alors vérifier définitivement les hypothèses de localisation du dépôt par deux expériences complémentaires :

- En recouvrant l'entrée de la filière à l'aide d'une solution de fluoropolymères avant extrusion, ils observent la diminution de la pression mais pas d'effet sur le défaut ;
- En recouvrant la sortie de la filière par une couche de fluoropolymères avant extrusion, ils observent la disparition du défaut et une faible diminution de la pression.

Cependant, ces essais montrent surtout la localisation de la création du défaut surfacique. Oriani et al. (2006) interprètent, par le même mécanisme de dépôt, des films réalisés par microscopie, au travers de la filière transparente en saphir. Pour eux, la majorité des PPAs s'acccrochent à l'entrée de la filière, puis s'étalent sous forme de lignes et, finalement, une vague de fluoropolymères, dans le sens transversal, va petit à petit recouvrir de manière homogène la filière d'amont en aval. Cependant, nous notons que les films sont de mauvaise qualité et qu'il est difficile de conclure sur la localisation d'arrivée des PPAs.

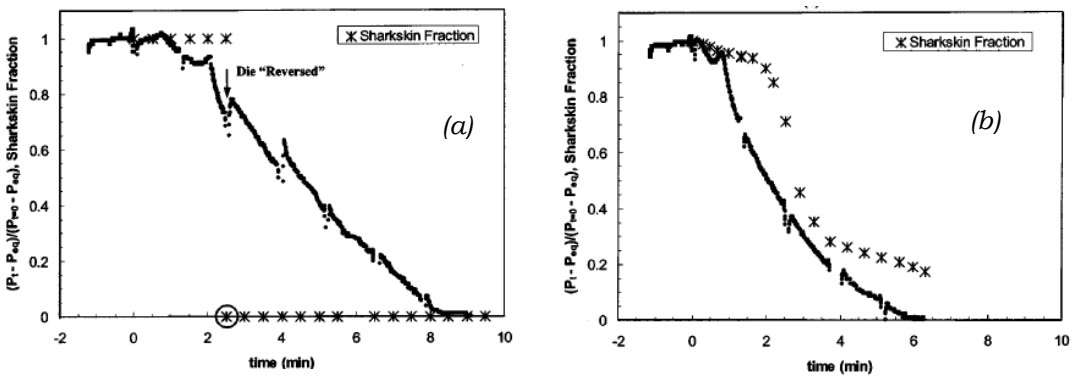


FIG. 1.28: *Evolution de la pression et du défaut surfacique. (a) renversement de la filière (b) sans renversement de la filière [Kharchenko et al., 2003].*

d) Modèle de dépôt par transport convectif des PPAs

Le premier modèle de dépôt de PPA à la paroi est proposé par Kanu et Shaw (1982) qui pensent que, du fait de l'incompatibilité des polymères fluorés et des polyéthylènes, les PPAs s'accumulent dans les zones de recirculation en amont des contractions d'entrée de filière, permettant ensuite un relargage progressif des PPAs qui s'accrochent ensuite aux parois de la filière. Or, cette hypothèse n'est pas valable puisque les polymères linéaires ne créent pas de zone de recirculation en amont d'une contraction (§ I .2.4).

Plus tard, d'autres scientifiques pensent que le dépôt se fait simplement par friction à la surface de la filière [Ho-Kei Lo et al., 1999].

En 2003 et 2005, Migler et ses collaborateurs, se basant sur l'observation des PPAs en filière, élaborent un premier modèle de dépôt cohérent, qui depuis, est repris par l'ensemble de la communauté scientifique [Hatzikiriakos et Migler, 2005, Oriani et Chapman, 2003, I, Flores et al., 2006]. D'après eux, les PPAs sont apportés à la paroi par simple convection : ainsi, seules les particules de fluoropolymères transportées par les lignes de courant qui se trouvent assez proches des parois de la filière peuvent se déposer. Karchenko et al. (2003) mettent alors en équation ce modèle de dépôt dans le régime permanent. Les auteurs posent au préalable plusieurs hypothèses :

- Pas de diffusion des particules de PPA entre les lignes d'écoulement ;
- Dépôt du PPA si la ligne de courant transportant la particule se trouve à une distance inférieure à *S* de la paroi, où *S* est le rayon moyen de la particule (Fig. 1.29) ;

- Pas de mécanisme additionnel de dépôt des PPA.

Le débit d'entrée des PPAs se déposant en paroi Q_{in} se calcule alors à partir des lignes de courant se trouvant à une distance inférieure à S, en tenant compte de l'écoulement de Poiseuille et de la concentration massique C en PPA :

$$Q_{in} = 2\pi R(\rho_{PE} / \rho)C\int_0^S (\dot{\gamma}_{PE}\, r + V_S(\dot{\gamma}, t))dr = 2\pi R\rho_{PE} / \rho CS(\dot{\gamma}_{PE}\, S/2 + V_S(\dot{\gamma}, t)) \qquad (1.6)$$

où $\dot{\gamma}_{PE}$ est le taux de cisaillement à la paroi du PE s'écoulant, R le rayon de la filière, V_s la vitesse de glissement à la paroi, ρ et ρ_{PE} respectivement la masse volumique du PPA et du PE.

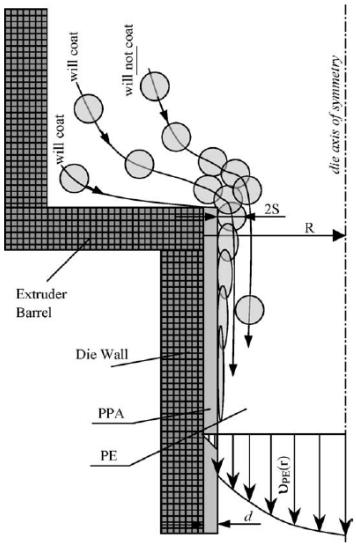


FIG. 1.29: *Modèle de dépôt par transport convectif des particules de PPAs à la paroi dans un écoulement de polymère [Kharchenko et al., 2003].*

Le débit volumique de sortie du dépôt de fluoropolymères Q_{out} est lui calculé à partir du champ de vitesse dans la couche de PPA, supposé linéaire étant donnée la minceur du dépôt :

$$Q_{out} = 2\pi R\int_0^d \dot{\gamma}_{PPA}\, rdr = \pi Rd^2\, \dot{\gamma}_{PPA} \qquad (1.7)$$

où $\dot{\gamma}_{PPA}$ est le taux de cisaillement à la paroi du PPA, d l'épaisseur de la couche de dépôt.

Puis, en se basant sur le principe de conservation de la masse, les débits d'entrée et de sortie des PPAs de la couche de dépôt sont égalisés :

$$2\rho_{PE} / \rho C(\dot{\gamma}_{PE}\, S/2 + V_S) = d^2\, \dot{\gamma}_{PPA} \qquad (1.8)$$

A partir des mesures de Migler et al. (2001), les auteurs notent qu'en régime permanent, le terme $\dot{\gamma}_{PE}\, S/2$ est négligeable devant V_s. De plus, dans cette même revue, les chercheurs ont démontré que V_s est proportionnel au taux de cisaillement apparent à la paroi (§ II.4.2 *d)* Fig. 1.36), soit $V_s = b\dot{\gamma}_{PE}$ avec b la longueur de glissement définie par le modèle de Brochard-Wyart et de Gennes (1993) (§ III.2). Ils supposent alors de manière implicite que $\dot{\gamma}_{PE}$ est de l'ordre de $\dot{\gamma}_{PPA}$, ce qui leur permet d'écrire l'épaisseur du dépôt à l'équilibre :

$$d \approx \sqrt{\frac{2\rho_{PE} CSb}{\rho}} \tag{1.9}$$

Le modèle montre ainsi que l'épaisseur du dépôt à l'équilibre est directement proportionnelle à $\sqrt{C}$, $\sqrt{S}$ et indépendante de $\dot{\gamma}_{PE}$.

Karchenko et al. (2003) utilisent alors la valeur de la vitesse de glissement obtenue par Migler et al. (2001) en vélocimétrie stroboscopique, et trouvent une valeur de 690 nm pour l'épaisseur de la couche, proche des 400 ± 110 nm obtenus expérimentalement.

En 2005, Bigio et al. (2005) étendent le modèle au régime transitoire, en supposant un mécanisme de dépôt en trois étapes :

- Au départ, le mélange PPA dans PE s'extrude au centre de la filière, étant donnée la condition de contact collant à la paroi du polyéthylène pur ;
- Puis, au fur et à mesure que le mélange se met à occuper le volume de l'extrudeuse et de la filière, les particules de PPA se mettent à enlever progressivement de petites bandes de PE pur aux parois, et à s'y déposer, en commençant par l'entrée de la filière. Le dépôt formé est encore assez faible pour ne pas causer de glissement. L'expression du débit d'entrée (1.6) a le terme V_s nul :

$$Q_{in2} = \pi R \rho_{PE} / \rho C \dot{\gamma}_{PE} S^2 \tag{1.10}$$

- Quand le dépôt créé en entrée de filière est assez important pour qu'il y ait du glissement, le second terme du débit d'entrée devient dominant (eq. 1.6). Le glissement augmente alors considérablement la vitesse du polymère fondu, qui transporte ainsi plus de fluoropolymères à la surface de la filière. Le mécanisme de dépôt devient alors autocatalytique. A la fin, une couche de dépôt homogène recouvre l'ensemble de la filière.

D'après ce modèle, la durée de l'étape (2) t_2 devrait être inversement proportionnelle à $Q_{in\,2}$ car le débit d'entrée en fluoropolymères contrôle la durée nécessaire pour qu'il y ait suffisamment de dépôt pour induire du glissement.

En ce qui concerne la durée de l'étape (3), elle correspond au temps nécessaire pour recouvrir complètement la filière d'une épaisseur d et s'exprime par :

$$t_3 = \frac{\text{Volume déposé}}{Q_{in3}} = \frac{2\pi R dL}{Q_{in3}} = \frac{dL}{\rho_{PE} / \rho SCV_s} \propto \frac{dL}{\rho_{PE} / \rho SC \dot{\gamma}_{PE}} \tag{1.11}$$

D'après les auteurs, comme le temps le plus limitant pour l'élimination du défaut surfacique est celui de l'étape 3, le temps nécessaire à la disparition du défaut t_{tot}, après introduction des PPA est à peu près t_3. D'après Bigio et al. (2005), le modèle montre alors que le temps t_{tot} est inversement proportionnelle à $\dot{\gamma}_{PE}$, C , et S qui est le rayon moyen en poids des particules.

e) Confrontations et critiques du modèle à l'aide de la bibliographie

D'un point de vue qualitatif, certains points de ce modèle concordent avec les travaux expérimentaux présentés précédemment.

- Le temps d'élimination du défaut surfacique est d'autant plus court que la concentration en PPA est importante (§ II.3.1 *b)*) ($t_3 \propto 1/C$).
- Le temps d'élimination du défaut dépend de la quantité de matière apportée (§ II.3.2 *a)*) ($t_3 \propto 1/Q_{in3}$).

- Ho-Kei Lo et al. (1999) notent que plus la concentration en PPA est grande, plus la couche de dépôt est épaisse ($d \propto \sqrt{C}$) et plus l'état stable est vite atteint ($t_3 \propto 1/C$).
- Ces mêmes auteurs remarquent aussi que, quand le taux de cisaillement augmente, le temps d'élimination du défaut diminue. Ils notent de plus que le taux de cisaillement n'a pas d'influence sur l'épaisseur du dépôt à une concentration de 5000 ppm PPA (d indépendant de $\dot{\gamma}_{PE}$).
- Par ailleurs, plusieurs études peuvent indiquer que la taille des particules joue un rôle important dans la cinétique des PPAs. Oriani et Tikuisis (2004) interprètent dans ce sens les effets du PEG ou PCL ajoutés aux fluoropolymères, et la diminution de la viscosité des polymères-hôtes (§ II.3.3 *a)* et *b)*). Les deux cas précédents permettraient selon eux de conserver une grosse taille de gouttes de PPA dans le polyéthylène, et d'induire ainsi une élimination plus rapide du défaut de peau de requin ($t_3 \propto 1/S$).

  De plus, Oriani et Chapman (2003, b) modifient en ce sens la rhéologie d'un PPA, de manière à maintenir des tailles de PPA les plus grandes possibles en entrée de filière. Ils montrent qu'un PPA ayant une très grande rhéofluidité et très grande élasticité de 10^{-2} à 10^{2} s^{-1} a effectivement une meilleure efficacité d'action quant à l'élimination du défaut de peau de requin. Les auteurs expliquent en quoi de tels caractères rhéologiques peuvent améliorer les performances des PPAs :
    - aux faibles taux de cisaillement, la viscosité du PPA est très grande ($\eta = 10^6$ à 5.10^5 Pas de 10^{-1} à 1 s^{-1}), ce qui permet aux gouttes de PPA de ne pas être divisées dans le fourreau de l'extrudeuse, où les taux de cisaillement sont beaucoup plus faibles que dans la filière.
    - aux forts taux de cisaillement, la viscosité du PPA est similaire à celle du PE ou des autres fluoropolymères ($\eta = 5.10^4$ à 100 s^{-1}), donc le PPA se déforme et se rompt aussi bien que les autres fluoropolymères à la paroi de la filière.

Pour leur part, Bigio et al. (2005) cherchent à vérifier ce modèle en regardant l'influence de la taille des particules fluorées et du taux de cisaillement par Frus-TIR en rhéométrie capillaire. Pour cela, ils préparent des mélanges PE/PPA de granulométrie différente par extrusion bi-vis, en jouant sur la concentration initiale introduite de PPA, le cisaillement et la température d'extrusion. Ils montrent que l'épaisseur du dépôt est bien indépendante du cisaillement dans la filière. Mais leur étude a aussi des résultats incohérents avec ce modèle :

- Le volume extrudé pour éliminer le défaut ou pour stabiliser la pression en filière est indépendant du cisaillement (Fig. 1.30). Pour interpréter ce résultat, les auteurs pensent que la taille des particules a pu changer dans les zones de fort cisaillement. Cependant, ce résultat concorderait plutôt avec les travaux de Blong et al. (1997) qui montrent que ce n'est pas le cisaillement mais la quantité de matière fluorée débitée qui favorise la cinétique de disparition du défaut surfacique (Fig. 1.20).

- En ce qui concerne la variation du temps t_{tot} en fonction de la taille S des particules, notons d'abord que t_{tot} n'est pas inversement proportionnel à S mais à $S^{1/2}$ puisque dans l'expression de t_3 on a $d \propto \sqrt{S}$. D'autre part, bien que t_{tot} diminue quand S augmente, cela ne semble ni suivre une loi en S^{-1}, ni en $S^{-1/2}$: le lissage des points que nous avons réalisé indique plutôt une loi en $S^{-3/2}$ (Fig. 1.31).
- Enfin, les auteurs s'avancent beaucoup en disant que l'épaisseur de la couche d suit effectivement une loi en $S^{1/2}$, étant donné la grande dispersion des points expérimentaux.

Enfin, nous terminons par faire quelques remarques et critiques sur les modèles de Karchenko et al. (2003) et Bigio et al. (2005) en analysant quelques points du modèle proposé :

▪ En écrivant l'équation de débit de sortie des PPAs, les auteurs supposent le renouvellement du dépôt et donc le départ d'une certaine quantité de PPA dans les extrudats. Ce point n'a jamais été confirmé expérimentalement.

▪ De plus, une hypothèse forte de leur modèle est que le dépôt en régime permanent est continu. Or, toutes les observations du dépôt, in-situ [Migler et al., 2001, Oriani et Chapman, 2003] ou off-line [Lavallée, 2005], montrent des stries ou des lignes de dépôt parallèles à l'écoulement, même en régime permanent.

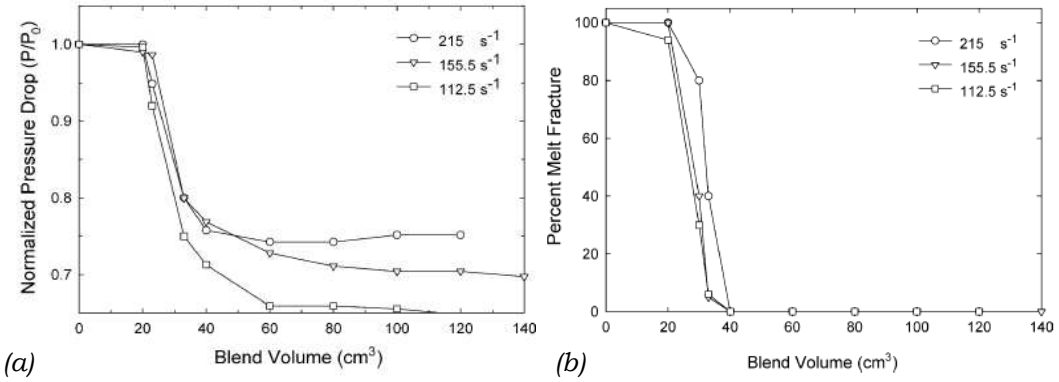


FIG. 1.30: *Influence du taux de cisaillement sur les paramètres d'extrusion en fonction du volume de matière extrudé. (a) Pression normalisée P/P_0. (b) Pourcentage de défaut surfacique. [Bigio et al., 2005]*

▪ Une autre hypothèse du modèle, non citée par les auteurs, est l'adsorption systématique de toutes les particules remplissant les conditions de proximité de la surface établies par les auteurs. Or, comment valider, justifier et expliquer une telle adhésion à la paroi ?

Enfin, ce modèle peut paraître incomplet car il n'explique pas la thermodépendance du phénomène d'élimination du défaut surfacique par les PPAs, constatée par Nam (1987).

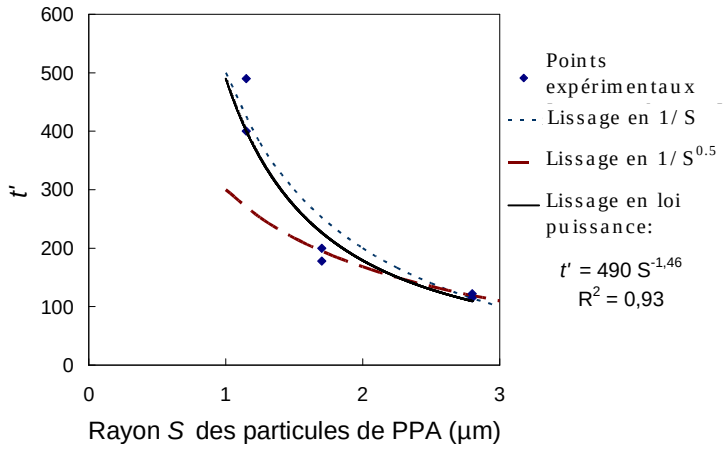


FIG. 1.31: *Courbe des temps nécessaires pour éliminer le défaut surfacique en fonction de la taille moyenne des particules. Différents lissages des points expérimentaux de [Bigio et al., 2005] sont comparés.*

II.4.2… et créent du glissement

Nous venons de voir que les PPAs, dans un écoulement de polyéthylènes linéaires, se déposaient, par des mécanismes complexes, à la paroi des filières. Il y a un consensus qui semble dire que la couche de PPA fluoré permet le glissement des polymères linéaires.

Nous allons ici étudier les expérimentations qui ont prouvé, de manière directe ou indirecte, l'apparition de glissement en présence de polymères fluorés à la paroi, et voir les théories proposées pour expliquer ce glissement.

a) Preuves expérimentales indirectes

Plusieurs expériences montrent de manière indirecte l'existence de glissement à la paroi des filières causé par les PPA.

Les premières réalisées, et qui ont aussi permis de constater l'action des PPAs, sont celles de rhéométrie capillaire.

Par la méthode de Mooney [Nam, 1987, Stewart, 1993, Hatzikiriakos et al. 1995], il est possible de remonter au glissement à la paroi. Le seul inconvénient de la méthode est sa faible sensibilité au petit glissement, typiquement en-dessous de quelques mm/s. Stewart (1993) et Hatzikiriakos et al. (1995) utilisent cette méthode et constatent que le glissement augmente avec la contrainte à la paroi (Fig. 1.32). Il augmente aussi avec la concentration introduite en PPA mais sature à partir d'une certaine concentration en PPA critique.

Récemment, des chercheurs ont aussi mesuré l'électrification des extrudats qui serait, d'après eux, la preuve de l'apparition de glissement à la paroi [Flores et al., 2006].

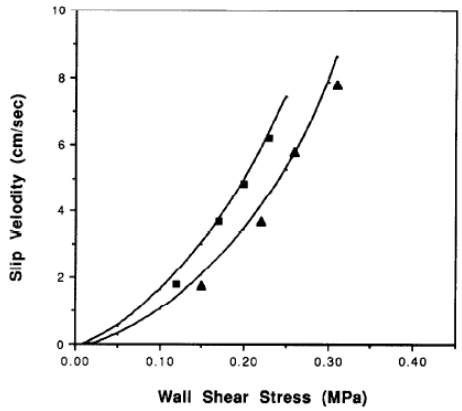


FIG. 1.32: *Evolution du glissement à la paroi déduit par rhéométrie capillaire. PEBDL à 250°C. Carré : sur PVDF-HFP; Triangle : sur PTFE [Stewart, 1993].*

b) Preuves expérimentales directes : la vélocimétrie

De plus en plus d'études sur le glissement sont réalisées par des mesures directes, souvent pour améliorer la sensibilité de la mesure. Différentes techniques ont été développées pour quantifier les champs de vitesse dans l'écoulement, notamment à la paroi.

La vélocimétrie laser Doppler (LDV) est une des expérimentations-phares. Elle consiste à mesurer la vitesse de particules micrométriques dans un champ d'interférence. Piau et al. (1995, a) ont ainsi mesuré les vitesses à la paroi d'un polybutadiène sur des surfaces téflon et acier dans une filière plate transparente. La figure 1.33 (a) montre des profils de type Poiseuille avec contact collant à la paroi dans le cas des surfaces acier. Par contre, les profils de vitesse obtenus avec la surface téflon sont quasiment de type bouchon, avec des glissements à la paroi de l'ordre de 12 à 27 mm/s, et qui sont d'autant plus grands que la pression imposée est élevée.

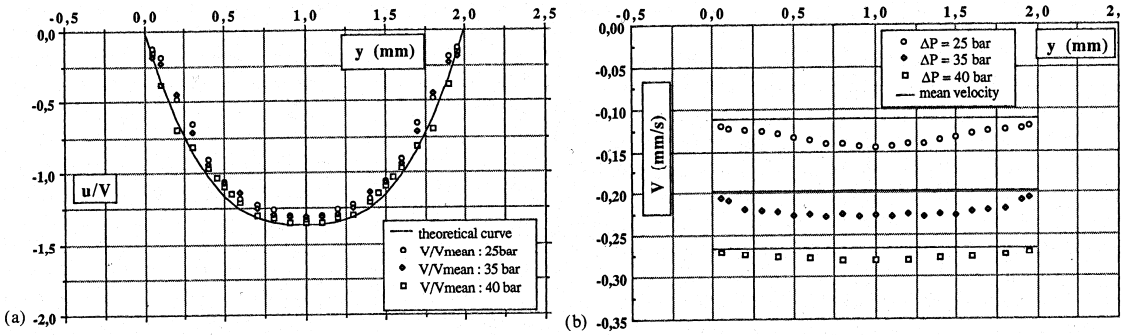


FIG. 1.33: *Profil de vitesse obtenu à travers une filière plate de 20 mm de long. (a) Paroi en acier (b) Parois en téflon [Piau et al., 1995, a].*

La deuxième expérimentation-phare est la vélocimétrie par imagerie de particules (PIV). Elle consiste à mettre des traceurs dans l'écoulement et à les suivre pendant un certain laps de temps, par un système d'acquisition d'image, de manière à en déduire leur vitesse. Migler et al. (2001, 2002) utilisent une technique dérivée qui est de la microscopie optique stroboscopique. Les particules qui servent à mesurer le champ de vitesse sont des gels ou des poussières présentes dans l'écoulement, d'une taille de l'ordre de 1 à 10 µm. Les auteurs mesurent le champ de vitesse d'un écoulement de PEBDL, sans PPA et après utilisation de PPA : la figure 1.34 montre ainsi que la condition à la paroi passe de contact collant à glissant.

Tout comme pour la LDV, la principale limitation de ce dispositif est la mesure des vitesses aux parois, qui ne peut être à moins de 50 µm de la paroi. Les auteurs essayent alors de s'affranchir de ce problème en lissant les profils de vitesse par une loi puissance (1.12) et en extrapolant la valeur de la vitesse à la paroi V_s :

$$V(r) = V_S + V_0 \left[1 - (r/R)^{1+1/m} \right] \tag{1.12}$$

où V_s=$V(R)$ est la vitesse à la paroi de la filière capillaire en $r = R$, V_s+V_0 est la vitesse au centre du capillaire en $r = 0$, et m est l'indice de la loi puissance.

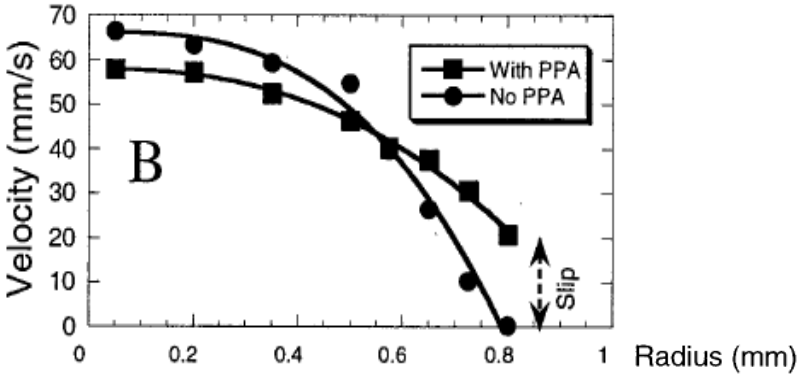


FIG. 1.34: *Profils de vitesse d'un PEBDL dans une filière capillaire. Rond : sans PPA, Carré : avec 1000 ppm PPA. Débit de 3.9 g/min [Migler et al., 2001]*

En 2002, Migler et al. étudient de même en régime établi le glissement à la paroi le long de la filière, et le comparent à la vitesse en peau des extrudats dans l'air. La figure 1.35 est la combinaison des vitesses à la paroi obtenues en amont et en aval de la filière de l'écoulement de PEBDL additivé en PPA. Le glissement en filière permet ainsi de diminuer le saut de vitesse en sortie de filière. Nous constatons aussi que le glissement à la paroi augmente légèrement en s'approchant de la sortie de la filière et ce, de manière d'autant plus importante que le débit imposé est grand.

Ainsi, les mesures directes de glissement prouvent bien l'action des fluoropolymères à la paroi. Toutefois, on peut déplorer qu'aucune étude présentée dans la littérature n'ait été menée dans des conditions expérimentales réelles. Outre le fait que les expériences sont faites dans des rhéomètres capillaires, la vélocimétrie a toujours été réalisée dans des écoulements de polymères linéaires purs sans PPA : soit le dépôt de fluoropolymères est réalisé hors écoulement, soit le dépôt est réalisé avec les PPAs dans l'écoulement mais ensuite les mesures de vélocimétrie sont réalisées sans PPA.

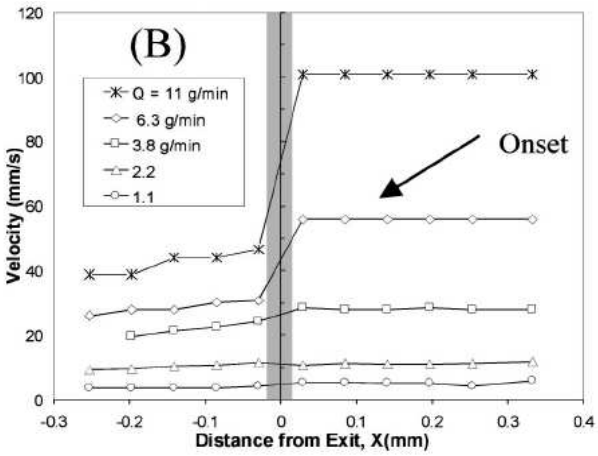


FIG. 1.35: *Vitesses en peau du PEBDL avec 1000 ppm de PPA en amont et en aval de la sortie de la filière. Pour les débits de 6,3 et 11 g/min, le défaut de peau de requin est présent [Migler et al., 2002].*

c) Conséquences dues au glissement

L'apparition de glissement aux parois dans les écoulements de polymères linéaires additivés en polymères fluorés a de nombreuses conséquences.

Comme on vient de le voir sur la figure 1.35, la réduction du saut de vitesse en sortie de filière de la peau de l'extrudat cause la diminution de l'élongation des chaînes de polymères proches des parois, ce qui permet de repousser l'apparition des défauts. Le défaut oscillant est aussi parfois repoussé à plus haut débit [Amos, 1994, Flores et al., 2006], ou éliminé par les copolymères PVDF-HFP [Nam, 1987, Rudin et al., 1990, Wang et Drda, 1997]. L'effet des PPAs sur le défaut bouchon peut se comprendre étant donné que celui-ci est aussi causé par des fluctuations de conditions d'écoulement ayant aussi lieu à la paroi [Robert, 2001].

La deuxième grande conséquence du glissement à la paroi est la diminution du gonflement. En effet, d'après le modèle élastique, le glissement entraînerait la diminution de l'énergie élastique stockée par le réseau d'enchevêtrement, et donc la diminution d'énergie à relâcher sous forme de recouvrance élastique.

Enfin, le glissement à la paroi des filières permet d'expliquer l'évolution des paramètres rhéologiques et procédés : diminution de la contrainte apparente, de la perte de charge en filière et du couple moteur [Xing et Schreiber, 1996, Ho-Kei Lo et al., 1999].

d) Natures du glissement proposées

La nature du glissement à la paroi est une question fondamentale redondante dans la littérature. Dans le cas précis d'extrusion des polymères linéaires additivés en polymères fluorés, on sait que le glissement est causé par la présence d'un dépôt fluoré à la paroi de la filière, mais il reste la question de la nature de ce glissement.

Stewart (1993) pense que le glissement est causé par cassure des liaisons de Van der Waals entre la surface métallique et les molécules adsorbées de PPAs soumises au cisaillement, jouant ainsi le rôle de tapis roulant pour l'écoulement.

Cependant, la majorité de la communauté scientifique pense que le glissement causé par le dépôt de PPA est de type interfacial [Migler et al., 2001]. En effet, il est logique de penser que la mauvaise affinité des fluoropolymères avec les polyoléfines diminue drastiquement l'interdiffusivité des polymères, créant ainsi une rupture interfaciale.

Hatzikiriakos et al. (1995) disent apporter la preuve de la nature interfaciale du glissement. Pour cela, ils réalisent une expérience similaire à celle de Cogswell et al. (1999) (§ I.3.3), qui est d'extruder au travers d'une filière transparente à moitié recouverte par du téflon le polymère chargé en noir de carbone, puis vierge. Au cours de l'extrusion avec le PEHD non chargé, la

partie de la filière avec le dépôt téflon s'éclaircit et devient transparente, tandis que la partie de la filière non traitée reste recouverte de colorant. Cet essai, renouvelé par Barone et Wang en 2000, montre bien le glissement à la paroi quand il y a un dépôt de polymères fluorés ; mais montre-t-il vraiment que cela se fait à l'interface des PEHD/téflon ? Le glissement pourrait tout aussi bien être causé par le déplacement du téflon qui s'écoulerait. Par ailleurs, Ho-Kei Lo et al. (1999) établissent la présence de fluoropolymères en peau d'extrudat ainsi qu'en surface de la filière (§ II.4.1 *a)*) : il est aussi possible que le glissement se fasse dans la couche fluorée, par un mécanisme de rupture cohésive.

Migler et al. (2001) essayent à leur tour de montrer la nature interfaciale du glissement. Les auteurs relient la vitesse de glissement à la longueur de glissement $b = V_S / \dot{\gamma}_w$, rapport de la vitesse de glissement au taux de cisaillement à la paroi. La figure 1.36 montre que, quelle que soit la contrainte à la paroi, *b* est de l'ordre de 1 µm sans PPA, soit donc du même ordre de grandeur que le rayon de la plus petite particule mesurable avec leur dispositif PIV : on peut donc dire qu'il n'y a pas de glissement dans ce cas-là. En présence de PPA, *b* est de l'ordre de 200 µm : du glissement macroscopique a donc lieu le long de la filière. D'après la théorie de de Gennes et Brochard (1992), un tel glissement correspondrait à un désenchevêtrement complet des macromolécules. La friction serait alors plutôt de type Rouse, i.e. que les macromolécules dans l'écoulement n'interagissent pas entre elles.

Enfin, récemment, Kulikov et al. (2007) émettent l'hypothèse d'un glissement interfacial[iv], mais d'une tout autre nature. Le glissement se ferait par un mécanisme de séparation ou fissuration, qui se propagerait comme une onde élastique à l'interface dépôt/écoulement PE.

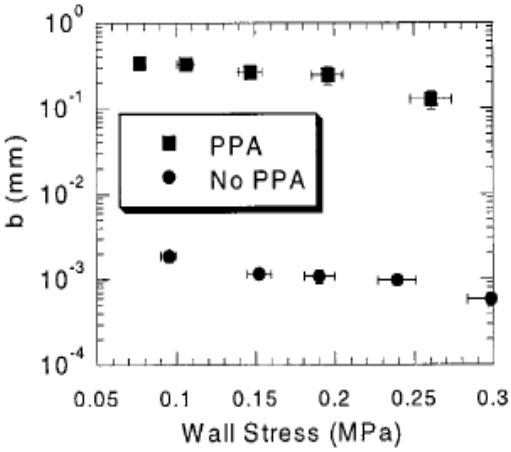


FIG. 1.36: *Longueur d'extrapolation b en fonction de la contrainte à la paroi avec et sans PPA [Migler et al., 2001]*

Nous pouvons conclure que, malgré le fait que la majorité des scientifiques pensent que le glissement est de nature interfaciale, la nature du glissement ne sera élucidée que par de nouvelles expérimentations.

II.5 Conclusion

Pour conclure sur l'étude bibliographique de l'action des PPAs sur les polymères linéaires en extrusion, nous constatons le nombre important de publications montrant l'effet des fluoropolymères sur les défauts surfaciques ou les paramètres rhéologiques en écoulement de cisaillement.

[iv] mais pour des silanols recouvrant des borates dans un PEBDL

Cependant, comme le constatent Karchenko et al. (2003), il y a peu de recherche sur les mécanismes de migration des fluoropolymères à la paroi, mais aussi sur les mécanismes d'adhésion du dépôt fluoré, de glissement à la paroi, de corrélation des différents phénomènes...

Par ailleurs, comme nous l'avons souvent noté, de nombreuses études ne sont pas en conditions réelles d'extrusion, soit parce que les concentrations introduites en PPA sont beaucoup trop importantes, soit parce que l'écoulement n'est pas maintenu de manière continue avec PPA. Cela peut donc entraîner des différences de mécanisme, et donc de résultats expérimentaux. Par exemple, nous avons noté une grande différence d'épaisseur de dépôt suivant les auteurs [Lavallée, 1999, Ho-Kei-Lo et al., 1999, Kharchenko et al., 2003, Bigio et al., 2005], qui pourrait être causée par ce genre de problèmes.

Cette synthèse bibliographique sur les PPAs nous a non seulement permis de faire le point sur les connaissances actuelles des mécanismes d'action, mais nous a aussi fait prendre conscience de l'importance de contrôler les expérimentations de manière à pouvoir analyser et comparer les résultats pour mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu.

Ainsi, nous venons de voir que les mécanismes d'action des PPAs fluorés sont des problèmes physiques complexes, faisant intervenir la physique des mélanges de polymères, les problèmes interfaciaux d'adhésion des PPAs aux parois, la rhéologie. Deux questions fondamentales quant aux phénomènes ayant lieu ressortent de l'étude bibliographique sur les PPAs : le glissement et la dispersion des fluoropolymères dans l'écoulement. Dans cette seconde partie de la synthèse bibliographique, nous essaierons donc de voir quelles sont les principales théories au sujet de la nature du glissement. Puis, dans un second temps, nous rappellerons les connaissances actuelles sur la physique des mélanges de polymères.

III Notion de glissement en écoulement de polymères

III.1 Introduction

Les conditions d'écoulement à la paroi sont des problèmes fréquents dans la littérature pour de nombreux types d'écoulement. Par définition, la condition hydrodynamique de non-glissement ou de contact collant est obtenue quand la vitesse tangentielle du liquide en contact avec la paroi solide est strictement égale à celle du substrat. Or, pour les écoulements de polymères, cette condition de contact collant n'est pas toujours respectée [Hatzikiriakos et Migler, 2005]. Cependant, on parle tout de même de « contact collant » quand les vitesses tangentielles à la paroi sont très faibles par rapport aux vitesses dans l'écoulement, typiquement 100 fois plus petites que la vitesse moyenne dans l'écoulement.

Nous allons présenter brièvement les modèles développés pour expliquer les glissements de l'échelle microscopique (~ µm/s) à macroscopique (~ mm/s) dans les écoulements de polymères. Les mécanismes de glissement sont généralement classés en trois catégories (Fig. 1.37) :

- Perte d'adhésion à l'interface fluide/paroi (*true slip*)
- Perte de cohésion dans l'écoulement (*slip over a monolayer*)
- Déplétion ou instabilités constitutives (*apparent slip*)

Dans les deux derniers cas, la condition de contact collant à la paroi n'est pas vraiment violée puisque le contact moléculaire entre la paroi fixe et le liquide satisfait la condition hydrodynamique de non-glissement.

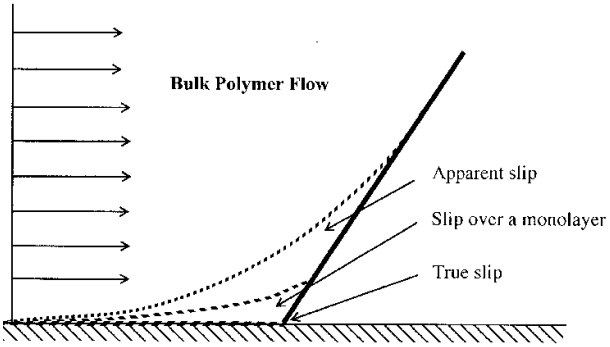


FIG. 1.37: *Localisation du plan de glissement pour le glissement interfacial (true slip), cohésif (slip over a monolayer) et obtenu par déplétion du polymère ou instabilités constitutives (apparent slip) [Hatzikiriakos et Migler, 2005]*

Nous allons seulement présenter les deux premiers types de glissement, qui sont les plus courants et s'approchent davantage de notre cas d'étude.

III.2 Les mécanismes de perte de cohésion

Les polymères liquides enchevêtrés peuvent souffrir d'une perte de cohésion proche de la paroi dans l'écoulement. Le principal modèle est celui de Brochard-de Gennes qui se place dans le cas où la force de désenchevêtrement est inférieure à la force de désorption à la paroi des chaînes polymères, ce qui induit des mécanismes de désenchevêtrement et d'étirement des macromolécules [Brochard-Wyart et De Gennes, 1993].

Considérons un écoulement polymère de viscosité η en cisaillement simple $\dot{\gamma}$. Dans le volume et à la paroi, les chaînes polymères vont frotter les unes sur les autres du fait de la vitesse relative des unes par rapport aux autres, causée par le cisaillement : notons V_s la vitesse relative entre la paroi et le polymère.

Une chaîne adsorbée en surface, *A*, est enchevêtrée avec un certain nombre de chaînes du fluide, comme la chaîne *B* (Fig. 1.38).

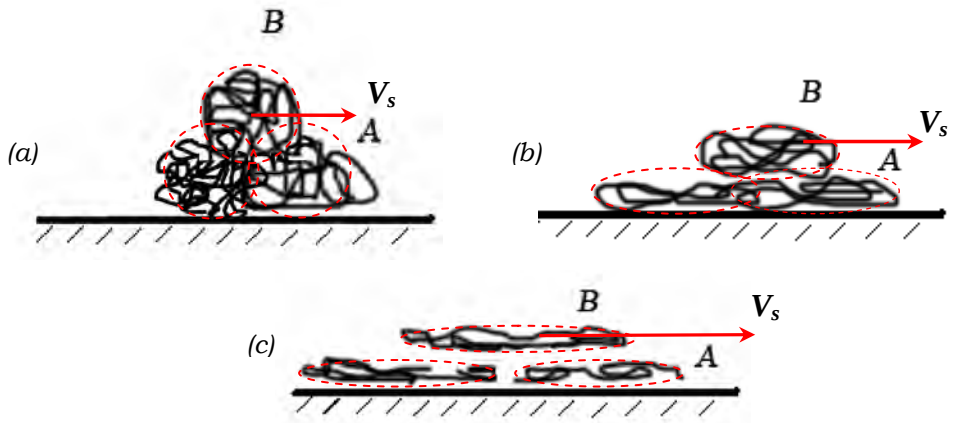


FIG. 1.38: *Schéma des régimes du modèle de Brochard-de Gennes (1993) : (a) fortement enchevêtré, (b) marginal et (c) désenchevêtré.*

Une hypothèse du modèle est que la densité des chaînes adsorbées ν soit assez faible pour que ces chaînes agissent indépendamment les unes des autres sur la friction, et ait une résistance à l'écoulement ξ. Si ξ est différent de η, V_s s'exprime alors comme :

$$V_s = \frac{\sigma R_0}{\xi} - \frac{\sigma R_0}{\eta} = \frac{\sigma R_0}{\eta}\left[\frac{\eta}{\xi} - 1\right] \tag{1.13}$$

$R_0 = a\sqrt{N}$ est la taille moyenne d'une macromolécule avec N le nombre de monomères totaux et a la longueur de liaison entre les monomères. σ est la contrainte de cisaillement local. La longueur de glissement b se définit alors comme suit :

$$b = \frac{V_s}{\dot{\gamma}} = R_0\left[\frac{\eta}{\xi} - 1\right] \tag{1.14}$$

Suivant le taux de cisaillement à la paroi, trois régimes de friction apparaissent:

- Régime fortement enchevêtré

Pour de faibles taux de cisaillement, les enchevêtrements des macromolécules sont tous des obstacles à l'écoulement du fluide. Les molécules adsorbées, comme la chaîne A, ont donc la même résistance à l'écoulement que dans le volume, d'où :

$$\xi = 4\pi R_0^{\,2}\nu\eta \approx R_0^{\,2}\nu\eta \tag{1.15}$$

La longueur de glissement est ($\nu R_0^{\,2}<1$) :

$$b \approx R_0\left[\frac{1}{\nu R_0^{\,2}} - 1\right] \approx \frac{1}{\nu R_0} \tag{1.16}$$

Dans les fluides polymères enchevêtrés, le coefficient de friction totale par molécule ζ entre une chaîne A et le fluide dépend de la friction de chaque monomère ζ_m, et du nombre total d'enchevêtrements entre la chaîne A et le fluide ζ_p :

$$\zeta = N\zeta_m + \zeta_p \approx \zeta_p \approx \nu\eta R_0^{\,3} \tag{1.17}$$

Le coefficient de friction est ainsi fortement dépendant des paramètres moléculaires du système, en particulier, il croît fortement avec la taille des chaînes adsorbées en surface. C'est pour cela que même très peu de chaînes adsorbées sur une surface bloquent le glissement fort à l'interface. C'est le régime à bas taux de cisaillement, dans lequel la friction est forte, mais où du glissement existe cependant.

- Régime désenchevêtré de Rouse

Pour de très forts taux de cisaillement, la fréquence de sollicitation par l'écoulement devient trop grande pour que la chaîne A ait le temps de se ré-enchevêtrer : elle s'étire complètement. Il apparaît alors un nouveau régime dans lequel la friction interfaciale est faible puisque l'on a perdu les enchevêtrements :

$$\begin{cases} \zeta \approx N\zeta_m \\ \xi = \xi_\infty = N\zeta_m / R_0 \\ b \approx R_0\dfrac{\eta}{\xi_\infty} \approx \dfrac{\eta R_0^{\,2}}{N\zeta_m} = a\dfrac{\eta}{\zeta_m / a} = a\dfrac{\eta}{\eta_m} \end{cases} \tag{1.18}$$

où η_m est la viscosité du monomère.

La longueur de glissement est très grande et indépendante de la contrainte de cisaillement. Le glissement est alors macroscopique et apparaît comme une perte de cohésion catastrophique.

- Régime marginal

A des taux de cisaillement intermédiaires, il existe une déformation limite de la chaîne A au-delà de laquelle le nombre d'enchevêtrements entre la chaîne A et le fluide ne reste plus

constant. Cette déformation limite correspond au moment où le diamètre de la chaîne A dans la direction perpendiculaire à l'écoulement (noté D_A), devient comparable à la distance moyenne entre enchevêtrements aN_e : la chaîne A sollicitée par l'écoulement s'enchevêtre et se désenchevêtre en permanence, et garde une élongation moyenne constante dans un tube de reptation de longueur L_A. La force de friction ($F_L \approx \eta V_S \sqrt{D_A^{\ 2} + L_A^{\ 2}}$) reste alors fixée, et égale à la force de rappel élastique ($F_e \approx kT / D_A$) correspondant à cette élongation fixée, même si V_s continue d'augmenter. La longueur de glissement est alors :

$$b = \frac{D_A^{\ 2}\eta}{N\zeta_m + \nu kT(L_A / V_S)} \approx \frac{\eta V_S}{\nu kT / D_A} \tag{1.19}$$

Il s'ensuit que, dans le régime marginal, la longueur de glissement est proportionnelle à la vitesse de glissement.

Ce modèle décrit de façon quantitative l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus par greffage de chaînes polymères sur une surface lisse [Léger et al., 1996, Léger et al., 1999, Wang, 1999]. La vitesse V_s d'entrée dans le régime marginal suit exactement les lois prévues en fonction des masses molaires des chaînes de surface et des chaînes du fluide. Par contre, au-delà d'une densité limite de chaînes adsorbées à la surface, les vitesses de glissement mesurées expérimentalement sont beaucoup plus importantes que celles du modèle dans le régime marginal. Cet effet peut se comprendre qualitativement : lorsque la densité de surface des chaînes greffées augmente, la brosse expulse progressivement les chaînes du fluide. Cette expulsion des chaînes du fluide entraîne une perte progressive d'enchevêtrements entre la couche de surface et le fluide, et donc un découplage plus facile sous l'effet du cisaillement.

III.3 Les mécanismes de perte d'adhésion

Les glissements peuvent aussi se faire par perte d'adhésion. Etudier les mécanismes de perte d'adhésion revient à étudier les cas où a lieu l'adhésion. Celle-ci peut se faire par les mécanismes de :

- création de liaisons (physisorption ou chimisorption)
- interdiffusion dans le cas d'interfaces « molles » type polymère/polymère

Nous traitons séparément ces deux cas.

III.3.1 Perte d'adhésion par liaisons

La création de liaisons à une interface est le cas d'adhésion le plus traité. En effet, les deux types de mécanismes peuvent être représentés par des « liens » qui se cassent et se refont aux interfaces dures, induisant une perte d'adhésion à la paroi.

a) Modèles basés sur la théorie d'Eyring

Les modèles de glissement par perte d'adhésion sont souvent basés sur la théorie d'activation d'Eyring qui fait intervenir des lois cinétiques de disparition et de création de liaisons à l'interface paroi/ écoulement [Lau et Schowalter, 1986, Blake, 1990, Stewart, 1993, Hill, 1998]. Ces modèles considèrent que la perte d'adhésion est comme une réaction chimique dont il faut surmonter l'énergie d'activation, montrant ainsi une dépendance en loi d'Arrhénius. Selon Stewart (1993), les molécules, à l'équilibre thermodynamique, oscillent autour de leur position d'équilibre du fait de l'énergie thermique et des collisions avec les autres molécules. Pour qu'il y ait déplacement, il faut que le centre de masse des molécules se déplace : cela nécessite donc un mouvement coopératif des molécules en surmontant une barrière d'énergie E^*

induite par les forces d'attraction intermoléculaires paroi/écoulement. La figure 1.39 définit les différents sauts d'énergie :

- E^*+E^0 est l'énergie d'activation pour passer de chaîne attachée à chaîne libre,
- E^*-E^0 est l'énergie d'activation pour passer de chaîne libre à chaîne attachée.
- $2E_0$ est donc la différence d'énergie libre entre les systèmes « molécule libre » et « molécule attachée ».

En définissant k_d et k_a comme étant respectivement les constantes cinétiques de détachement et d'attachement des chaînes, la fraction de chaînes libres ρ_f/ρ_s s'exprime par ($_s$ est pour surface, $_f$ est pour libre) :

$$\rho_f/\rho_s = 1 - K\left(\frac{k_d - k_a}{k_d + k_a}\right) \tag{1.20}$$

où K est une constante.

Sous cisaillement, la barrière d'énergie E^* va être plus faible du fait de l'énergie de déformation E_w qu'acquiert le système : les états « libre » et « attaché » sont respectivement diminués et augmentés de E_w (Fig. 1.39). Les constantes cinétiques s'expriment alors à l'aide d'une loi d'Arrhénius :

$$\begin{cases} k_d = \theta(T)e^{-\frac{E^0 - E_w}{k_B T}} \\ k_a = \theta(T)e^{\frac{E^0 - E_w}{k_B T}} \end{cases} \tag{1.21}$$

où θ(T)est une fonction de la température, k_B la constante de Bolzmann.

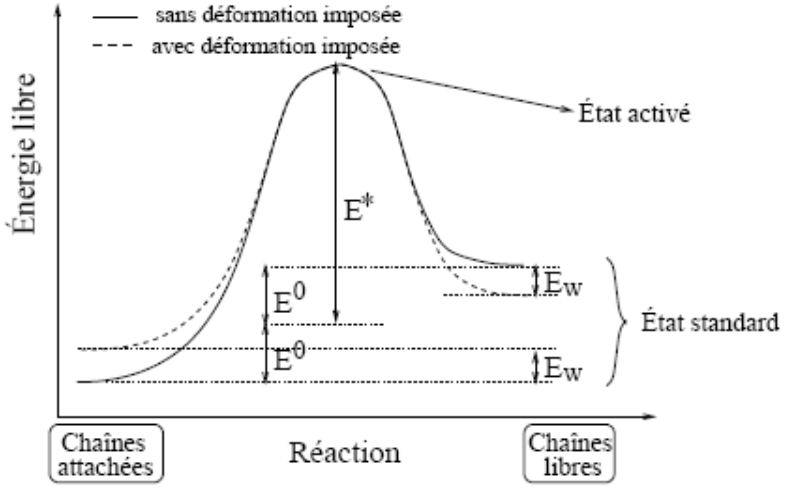


FIG. 1.39: *Variation d'énergie d'activation avec ou sans déformation imposée [Lau et Schowalter, 1986]*

Sachant que la vitesse de glissement est $V_g = u_f.\rho_f/\rho_s$, avec la vitesse des molécules libres $u_f \propto \tau_p^{\,n}$ (τ_p contrainte à la paroi, n paramètre ajustable), et que E_w est proportionnelle à la contrainte à la paroi (théorie d'Eyring), Lau et Schowalter (1986) aboutissent à l'expression suivante du glissement :

$$V_g = c_1\tau_p^{\,n}\left[1 - c_2 \tanh\left(\frac{E^0 - c_3\tau_p}{k_B T}\right)\right] \tag{1.22}$$

où c_1, c_2 et c_3 sont des constantes.

Stewart (1993) introduit en plus une dépendance de V_g aux paramètres moléculaires M_w et M_n, une dépendance de E_w à la déformation recouvrable en cisaillement $\gamma_{r,s}$, et des dépendances des énergies E_0 et E^* au travail d'adhésion W_a. Son modèle est testé sur plusieurs données expérimentales de couples (glissement/contrainte de cisaillement) obtenues pour des écoulements de polyéthylènes sur surfaces fluorées, et qui montrent une bonne corrélation (§ Fig. 1.32).

Hatzikiriakos (1993) développe un modèle très proche qui considère qu'à l'équilibre une monocouche de chaînes polymères est adsorbée du fait du travail d'adhésion. Sous l'effet du cisaillement, cette monocouche s'étend jusqu'à une certaine contrainte critique, qui correspond à la limite de stockage d'énergie élastique, puis se détache et bouge le long de la paroi induisant le glissement. Dans ce modèle, la contrainte critique d'apparition du glissement est directement proportionnelle au travail d'adhésion entre les deux surfaces [Anastasiadis et Hatzikiriakos, 1998]. Les auteurs corrèlent bien le modèle à l'aide de mesures expérimentales de glissement réalisées par rhéométrie capillaire, et de mesures de travail d'adhésion entre des polyéthylènes et des surfaces métalliques ou fluorées, réalisées par la méthode de la goutte sessile (Fig. 1.40).

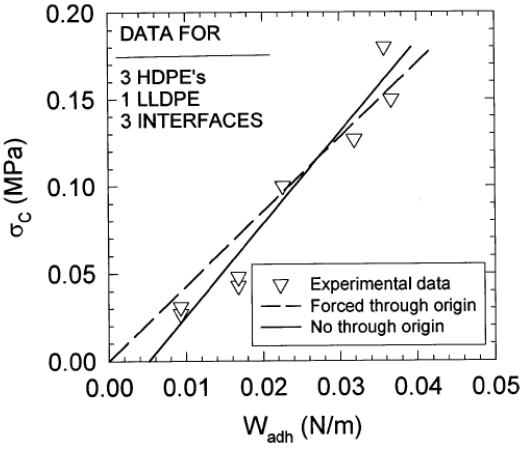


FIG. 1.40: *Contrainte critique d'apparition du glissement en fonction du travail d'adhésion pour plusieurs polyéthylènes linéaires et trois surfaces (acier, PVDF-HFP Viton et PTFE Teflon) [Anastasiadis et Hatzikiriakos, 1998]*

b) Modèles basés sur la théorie cinétique des réseaux temporaires

Hatzikiriakos et Kalogerakis (1994) utilisent la théorie cinétique des réseaux temporaires pour expliquer l'apparition de glissement à la paroi sous contrainte de cisaillement. Pour cela, ils considèrent la densité de nœuds d'enchevêtrement, et notamment caractérisent les segments entre enchevêtrements par une fonction de distribution, variable de l'équation lagrangienne.

Les auteurs émettent l'hypothèse de deux types de segments : les segments A localisés entre deux nœuds d'enchevêtrement, et les segments B situés entre un nœud et la paroi (Fig. 1.41).

Ils considèrent alors des lois probabilistes de disparition et de création des segments A et B. Comme l'énergie de surface est plus grande que l'énergie volumique, une perte de lien A est plus probable qu'une perte de lien B.

La modélisation et la simulation sur un grand nombre de segments leur permettent de déterminer un nombre minimal de segments nécessaires pour avoir une concordance avec la courbe de viscosité des polymères étudiés. Les courbes de glissement en fonction de la contrainte à la paroi sont alors comparées à celles obtenues en cisaillement simple et en rhéométrie oscillatoire, et donnent un bon accord des résultats. Par contre, quand le cisaillement est exponentiel, les courbes théoriques et expérimentales ne se superposent plus: d'après les

auteurs, cela serait causé par un modèle avec un seul temps de relaxation, qui ne correspondrait pas à la réalité. Cependant, on peut regretter que ce modèle ne prenne en compte que la dynamique des chaînes sans tenir compte de la physico-chimie des interfaces.

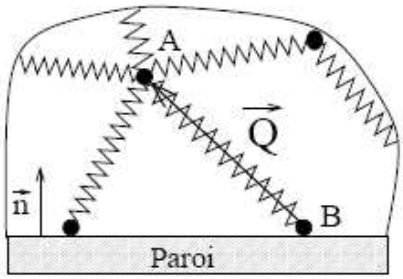


FIG. 1.41: *Représentation des réseaux temporaires [Hatzikiriakos et Kalogerakis, 1994].*

III.3.2 Perte d'adhésion due à l'interdiffusion

Dans le cas des interfaces polymère/polymère, que nous nommerons « interfaces molles », l'adhésion peut aussi se faire par interdiffusion des deux phases.

En effet, il existe une interphase, qu'on appelle zone d'interdiffusion, et où s'interpénètrent les chaînes ou bouts de chaînes des deux matériaux polymères. Dans un même polymère, l'interphase correspond à l'épaisseur L_i d'interpénétration de deux macromolécules de même nature. Dans le cas où la longueur de la macromolécule permet de nombreux enchevêtrement ($N>>N_e$), la densité surfacique des enchevêtrements Σ_{bulk} peut s'exprimer par $\Sigma_{bulk} \approx L_i \rho_e$ où ρ_e est la densité volumique d'enchevêtrement.

D'après De Gennes (1989), la densité d'enchevêtrement à l'interface Σ_{AB} entre deux polymères A et B peut s'exprimer de la même façon si l'on suppose que :

- les nœuds d'enchevêtrement sont distribués de manière aléatoire
- une grande proportion des enchevêtrements implique une chaîne A et une chaîne B.
- la probabilité que N_e monomères du polymère A puisse se trouver dans la zone d'interdiffusion dépend du degré d'incompatibilité des deux polymères via le paramètre de Flory-Huggins χ_{AB}.

Il obtient ainsi l'expression suivante de la densité d'enchevêtrement à l'interface Σ_{AB} :

$$\Sigma_{AB} \approx L_i \rho_e \exp(-\chi_{AB} N_e) \tag{1.23}$$

La théorie sur les conditions de glissement est alors la même que celles des mécanismes de désenchevêtrement de Brochard et de Gennes (1993), mais appliquée à la zone d'interdiffusion.

Comme nous l'avons vu précédemment, Migler et al. (2001) ont appliqué ce modèle au cas d'un écoulement de deux polymères immiscibles, PEBDL sur polymère fluoré (§ II.4.2 *b)*). Les auteurs mesurent des longueurs de glissement expérimentales *b* de l'ordre du millimètre, qui correspondent au régime désenchevêtré du modèle de Brochard-de Gennes (Fig 1.37). Ils montrent que *b* est bien indépendant de la contrainte de cisaillement à la paroi, ce qui peut valider la présence d'un glissement interfacial, et donc une perte d'adhésion par absence d'interdiffusivité des polymères en contact.

III.4 Mécanisme mixte

Le modèle pseudo-chimique de Hill (1998) fait intervenir un équilibre entre le travail d'adhésion polymère/paroi et le travail de cohésion polymère/polymère, c'est pourquoi nous l'avons classé dans les mécanismes mixtes de glissement.

Ce mécanisme se base sur les échanges d'entités moléculaires, appelées « stickers », entre la paroi et le polymère. Deux équilibres chimiques sont considérés : la réaction avec le métal *m* du sticker *s* (équation 1.24) et la réaction du sticker *s* avec le polymère parent *p* (équation 1.25) :

$$ms \underset{k_{1a}}{\overset{k_{1d}}{\longleftrightarrow}} s + m \tag{1.24}$$

$$s + p \underset{k_{2a}}{\overset{k_{2d}}{\longleftrightarrow}} sp \tag{1.25}$$

k_{1a} et k_{2a} sont respectivement les constantes cinétiques d'adsorption des réactions métal/sticker et sticker/polymère. k_{1d} et k_{2d} sont respectivement les constantes cinétiques de désorption des réactions métal/sticker et sticker/polymère. La densité de stickers attachés à la paroi est donnée par α avec $[m]^0$ la densité de sites d'accroche sur le métal.

$$\alpha = [ms]/[m]^0 \tag{1.26}$$

La vitesse de glissement V_g se calcule à partir de l'ensemble des contributions des stickers non liés à la paroi qui ont une vitesse u_f :

$$V_g = (1-\alpha)u_f \tag{1.27}$$

En définissant ξ comme le coefficient de frottement du sticker, la contrainte de cisaillement à la paroi peut être reliée à la vitesse des stickers libres u_f par :

$$\tau_p = \xi\alpha[m]^0 u_f \tag{1.28}$$

La loi de glissement se déduit finalement des équations (1.27) et (1.28) :

$$V_g = \frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{\tau_p}{\xi[m]^0} \quad avec \quad \frac{1-\alpha}{\alpha} = \exp\left(\frac{B}{\alpha} - \frac{A}{2}\right) \tag{1.29}$$

où *B* est l'énergie élastique qui dépend de la contrainte de cisaillement à la paroi, et *A* l'énergie libre adhésive. Comme le modèle de Brochard-de Gennes, l'expression de la vitesse montre la présence d'une vitesse de glissement critique qui correspond à une perte de cohésion catastrophique. Ce modèle est en corrélation avec plusieurs résultats expérimentaux, comme ceux de Kalika et Denn (1987) sur du PEBDL. Par ailleurs, il pourrait sans doute s'appliquer à des cas d'écoulement à la paroi de polymères à polarité hétérogène, où les groupements polaires joueraient le rôle de « stickers » sur une surface bien adéquate.

III.5 Conclusion

Ces différents modèles montrent tous que le phénomène de glissement est complexe et, suivant son origine, peut être décrit par différents modèles microscopiques. Les uns font plutôt ressortir des problèmes de cohésion où les propriétés des macromolécules sont au cœur de l'analyse, alors que les autres font plutôt appel à des problèmes d'adhésion où les propriétés interfaciales sont importantes à considérer.

De plus, ils ont tous en commun une prédiction de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte de cisaillement, ce qui peut les différencier si on les compare à des données expérimentales.

IV Rappels sur la physique des mélanges de polymères

IV.1 Contexte

L'étude bibliographique de l'action des polymères fluorés dans l'écoulement de polymères linéaires montre que la compréhension de ces phénomènes passe par des problèmes de mélanges de polymères. Ce sont les propriétés des constituants et les paramètres physiques du procédé qui vont contrôler la dispersion de la phase minoritaire.

La littérature relative au développement des structures sous action thermo-mécanique est très fournie. Nous nous focaliserons donc seulement sur les travaux proches de notre cas d'étude, c'est-à-dire pour des mélanges :

- de polymères immiscibles, sans réaction chimique
- ayant une phase minoritaire
- dans des écoulements de cisaillement simple, stationnaire, sans effet de bord
- où les forces d'inertie et gravitationnelles sont négligeables

IV.2 Modèles de déformation et rupture des gouttes

Les premières études théoriques et expérimentales sur la déformation des mélanges en cisaillement simple ont été réalisées sur des fluides newtoniens par Taylor (1934). Il observe une goutte sphérique dans un écoulement de cisaillement. La particule sphérique se déforme en un ellipsoïde, dont les caractéristiques géométriques dépendent de deux nombres adimensionnels :

- le rapport des viscosités, p, avec η_d et η_m respectivement les viscosités de la goutte et de la matrice :

$$p = \eta_d / \eta_m \tag{1.30}$$

- le nombre capillaire, Ca, qui représente le rapport de la contrainte visqueuse sur la contrainte due à la tension interfaciale (eq. 1.31). Les forces visqueuses tendent à déformer l'inclusion, tandis que la tension interfaciale tend à s'opposer aux déformations.

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\gamma_{AB} / R_0} \tag{1.31}$$

où $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement, R_0 le rayon initial de la goutte, γ_{AB} la tension interfaciale entre la goutte et la matrice.

Taylor prédit un critère de rupture Ca_{crit} qui peut se représenter dans un diagramme en fonction du rapport des viscosités p (Fig. 1.42).

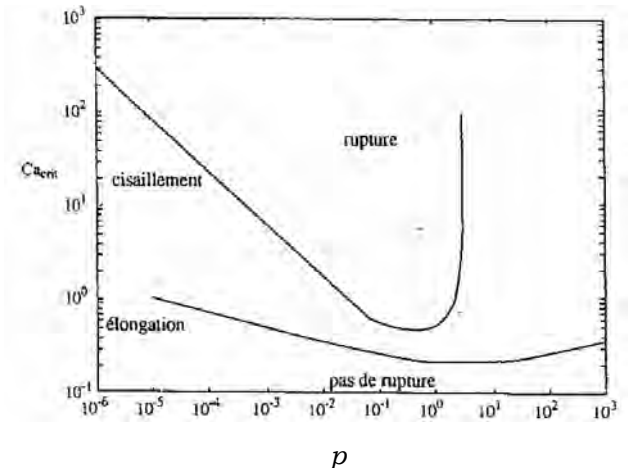


FIG. 1.42: *Nombre capillaire critique en fonction de p dans le cas d'un cisaillement simple et d'une élongation en écoulement newtonien [Grace, 1982]*

Suivant la valeur du nombre capillaire, différents mécanismes interviennent dans la déformation de l'inclusion (Fig. 1.43) :

- Si $Ca \ll Ca_{crit}$, la goutte ne se déforme pas, par contre si $0.1Ca_{crit} < Ca < Ca_{crit}$ la particule se déforme en ellipsoïde mais sans se rompre.
- Si $Ca \geq Ca_{crit}$, la goutte va se déformer et se rompre. Rumscheidt et Mason (1961) observent sous écoulement stationnaire de cisaillement quatre modes possibles de déformation et de rupture suivant les valeurs de p :
  - Pour $p<0,1$, la particule se déforme en ellipsoïde puis de fines gouttelettes sont éjectées des extrémités devenues pointues (*mode A*).
  - Pour $0,03<p<2,2$, la particule se déforme en ellipsoïde, puis, peut soit de séparer en deux lobes avec des gouttelettes satellites entre (*mode B1*), soit s'allonger en un long filament qui va finir par se rompre en une série de gouttelettes (*mode B2*). Le mode *B1* se rencontre plutôt pour des nombres capillaires égaux à Ca_{crit}.
  - Pour $p>3,8$, la goutte ne se rompt pas et adopte une forme ellipsoïdale.
- Si $Ca \gg Ca_{crit}$, Les gouttes se déforment en filaments et se rompent par le développement des instabilités de Rayleigh (Fig. 1.44). Tsakalos (1995) observe que la première rupture du filament se fait par pincement des extrémités, puis est suivie d'instabilités capillaires sinusoïdales. Il calcule un temps à la rupture du filament t_b en fonction de la taille initiale de la goutte non déformée R_0 :

$$t_b \approx \frac{1}{\dot{\gamma}} \left(\frac{2R_0}{d_{crit}(\dot{\gamma})} \right)^2 \tag{1.32}$$

où d_{crit} est le diamètre critique de filament au-dessus duquel les instabilités de Rayleigh se développent. L'équation 1.32 montre que le temps de rupture sera d'autant plus long que la taille initiale de la particule sera grande.

Grace (1982) définit un temps adimensionnel de rupture du filament t_b* par :

$$t_b^* = t_b \frac{\gamma_{AB}}{\eta_m R_0} \tag{1.33}$$

Il trouve que t_b* diminue avec l'augmentation de Ca/Ca_{crit}. Au contraire, Elemans (1989) montre que le temps adimensionnel de rupture dépend faiblement du rapport des viscosités et qu'il ne change pas en fonction du rapport Ca/Ca_{crit}. Rusu (1997) confirme cette faible

dépendance et montre que, pour une large gamme de rapport de viscosité (0,13<p<2,2), t_b*/2 est de l'ordre de 60-80.

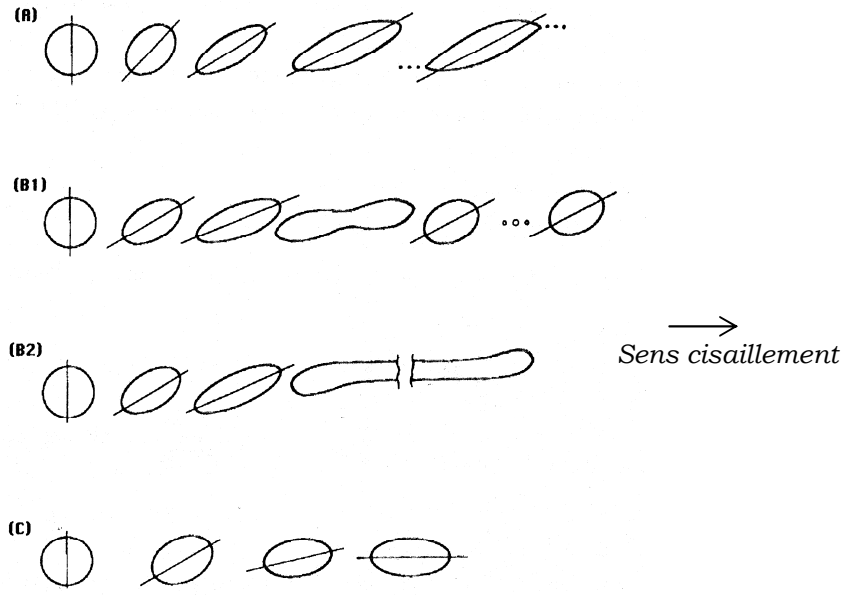


FIG. 1.43: *Différents modes de déformation et de rupture de gouttes dans un écoulement de cisaillement simple pour Ca≥ Ca_{crit} [Rumscheidt et Mason, 1961]*

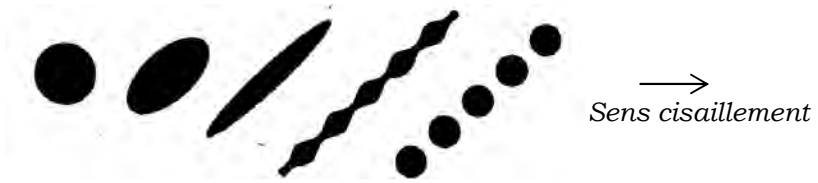


FIG. 1.44: *Mécanisme de rupture par instabilités de Rayleigh [Elmendorp, 1986]*

Wu (1987) étend le critère de rupture de Taylor pour des liquides viscoélastiques en écoulement complexe dans une extrudeuse bivis. Un taux de cisaillement effectif, représentatif des déformations globales subies par le matériau, est estimé en fonction de la géométrie et des paramètres de l'extrudeuse. Malgré la complexité et l'hétérogénéité des déformations subies par les matériaux, les courbes *Ca* en fonction de *p* de plusieurs mélanges viscoélastiques se superposent en une courbe maîtresse (Fig. 1.45 *(a)*). Wu estime alors un critère de rupture empirique (eq. 1.34) qu'il compare à ceux obtenus pour des fluides newtoniens (Fig. 1.45 *(b)*).

$$\begin{cases} Ca_{crit} = 4p^{0.84} \ pour \ p > 1 \\ Ca_{crit} = 4p^{-0.84} \ pour \ p < 1 \end{cases} \tag{1.34}$$

Pour p>3, le critère de rupture se situe entre celui obtenu en élongation et celui obtenu en cisaillement simple pour des fluides newtoniens. Bentley et Leal (1986) montrent d'ailleurs que, pour des écoulements à déformation mixte, le critère de rupture est lui aussi situé entre ceux trouvés en élongation simple et en cisaillement simple. Par contre, pour p<3, le critère de rupture est plus élevé que pour les systèmes newtoniens, quel que soit le type de déformation : cela pourrait être causé par l'influence de l'élasticité à faible valeur de p.

Enfin, notons que De Bruijn (1989) étend le critère de rupture pour les fluides pseudoplastiques en cisaillement simple dans une matrice newtonienne, lui-aussi de manière empirique (eq. 1.35) :

$$\log \ Ca_{crit} = -0.506 - 0.0994 \log p + 0.124(\log p)^2 - \frac{0.115}{\log p - \log 4.08} \tag{1.35}$$

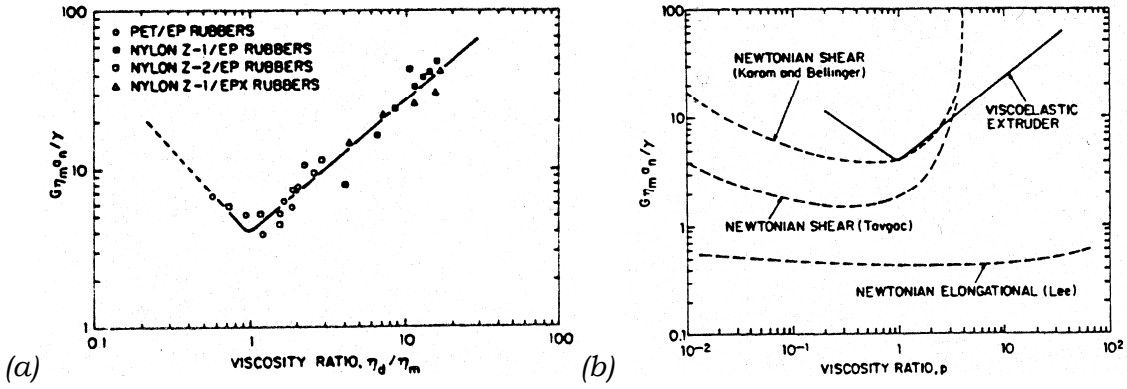


FIG. 1.45: *Nombre capillaire critique en fonction de p pour des fluides viscoélastiques. (a) Points expérimentaux obtenus en extrusion bivis corotative. (b) Comparaison avec des courbes critiques obtenues sous d'autres conditions [Wu, 1987]*

IV.3 Modèles de coalescence

La morphologie des gouttes de polymères en écoulement stationnaire dépend aussi des processus de coalescence. A partir de concentrations volumiques supérieures à 0,5 %, il n'est plus possible de négliger les mécanismes de coalescence qui entrent en compétition directe avec les mécanismes de déformation/rupture[v].La coalescence de deux gouttes newtoniennes, soumises à un cisaillement simple, est modélisée en quatre étapes (Fig. 1.46) :

(i) une première étape de collision ;
(ii) une seconde étape de drainage du film interparticulaire ;
(iii) une troisième étape de rupture du film interparticulaire ;
(iv) et enfin, une dernière étape de coalescence des deux gouttes.

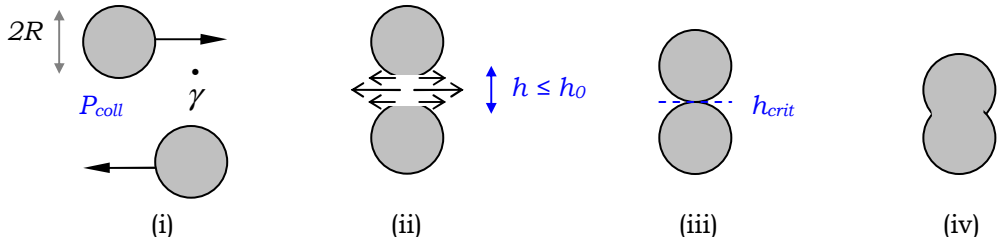


FIG. 1.46: *Représentation schématique du mécanisme de coalescence entre deux gouttes sphériques soumises à un cisaillement simple, d'après [Chesters, 1991]*

D'après le descriptif du processus de coalescence, ce sont les deux premières étapes qui vont être limitantes, tant du point de vue de la durée du phénomène, que de son ampleur sur la taille finale des inclusions. Nous décrivons donc les deux principales étapes.

IV.3.1 La collision des particules

Les collisions considérées dans le modèle sont dites « douces », ce qui suppose que les particules sont faiblement déformées lors du contact. Cette étape est gouvernée par la fréquence

[v] On voit ainsi que les expériences utilisant des concentrations en PPA supérieurs à 5000 ppm = 0,5% ne reproduisent pas bien les conditions réelles à faibles concentrations : des phénomènes de coalescence supplémentaires peuvent rentrer en jeu dans l'action des PPAs.

de collision entre particules, *f*, qui est fonction du taux de cisaillement et de la fraction volumique en inclusion *c* [Smoluchowski, 1917]:

$$f = \frac{8\dot{\gamma}c}{\pi} \tag{1.36}$$

Ainsi, en moyenne, une goutte subit tous les 1/*f* une collision. La probabilité de collision P_{coll} s'exprime alors par :

$$P_{coll} = \exp(-\frac{1}{f.t_{proc}}) = \exp(-\frac{\pi}{8\dot{\gamma}ct_{proc}}) \tag{1.37}$$

Si la durée de l'expérience t_{proc} est assez grande, la probabilité de collision va tendre vers 1. On peut noter que cette probabilité est indépendante de la taille des inclusions.

IV.3.2 Le drainage du film résiduel

L'étape de drainage du film résiduel dépend essentiellement de la mobilité de l'interface. Plus les polymères sont incompatibles, plus la zone d'interdiffusion est faible, et moins il y a de friction entre le film et la surface des particules: l'interface est plus mobile [Elmendorp et Van der Vegt, 1986]. L'interface des mélanges incompatibles est souvent considérée comme totalement mobile [Elmendorp, 1986] ou partiellement mobiles [Janssen, 1993]. Par contre, la présence d'un compatibilisant ou d'un agent interfacial diminue ou annule complètement la mobilité interfaciale et peut empêcher la coalescence [Rusu et Peuvrel-Disdier, 1999].

Le tableau 1.2 résume les expressions suivant le type d'interface :

- du temps de drainage t_{drain} qui est la durée de l'étape (ii) de la figure 1.46 ;
- de la distance de collision h_0, qui correspond au moment où le taux d'amincissement du film –d*h*/d*t* est égal à $\dot{\gamma}R$;
- de la taille maximale de collision R_{max} définie comme étant la taille de l'inclusion maximale au-dessus de laquelle elle n'est plus soumise à des mécanismes de collision.

	Interfaces immobiles	Interfaces partiellement mobiles	Interfaces totalement mobiles
Temps de drainage t_{drain}	$\frac{3\eta_m R^2 F}{16\pi\gamma_{AB}^2}\left(\frac{1}{h_{crit}^2}-\frac{1}{h_0^2}\right)$	$\frac{\pi\eta_d F^{1/2}}{2\ (2\pi\gamma_{AB}/R)^{3/2}}\left(\frac{1}{h_{crit}}-\frac{1}{h_0}\right)$	$\frac{\pi\eta_m R}{2\ \gamma_{AB}}\ln\left(\frac{h_0}{h_{crit}}\right)$
Distance de collision h_0	$h_0 \approx R\left(\frac{3}{2}Ca\right)^{2/3}$	$h_0 \approx R\left(\frac{3}{16}\right)^{1/4} p^{1/2} Ca^{3/4}$	$h_0 \approx R\left(\frac{3}{2}Ca\right)$
Taille maximale de collision R_{max}	$\left(\frac{8}{9}\right)^{1/4} h_{crit}^{1/2}\left(\frac{\eta_m\dot{\gamma}}{\gamma_{AB}}\right)^{-1/2}$	$\left(\frac{4}{\sqrt{3}}h_{crit}\right)^{2/5} p^{-2/5}\left(\frac{\eta_m\dot{\gamma}}{\gamma_{AB}}\right)^{-3/5}$	$R_{\max}\ln\left(\frac{R_{\max}}{h_{crit}}\right)=\left(\frac{3\eta_m\dot{\gamma}}{2\gamma_{AB}}\right)^{-1}$

TAB. 1.2: *Caractéristiques de l'étape de drainage du film [Chesters, 1991]*

Les grandeurs caractéristiques intervenant sont :

- la force de Stockes *F* : $F = 6\pi\eta_m\dot{\gamma}R_0^2$
- l'épaisseur critique du film de drainage au moment de la rupture h_{crit}. Chesters (1991) l'évalue à l'aide des forces de Van der Waals entre la goutte et le film de drainage (eq. 1.38). h_{crit} varie ainsi de quelques nm à quelques dizaines de nm suivant R_0 [Rusu, 1997].

$$h_{crit} \approx \left(\frac{\mathrm{A}R_0}{8\pi\gamma_{AB}} \right)^{1/3} \tag{1.38}$$

où A est la constante de Hamaker, valant typiquement autout de 10^{-20} J.

On voit ainsi que ce sont le taux de cisaillement et les caractéristiques physiques des constituants, tensions interfaciales et viscosités, qui vont contrôler la taille maximale de coalescence des gouttes de la phase minoritaire.

IV.4 Taille des gouttes en régime établi

La morphologie des mélanges de polymères est le résultat d'une compétition dynamique entre les phénomènes de déformation/rupture des inclusions et les phénomènes de coalescence. Elmendorp (1986) propose, pour la première fois, un diagramme de taille pour les fluides newtoniens afin de déterminer quels mécanismes prédominent suivant la déformation subie et la taille initiale des gouttes (Fig. 1.47). La courbe limite de coalescence est obtenue en traçant la taille maximale de collision R_{max} en fonction du taux de cisaillement (Tab. 1.2). La courbe limite de rupture est obtenue en traçant le rayon critique R_{crit} défini à partir du Ca_{crit} (eq. 1.30) en fonction du taux de cisaillement.

Quatre zones sont distinguables d'après le diagramme de taille :

- Dans la zone I, les phénomènes de déformation et de rupture des gouttes prédominent, la coalescence peut être négligée.
- Dans la zone II, les phénomènes de coalescence des gouttes sont les seuls mécanismes qui vont contrôler la taille des gouttes de la phase minoritaire.
- Dans la zone III, les gouttes gardent leur individualité : elles sont trop petites pour se rompre et trop grandes pour coalescer.
- Dans la zone IV, les phénomènes de coalescence et de rupture sont en compétition directe, la taille des gouttes est déterminée par l'équilibre dynamique entre les mécanismes de dispersion et de coalescence.

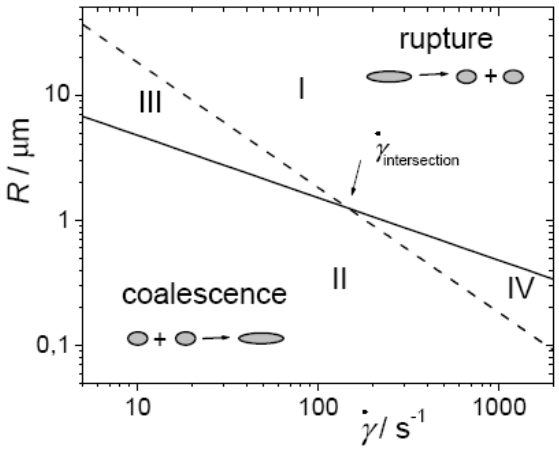


FIG. 1.47: *Diagramme de taille avec représentation des critères de rupture (trait plein) et coalescence (pointillé) [d'après Elmendorp, 1986].*

IV.5 Relaxation des inclusions déformées

Comme nous venons de le voir, les inclusions, soumises à un cisaillement, peuvent se déformer et coalescer suivant plusieurs mécanismes et donner des morphologies très différentes. L'arrêt de l'écoulement va aussi entraîner la relaxation des gouttes, selon plusieurs mécanismes.

Nous évoquons brièvement les différents phénomènes ayant lieu suivant la longueur de la goutte déformée L, le diamètre initial D_0 et $(L/D)_{crit}$ défini expérimentalement par Stone et al. (1986) en fonction de p pour des fluides newtoniens (Fig. 1.49) :

- Pour L/D_0 <3 à 5, les gouttes faiblement allongées retrouvent leur forme sphérique initiale par rétraction des filaments (Fig. 1.48 *(a)*).
- Pour $(L/D)_{crit} \leq L/D_0$ <15, les gouttes moyennement allongées ont leurs extrémités qui se gonflent, puis les extrémités vont se pincer (« end-pinching ») et se rompre.
- Enfin dans le cas où $(L/D)_{crit} \leq L/D_0$ et $15 \leq L/D_0$, i.e. pour les filaments fortement allongés, une rupture par instabilités de Rayleigh va être engendrée (Fig. 1.48 *(b)*). Les extrémités du filament vont aussi subir le mécanisme de end-pinching.

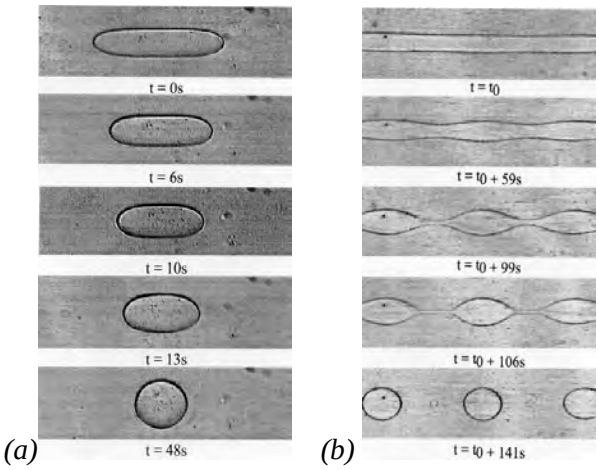


FIG. 1.48: *Différents modes de relaxation de gouttes. (a) Rétraction (b) instabilités de Rayleigh [Tsakalos, 1995].*

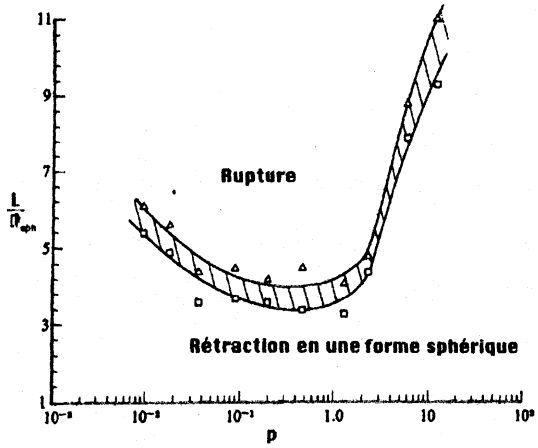


FIG. 1.49: *Rapport de forme critique $(L/D)_{crit}$ des inclusions pour avoir relaxation en fonction de p [Stones et al., 1986]*

IV.6 Conclusion

Nous venons de voir que les mélanges de polymères obéissent à des phénomènes complexes contrôlant la dispersion et la granulométrie des constituants du mélange. Les mécanismes de coalescence et de déformation/rupture de la phase minoritaire font intervenir les conditions opératoires des procédés utilisés mais aussi les propriétés intrinsèques des matériaux.

Il sera donc intéressant de déterminer ces conditions de manière à voir si de tels phénomènes peuvent exister dans les écoulements de PPA dans les PE.

CHAPITRE 2

Caractérisation des polymères de l'étude

CHAPITRE 2

Caractérisation des polymères de l'étude

I CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES ET CHIMIQUES 56

I.1 Caractéristiques moléculaires 56

I.1.1 Le polyéthylène basse densité linéaire 56
I.1.2 Les copolymères fluorés 57
I.1.3 Le polyéthylène glycol 59

I.2 Liaisons chimiques intra et intermoléculaires 60

I.2.1 Objectif et méthode 60
I.2.2 Le PEBDL 60
I.2.3 Les copolymères fluorés 60
I.2.4 Le PEG et le (FP-2+PEG) 62

II COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE EN CISAILLEMENT 63

II.1 Méthodes de mesure 63

II.1.1 Rhéométrie dynamique 63
II.1.2 Rhéométrie capillaire 63

II.2 Le PEBDL 65

II.3 Les copolymères fluorés 66

II.4 Le PEG 68

III CARACTERISATION DES ENERGIES DE SURFACE 68

III.1 Rappels bibliographiques 68

III.1.1 Energie de surface et tension superficielle 68
III.1.2 Les tensions interfaciales 69
III.1.3 Méthodes de mesure 71
III.1.4 Données bibliographiques 73

III.2 Caractérisation des énergies de surface 74

III.2.1 Le PEBDL et les polymères fluorés 74
III.2.2 Le PEG 77
III.2.3 Energies de surface à chaud 78

III.3 Tensions interfaciales et travail d'adhésion entre les polymères de l'étude 78

IV CARACTERISATION DES MELANGES-MAITRES 79

IV.1 Mise en forme des mélanges-maîtres 79

IV.2 Morphologie et composition 80

IV.2.1 Préparations des échantillons 80
IV.2.2 Morphologies des mélanges-maîtres au MEB 80
IV.2.3 Morphologies des mélanges-maîtres au MET 83

IV.3 Granulométrie 88

IV.3.1 Méthodologie 88
IV.3.2 Distribution moyenne des tailles en coupe 89
IV.3.3 Considérations théoriques : tailles des PPAs observées 90

V BILAN 91

L'étude de l'action des PPAs fluorés sur l'élimination des défauts de peau de requin fait intervenir plusieurs types de polymères. Dans ce chapitre, nous présentons les différents matériaux utilisés : un polyéthylène basse densité linéaire, choisi car présentant un important défaut de surface, deux copolymères de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropène, jouant le rôle de PPAs fluorés, et un polyéthylène glycol servant d'additif à un polymère fluoré.

Les trois premières parties du chapitre II s'attachent à caractériser la chimie, la rhéologie et la physico-chimie de surface des polymères de l'étude, ce qui permettra par la suite de comparer les performances des PPAs en fonction de leurs propriétés intrinsèques. La dernière partie concerne la présentation de la dispersion des mélanges-maîtres de PPA dans le polyéthylène qui, d'après la littérature (§ Chapitre I), a aussi une influence sur l'action des PPAs en extrusion.

I Caractéristiques moléculaires et chimiques

I.1 Caractéristiques moléculaires

La caractérisation moléculaire des polymères a été réalisée par chromatographie par exclusion stérique (SEC) au Groupe de Recherche de Lacq (GRL) par Arkema. Des analyses complémentaires de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), réalisées au Cemef, ont permis de caractériser les propriétés de fusion et cristallisation des matériaux. Les masses volumiques à chaud ont été mesurées dans un rhéomètre capillaire thermostaté au Cemef.

I.1.1 Le polyéthylène basse densité linéaire

Le polymère linéaire choisi est un polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL), Innovex LL0209AA, fourni par la société Ineos. C'est une résine commerciale dont les seuls additifs sont des antioxydants. Elle sert à la fabrication de films plastiques par soufflage de gaines dans l'industrie de l'emballage.

La structure de ce polyéthylène est linéaire, avec des branchements courts en C_2, du fait de sa synthèse à partir de comonomères 1-butène. L'unité monomérique du PEBDL est présentée sur la figure 2.1 ainsi qu'un schéma des macromolécules linéaires.

(a) $-[CH_2 - CH_2]_n -$ *(b)*

FIG. 2.1: *Représentation du PEBDL : (a) unité monomèrique, (b) structure macromoléculaire avec branchements courts en* $-CH_2-CH_3$

La distribution de masses du PEBDL, caractérisée par SEC, a une forme gaussienne (Fig. 2.2), caractéristique des polymères linéaires [Venet, 1996].

Les principales caractéristiques moléculaires du PEBDL sont résumées dans le tableau 2.1. La longueur des chaînes varie de $N = 10^2$ à 5.10^4 unités monomériques, ce qui n'est pas une distribution très monodisperse, comme nous aurions pu l'espérer. En effet, la monodispersité du polymère linéaire est un facteur favorable à l'apparition de peau de requin (§ Chap I, I.2.4). L'indice de polymolécularité I_p, d'une valeur proche de 5, confirme cette tendance. De plus, la masse molaire moyenne en z, M_z, qui est particulièrement sensible aux forts poids moléculaires, est ici assez élevée, ce qui peut indiquer la présence de très longues chaînes. Le taux de branchement longs g, indique que la viscosité intrinsèque mesurée du PEBDL $[\eta]$ est quasiment égale à celle du polymère linéaire théorique équivalent $[\eta]'$, ce qui signifie l'absence de branchements longs. Enfin, le tableau 2.2 résume les masses volumiques à température ambiante et à 185°C, ainsi que les températures de fusion et cristallisation du PEBDL, qui ont des valeurs classiques.

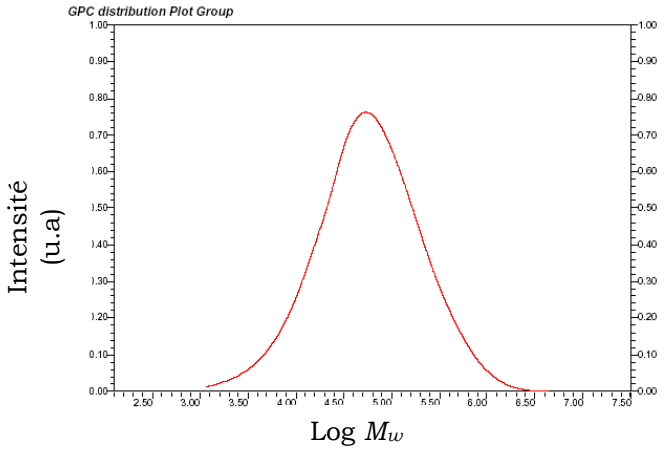


FIG. 2.2: *Distribution des masses moléculaires du PEBDL obtenue par SEC. Solvant : trichlorobenzène, température : 145°C, concentration : 1g/L*

Masses molaires moyennes			Indice de polymolécularité	Taux de branchements longs	Rayon de gyration
M_n	M_w	M_z	$I_p=M_w/M_n$	$g = [\eta]/[\eta]'$	$R = a\sqrt{N}$
kg/mol	kg/mol	kg/mol			nm
25	122,5	495,5	4,9	1,004	1,5-34

TAB. 2.1: *Principales caractéristiques moléculaires du PEBDL*

Masse volumique ρ		Fusion T_f (+10°C/min)		Cristallisation T_c (-10°C/min)	
T=25°C	T=185°C	Température	Enthalpie	Température	Enthalpie
g/cm³	g/cm³	°C	J/g	°C	J/g
0,920	0,760	121	-91	105	46

TAB. 2.2: *Masse volumique, températures de fusion et de cristallisation du PEBDL*

I.1.2 Les copolymères fluorés

Les deux fluoropolymères testés comme PPA, notés FP-1 et FP-2, sont des copolymères de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropène, de la marque KynarFlex©, fournis par Arkema. Ils sont synthétisés en émulsion par voie liquide, puis pulvérisés en billes de 200 nm qui s'agrègent en agrégats, puis en agglomérats de 10 à 20 µm (Fig. 2.3).

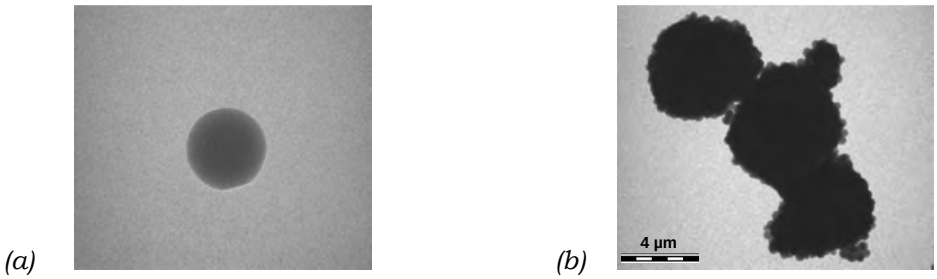


FIG. 2.3: *Observations au MET de poudres de fluoropolymères FP-2 après synthèse. (a) Particule élémentaire de diamètre 200 nm. (b) Agglomérat formés de trois agrégats.*

Les deux fluoropolymères sont composés de 88% de fluorure de vinylidène VF_2 et de 12% d'hexafluoropropène HFP, soit 37.3 % d'éléments fluor. Ce sont des copolymères linéaires mais

de structure macromoléculaire différente. FP-1 est un copolymère statistique tandis que FP-2 est un copolymère hétérogène, i.e. entre un copolymère à blocs et un copolymère statistique. Les unités monomériques VF_2 et HFP sont schématisés sur la figure 2.4.

$$VF_2 = [H_2C{-}CF_2] \qquad HFP = [\underset{\underset{CF_3}{|}}{FC}{-}CF_2]$$

FIG. 2.4: *Représentation schématique des unités monomèriques VF_2 et HFP*

Les distributions de masses des fluoropolymères sont présentées sur la figure 2.5. Leur forme est aussi de type gaussienne, caractéristique des polymères linéaires, mais un peu dissymétrique : le pied de la gaussienne est un peu plus large vers les fortes masses. Par ailleurs, FP-1 présente un épaulement aux basses masses moléculaires.

Le tableau 2.3 résume les caractéristiques moléculaires des polymères fluorés. Bien que les masses soient un quart de fois plus grandes pour le FP-2 que pour le FP-1, les deux polymères présentent le même indice de polymolécularité, ce qui montre une même répartition des poids moléculaires. Celle-ci est assez monodisperse, avec des longueurs des chaînes de l'ordre de $N = 2.10^3$ à 4.10^3 unités monomériques. On peut remarquer que les polymères fluorés sont de masses 3 à 4 fois plus élevées que le PEBDL du fait de l'élément fluor de masse atomique plus élevée.

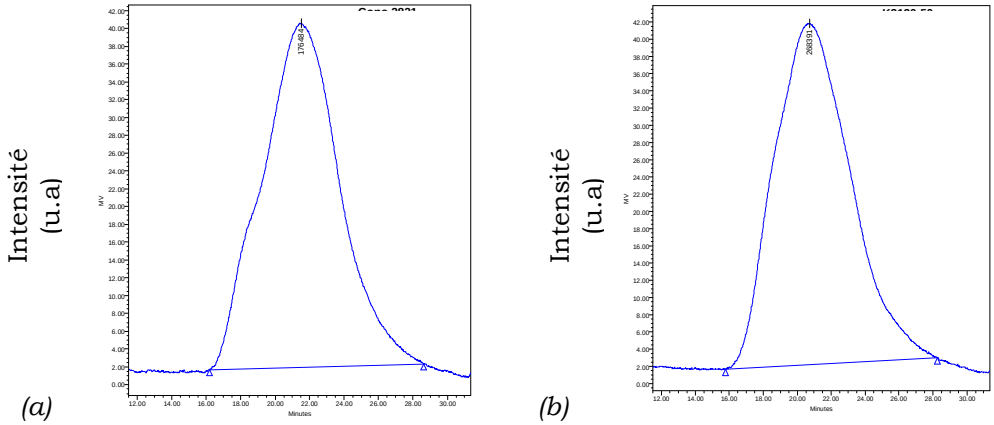


FIG. 2.5: *Distribution des masses moléculaires des fluoropolymères obtenue par SEC. Solvant : diméthylformamide, concentration : 5g/L. (a) FP-1, (b) FP-2.*

	Masses molaires moyennes		Indice de polymolécularité	Rayon de gyration
	M_n kg/mol	M_w kg/mol	$I_p = M_w/M_n$	$R = a\sqrt{N}$ nm
FP-1	109,0	348,7	3,2	6,5-8,6
FP-2	135,9	434,6	3,2	8,1-10,8

TAB. 2.3: *Principales caractéristiques moléculaires du PEBDL*

Enfin, le tableau 2.4 présente les masses volumiques et les propriétés thermodynamiques des polymères fluorés. Les analyses thermographiques par DSC montrent une température de fusion du FP-2 beaucoup plus élevée que celle du FP-1. La température de fusion du FP-2 se rapproche ainsi davantage d'un PVDF pur (T_f = 169°C), ce qui peut s'expliquer par le fait qu'il y a de longues séquences en VF_2 dans les macromolécules de FP-2. Dans le FP-1, la répartition aléatoire des unités VF_2 et HFP diminue l'organisation de la structure moléculaire à l'état fondu, et donc sa rigidité. L'entropie de fusion du FP-1 va ainsi augmenter, entraînant une diminution de la température de fusion.

	Masse volumique ρ		Fusion (+10°C/min)		Cristallisation (-10°C/min)	
	T=25°C g/cm³	T=185°C g/cm³	Température °C	Enthalpie J/g	Température °C	Enthalpie J/g
FP-1	1,8	1,5	140	-11	104	21
FP-2	1,8	1,5	162	-25	137	30

TAB. 2.4: *Masse volumique, températures de fusion et de cristallisation des copolymères fluorés*

I.1.3 Le polyéthylène glycol

Dans le Chapitre I, nous avons vu que certains auteurs remarquent une synergie des polymères fluorés avec le polyéthylène glycol (PEG), et pensent que celui-ci joue le rôle d'agent interfacial [Santamaria et al., 2003, Rosembaum et al., 1995, Oriani et Tikuisis, 2004]. De manière à investiguer ce champ, un des polymères fluorés, le FP-2, est mélangé, fritté et compacté avec du PEG, de manière à créer un PPA hybride. Ce PPA contient 55% en masse de FP-2 et 45% en masse de PEG, et sera appelé (FP-2+PEG) par la suite.

Les polyéthylènes glycols sont des polymères linéaires d'oxydes d'éthylène qui sont solubles dans l'eau, et dont le poids moléculaire varie en fonction du nombre de groupements n dans la molécule (Fig. 2.6). C'est un polymère amphiphile, c'est-à-dire qu'une partie de la macromolécule est polaire et l'autre apolaire. La partie apolaire est la chaîne hydrocarbonée alors que la portion polaire implique les fonctions chimiques alcools situées en bout de chaîne. Nous utilisons du PEG 8000 fourni par Clariant sous forme de poudre solide à température ambiante et de granulométrie allant de 50 à 400 µm.

$$HO-\left[CH_2-CH_2-O\right]_n-H$$

FIG. 2.6: *Représentation schématique du PEG. Pour le PEG 8000, n~180.*

Contrairement au PEBDL et aux polymères fluorés, les chaînes macromoléculaires du PEG sont donc très courtes, ne dépassant pas les 200 unités monomériques. Les poids moléculaires sont donc très faibles, allant de 7 à 9 kg/mol (M_n ~ 8 kg/mol). Le rayon de gyration du PEG est de l'ordre de 4 nm.

De plus, toujours du fait de ses courtes chaînes, le PEG, très cristallin, a une température de fusion très basse en comparaison aux températures usuelles des procédés de mise en forme des thermoplastiques, qui sont typiquement autour de 180-200°C pour les polyéthylènes.

	Masse volumique ρ	Fusion (+10°C/min)		Cristallisation (-10°C/min)	
	T=25°C g/cm³	Température °C	Enthalpie J/g	Température °C	Enthalpie J/g
PEG	1.258	65	-195	35	173
(FP-2+PEG)	1.500	65/163	-197/-16	42/139	162/24

TAB. 2.5: *Masse volumique et propriétés thermodynamiques du PEG et du (FP-2+PEG)*

Le (PEG+FP-2) présente les températures de fusion caractéristiques des deux polymères, avec des enthalpies de fusion et cristallisation un peu plus faibles que pour le FP-2, indiquant un taux de cristallinité moins important de ce dernier.

I.2 Liaisons chimiques intra et intermoléculaires

I.2.1 Objectif et méthode

La spectrométrie infrarouge est une technique qui permet, en analysant les vibrations moléculaires, d'évaluer les types de liaisons intramoléculaires et intermoléculaires présentes dans les matériaux. De manière à sonder les réactivités des différents polymères, nous avons utilisé la spectrométrie infrarouge en transmission par transformée de Fourier (FTIR), à l'aide de l'appareil Nicolet 510P.

Différentes préparations des échantillons ont été réalisées suivant les produits :

- le PEBDL, sous forme de granulés thermoplastiques, est transformé en film de 100 µm d'épaisseur sous presse chauffante.
- les polymères fluorés FP-1, FP-2 et le PEG, sous forme de poudres, sont compactés en pastille avec du KBr. Le KBr est préalablement maintenu sous cloche avec des sels de chlorure de sodium de manière à éliminer toutes traces d'humidité.
- enfin, le (FP-2+PEG), sous forme de granulés friables, est broyé dans un mortier avant de subir le même compactage que les poudres fluorées et le PEG.

Les acquisitions infrarouges des différents matériaux sont alors effectuées sur 36 scans, de 400 à 4000 cm^{-1} et à une résolution de 4 cm^{-1}. Dans le cas du PEBDL, la référence est prise dans l'air tandis que, pour les autres matériaux, elle est prise au travers d'une pastille de KBr pur.

I.2.2 Le PEBDL

Le spectre infrarouge du PEBDL en absorption est représenté sur la figure 2.7. Les vibrations des groupements CH_2 et CH_3 du PEBDL sont présentes de 2850 à 3300 cm^{-1} et arrivent à saturation du fait de la trop grande épaisseur du film. Les pics à 730 et 1450 sont aussi caractéristiques des polyéthylènes et correspondent à des vibrations de déformation des CH_2.

Les bandes IR situées à 2000-2200 cm^{-1} et à 3200-3400 cm^{-1} sont causées respectivement par des liaisons OH intramoléculaire et intermoléculaires, signes de la présence d'antioxydants, typiquement des phénoliques et des phosphites [Rex et al., 2005].

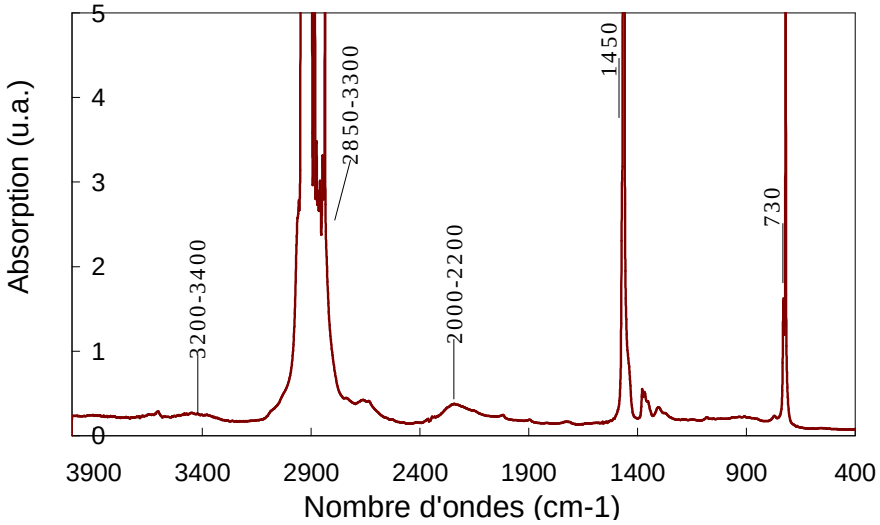


FIG. 2.7: *Spectre infrarouge du PEBDL*

I.2.3 Les copolymères fluorés

a) Préliminaires : les différentes phases cristallines des PVDF-HFP

Certaines bandes de vibration des polymères peuvent dépendre des phases cristallines présentes dans les matériaux. C'est le cas des copolymères PVDF-HFP, qui présentent quatre types de cristallinité [Abbrent et al., 2001, Ma et al., 2008] :

- la phase α, qui est celle habituellement obtenue. C'est une phase stable, apolaire, à conformation *trans-gauche-trans-gauche* (TGTG')
- la phase β, qui est métastable et ne peut être obtenue que dans les cas suivants :
  - solution cristallisée sous 70°C
  - films étirés mécaniquement et qui contenaient au départ la phase α
  - trempe à faible température à partir du fondu

  C'est une phase cristalline polaire, aux propriétés pyro- et piézoélectriques, où toutes les conformations sont *trans* (TTT, conformation zig-zag). L'activité pyro- et piézoélectrique du PDVF vient ainsi de l'alignement des dipôles dans les régions cristallines [Biswas et al., 2001].
- la phase γ, qui apparaît quand le polymère est modérément contraint. C'est une conformation en TTTGTTTG', qui est polaire et intermédiaire aux conformations des phase α et β.
- la phase δ, qui se produit seulement sous des conditions de pression et de température bien particulières.

b) Identification des spectres IR

Les spectres IR du FP-1 et FP-2 sont présentés sur la figure 2.8. Ils ont été dépouillés grâce aux données de la littérature (§ Annexe I). Les deux polymères fluorés présentent les mêmes spectres IR avec des bandes de vibration situées entre 400 et 1500 cm^{-1}. Nous constatons que les bandes IR caractéristiques de la phase β sont très intenses. Quelques bandes de la phase α apparaissent, mais à faible intensité. La forme cristalline du FP-1 et du FP-2 est donc majoritairement la phase β avec un peu de phase α. Comme nous venons de le voir, cela concorde avec le fait que les poudres fluorées ont été fabriquées par émulsion et ont cristallisé par voie liquide.

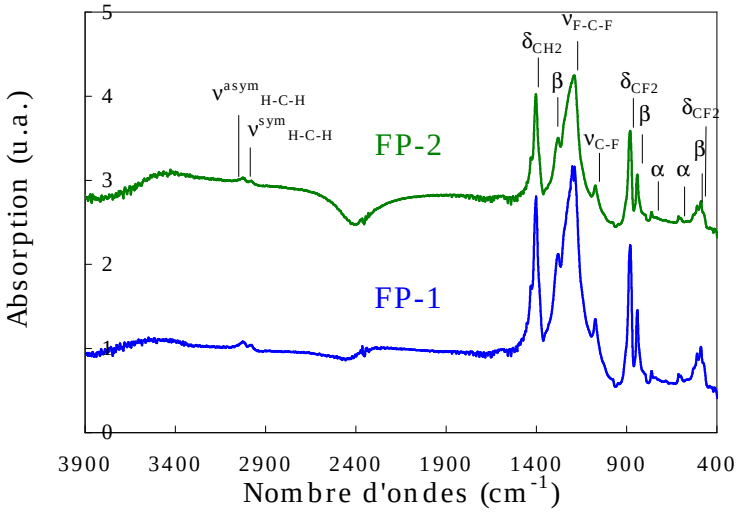


FIG. 2.8: *Spectres infrarouges du FP-1 et FP-2 et identification des principaux pics.*

La forte intensité de la bande δ_{CH2} à 1403 cm^{-1} est le signe de nombreuses liaisons hydrogènes intramoléculaires ou intermoléculaires (liaisons H) entre un atome fluor et un hydrogène en alpha, dans les chaînes fluorées (Fig 2.9). Li et al. (2005) indiquent que, si la bande se déplace vers les grands nombres d'onde, cela signifie que ces liaisons H sont plus faibles.

Par ailleurs, Biswas et al. (2001) notent que la cristallinité du PDVF est attribuable aux groupes polaires de la molécule qui entraînent la formation de ponts hydrogènes, augmentant ainsi les forces attractives inter-chaînes. Ainsi, la présence périodique des ponts hydrogènes dans les PVDF-HFP permet l'alignement des macromolécules, ce qui favorise la formation des

cristaux. Les ponts hydrogènes sont donc des nœuds du réseau physique qui peuvent changer la conformation des chaînes.

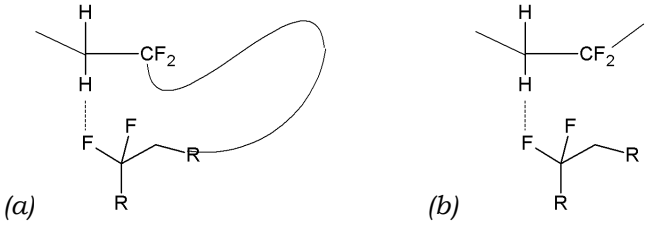


FIG. 2.9: *Schéma de liaisons intra (a) et intermoléculaires (b) dans le PVDF-HFP*

I.2.4 Le PEG et le (FP-2+PEG)

La figure 2.10 représente les spectres IR du PEG et du (FP-2+PEG). L'attribution des pics du PEG a été réalisée à l'aide de Bernson et al. (1995), Derosa et Trapaso (2001), Djaoued et al. (2005) (§ Annexe I). Le PEG a deux zones caractéristiques :

- une aux grands nombres d'ondes, à partir de 2800 cm^{-1}, où se situent les vibrations des liaisons en bout de chaînes. Notamment, la bande large autour de 3650 cm^{-1} montre que les alcools de bout de chaîne ne sont pas liés par des liaisons H (ν_{OH}^{libre}),
- une aux faibles nombres d'ondes, de 800 à 1500 cm^{-1}, où se trouvent principalement les vibrations de déformation et de valence de la chaîne hydrocarbonée.

Ainsi, il est possible d'utiliser la région des faibles nombres d'ondes, i.e. entre 400 et 1400 cm^{-1}, comme une sonde de la présence des PPAs, car les pics d'absorption du PEG et des fluoropolymères ne se superposent pas à ceux du PEBDL.

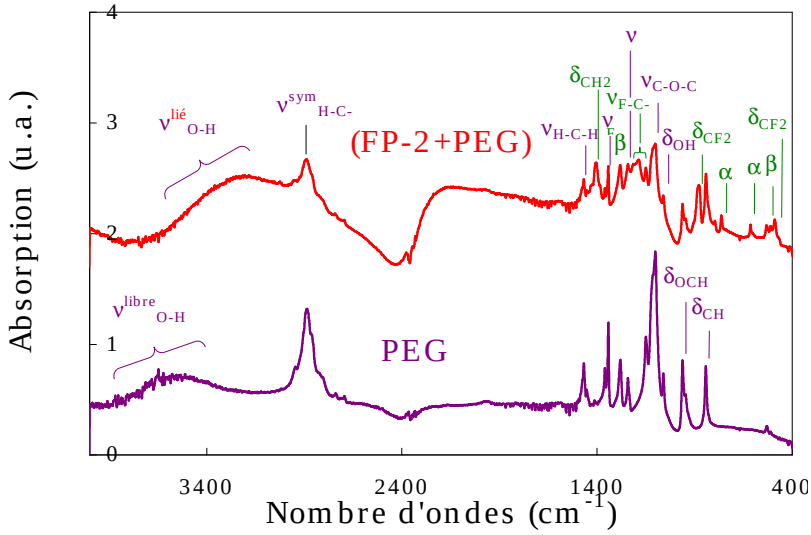


FIG. 2.10: *Spectres IR du PEG et du (FP-2+PEG) et identification des principaux pics.*

Quant au spectre infrarouge du (FP-2+PEG), alors qu'on s'attend à retrouver les bandes caractéristiques du FP-2 et du PEG, celui-ci indique plusieurs changements :

- Les bandes caractéristiques de la cristallinité du FP-2 ne sont plus celles de la phase β, bien que celles-ci soient toujours présentes, mais celles de la phase α d'intensités plus grandes. Ainsi, la formation du PPA (FP-2+PEG) induit un changement de phase du FP-2, en une phase cristalline moins contrainte (phase α).
- Par ailleurs, des liaisons H sont créées entre le PEG et le FP-2. En effet, la bande δ_{CH2} à 1403 cm^{-1}, caractéristique des liaisons H du FP-2, se décale à 1406 cm^{-1}, ce qui signifie qu'il y a moins de liaison H dans le PVDF-HFP, et donc plus de liaisons H avec un autre matériau. L'apparition simultanée d'une bande large situé

autour de 3200-3500 cm^{-1}, caractéristique de liaisons H des alcools du PEG, confirme la création de liaisons H entre le PEG et le FP-2. Deux types de liaison H sont envisageables (Fig. 2.11):

a) des liaisons H entre le fluor du CF_3, très électronégatif, et l'hydrogène de la fonction alcool du PEG, très électropositif ;
b) des liaisons entre l'hydrogène en alpha du VF_2, acide de Lewis, et l'oxygène de la fonction alcool du PEG qui est une base de Lewis.

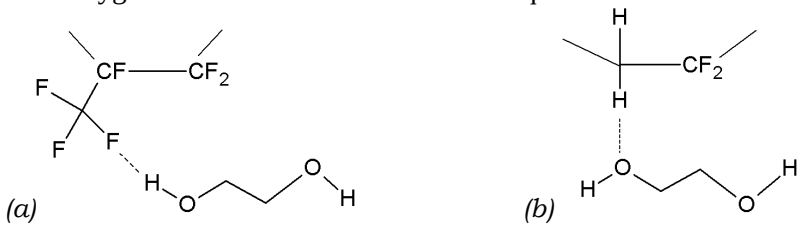


FIG. 2.11: *Schéma de liaisons intermoléculaires entre le PVDF-HFP et le PEG*

II Comportement rhéologique en cisaillement

Nous venons de voir que les différents polymères de l'étude ont des natures chimiques et moléculaires très différentes. Cela va entraîner des propriétés rhéologiques elles aussi différentes.

II.1 Méthodes de mesure

Le comportement rhéologique en cisaillement a été déterminé, dans le cas du PEBDL et du PEG au Cemef et dans le cas des fluoropolymères au Cerdato. Tous les polymères ont été caractérisés par rhéométrie oscillatoire, la rhéologie du PEBDL a en plus été mesurée par rhéométrie capillaire.

II.1.1 Rhéométrie dynamique

La rhéométrie oscillatoire permet de cisailler sinusoïdalement les matériaux dans une géométrie plan-plan ou cône-plan, et de mesurer la réponse du matériau à cette sollicitation. Les polymères fluorés ont été caractérisés à déformation imposée sur un rhéomètre RMS-800 au Cerdato. Dans le cas du PEBDL, nous avons aussi travaillé à déformation imposée sur le rhéomètre RMS 800 et dans le cas du PEG, à contrainte imposée sur le rhéomètre Gemini du fait de sa plus faible viscosité. Dans ces deux cas, une pastille circulaire de polymère est introduite dans un four thermostaté entre deux disques plans de rayon 25 mm et d'entrefer respectivement de 1 et 0,5 mm. Il faut vérifier au préalable que les matériaux ne se dégradent pas au cours du temps et que les déformations imposées restent dans le domaine de la viscoélasticité linéaire du matériau. L'utilisation de l'équivalence temps-température permet de reconstituer les courbes maîtresses des module visqueux G'' et élastique G', ainsi que la courbe de viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence de sollicitation sinusoïdale ω.

II.1.2 Rhéométrie capillaire

La rhéométrie capillaire permet d'imposer dans un capillaire un écoulement de cisaillement continu à fortes vitesses, permettant, entre autre, de déduire la viscosité de cisaillement à partir de la perte de charge et du débit imposé. Elle consiste à imposer un débit de matière Q dans un capillaire de géométrie donnée et à mesurer la perte de charge ΔP nécessaire pour obtenir ce débit.

L'outil utilisé ici, le Rheoplast©, comporte un fourreau conique dans lequel la matière est introduite et précisaillée, de manière à être fondue par dissipation visqueuse. Puis le produit fondu est transféré dans un réservoir, et enfin injecté dans une filière capillaire en carbure de

tungstène (Fig. 2.12). Nous avons utilisé 3 filières de diamètre D = 1,39 mm et de rapports longueur sur diamètre L/D différents, et 2 autres filières de rapport L/D = 4 et de diamètres différents (Tab. 2.6). L'ensemble du dispositif est thermostaté par des colliers chauffants maintenus à 180°C. La température réelle, mesurée avec un thermocouple, varie de 180 à 186°C. Cet écart à la température de consigne est causé par un écoulement en grande déformation, avec de fortes dissipations visqueuses, notamment pendant l'étape de précisaillement.

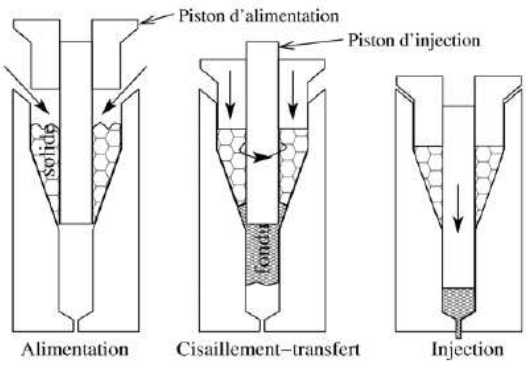


FIG. 2.12: *Schéma de fonctionnement d'un rhéomètre capillaire à débit imposé et à pré-cisaillement contrôlé (Rheoplast©)*

D (mm)	0,93	1,39				2
L/D	4	0	4	8	16	4
Température (°C)	180	186	182	186	183	184

TAB. 2.6: *Géométries de filière étudiées et température du PEBDL dans la filière*

L'écoulement dans les filières capillaires est de type Poiseuille tube. Le dépouillement des mesures $\Delta P = f\ (Q,\ D,\ L/D)$ permet de tracer la courbe d'écoulement réelle, qui donne la contrainte réelle τ_P en fonction du taux de cisaillement réel à la paroi. Les hypothèses principales de l'écoulement cylindrique sont les suivantes:

- contact à la paroi collant
- écoulement isotherme
- contrainte de cisaillement indépendante de la perte de charge

Dans un premier temps, il est possible de calculer la contrainte réelle de cisaillement à la paroi en traçant les courbes de Bagley à diamètre de filière donné. En effet, en représentant la perte de charge mesurée pour chaque débit ΔP en fonction de L/D, on peut en déduire la pente de chaque courbe qui est égale à $4\tau_P$ d'après l'équation 2.1 :

$$\Delta P = 4\tau_P . L / D \tag{2.1}$$

Dans un deuxième temps, la correction de Rabinowitsch permet de calculer les taux de cisaillement à la paroi $\dot{\gamma}_P$ à chaque débit. Elle consiste à déduire l'indice de pseudoplasticité m à chaque débit, en traçant $\log \tau_P$ en fonction de $\log \dot{\gamma}_a$ où $\dot{\gamma}_a = 4Q / \pi R^3$ est le taux de cisaillement apparent. $m(Q)$ peut, par exemple, être alors évalué en lissant la courbe par un polynôme d'ordre 3, et $\dot{\gamma}_P$ calculé par les équations 2.2 :

$$\begin{cases} m = \dfrac{\partial \log \tau_P}{\partial \log \dot{\gamma}_a} \\ \dot{\gamma}_P = \left(\dfrac{3m+1}{4m} \right) \dfrac{4Q}{\pi R^3} \end{cases} \tag{2.2}$$

La viscosité se calcule alors grâce à $\eta = \tau_P / \dot{\gamma}_P$ pour chaque valeur de débit *Q*. Ainsi, il est possible de déterminer la courbe de viscosité réelle $\eta = f(\dot{\gamma}_P)$ du PEBDL avec les filières de diamètre *D* = 1,39 mm.

II.2 Le PEBDL

Une étude préliminaire nous a permis de voir que, jusqu'à 190°C, le polyéthylène est stable thermiquement pendant plusieurs heures et que son domaine de viscoélasticité linéaire va jusqu'à 65% en déformation à une pulsation de 1 rad/s.

Par la suite, nous avons réalisé un balayage en température, de 130°C à 190°C, et en pulsation, de 0,01 rad/s à 100 rad/s. En effectuant la superposition des courbes *G'*, *G''* et η^* obtenues aux différentes températures, comme le montre la figure 2.13 *(a)* pour la viscosité, nous calculons le facteur de glissement a_T à chaque température par :

$$G'(\omega,T) = G'(a_T\omega, T_{ref}) \qquad avec\ T_{ref} = 180°C \tag{2.3}$$

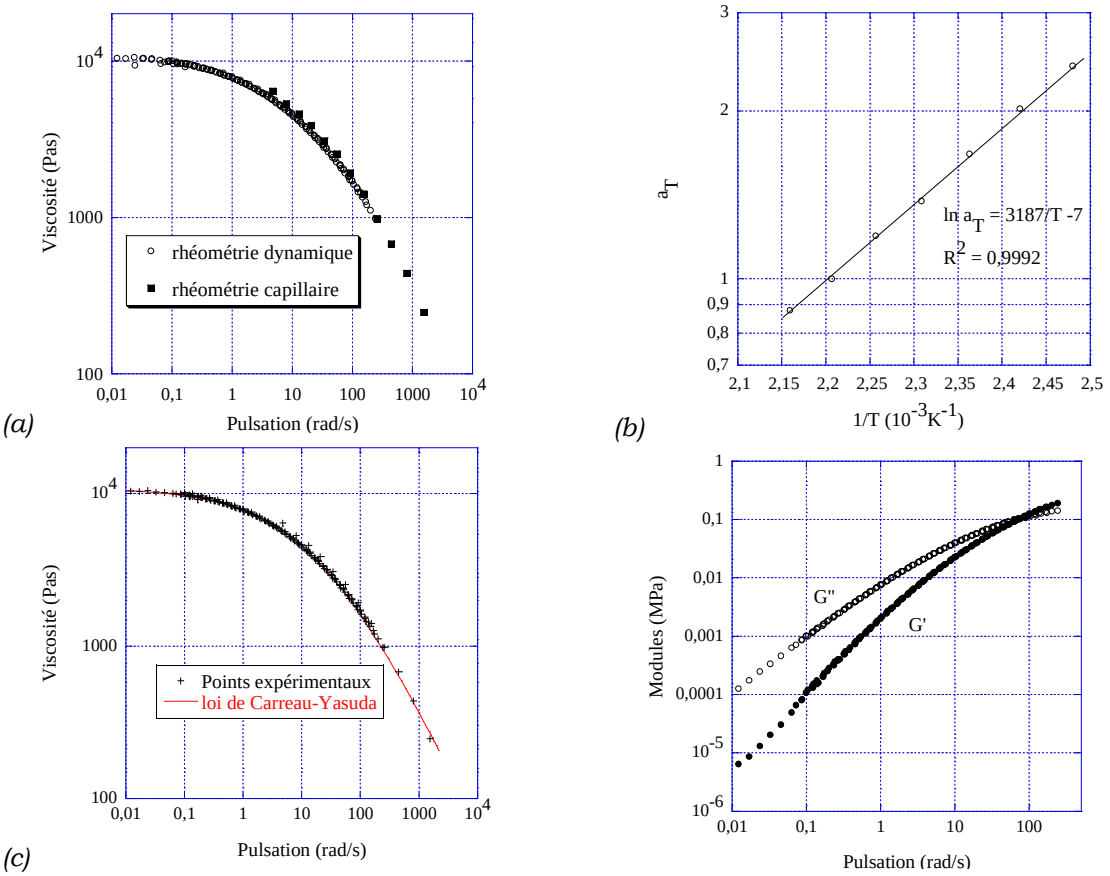


FIG. 2.13: *Courbes d'écoulement à 180°C pour le PEBDL. (a) superposition temps-température et règle de Cox-Merz. (b) Facteur de glissement a_T. (c) Courbes maîtresses.*

La viscosité du polymère fondu étant thermiquement activée, on peut représenter l'évolution du facteur de glissement par une loi de type Arrhénius :

$$\ln a_T = \frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{Tref}\right) \tag{2.4}$$

Le tracé de ln(a_T) en fonction de 1/*T* sur la figure 2.13 *(b)* nous donne une énergie d'activation E_A de 26,5 kJ/mol, ce qui est assez faible comme valeur mais classique pour un PEBDL [Hertel, 2007]. Cela montre la grande mobilité et la faible rigidité des chaînes

moléculaires du fait de l'absence significative de ramifications longues [Venet, 1996]. Par ailleurs, la courbe de viscosité obtenue par rhéométrie capillaire se superpose parfaitement aux résultats de rhéométrie dynamique (cf. Fig. 2.13 *(a)*), vérifiant ainsi la règle de Cox-Merz pour des polymères peu ramifiés. Cette règle postule que les pulsations sont assimilables aux taux de cisaillement des écoulements permanents obtenus par rhéométrie capillaire.

Le PEBDL a un comportement newtonien aux faibles taux de cisaillement, jusqu'à 0,1 rad/s, et un comportement fortement rhéofluidifiant pour les forts taux de cisaillement, au-delà de 100 rad/s. Cette courbe classique de viscosité en cisaillement se modélise très bien par la loi pseudoplastique de Carreau-Yasuda (Fig. 2.13 *(c)* et Tab. 2.8):

$$\eta = \eta_0 \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right]^{(m-1)/a} \tag{2.5}$$

où λ est un temps caractéristique de la transition comportement newtonien/comportement pseudoplastique, η_0 la viscosité du plateau newtonien, m l'indice de pseudoplasticité, et a un paramètre qui permet d'adoucir la transition entre le plateau newtonien et le comportement rhéofluidifiant.

Les courbes maîtresses en modules montrent un comportement viscoélastique classique de zone terminale, suivie du tout début du plateau caoutchoutique à partir de 60 s^{-1} (Fig. 2.13 *(c)*).

Le diagramme de Cole-Cole de la composante visqueuse η'' en fonction de la composante élastique η' permet de déterminer la viscosité limite η_0 à fréquence nulle, ainsi que le temps de relaxation moyen $\bar{\tau}$ à 180°C (Tab. 2.7). Nous pouvons remarquer que ce temps de relaxation moyen est assez faible, ce qui est encore le signe de ramifications courtes [Robert, 2001].

η_0 (Pa.s)	ω_{max} (rad/s)	$\bar{\tau} = 1/\omega_{max}$ (s)
1,1 10^4	4,45	0,22

TAB. 2.7: *Propriétés déduites du diagramme de Cole-Cole à 180°C*

II.3 Les copolymères fluorés

Le comportement rhéologique des polymères fluorés a été étudié par rhéométrie oscillatoire au Cerdato. La figure 2.14, montre que, sur la gamme de pulsation balayée allant de 10^{-2} à 10^2 rad/s, le fluoropolymère FP-2 est plus visqueux que FP-1. La comparaison avec la courbe de viscosité du PEBDL montre le caractère très rhéofluidifiant des polymères fluorés. FP-2 est rhéofluidifiant sur toute la gamme de cisaillement tandis que FP-1 commence à tendre vers un comportement newtonien en-dessous de 10^{-2} rad/s.

Le tableau 2.8 résume les paramètres de lissage des courbes de viscosité par la loi de Carreau-Yasuda des polymères fluorés et du PEBDL. On peut noter que le temps caractéristique du FP-2 est de deux ordres de grandeur plus grand que celui du FP-1, montrant ainsi des différences de comportement très marquées alors que les polymères ont la même composition chimique.

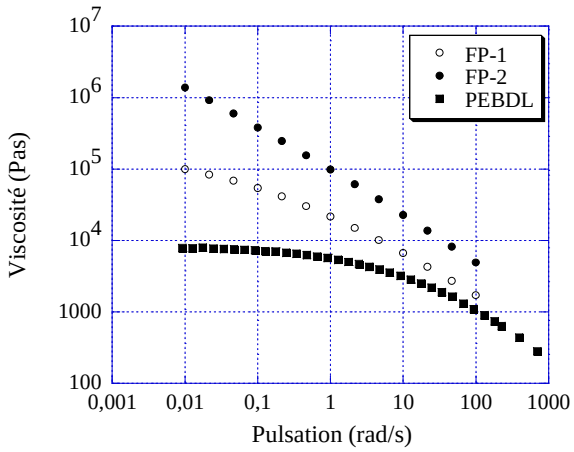


FIG. 2.14: *Courbes de viscosité en cisaillement de FP-1 et FP-2 comparées à celle du PEBDL à 200°C*

	Plateau newtonien η_0 (Pas)	Indice pseudoplastique m	Paramètre d'adoucissement a	Temps caractéristique λ (s)
FP-1	1,7 10^5	0,35	0,4	10
FP-2	6,7 10^6	0,375	0,9	1000
PEBDL	1,1 10^5	0,19	0,5	0,05

TAB. 2.8: *Paramètres de la loi de Carreau-Yasuda des copolymères fluorés et du PEBDL*

Nous avons ensuite essayé de comparer les viscoélasticités des fluoropolymères. La figure 2.15 présente l'évolution du module élastique *G'*, du module visqueux *G'' (a)* et de tan δ= *G''/G' (b)* pour les deux polymères fluorés.

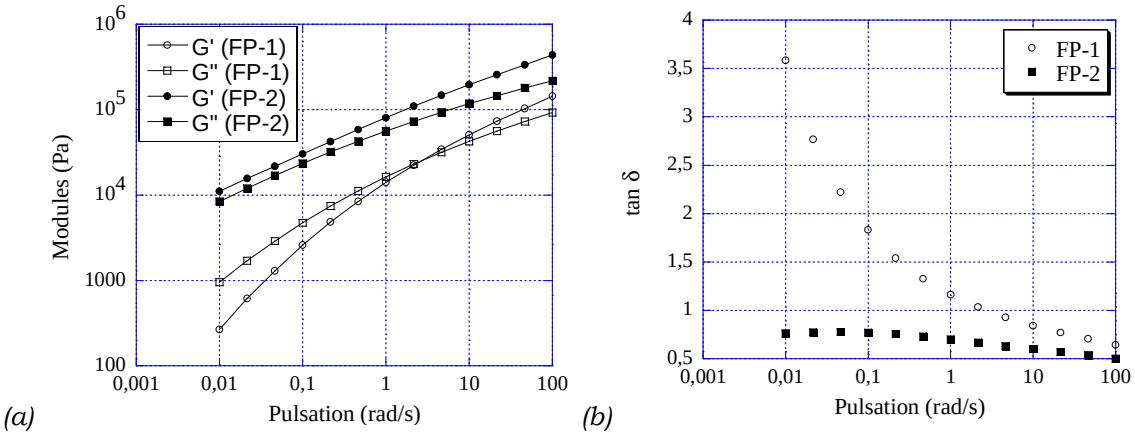


FIG. 2.15: *Représentation de l'élasticité des polymères fluorés à 200°C :(a) Courbe d'écoulement G' et G'' (b) tan δ, où δ angle de perte.*

Les courbes de *G'* et *G''* des polymères fluorés montrent que la gamme de pulsations étudiées se trouve dans le domaine caoutchoutique du FP-2 et à la transition zone terminale/domaine caoutchoutique pour le FP-1. tan δ donne une autre représentation des différences de comportement des deux fluoropolymères (Fig. 2.15 *(b)*). En effet, tant que tan δ< 1, le matériau a un comportement majoritairement élastique, et dès que tan $\delta \geq$ 1 le comportement du polymère est plutôt visqueux. tan δ du FP-2 est quasiment constante et toujours inférieur à 1, ce qui est signe d'un comportement fortement élastique. tan δ du FP-1

augmente avec la diminution de la pulsation et devient supérieure à 1 pour $\omega < 2$ rad/s, ce qui montre une transition du comportement élastique à visqueux.

II.4 Le PEG

Le comportement rhéologique du PEG n'a pas été mesuré aux températures de procédés i.e. de 180 à 200°C, du fait de sa trop grande fluidité causée par des chaînes macromoléculaires très courtes. Cependant, son comportement rhéologique a été mesuré de 90°C à 130°C, pour des fréquences d'oscillations allant de 0,01 rad/s à 100 rad/s. Le domaine de viscoélasticité linéaire du PEG s'étendant jusqu'à 5 % en déformation à 130°C à une pulsation de 1 rad/s, une déformation de 3 % a été imposée.

La courbe de viscosité, obtenue par l'équilvalence temps-température (Fig. 2.16 *(a)*) fait apparaître un comportement classique du PEG de type newtonien.

Par ailleurs, l'énergie d'activation du PEG de E_A = 26,8 kJ/mol, déduite du balayage en température par le facteur de glissement a_T (Fig 2.16 *(b)*), permet d'extrapoler les courbes de viscosité à 200°C afin de les comparer à celles des autres polymères de l'étude à cette température. La viscosité newtonienne du PEG est ainsi très basse, d'un dixième de Pa.s. Il existe ainsi près de 4 ordres de grandeurs entre la viscosité du PEG et les viscosités du PEBDL et des copolymères FP-1 et FP-2.

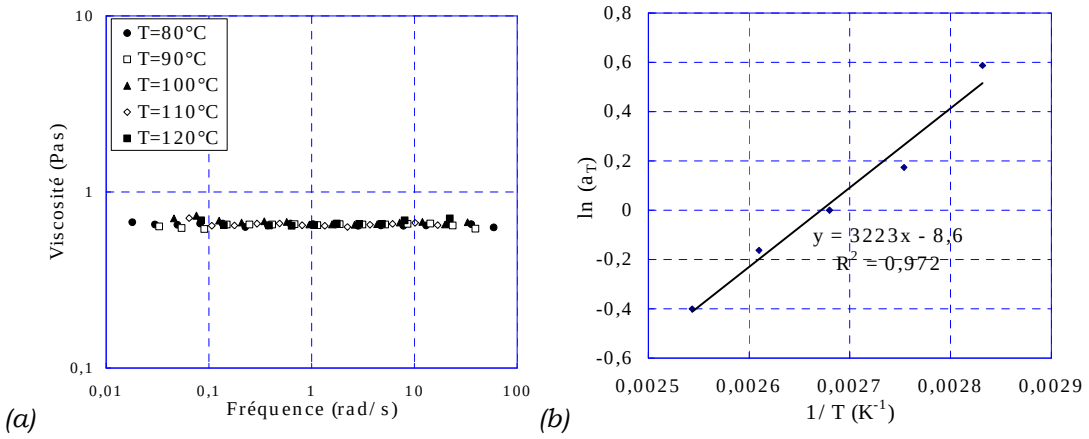


FIG. 2.16: *Courbes d'écoulement du PEG. (a) Superposition temps-température à 100°C. (b) Facteur de glissement a_T.*

III Caractérisation des énergies de surface

Etant donné que l'action des polymères fluorés se passe essentiellement au niveau d'interfaces métal/polymère ou encore polymère/polymère, il est primordial de bien caractériser les énergies de surface des différents polymères ainsi que les énergies interfaciales à la température du procédé d'extrusion.

III.1 Rappels bibliographiques

III.1.1 Energie de surface et tension superficielle

La surface a une organisation moléculaire ou atomique différente de celle du volume du matériau, du fait d'un nombre différent de voisins, qui la rende moins stable thermodynamiquement et plus réactive.

L'énergie de surface γ est définie d'un point de vue thermodynamique comme étant le travail nécessaire pour créer une unité d'aire d'interface (en mJ/m^2) à température, volume et potentiels chimiques constants.

La tension superficielle est définie d'un point de vue mécanique, comme étant la force par unité de longueur nécessaire pour maintenir la surface à l'équilibre (en N/m). Mullins (1963) montre que de manière rigoureuse, il faut introduire un tenseur des tensions de surface bidimensionnelles f_{ij}, qui peut se relier à l'énergie de surface par :

$$f_{ij} = \gamma\delta_{ij} + \frac{\partial\gamma}{\partial\varepsilon_{ij}} \tag{2.6}$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker et ε_{ij} le tenseur des déformations élastiques en surface.

Dans le cas des liquides, γ est indépendant des déformations de surface et la surface est isotrope, les énergies de surface et tensions superficielles sont égales. Ainsi, dans la littérature, les deux termes sont souvent confondus. Or, dans le cas des solides, les deux grandeurs sont distinctes et c'est souvent la tension superficielle qui est caractérisée expérimentalement. Dans le cas des polymères viscoélastiques à l'état solide, il faut s'assurer que la surface soit isotrope pour pouvoir confondre ces deux grandeurs, la variation de l'énergie de surface par rapport aux déformations élastiques de surface étant souvent négligeable si la surface est sans rugosité de surface, soit donc très lisse [Adamson, 1990].

III.1.2 Les tensions interfaciales

a) Définitions

L'énergie interfaciale (ou tension interfaciale) γ_{AB} est la dissymétrie des forces d'attraction des molécules entre deux phases condensées immiscibles. L'équation de Gibbs en thermodynamique exprime la variation des énergies de surface et interfaciales en fonction de la température et des potentiels chimiques :

$$(d\gamma_{AB} \;\; ou \;\; d\gamma) = -sdT - c_i d\mu_i \tag{2.7}$$

où s est l'entropie de surface par unité d'aire, c_i et μ_i respectivement la concentration et le potentiel chimique du constituant i.

L'équation 2.7 montre notamment que l'énergie de surface et l'énergie interfaciale diminuent avec la température du fait de l'augmentation de la mobilité des molécules. Cette relation est notamment vérifiée dans le cas des polymères avec une variation de -0.05 mJ/m^2 par augmentation de +1°C contre -0.01 mJ/m^2 pour des interfaces de polymères [Wu, 1982].

b) Travail d'adhésion

Le travail d'adhésion W_a, qui est la diminution de l'énergie libre de Gibbs par unité d'aire, peut se définir à partir des énergies interfaciales et de surface, d'après l'équation de Dupré [Wu, 1982] :

$$W_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \tag{2.8}$$

où γ_A et γ_B sont les énergies de surface des phases A et B.

Par conséquent, plus l'énergie interfaciale γ_{AB} est élevée, plus le travail d'adhésion est faible, ce qui est une situation favorable à l'établissement d'une telle interface. Cependant, un faible travail d'adhésion entraîne aussi une interface peu stable car faiblement maintenue par adhésion. La différence de polarité des phases est le premier facteur intervenant sur l'amplitude de l'énergie interfaciale. Ainsi, Girifalco et Good (1957) introduisent le paramètre d'interaction ϕ pour rendre compte de la similarité des interactions des deux phases :

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\phi\sqrt{\gamma_A\gamma_B} \tag{2.9}$$

Le paramètre d'interaction ϕ varie de 0 à 1, avec ϕ tendant vers 1 quand les deux phases ont une polarité proche.

c) Zone d'interdiffusion

Deux phases condensées A et B en contact ont une interface dans laquelle interdiffusent les deux constituants. Dans le cas des polymères, il est possible de remonter à l'épaisseur de la zone d'interdiffusion L_i des deux phases A et B, via le paramètre de Flory-Huggins et à partir de la tension interfaciale. D'après la théorie des champs moyens, la zone d'interdiffusion L_i est inversement proportionnelle à la tension interfaciale γ_{AB}. Notamment, Wu (1982) établit la relation empirique $\gamma_{AB} = 102\, L_i^{-1}$ avec L_i en angström. L'interface pour les polymères immiscibles est généralement de l'ordre de 1 à 10 nm, i.e. de la taille d'une macromolécule ou inférieure.

d) Cas d'une interface solide/liquide

Le dépôt d'une goutte de liquide sur un substrat solide peut engendrer plusieurs situations, avec des angles de contact θ, entre la tangente à la goutte et la surface, différents suivant les tensions interfaciales rentrant en jeu (Fig 2.17):

- mouillage total : le liquide s'étale complètement sur la surface solide *(a :* θ = 0°*)*
- mouillage partiel : le liquide est une goutte en forme de calotte sphérique avec un angle de contact θ avec la surface *(b :* $0 < \theta < 180°$*)*
- mouillage nul : le liquide forme une goutte sphérique sur la surface (c : θ = 180°)

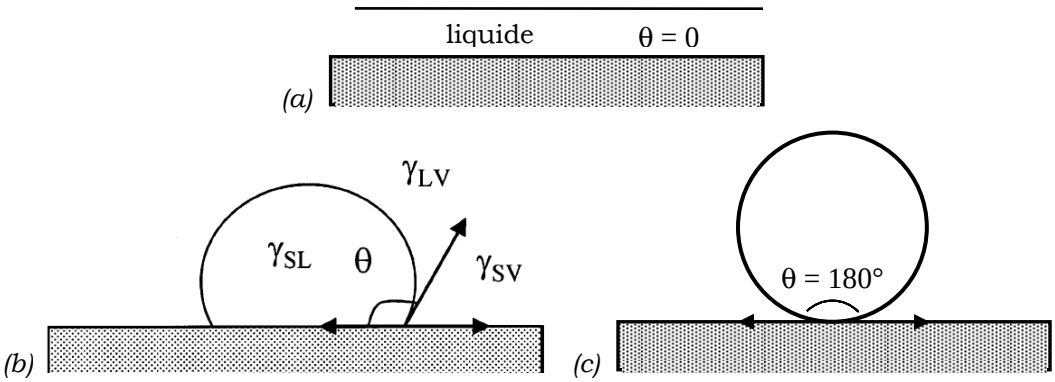


FIG. 2.17: *Les différents mouillages : (a) mouillage total, (b) mouillage partiel, (c) mouillage nul.*

Le coefficient d'étalement λ_{AB} de A sur B défini par l'équation 2.10 permet de prédire les différentes situations de mouillage : si $\lambda_{AB} \geq 0$, il y a mouillage total et si $\lambda_{AB} < 0$, il y a mouillage partiel.

$$\lambda_{AB} = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB} \tag{2.10}$$

Dans le cas du mouillage partiel et du mouillage nul, l'équation de Young relie les différentes tensions interfaciales entre les trois phases en présence :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}.\cos(\theta) \tag{2.11}$$

où γ_{SV}, γ_{SL} et γ_{LV} sont respectivement les tensions interfaciales solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur.

Zisman (1964) introduit ainsi l'énergie de surface critique γ_c comme étant la valeur maximale que peut prendre l'énergie de surface d'un fluide mouillant totalement la surface solide considérée. Cela correspond à la situation où $\lambda_{AB} = 0$ ou $\theta = 0$.

La pression d'étalement à l'équilibre π_e relie la tension de surface du solide γ_S à γ_{SV} par :

$$\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV} \tag{2.12}$$

D'après Wu (1982), cette pression est négligeable pour les polymères si l'angle de contact est important, i.e. typiquement plus grand que 10°.

III.1.3 Méthodes de mesure

Les méthodes de mesure des énergies de surface utilisées dans le cas des polymères fondus peuvent être classées en deux catégories :

- les méthodes expérimentales, qui reposent sur l'équilibre de forces connues, comme la goutte sessile, la goutte pendante ou la goutte tournante. Cependant, de nombreuses difficultés expérimentales résultent de la forte viscosité newtonienne des polymères, impliquant une durée d'expérience importante et donc des risques de dégradation.
- les méthodes semi-empiriques, qui reposent sur des considérations théoriques. Les méthodes sont celles du liquide homologue, du polymère fondu, de l'équation d'état et de la moyenne harmonique [Wu, 1982].

Nous allons présenter par la suite les différentes méthodes utilisées pour la caractérisation des énergies de surface des polymères de l'étude.

a) Méthode de la goutte pendante

Le principe de la méthode de la goutte pendante est de déterminer l'énergie superficielle du liquide γ formant une goutte pendante, à l'équilibre entre les forces de gravité et de capillarité :

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g D^2}{H} \tag{2.13}$$

où $\Delta\rho$ est la différence de masse volumique entre la phase gazeuse et la phase liquide, g l'accélération de la pesanteur, D le diamètre maximal de la goutte et H un facteur de correction dépendant de la forme de la goutte.

b) Méthode de l'équation d'état

La méthode de l'équation d'état proposée par Wu (1982) permet de déduire l'énergie de surface d'une surface solide polymère à partir de tout un spectre de gouttes sessiles de liquides-test de différentes polarités et énergies de surface.

L'équation d'état est obtenue en combinant l'équation de Young (eq. 2.11) à celle de Good et Girifalco (eq. 2.9) et en utilisant la définition de la pression d'étalement (eq. 2.12) :

$$\cos(\theta) = 2 \cdot \phi \cdot \left(\frac{\gamma_S}{\gamma_{LV}}\right)^{1/2} - 1 - \frac{\pi_e}{\gamma_{LV}} \tag{2.14}$$

Cette équation peut se réécrire comme suit :

$$\gamma_{LV} = 4 \cdot \phi^2 \cdot \frac{\gamma_S}{(1 + \cos(\theta) + \frac{\pi_e}{\gamma_{LV}})^2} \tag{2.15}$$

En introduisant la notion d'énergie de surface critique γ_c, on peut remplacer $\cos\theta$ par 1 et faire un développement en série qui converge rapidement :

$$\gamma_c = \lim_{\theta \to 0} \gamma_{LV} = \phi^2 \cdot \frac{\gamma_S}{(1+\frac{\pi_e}{2\gamma_{LV}})^2} = \phi^2 \gamma_S - \pi_e + \frac{\pi_e^{\ 2}}{4\phi^2 \gamma_S} + ...$$
$$\gamma_{c,\phi} \approx \phi^2 \gamma_S - \pi_e \tag{2.16}$$

L'expression de γ_S déduite de l'expression 2.16 est alors introduite dans l'équation 2.14, ce qui permet d'exprimer $\gamma_{c,\phi}$ par l'équation 2.17, définie comme étant l'équation d'état :

$$\gamma_{c,\phi} = \frac{1}{4} \cdot \left(1+\cos(\theta)\right)^2 \cdot \gamma_{LV} \tag{2.17}$$

Cette relation permet d'obtenir un spectre d'énergie de surface critique $\gamma_{c,\phi}$ à partir des angles de contact θ obtenus pour des liquides dont on connaît les énergies de surface γ_{LV}. Lorsque les polarités des phases liquide et solide sont identiques, on a $\phi = \phi_{max}$ = 1 et $\gamma_{c,\phi\max} = \gamma_S - \pi_e \approx \gamma_S$ si θ n'est pas trop petit. Ainsi, si l'on trace γ_c en fonction de l'énergie de surface γ_{LV} des liquides test, la courbe va passer par un maximum qui sera égal à l'énergie de surface du solide γ_S.

c) Méthode de la moyenne harmonique

L'équation de la moyenne harmonique est assez souvent utilisée dans la littérature pour calculer les énergies de surface ou interfaciales [Hobbs et al. 1988, Wu, 1982, Wu, 1987]. Elle se base sur la théorie des polarités fractionnées qui postule que l'énergie de surface peut être décomposée en une composante polaire γ^p et une composante dispersive γ^d :

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \tag{2.18}$$

Les composantes polaire et dispersive rendent compte de la capacité du matériau à induire respectivement :

- des interactions acide-base de Lewis à courte portée, i.e si le matériau peut être donneur (base) ou accepteur (acide) d'électrons. Elles comprennent les forces dipôlaires, les forces d'induction ou les interactions par pont hydrogène.
- des interactions attractives de Lifshitz–van der Waals à longue portée. Elles comprennent les forces dispersives de Keesom, Debye et London.

De même, le travail d'adhésion peut être décomposé en partie dispersive et polaire par une moyenne harmonique, dans le cas des matériaux de faibles énergies, comme les polymères :

$$\begin{cases} W_a^{\ d} = 4\dfrac{\gamma_A^{\ d}\gamma_B^{\ d}}{\gamma_A^{\ d}+\gamma_B^{\ d}} \\ W_a^{\ p} = 4\dfrac{\gamma_A^{\ p}\gamma_B^{\ p}}{\gamma_A^{\ p}+\gamma_B^{\ p}} \end{cases} \tag{2.19}$$

L'équation de Dupré (2.8) donne alors l'équation de la moyenne harmonique :

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 4\frac{\gamma_A^{\ d}\gamma_B^{\ d}}{\gamma_A^{\ d}+\gamma_B^{\ d}} - 4\frac{\gamma_A^{\ p}\gamma_B^{\ p}}{\gamma_A^{\ p}+\gamma_B^{\ p}} \tag{2.20}$$

En combinant l'équation de la moyenne harmonique avec l'équation d'Young, on obtient

$$(1+\cos\theta_{AB})\gamma_A = 4.(\frac{\gamma_A^{\ d}\gamma_B^{\ d}}{\gamma_A^{\ d}+\gamma_B^{\ d}} + \frac{\gamma_A^{\ p}\gamma_B^{\ p}}{\gamma_A^{\ p}+\gamma_B^{\ p}}) \tag{2.21}$$

où θ_{AB} est l'angle de contact du liquide A sur la surface solide B. Ainsi, en utilisant deux liquides différents dont on connaît les contributions dispersive et polaire de l'énergie de surface, il est possible de calculer les contributions dispersive et polaire de l'énergie de surface du polymère solide B en résolvant le système d'équations d'ordre 2.

Wu (1982) prend typiquement un liquide polaire, l'eau, et un quasi-apolaire, le diiodométhane, et montre des valeurs d'énergie de surface en très bon accord avec les résultats expérimentaux (écart inférieur à 10%).

De plus, Wu (1982) définit la polarité d'un polymère x^p (eq. 2.22) et montre qu'elle ne dépend pas de la température.

$$\gamma^p = x^p \gamma \qquad \gamma^d = (1 - x^p)\gamma \tag{2.22}$$

III.1.4 Données bibliographiques

Le tableau 2.9 résume les valeurs trouvées dans la littérature sur des polymères similaires à ceux de l'étude. Globalement, les valeurs des énergies de surface sont proches, que ce soit des mesures expérimentales directes ou les résultats d'une analyse semi-empirique. Elles sont de plus cohérentes avec la variation de l'énergie de surface avec la température.

Les énergies de surface du PEBDL et du PEG ont été évaluées suivant des méthodes expérimentales et semi-empiriques. Par contre, très peu de mesures ont été réalisées sur les copolymères fluorés de PVDF-HFP, et aucune n'a été réalisée directement à chaud du fait de leur très grande viscosité newtonienne.

Polymère	T °C	γ mJ/m^2	γ^p	Méthode	Référence
PEBDL	20	35,7	0	Polymère fondu	[Wu, 1982]
		34,7-37,8		Liquide homologue	
		35,9		Equation d'état	
		36,1	0,8	Moyenne harmonique	
	180	26,5		Goutte pendante	[Lee et White, 1999]
	200	23,8		Goutte pendante	
	200	19.9±0.7		Goutte sessile	[Anastasiadis et al., 1998]
PVDF-HFP	200	14,2		extrapolation	[Lee et White, 1999]
		19,0		estimation	[Anastasiadis et al., 1998]
	250	12,0		Goutte sessile	[Stewart, 1993]
PEG	20	48,3	19	Goutte sessile	[Nuriel et al., 2005]
	24	42,5		Polymère fondu	[Wu, 1982]
		41,5-44,3		Liquide homologue	

TAB. 2.9: *Energies de surface de polymères similaires à ceux de l'étude issues de la littérature.*

Fonctions chimiques	CF_2	CF_3	CH_2
γ^{th} (mJ/m^2)	17	14,5	35,9
Groupements	CH_2–CF_2 (VF_2)	CF_2–$CF(CF_3)$ (HFP)	88% VF_2+12%HFP
γ^{calc} (mJ/m^2)	26,5	16,4	25,2

TAB. 2.10: *Energies de surface théoriques γ^{th} et calculées γ^{calc} de différents groupements fluorés, à température ambiante.*

Par ailleurs, il est possible de calculer théoriquement l'énergie de surface de copolymères statistiques à partir des énergies de surface de chaque homopolymère [Wu, 1982]. D'après les

énergies de surface théoriques des fonctions chimiques [Wu, 1982], nous avons évalué l'énergie de surface du groupement VF_2 à 26,5 mJ/m^2 et celui de l'HFP à 16,4 mJ/m^2, ce qui donne pour un copolymère purement statistique à 12% atomique en HFP une énergie de surface de 25,2 mJ/m^2 (Tab. 2.10).

III.2 Caractérisation des énergies de surface

Cette étude a fait l'objet d'un stage réalisé par Domenech (2008), dont nous présentons les principaux résultats.

III.2.1 Le PEBDL et les polymères fluorés

Comme nous avons pu le voir dans les rappels bibliographiques, les énergies de surface (ou tensions superficielles) sont préférentiellement caractérisées sur des liquides. Dans le cas des polymères thermoplastiques, il faut les chauffer au-delà de leur température de fusion (§ I.1), ce qui pose de nombreux problèmes de régulation thermique et de dégradation. Afin d'éviter ces inconvénients, nous avons choisi de caractériser les tensions superficielles du PEBDL et des polymères fluorés à froid par les méthodes d'équation d'état et de moyenne harmonique.

a) Fabrication des surfaces solides polymères

Il faut donc réaliser des surfaces polymères solides les plus isotropes et les moins contraintes possibles. En effet, l'isotropie de la surface nous permet de confondre tension superficielle et énergie de surface, et une surface non contrainte permet d'avoir une couche d'amorphe présente à l'extrême surface [Wu, 1982]. En effet, le changement d'état fusion/cristallisation suit une transition thermodynamique du 1er ordre, l'énergie de surface de la phase amorphe est donc différente de l'énergie de surface de la phase cristalline, les tensions superficielles mesurées à froid des polymères solides ne peuvent être correctement extrapolées à chaud que si c'est la phase amorphe qui est caractérisée.

La voie couramment adoptée pour obtenir des films uniformes et non contraints de polymères solides est la méthode de dissolution et d'évaporation [Dwight 1977, Anastasiadis et Hatzikiriakos, 1998]. Ce protocole consiste à dissoudre le polymère à l'état solide dans un solvant, avant de le déposer par trempe sur une surface plane. La lame trempée est alors étuvée sous vide de manière à faire évaporer le solvant (Fig. 2.18). Une analyse par DSC permet de contrôler la totalité de l'évaporation du solvant [Abbrent et al., 2001].

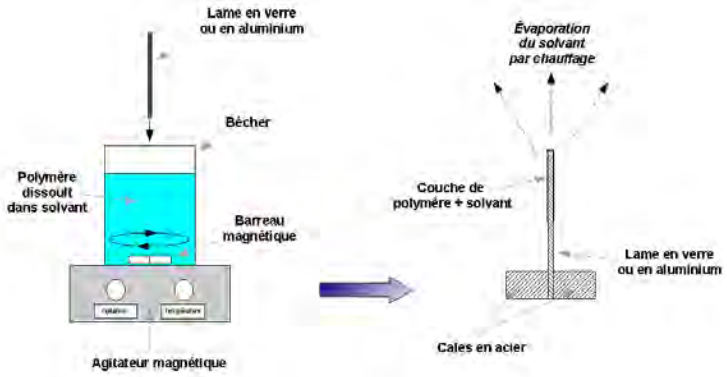


FIG. 2.18: *Schéma du protocole de fabrication de surfaces polymères par dissolution/évaporation, d'après Domenech (2008).*

Le tableau 2.11 résume les conditions opératoires utilisées pour la fabrication des films de PEBDL, FP-1 et FP-2. L'avantage de cette méthode est non seulement de former une surface de polymère lisse et non contrainte, mais aussi non polluée puisque celle-ci n'a pas été mise en contact avec un autre matériau.

		PEBDL	FP-1	FP-2
Dissolution	Solvant	p-xylène	Acétone	Acétone
	Température d'évaporation du solvant	140°C	56°C	56°C
	Concentration massique du polymère	5 %	10 %	8 %
	Température de dissolution	100°C	40°C	70°C
	Temps de dissolution	24 h	½ h	1h30
Evaporation	Température d'évaporation	110°C	100°C	100°C
	Temps de séchage	24 h	24 h	24 h

TAB. 2.11: *Conditions opératoires utilisées pour la fabrication des films polymères*

b)Mesures des angles de contact: méthode de la goutte sessile

Afin d'appliquer les méthodes d'analyse semi-empirique pour la détermination des énergies de surface du PEBDL et des polymères fluorés, il faut mesurer les angles de contact de plusieurs liquides tests sur les surfaces polymères fabriquées. Pour cela, les angles de contact θ sont mesurés en statique en déposant une goutte sur la surface à analyser (Fig. 2.19). Ces mesures sont effectuées cinq fois pour chaque liquide-test sur un goniomètre DSA100 (KRUSS, France). Les liquides test utilisés ont une gamme de polarités variée et des énergies de surface allant de 15 mJ/m² pour les n-alcanes à 72 mJ/m^2 pour l'eau distillée (Tab. 2.12).

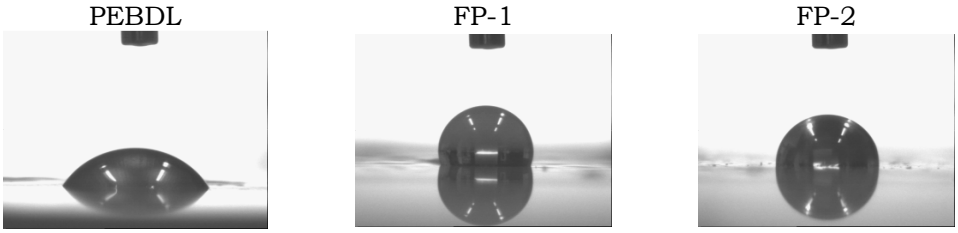


FIG. 2.19: *Gouttes de diodométhane déposées sur les surfaces polymères. Le diamètre externe de la seringue est de 0,5 mm.*

Liquides	Energie de surface γ_{LV} (mJ/m^2)
n-Alcanes	
Pentane	15,5
Heptane	19,9
Décane	23,6
Dodécane	25,2
Liquides divers	
Squalane	28,6
Dioxane	33,3
Dimethyl formamide	37,1
Aniline	43,4
Bromonaphtalène	44,4
Diodométhane	50,8
Formamide	58,0
Glycerol	64,0
Eau distillée	72,8

TAB. 2.12: *Energie de surface des liquides tests utilisés*

L'angle de contact est déterminé par la méthode *Height/Width* du logiciel d'acquisition DSA (KRUSS, France) qui consiste à mesurer le rapport hauteur/largeur de la goutte. Celle-ci ne doit être pas trop petite (>> µm) pour que l'angle de contact ne soit pas causé par l'équilibre entre les contraintes dues aux déformations locales mais soit dû à la thermodynamique qui minimise l'énergie du système [Adamson, 1990]. La goutte ne doit pas non plus être trop grosse pour que la gravité reste négligeable. Typiquement, le volume de la goutte déposée est de 0,5 mm^3, sa hauteur est bien supérieure au micromètre (de l'ordre de 0,5 mm) et n'excède pas la longueur capillaire l_c ($l_c = \sqrt{\gamma/\rho g} \approx 2\,mm$).

c) Méthode de l'équation d'état

La figure 2.20 présente les points expérimentaux de l'équation d'état du PEBDL *(a)* et des polymères fluorés *(b)*, les pointillés étant des lissages approximatifs. Comme le prédit Wu (1982), les courbes passent par un maximum qui correspond à l'énergie de surface du polymère d'après l'équation 2.17. Cette valeur est atteinte pour des grands angles de contact, ce qui valide l'hypothèse d'une pression d'étalement négligeable.

La courbe d'équation d'état du PEBDL est très similaire à celle trouvée par Wu (1982) et permet de trouver une valeur du même ordre de grandeur que l'auteur : γ_{PEBDL} = 37,4 ± 1,0 mJ/m^2. Les énergies de surface des polymères fluorés sont elles plus basses, avec FP-1 ayant une énergie de surface $\gamma_{FP\text{-}1}$ = 23,8 ± 0,4 mJ/m^2 un peu plus élevée que FP-2 $\gamma_{FP\text{-}2}$ = 21,7 ± 0,4 mJ/m^2.

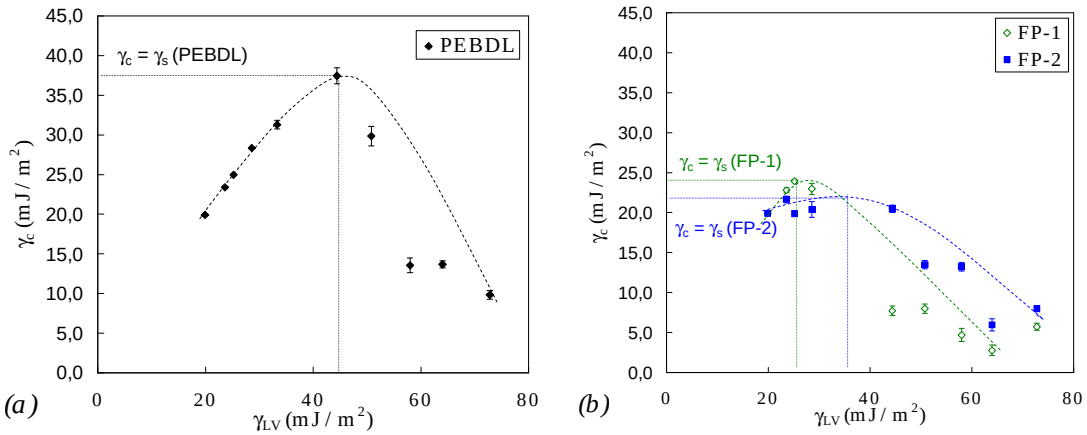


FIG. 2.20: *Courbes d'équation d'état du (a) PEBDL et (b) FP-1 et FP-2 à 20°C.*

L'énergie de surface du FP-1 confirme que nous avons affaire à un copolymère statistique, étant donné que sa valeur est très proche de la valeur théorique calculée en III.1.4 (5% d'écart). Dans le cas de copolymères à bloc, le composé de faible énergie a souvent plus d'activité chimique, favorisant son accumulation et orientation à la surface, indépendamment du reste de la macromolécule. Le copolymère fluoré FP-2 étant un copolymère hétérogène, son énergie de surface se trouve donc plus faible que celle du FP-1, mais plus grande que celle d'un copolymère à bloc.

d) Méthode de la moyenne harmonique

Il est intéressant d'utiliser la méthode de la moyenne harmonique car elle permet d'évaluer les composantes polaire et dispersive des polymères étudiés. Le tableau 2.13 rapporte les valeurs trouvées pour plusieurs couples de liquide, avec un polaire et un apolaire. Il n'a pas été possible de caractériser le PEBDL avec les alcanes car ces liquides mouillent quasi-totalement la surface du PEBDL. Les énergies de surface des polymères étudiés sont cohérentes avec celles trouvées par la méthode de l'équation d'état. On retrouve que le PEBDL est apolaire, ce qui est bien connu dans la littérature. Les polymères fluorés ont une composante dispersive beaucoup

plus faible que celle du PEBDL : cela vient du fait que les groupements CF_2 sont moins facilement polarisables que les groupements CH_2.

Par contre, nous constatons que le polymère fluoré FP-1 a comme le PEBDL une composante polaire nulle : les dipôles du FP-1 doivent donc se compenser au sein de la macromolécule. Seul le FP-2, d'énergie de surface plus faible que le FP-1, a une petite composante polaire non nulle : le caractère polaire du FP-2 est cohérent avec sa structure de copolymère hétérogène où les groupements CF_3 sont préférentiellement regroupés. Cela peut induire des zones fortement polaires à la surface, tout comme le regroupement des fluorures de vinylidène CH_2–CF_2 avec les hydrogènes qui sont des acides de Lewis.

	Eau/dodécane		Eau/squalane		Eau/bromonaphtalène	
	γ^d	γ^p	γ^d	γ^p	γ^d	γ^p
PEBDL	–	–	–	–	37,0	0,0
FP-1	24,0	0,0	23,2	0,0	–	–
FP-2	20,1	1,6	20,9	1,3	–	–

TAB. 2.13: *Composantes des énergies de surface obtenues par la méthode de la moyenne harmonique à 20°C*

III.2.2 Le PEG

Le polyéthylène glycol étant un polymère semi-cristallin de faible température de fusion et faible viscosité newtonienne, il est possible de caractériser directement son énergie de surface à chaud, i.e. au-dessus de sa température de fusion, par une méthode expérimentale. La méthode de la goutte pendante, basée sur l'équilibre des forces de pesanteur et capillaire, est choisie comme méthode de référence.

Pour cela, on laisse pendre une goutte de PEG à l'extrémité d'une seringue à l'air libre, dans une cellule chauffante TC40 (KRUSS, France) qui fonctionne jusqu'à 120°C. Le profil de la goutte est acquis et analysé par le tensiomètre DSA100 (KRUSS, France), comme le montre la figure 2.21 *(a)*. Les essais sont reproduits trois fois et réalisés de 70°C à 110°C, la différence de masse volumique à ces températures est de $\Delta\rho$ = 1,15 g/cm^3.

La figure 2.21 *(b)* montre que la tension de surface du PEG dans l'air diminue bien avec la température comme le prédit la thermodynamique (eq. 2.8), et la variation est bien une fonction linéaire de la température, avec un coefficient de -0,09 mJ/m^2/°C. L'énergie de surface du PEG à 20°C est de γ_{LV} = 48,4 ± 1,4 mJ/m^2, ce qui est en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature (§ III.1.4).

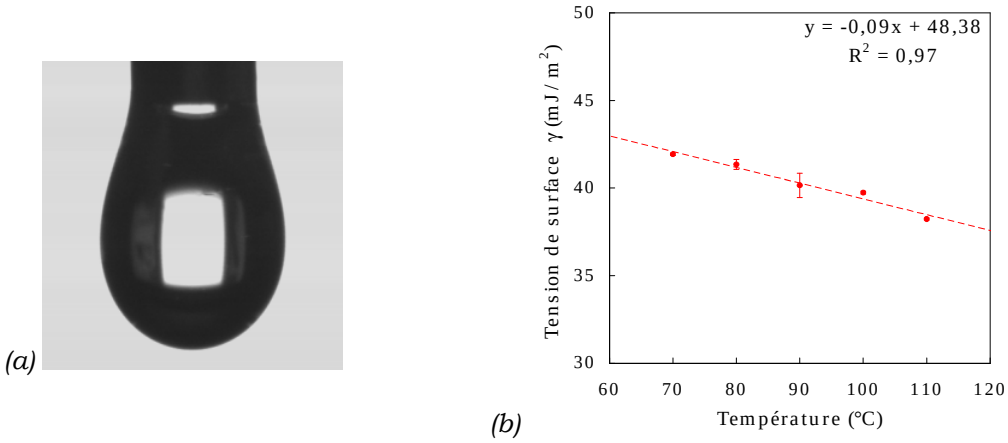


FIG. 2.21: *(a) Profil d'une goutte de PEG à l'équilibre à T = 87°C, le diamètre de la seringue est de 0,86 mm. (b) Influence de la température sur la tension de surface du PEG dans l'air*

III.2.3 Energies de surface à chaud

A partir des différentes méthodes semi-empiriques et expérimentales, il est alors possible de déterminer les énergies de surface des différents polymères de l'étude à chaud, en utilisant les extrapolations linéaires issues de la bibliographie (PEBDL, FP-1 et FP-2) ou obtenues expérimentalement (PEG). Les valeurs des énergies à chaud sont similaires à celles issues de la littérature et se classent dans le même ordre qu'à 20°C (Tab. 2.14).

		PEBDL	FP-1	FP-2	PEG
	$d\gamma/dT$ (mJ/m^2/°C)	-0,057 [Wu, 1982]	-0.044 [Lee et White, 1999]		-0,09
T = 20°C	γ(mJ/m^2)	**37,4 ± 1,0** 37,0 ± 0,2	**23,8 ± 0,4** 23,6 ± 0,4	**21,7 ± 0,4** 22,0 ± 0,7	48,4 ± 1,4
	γ^p(mJ/m^2)	0,0	0,0	1,5	19 [Nuriel et al., 2005]
T = 200°C	γ(mJ/m^2)	***27,1 ± 1,0*** *26,7 ± 0,2*	***15,9 ± 0,4*** *15,7 ± 0,4*	***13,8 ± 0,4*** *14,1 ± 0,7*	*30,4 ± 1,0*
	γ^p (mJ/m^2)	*0,0*	*0,0*	*1,0*	*12,3*

TAB. 2.14: *Energies de surface à 20°C et 200°C des polymères de l'étude. Les données en gras sont celles obtenues par l'équation d'état.*

En tenant compte de l'indépendance de x^p par rapport à la température (eq. 2.22), il est aussi possible d'extrapoler les composantes polaires et dispersives des énergies de surface du PEBDL, FP-1 et FP-2. Pour le PEG, comme nous n'avons pu caractériser des composantes polaire et dispersive, nous prenons celle trouvée par Nuriel et al. (2005) puisque les auteurs obtiennent une énergie de surface totale très proche de la nôtre. Ainsi, seuls le FP-2 et le PEG ont une composante polaire non nulle, que ce soit à chaud ou à froid. La très grande énergie de surface polaire du PEG est causée par les fonctions alcool des bouts de chaînes qui sont de forts acides-bases de Lewis.

III.3 Tensions interfaciales et travail d'adhésion entre les polymères de l'étude

Les paramètres interfaciaux entre les polymères de l'étude sont calculés à partir des énergies de surface. Les parties polaire W_a^p et dispersive W_a^d du travail d'adhésion sont estimés par les équations 2.19 de la moyenne harmonique, la tension interfaciale γ_{AB} par l'équation modifiée de Dupré (eq. 2.20), les coefficients d'étalement λ_{AB} et λ_{BA} par l'équation 2.10 et la zone d'interdiffusion L par la relation empirique de Wu (1982) : $L_i = 1/102\ \gamma_{AB}^{-1}$ (angström). Le tableau 2.15 résume toutes ces grandeurs pour les différents couples de polymères PE/PPA et FP-2/PEG qui sont les mélanges ou une partie des mélanges de polymères étudiés.

Le travail d'adhésion de ces interfaces polymères est compris entre 30 et 45 mJ/m^2 ce qui est assez courant. Les tensions interfaciales allant de 2 à 15 mJ/m^2 sont assez élevées et donc preuves de l'incompatibilité des différents polymères de l'étude.

En ce qui concerne les interfaces polymères fluorés/polyéthylène, l'adhésion a lieu seulement par des interactions de Lifshitz–Van der Waals qui semblent un peu plus élevées avec le FP-1 du fait d'un travail d'adhésion plus élevé. La faible tension interfaciale entre le FP-1 et le PEBDL est d'ailleurs preuve d'une meilleure adhésion du fait de polarités plus rapprochées [Wu, 1982], se traduisant par une plus grande zone d'interdiffusion, mais qui reste cependant inférieure au rayon de gyration du FP-1 de 6,5-8,6 nm (§ I.1.2, Tab. 2.3). Par ailleurs, les coefficients d'étalement confirment le rôle généralement attribué au fluoropolymère d'agent mouillant du fait de leur faible énergie de surface.

De plus, comme l'on pouvait s'y attendre, seul le travail d'adhésion entre le polymère fluoré FP-2 et le PEG a une composante polaire. Par contre, la tension interfaciale FP-2/PEG est assez

élevée, ce qui montre la très forte incompatibilité des deux polymères et qui se traduit aussi par une faible zone d'interdiffusion. Il en est de même pour l'interface PE/PEG puisque la tension interfaciale est encore plus grande et donc la zone d'interdiffusion encore plus faible. De plus, le PEG mouille difficilement le PEBDL et le FP-2 du fait de sa grande énergie de surface.

Couples A/B		PE/FP-1	PE/FP-2	PE/PEG	PEG/FP-2
W_a (mJ/m²)	W_a^d	40,2	36,4	42,8	29,8
	W_a^p	0	0	0	3,5
	W_a	40,2	36,4	42,8	33,3
γ_{AB} (mJ/m²)		2,6	4,1	14,1	10,5
L (nm)		3,9	2,5	0,7	1,0
λ_{AB} (mJ/m²)	λ_{AB}	-13,2 Mouillage partiel PE sur FP-1	-17,0 Mouillage partiel PE sur FP-2	-17,6 Mouillage partiel PE sur PEG	-26,9 Mouillage partiel PEG sur FP-2
	λ_{BA}	8,0 Mouillage total FP-1 sur PE	8,8 Mouillage total FP-2 sur PE	-10,6 Mouillage partiel PEG sur PE	5,9 Mouillage total FP-2 sur PEG

TAB. 2.15: *Paramètres caractéristiques les interfaces polymères/polymères de l'étude à 200°C*

IV Caractérisation des mélanges-maîtres

Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique, les PPAs fluorés ne sont pas utilisés purs, mais en mélange dans un polymère-hôte appelé « mélange-maître » (MM). La préparation des mélanges va conditionner les propriétés des PPAs en mélange. Il est donc important de suivre et caractériser le compoundage des MM qui peut influer sur l'efficacité d'action des PPAs.

IV.1 Mise en forme des mélanges-maîtres

Les mélanges-maîtres de l'étude ont été réalisés, dans des conditions thermomécaniques similaires, sur une extrudeuse bivis contrarotative Werner 30 au Cerdato. Afin de ne pas compliquer l'étude, le polymère-hôte des MM est le PEBDL Innovex, qui sert aussi pour l'écoulement principal. Le tableau 2.16 résume les différents pourcentages massiques des différents MM fabriqués : trois MM à 5% formés avec les PPAs FP-1, FP-2 et (FP-2+PEG), un MM formé à 2% avec du (FP-2+PEG).

	MM 5% FP-1	MM 5% FP-2	MM 5% (FP-2+PEG)	MM 2% (FP-2+PEG)
PEBDL	*95*	*95*	*95*	*98*
FP-1	*5*	–	–	–
FP-2	–	*5*	–	–
(FP-2+PEG)	–	–	*5*	*2*

TAB. 2.16: *Pourcentage massique des PPA dans les mélanges-maîtres*

Les joncs extrudés sont refroidis à l'eau puis découpés de manière à obtenir des granulés de MM de taille similaire à ceux du PEBDL pur (~10 mm³).

IV.2 Morphologie et composition

Dans la bibliographie, on s'accorde à dire que la taille et la dispersion des PPAs joue un rôle non négligeable sur l'efficacité des PPAs, notamment les tailles moyennes en poids [Oriani et Chapman, 2003, Bigio et al., 2005]. Il est donc important d'évaluer la dispersion des PPAs dans les mélanges-maîtres.

IV.2.1 Préparations des échantillons

L'étude de la morphologie des mélanges de polymères nécessite souvent la réalisation de coupes [Lee et al., 1998]. Afin de ne pas déchausser les particules fluorées, nous réalisons des coupes par ultracryomicrotomie en-dessous de la transition vitreuse des polymères. Les transitions vitreuses des polyéthylènes varient de -80 à -100°C, celles des copolymères PVDF-HFP sont de l'ordre de -20 à -40°C [Lee et White, 1999] et celle du PEG 8000 est proche de -25 °C. Nous utilisons donc une température de -100°C pour surfacer les granulés de MM et ensuite les observer par microscopie électronique à balayage (MEB).

Dans le cas des MM 2 et 5 % (FP-2+PEG), il a fallu développer une méthode de détection du PEG. Nous avons réalisé un marquage au tétraoxyde de ruthénium RuO_4 qui est très largement utilisé pour l'observation de mélanges. RuO_4 présente, en effet, une diffusion accélérée dans les régions amorphes interlamellaires [Montezinos et al., 1985, Tervoort-Engelen et Van Gisbergen, 1991]. Or, la DSC des MM révèle que le PEG est peu cristallin[i], contrairement à la poudre de PEG pur ou compacté avec le FP-2 (§ I.2). De plus, les matériaux mous, comme le polyéthylène, sont fixés par exposition au RuO_4. Celui-ci induit une réticulation du PEBDL qui permet de le durcir suffisamment pour permettre la préparation de coupes de bonne qualité. En se basant sur les modes opératoires présentés dans la littérature [Tervoort-Engelen et Van Gisbergen, 1991], nous avons développé le protocole suivant de marquage des mélanges ternaires PE/FP-2/PEG :

- Fabrication de faciès pyramidal sur granulé par coupe ultramicrotome à température ambiante
- Préparation de solution d'hypochlorite de sodium (Na^+, $HClO_3^-$) à 5% dans l'eau distillée
- Dilution de 0,2 g de $RuCl_3$ dans 10,8 g de solution (Na^+, $HClO_3^-$) à 5%. Il est en effet plus commode de préparer la solution de RuO_4 par réaction d'oxydo-réduction de $RuCl_3$, car RuO_4 est instable à la lumière, très volatil et très toxique.
- Immersion du granulé dans la solution soumise aux ultrasons pendant 6h.
- Rinçage du granulé dans la solution de (Na^+, $HClO_3^-$) à 5%.
- Préparation des coupes minces de 80 à 100 nm par ultracryomicrotomie à -100°C.

IV.2.2 Morphologies des mélanges-maîtres au MEB

a) Cas des mélanges-maîtres avec fluoropolymères purs

Les MM à 5% en FP-1 et FP-2 sont observés au MEB avec le détecteur BSE (Backscaterring Electron), en mode pression contrôlée 0,8 mbar H_2O, et à une tension de 20 keV (MEB Philips XL30 ESEM LaB6). La figure 2.22 présente des exemples de morphologie des mélanges.

---

[i] La différence de cristallinité du PEG en MM peut s'expliquer par le procédé de fabrication des mélanges et les différentes phases de cristallisation. Le refroidissement des MM (FP-2+PEG) en sortie d'extrusion entraîne d'abord la cristallisation du FP-2 (139°C), puis celle du PE (105°C) et enfin bien après, celle du PEG (45°C). Le PEG se loge dans les volumes libres entre les phases cristallines des autres polymères, ne permettant pas l'organisation des macromolécules et la formation de phase hautement cristalline.

Les polymères fluorés apparaissent sous forme de particules blanches dans la matrice de polyéthylène du fait de la présence du fluor de plus grand numéro atomique. L'analyse par EDX des zones balayées confirme la présence de l'élément fluor dans les particules (Fig 2.23).

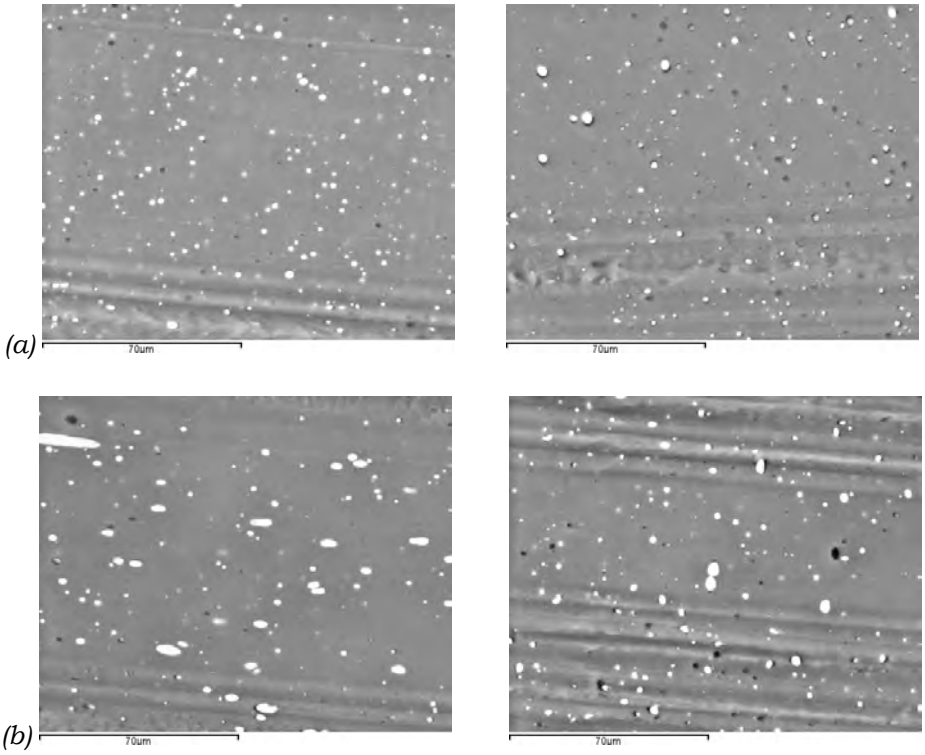


FIG. 2.22: *Photographies BSE au MEB des (a) MM 5% FP-1 et (b) MM 5% FP-2.*

De plus, les particules de fluoropolymères se distinguent bien séparément de la matrice PEBDL, signe de l'incompatibilité des deux polymères. D'ailleurs, quelques particules fluorées ont été déchaussées par la coupe et il ne reste plus que les cavités sombres dans lesquelles elles se trouvaient au préalable.

Les particules fluorées sont de taille micrométrique et leur répartition est assez homogène à travers les granulés. On peut cependant noter quelques différences au niveau de la morphologie des mélanges-maîtres. Tout d'abord, les particules FP-2 apparaissent un peu plus grosses que celles de FP-1. Elles sont surtout de taille et de forme beaucoup moins homogènes que celles de FP-1. Alors que les particules FP-1 apparaissent toutes globalement rondes et de tailles voisines, les particules FP-2 peuvent être rondes, ovales, et même bi-nodales. Leur taille peut varier de quelques micromètres à une dizaine de micromètres suivant les zones analysées.

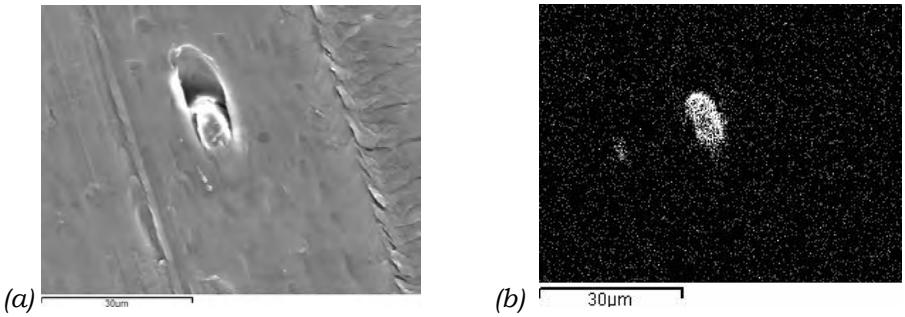


FIG. 2.23: *Répartition du fluor dans MM 5% FP-2: (a) Photo MEB d'une particule. (b) Cartographie du fluor par analyse EDX.*

b) Cas des mélanges-maîtres avec PEG

La figure 2.24 présente des photos MEB de coupes des MM 2 et 5 % (FP-2+PEG). De même que pour les mélanges avec fluoropolymères purs, les particules de (FP-2+PEG) apparaissent blanches dans le matrice PEBDL.

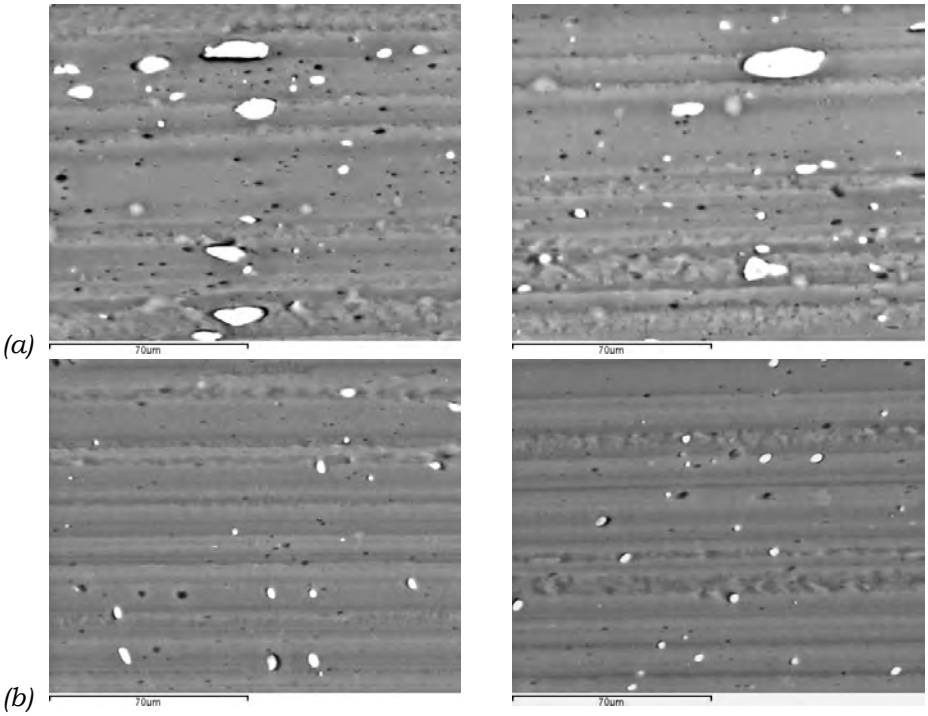


FIG. 2.24: *Photographies BSE au MEB des (a) MM 5% (FP-2+PEG) et (b) MM 2% (FP-2+PEG). 20 keV, 0.8 mbar H_2O.*

L'analyse EDX des particules montre bien la raie K du fluor, signe de la présence du FP-2, mais ne permet pas de localiser le PEG (Fig. 2.25).

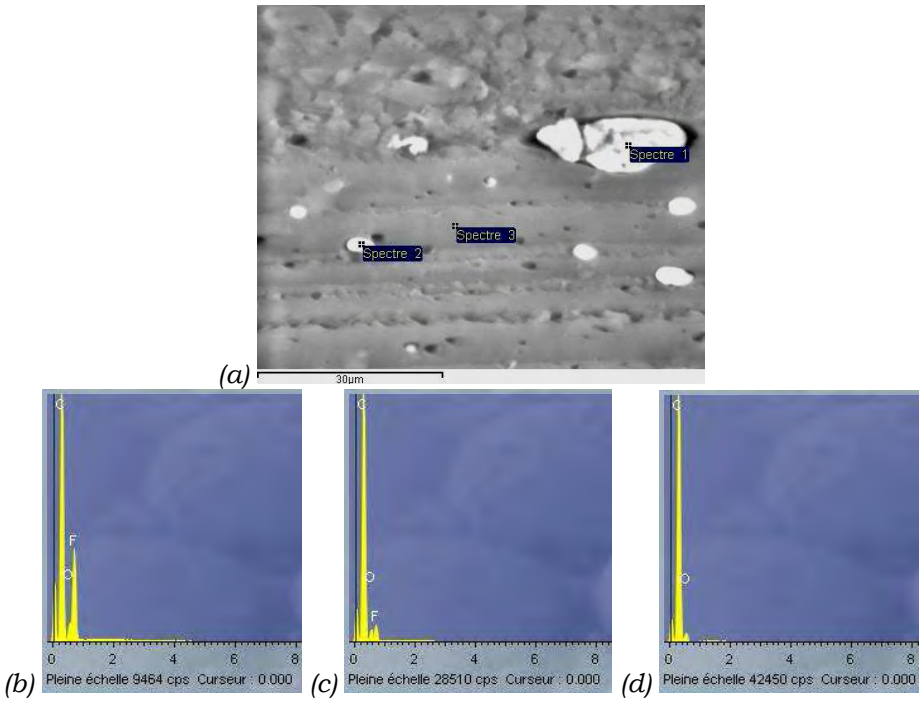


FIG. 2.25: *Analyse EDX du MM 5% (FP-2+PEG), 20 keV, 0,8 mbar H_2O : (a) Photo MEB, spectres EDX (b) d'une grosse particule, (c) d'une petite particule et (d) de la matrice.*

En théorie, le PEG, qui est le seul polymère étudié à contenir de l'oxygène, devrait être détectable par EDX. Cependant, en pratique, il y a toujours un peu d'eau ou de gaz oxygène dans l'enceinte du microscope qui suffit à masquer la détection de l'oxygène du PEG (Fig. 2.25 *(d)*).

Comparons le MM 5% (FP-2+PEG) au MM 5% FP-2 de manière à voir qualitativement l'influence du PEG. Tout d'abord, les particules au sein des granulés ont une répartition similaire. Par contre, davantage de particules de taille inférieure à 10 µm sont déchaussées dans la coupe cryomicrotomique du MM 5% (FP-2+PEG). De plus, à même concentration en PPA, les particules (FP-2+PEG) ont une répartition de taille et de forme plus hétérogène que dans le MM 5% FP-2 : il y a quelques grosses particules de taille supérieures à 20 µm et de nombreuses petites particules de taille inférieure ou égale au micromètre. Les grosses particules sont en forme d'ellipses tandis que les petites sont davantage rondes.

Par ailleurs, la concentration en PPA semble avoir une influence sur la taille et la dispersion des PPAs. Abaisser la concentration du MM 5% (FP-2+PEG) à 2% pour le MM 2% (FP-2+PEG) semble diminuer la taille des inclusions et rendre la répartition de taille plus homogène.

IV.2.3 Morphologies des mélanges-maîtres au MET

Nous avons eu recours au marquage par RuO_4 pour étudier la répartition du PEG dans le mélange-maître MM5% (FP-2+PEG). Le MM 5% FP-2 a subi le même marquage, et sert de témoin.

a) Présentation des analyses en microscopie électronique à transmission

Les coupes colorées au RuO_4 ont été analysées au Centre des Matériaux d'Evry sur le microscope électronique à transmission (MET) analytique Tecnaï 20F. Cet appareil, équipé d'un canon à émission de champ (FEG), est particulièrement bien adapté à l'analyse chimique élémentaire EDX, y compris des éléments légers grâce à une sonde primaire électronique très fine et très brillante, qui permet de sonder les matériaux à l'échelle du nanomètre. En microscopie électronique à transmission, les images vont apparaître contrastées pour plusieurs raisons :

- Plus le matériau est composé d'éléments lourds, plus les électrons seront absorbés, et donc en transmission, le matériau apparaîtra plus foncé. *Ce sera le cas des matériaux marqués au ruthénium*.
- Plus le matériau est cristallin, plus les possibilités de diffraction seront importantes et donc en transmission**,** sous certaines inclinaisons, le matériau apparaîtra plus foncé.
- Si les électrons rencontrent un objet volumique, il se peut que l'objet n'apparaisse pas de couleur homogène du fait de sa tridimensionnalité.
- Plus le film est épais, plus il y aura d'électrons diffractés et donc plus la zone apparaîtra foncée. *Ce sera le cas de certaines zones hétérogènes.*

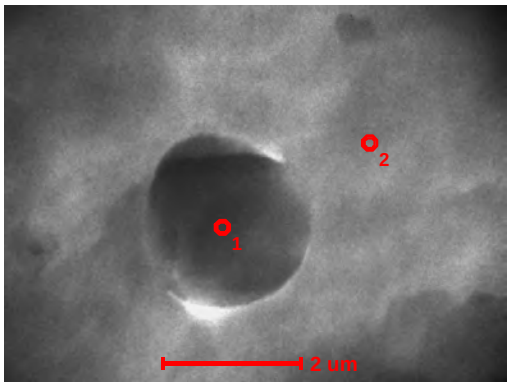
Les analyses EDX ont permis d'établir la présence des différents polymères en considérant les différentes intensités I de la raie Kα des éléments en pourcentage massique suivant des seuils critiques choisis :

- Si I(F) > 0,2 : la zone est composée de fluoropolymères
- Si I(Ru) > 15 : la zone est composée de PEG
- Si I(Ru) < 15 et I(F) < 0,2 : la zone est composée de PEBDL

b) Morphologie du MM 5% FP-2

Dans le MM 5% FP-2, les particules FP-2 apparaissent légèrement plus foncées que la matrice polyéthylène. D'après des analyses EDX, les particules fluorées et le polyéthylène sont

faiblement marqués au ruthénium (Fig. 2.26). Le contraste vient principalement de la présence ou non de l'élément fluor de plus forte masse atomique.



Zones	1	2
I (C)	90,7	92,0
I (O)	0,7	1,8
I (F)	6,9	0
I (Ru)	1,7	6,2

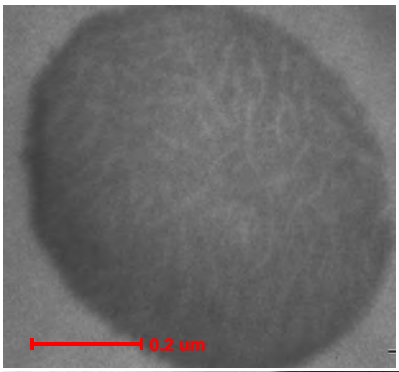
FIG. 2.26: *Coupe de MM 5% FP-2 observée au MET en STEM à fond clair: particule de FP-2 et analyses EDX*

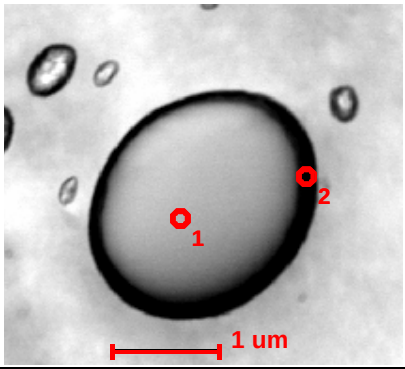
c) Morphologie du MM 5% (FP-2+PEG)

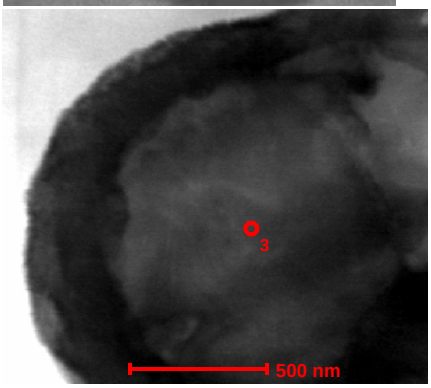
Dans le MM 5% (FP-2+PEG), plusieurs types d'inclusions sont observées:

- des particules de PEG purs (Fig. 2.27)

Les particules de PEG purs sont pour la plupart rondes, très nombreuses, et de taille allant d'une dizaine de nm à quelques µm : cela correspond aux nombreuses petites particules notées au MEB. Elles sont toutes circulaires, et facilement identifiables par le fait que le faisceau d'électrons vaporise le PEG bombardé. Ce sont des particules pleines, aux contours vaporeux et qui apparaissent plus foncées que la matrice du fait d'un marquage en RuO_4 plus important. Leur aspect observé au MET peut cependant être différent dans certains cas : le cœur peut apparaître translucide ou plus clair quand la coupe n'est pas assez fine, entraînant la présence d'une particule volumique et non surfacique.





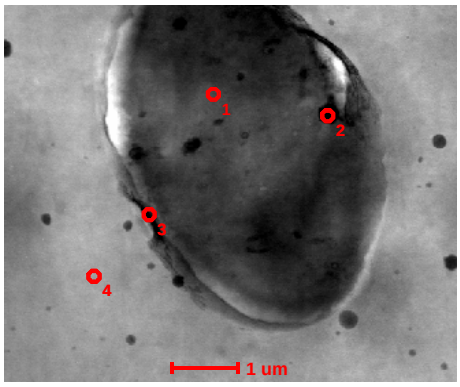


Zones	1	2	3
I (C)	77,4	42,9	21,4
I (O)	5,8	5,5	0,5
I (F)	0	0	0
I (Ru)	16,8	51,5	78,2

FIG. 2.27: *Coupe de MM 5% (FP-2+PEG) observée au MET en sTEM à fond clair: particules de PEG et analyses EDX*

- des particules de FP-2 purs (Fig. 2.28)

Ces particules sont similaires à celles observées dans le MM 5% FP-2, cependant, elles sont très peu présentes. La particule de FP-2 pur n'apparaît pas homogène, notamment avec des zones plus foncées en forme de vésicule. Ce sont certainement des zones très fortement cristallines puisque l'analyse EDX montre le même pourcentage massique en Ru et en F. De telles hétérogénéités peuvent être en effet causées par la structure du FP-2 : le regroupement des HFP induit des regroupements de VF_2 dont le taux de cristallinité est grand.



Zones	1	2	3	4
I (C)	90,7	91,9	93,6	97,5
I (O)	0,7	0,8	0,5	0,6
I (F)	6,9	4,9	1,9	0
I (Ru)	1,7	2,4	3,9	1,9

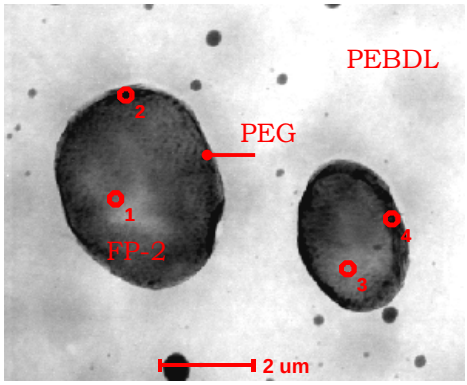
FIG. 2.28: *Coupe de MM 5% (FP-2+PEG) observée au MET en sTEM à fond clair: particule de FP-2 et analyses EDX*

- des particules mixtes de FP-2 et PEG (Figs 2.29 et 2.30)

La majorité des particules fluorées observées sont entourées de PEG de manière plus ou moins homogène, et d'une épaisseur allant de 100 à 400 nm, ce qui correspond à 25 à 100 couches moléculaires de PEG. Le PEG a été observé sous forme :

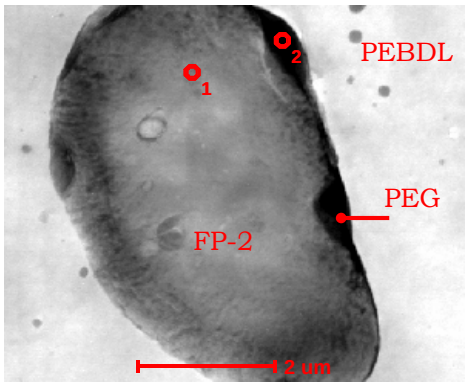
- d'une couronne homogène d'une centaine de nm (Fig. 2.29 *(a)*),
- d'une couronne hétérogène avec des surépaisseurs de PEG (Fig. 2.29 *(b)*),
- de vésicules se trouvant juste sur un bord d'une particule de FP-2.

(a)



Zones	1	2	3	4
I (C)	86,6	41,7	89,8	72,0
I (O)	0,9	0,9	1,6	2,3
I (F)	6,4	1,1	4,7	1,9
I (Ru)	6,1	56,3	3,8	23,9

(b)



Zones	1	2
I (C)	89,7	47,4
I (O)	1,9	3,9
I (F)	7,6	0,6
I (Ru)	0,8	48,1

FIG. 2.29: *Coupe de MM 5% (FP-2+PEG) observée au MET en sTEM à fond clair et analyses EDX. (a) Particules de FP-2 entourées d'une couche homogène de PEG. (b) Particule de FP-2 entourée d'une couche hétérogène de PEG.*

Les particules sont de forme elliptique et correspondent aux coupes des grosses et moyennes particules observées au MEB.

Il a de plus été observé quelques agglomérats de plusieurs particules de FP-2 entourées et liées par du PEG (Fig. 2.30).

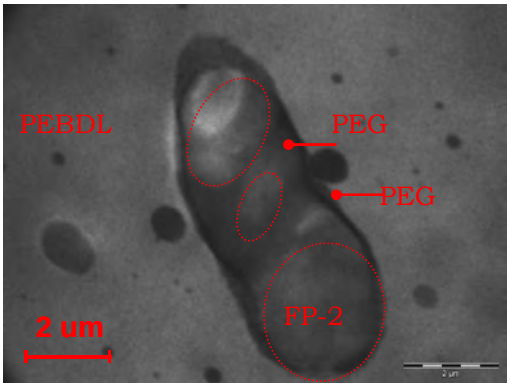


FIG. 2.30: *Coupe de MM 5% (FP-2+PEG) observée au MET en sTEM à fond clair: un agglomérat de trois particules FP-2 entourées de PEG et gouttes de PEG*

d) Considérations théoriques : explications des morphologies observées

L'analyse des coupes de MM 5% (FP-2+PEG) permet de voir que le PEG est présent sous forme de gouttes isolées, mais peut aussi enrober les particules de FP-2 dans la matrice PEBDL.

Or, il est possible de prévoir la morphologie des mélanges ternaires immiscibles dictée par la thermodynamique, en calculant les coefficients d'étalement [Hobbs et al., 1988]. Si un polymère 3 est ajouté à un mélange de composants 1 et 2, dont 1 est la phase minoritaire, les coefficients d'étalement λ_{13} et λ_{31} sont définis comme suit :

$$\begin{cases} \lambda_{31} = \gamma_{12} - (\gamma_{31} + \gamma_{23}) \\ \lambda_{13} = \gamma_{23} - (\gamma_{12} + \gamma_{31}) \end{cases} \tag{2.23}$$

où γ_{ij} sont les tensions interfaciales des polymères *i* et *j*. Trois morphologies sont possibles suivant les valeurs de λ_{13} et λ_{31}, comme décrit sur la figure 2.31 :

- si $\lambda_{13} < 0$ et $\lambda_{31} < 0$, les composants 1 et 3 coexistent en phases dispersées dans 2
- si $\lambda_{13} > 0$ et $\lambda_{31} < 0$, le polymère 3 encapsule le polymère 1 dans la phase majoritaire 2
- si $\lambda_{13} < 0$ et $\lambda_{31} > 0$, le polymère 1 encapsule le polymère 3 dans la phase majoritaire 2

Dans les MM 2 et 5% (FP-2+PEG), il est possible de calculer les coefficients d'étalement en identifiant les composants à *1 = FP-2*, *2 = PEBDL* et *3 = PEG*. Le tableau 2.17 résume les valeurs calculées à partir des tensions interfaciales évaluées en III.3 à 20°C et 200°C. Les deux coefficients d'étalement étant négatifs, la thermodynamique prédit des phases séparées de PEG et de FP-2 dans la matrice PEBDL. On peut d'ailleurs noter que la valeur négative de λ_{31} est très grande, démontrant que l'encapsulation du FP-2 par le PEG est assez défavorable d'un point de vue thermodynamique. λ_{13} est plus proche de 0 montrant que l'encapsulation du PEG par le FP-2 est moins défavorable, du fait d'un faible travail d'adhésion entre le FP-2 et le PEG comme nous l'avions vu dans le III.3. La thermodynamique peut ainsi expliquer l'observation des nombreuses gouttes de PEG pur dans les MM, mais pas l'observation du PEG entourant la majorité des particules FP-2.

En effet, comme le soulignent Koseki et al. (1998) et Lee et al. (1998), la morphologie des mélanges ternaires dépend aussi de la viscosité des polymères à l'état fondu, qui peut s'opposer en tant que force résistante à la thermodynamique. Notamment, Mac Lean (1973) et Minagawa et White (1975) rapportent que les polymères fondus à faible viscosité ont plutôt tendance à

enrober les polymères à grande viscosité. Il semble que ce soit le cas des mélanges (FP-2+PEG) dans le PEBDL, étant donné que le PEG est en effet beaucoup moins visqueux que le FP-2 et le PEBDL (§ II.4).

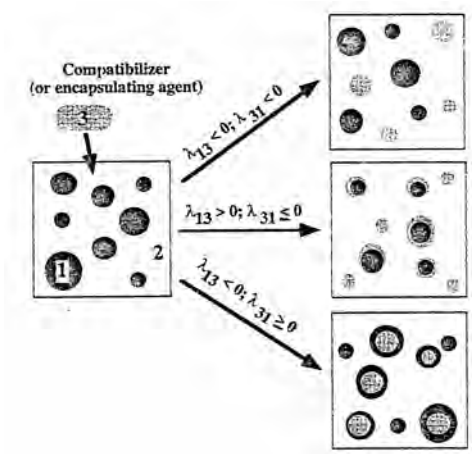


FIG. 2.31: *Diagramme illustrant les trois morphologies de mélange dictées par la thermodynamique [Koseki et al. 1998]*

	1=FP-2, 2=PEBDL, 3= PEG 200°C
λ_{31}	-18.9
λ_{13}	-2.0

TAB. 2.17: *Coefficients d'étalement pour le système ternaire FP-2/PEBDL/PEG*

Le PEG joue tout de même un rôle d'agent interfacial entre le PEBDL et les particules de fluoropolymères, ce qui nous est confirmé par spectrométrie FTIR. En effet, l'analyse IR des MM montre que la bande à 1403 cm^{-1}, signe des liaisons H du FP-2, est fortement décalée à 1410 cm^{-1} (§ Annexe I.2). Ceci ne peut qu'être le signe du renforcement des liaisons H intermoléculaires entre le FP-2 et le PEG, comme vu précédemment au I.2.4. Le PEG, de caractère amphiphile, a ses fonctions alcools qui se lient avec le fluor du FP-2 tandis que sa chaîne hydrocarbonée peut jouer le rôle d'interface avec le PEBDL. Le fait que le travail d'adhésion entre le FP-2 et le PEG ait une composante polaire est une preuve supplémentaire des interactions acide-base de Lewis entre l'oxygène des fonctions alcool du PEG (base de Lewis) et les hydrogènes en alpha des groupements CF_2 (acide de Lewis) ou l'hydrogène des fonctions alcool du PEG (acide de Lewis) et les fluor des groupements CF_3 (base de Lewis). La figure 2.32 donne une représentation schématique des macromolécules de PEG entre les particules de FP-2 et la matrice PEBDL.

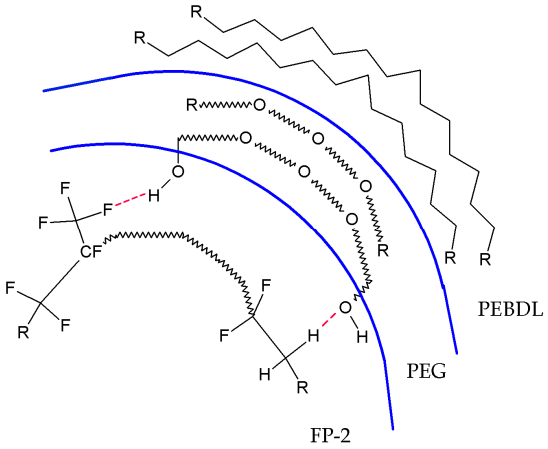


FIG. 2.32: *Schématisation de l'interface FP-2/PEG/PE*

IV.3 Granulométrie

Nous venons de caractériser qualitativement la dispersion des PPAs dans les MM, et d'identifier les principales morphologies des inclusions. Mais une réelle confrontation des résultats passe par une quantification, que nous réalisons par analyse d'images.

IV.3.1 Méthodologie

A partir des coupes observées au MEB avec un grandissement de 800, il est possible d'évaluer la répartition des tailles de la phase minoritaire. Pour cela, nous utilisons le logiciel d'analyse d'images Visilog (Noesis, France) qui permet de seuiller le niveau de gris des images de manière à détecter automatiquement chaque inclusion, d'en évaluer l'aire et le diamètre moyen, en supposant que la coupe des particules est assimilable à un disque. La figure 2.33 donne un exemple des étapes de quantification des tailles des inclusions.

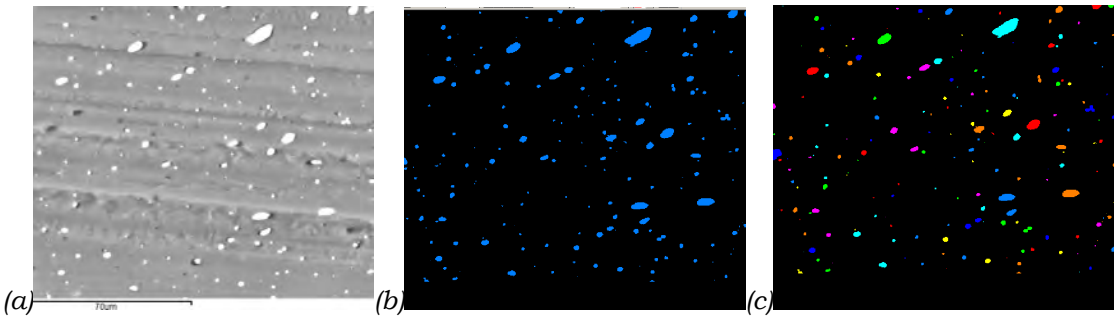


FIG. 2.33: *Etapes successives de quantification automatique des tailles des particules sous Visilog : (a) photo initiale d'une coupe de MM 5% FP-2, (b) seuillage, détection et (c) individualisation des inclusions.*

Dans le cas des MM 5% FP-1et FP-2, la quantification des particules sur les images ne pose pas de problème, étant donné que quasiment toutes les particules sont bien détectables et présentes sur les coupes. Par contre, nous avons vu qu'il y avait de nombreux déchaussements dans les MM 2 et 5% (FP-2+PEG), il a donc fallu appliquer deux seuillages sur les images pour faire les mesures sur les particules restantes et sur les trous (Fig. 2.34). De plus, des corrections manuelles ont été réalisées de manière à ne pas comptabiliser les artefacts de la détection par seuillage automatique.

La mesure des tailles a été réalisée sur près de 3000 particules pour chaque MM, sauf dans le cas du MM 2% où seulement 750 particules ont pu être mesurées du fait d'une plus faible concentration en PPA.

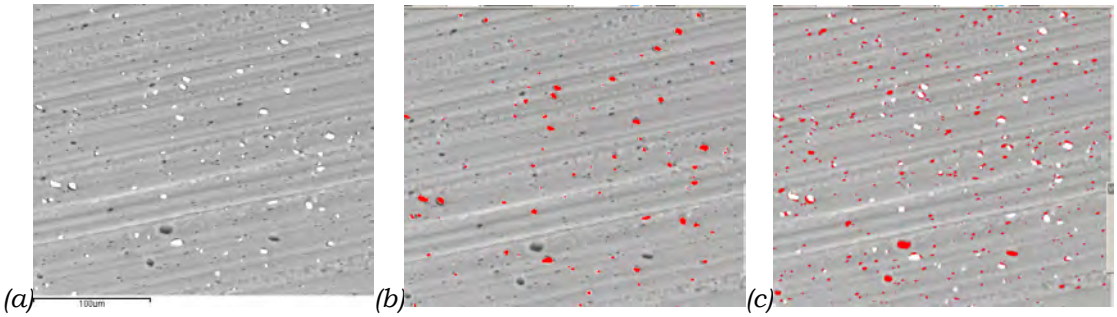


FIG. 2.34: *Quantification des particules sous Visilog : (a) photo initiale d'une coupe de MM 5%(FP-2+PEG), seuillage, détection (b) des particules et (c) des trous laissés par les particules déchaussées.*

Cependant, le diamètre des inclusions ainsi mesuré est toujours inférieur ou égal au diamètre réel moyen : la taille moyenne des particules est en effet sous-estimée du fait de la coupe. Usuellement, la correction mathématique de Saltikov est appliquée de manière à évaluer

la distribution de taille volumique [Macaubas et Demarquette, 1999, Souza et Demarquette, 2002, Corté et Leibler, 2005]. Nous avons réalisé cette correction, mais elle ne modifie pas énormément les distributions de taille et les tailles moyennes. Nous n'étudierons ici que les résultats obtenus en coupe, qui permettront ensuite de comparer les tailles en coupe des particules mesurées en extrusion.

IV.3.2 Distribution moyenne des tailles en coupe

La figure 2.35 présente les distributions de taille en coupe des PPAs dans les quatre mélanges. Celles-ci sont obtenues en comptant le nombre de particules Ni ayant un diamètre compris entre D_i et D_i +0,05 µm. Les diamètres moyens en nombre et en poids sont alors définis respectivement par :

$$\text{Diamètre moyen en nombre} = \frac{\sum_i N_i D_i}{\sum_i N_i}$$

$$\text{Diamètre moyen en poids} = \frac{\sum_i N_i D_i^4}{\sum_i N_i D_i^3} \qquad (2.24)$$

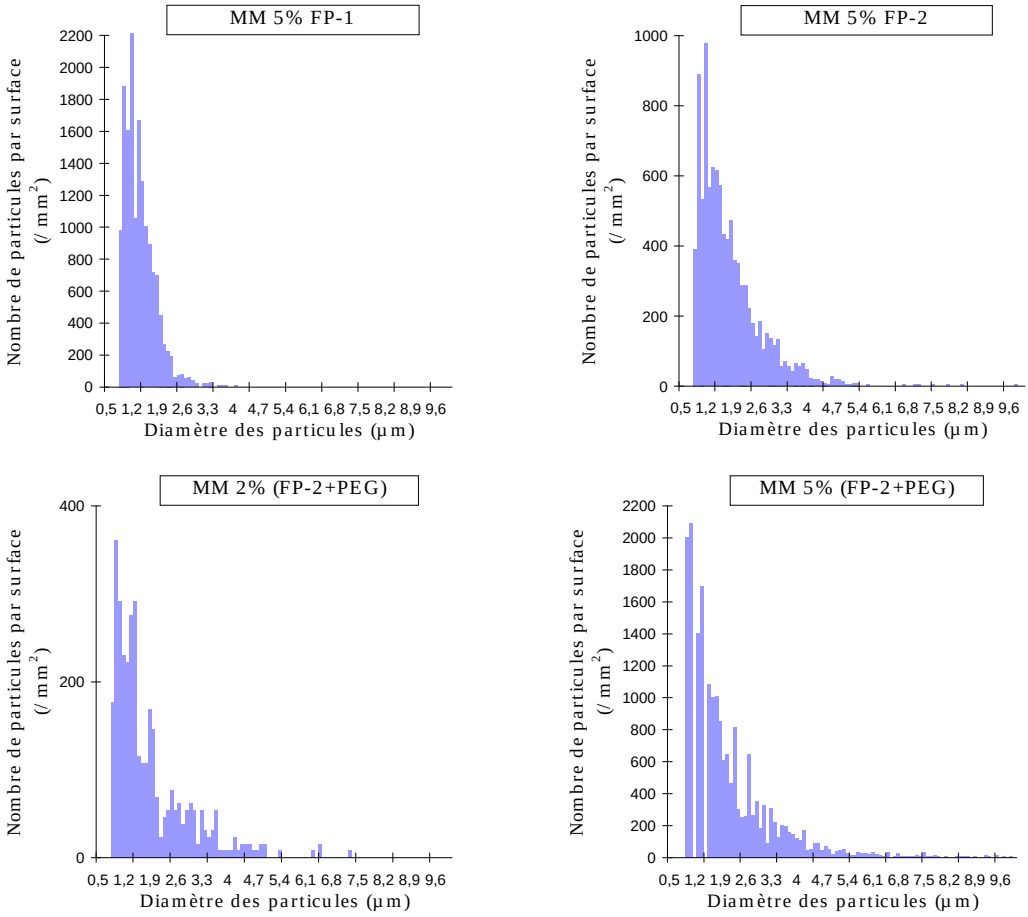


FIG. 2.35: *Distribution des tailles des PPAs dans les MM en coupe*

Le tableau 2.18 montre que les tailles moyennes en nombre des inclusions dans les différents MM sont relativement proches, notamment ceux contenant le FP-2. Ce sont surtout

les tailles moyennes en poids, ainsi que les écarts-type, qui sont différents, révélant ainsi l'hétérogénéité de dispersion des mélanges.

	MM 5% FP-1	MM 5% FP-2	MM 5% (FP-2+PEG)	MM 2% (FP-2+PEG)
Diamètre moyen en nombre (µm)	*1,5*	*1,8*	*1,9*	*1,8*
Ecart-type (µm)	*1,3*	*0,9*	*1,4*	*1,3*
Diamètre moyen en poids (µm)	*2,0*	*4,2*	*9,6*	*4,2*
Ecart-type (µm)	*1,8*	*4,1*	*9,6*	*3,7*

TAB. 2.18: *Taille moyenne et écart-type des tailles des PPAs en nombre et en poids dans les MM*

Les mesures confirment globalement les analyses qualitatives du IV.1, et les graphiques de distribution de taille permettent de mieux cerner la dispersion des MM, à savoir que :

- le MM 5% FP-1 est le mélange à la plus basse granulométrie et à la plus faible dispersion. La distribution des tailles s'étale de 0,9 à 3,3 µm.
- le MM 5% FP-2 a une distribution de taille plus large, s'étalant globalement jusqu'à 10 µm. Il en résulte une taille moyenne en poids deux fois plus grande et une hétérogénéité de taille plus importante que pour le FP-1. De plus, la densité de particules surfacique est moins élevée que pour le FP-1.
- le MM 5% (FP-2+PEG) présente la dispersion la plus hétérogène et une taille moyenne en poids largement plus grande. Par contre, la taille moyenne en nombre est similaire à celle du MM 5 % FP-2 car l'apparition de particules de grande taille est contrebalancée par la présence de nombreuses petites particules de taille inférieure au micromètre.
- La taille moyenne en nombre des inclusions du MM 2% est légèrement plus basse que celle du MM 5% et c'est surtout la taille moyenne en poids qui est plus basse et qui traduit l'absence de grosses particules contrairement au MM 5 % (FP-2+PEG). Ainsi, la diminution de la concentration en (FP-2+PEG) dans le MM 2% (FP-2+PEG) permet surtout de diminuer la dispersion par rapport à celle du MM 5% (FP-2+PEG).

Enfin, on peut noter que les distributions de taille des MM avec PEG montrent une population supplémentaire de taille autour de 0,9-1 µm. Nous pouvons donc déduire d'après la caractérisation au MET des mélanges ternaires que cette population, qui est majoritaire, est constituée de PEG pur.

En conclusion, les distributions de taille traduisent bien les observations qualitatives des coupes de MM. Notamment, la taille moyenne en poids est plus proche des différences observées entre les mélanges-maîtres.

IV.3.3 Considérations théoriques : tailles des PPAs observées

Comme nous avons pu le voir dans la synthèse bibliographique sur les mélanges de polymères (§ Chapitre I, IV), la taille et la forme de la phase minoritaire dépendent de la tension interfaciale, des propriétés rhéologiques des polymères et du champ complexe des contraintes dans l'extrudeuse.

Notamment, les particules de polymères sont de plus petite taille quand le rapport p des viscosités de deux polymères du mélange est proche de 1. C'est le cas du mélange-maître avec FP-1 dont le rapport des viscosités est de p = 1,6, pour des taux de cisaillement de 100-300 s^{-1} et une température de 200°C qui correspondent aux conditions du procédé de fabrication des MM. Le FP-2 dont le rapport des viscosités est égal à p = 4,6, doit avoir en théorie des tailles

plus importantes que le FP-1, ce qui est effectivement le cas. Les tailles des PPAs FP-1 et FP-2 sont donc en accord avec les modèles de rupture des gouttes dans les mélanges de polymères.

En ce qui concerne la dispersion des PPAs mixtes, il est possible de comprendre en quoi le PEG interfacial permet de maintenir la taille des gouttes de FP-2 en empêchant leur rupture dans le MM 5% (FP-2+PEG). En effet, la couche de PEG, de très faible viscosité, se déforme plus facilement et joue ainsi le rôle d'un coussin/amortisseur qui retient les contraintes que pourrait subir la particule de FP-2 enrobée.

Enfin, nous avons observé la diminution de la dispersion des tailles d'inclusion par abaissement de la concentration en PPA. Ceci concorde avec les phénomènes de coalescence ayant lieu dans les mélanges de polymères. En effet, nous avons vu que plus la concentration de la phase minoritaire est importante, plus la probabilité de collision de particules est grande (eq. 1.36) et plus la coalescence de la phase minoritaire est favorisée, ce qui induit l'augmentation de la taille moyenne des particules.

V Bilan

Ce chapitre a permis de faire le point sur les propriétés des différents polymères thermoplastiques de l'étude. Il a notamment pu être constaté la très grande différence de propriétés moléculaires, chimiques et rhéologiques des polymères, ce qui a été une des principales difficultés pour développer des protocoles de caractérisation des matériaux, notamment des PPAs.

La spectroscopie infrarouge a permis de déceler les interactions possibles dans les PPAs et à leur interface, notamment les liaisons H entre le PEG et les polymères fluorés.

La rhéologie a mis en évidence le comportement viscoélastique du PEBDL et du FP-1 et élastique du FP-2, ainsi que le comportement newtonien du PEG.

La goniométrie adaptée à chaque polymère a permis d'évaluer les différentes énergies de surface, les tensions interfaciales et les polarités des différents constituants. Ainsi, le PEG est très polaire alors que le PEBDL est apolaire. Les fluoropolymères ont les plus basses énergies de surface, favorisant leur propriété surfacique.

Les microscopies électroniques ont permis la caractérisation des morphologies et de la dispersion des mélanges-maîtres. Il a été globalement noté que les mélanges-maîtres ont des granulométries micrométriques, malgré les importantes différences de morphologie et de composition.

Par conséquent, au vu des différentes caractérisations des polymères et des mélanges-maîtres, il est possible d'étudier l'influence de plusieurs propriétés intrinsèques des PPAs:

- la comparaison du MM 5% FP-2 avec le MM 5% (FP-2+PEG) permettra de voir l'influence d'un agent interfacial de faible viscosité et d'énergie de surface élevée, à taille de particules voisines.
- la comparaison du MM 2% (FP-2+PEG) avec le MM 5% (FP-2+PEG) permettra de voir l'influence de la taille des particules du mélange, à mêmes énergies de surface et viscosités.
- la comparaison du MM 5% FP-1 avec le MM 5% FP-2 permettra de voir l'influence de la viscoélasticité et de la polarité des polymères fluorés sur leur cinétique d'action, à granulométrie et énergie de surface voisines.

P P A

CHAPITRE 3

Etude expérimentale du défaut de peau de requin

CHAPITRE 3

Etude expérimentale du défaut de peau de requin

I ETUDE DU DEFAUT DE SURFACE EN RHEOMETRIE CAPILLAIRE 93

I.1 Courbes d'écoulement et instabilités 93

I.1.1 Courbes d'écoulement 93
I.1.2 Description des défauts 94

I.2 Caractérisation du défaut de peau de requin 97

I.2.1 Mesures des grandeurs caractéristiques des défauts 97
I.2.2 Apparition du défaut de peau de requin 97
I.2.3 Evolution de l'amplitude et de la période des défauts 98
I.2.4 Courbes maîtresses et confrontation au modèle élastique 99

II ETUDE DU DEFAUT DE SURFACE EN EXTRUSION 100

II.1 Description du montage expérimental 101

II.1.1 Système d'extrusion 101
II.1.2 Matériaux et état de surface de la filière 102
II.1.3 Mise au point de la géométrie d'écoulement 103

II.2 Courbes d'écoulement et stabilité des défauts de surface 104

II.2.1 Obtention des courbes d'écoulement 104
II.2.2 Courbes d'écoulement et comparaison avec la rhéométrie capillaire 104
II.2.3 Influence de la température 105

II.3 Caractérisation du défaut de surface en extrusion 106

II.3.1 Observation des extrudats 106
II.3.2 Analyse quantitative et comparaison avec la rhéométrie capillaire 108

II.4 Influence de l'état de surface de la filière 109

III BILAN 111

Dans ce chapitre, nous allons étudier les défauts de surface du PEBDL choisi. Celui-ci possède une grande gamme de débits où le défaut de peau de requin est présent, ce qui limite son utilisation pour des applications industrielles. Nous étudions d'abord les défauts de surface apparaissant en écoulement de cisaillement simple dans un rhéomètre capillaire, puis les comparons à ceux obtenus en filière plate, positionnée en série avec une extrudeuse de laboratoire.

I Etude du défaut de surface en rhéométrie capillaire

La rhéométrie capillaire est souvent utilisée pour une première description du comportement des polymères en filière. En effet, comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, la rhéométrie capillaire donne non seulement accès à la courbe d'écoulement, mais permet aussi d'étudier les différents défauts d'extrusion à débit croissant, dans des conditions similaires à celles rencontrées au cours du procédé d'extrusion.

Nous avons donc étudié le comportement du PEBDL par rhéométrie capillaire. Pour étudier les instabilités d'écoulement, il est commode de tracer les courbes d'écoulement apparentes $P = f(4Q/\pi R^3) = f(\dot{\gamma}_a)$.

I.1 Courbes d'écoulement et instabilités

I.1.1 Courbes d'écoulement

Tout d'abord, nous vérifions que le PEBDL entre bien dans la classe des polymères linéaires comme nous l'avons vu au Chapitre I, § I.1. En effet, les courbes d'écoulement sont discontinues même si la discontinuité est ici peu marquée, avec deux branches et trois zones distinctes, hormis pour *L/D* = 0 (Figs. 3.1).

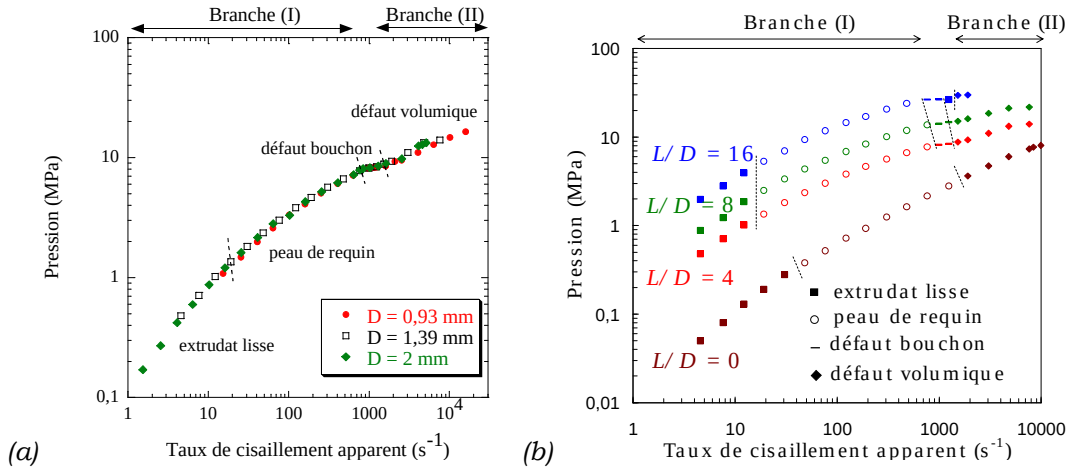


FIG. 3.1: *Courbes d'écoulement apparentes du PEBDL et zones des instabilités. (a) A différents diamètres de filière (L/D=4), (b) A différents L/D (D=1,39 mm).*

- La branche (I) présente des extrudats lisses jusqu'à 15 s^{-1}, au-delà les défauts de surface se développent. La gamme de taux de cisaillement des défauts surfaciques est effectivement grande, allant de 20 à 850 s^{-1}.

- La zone oscillante, qui sépare les deux branches, est assez « molle » pour un polymère linéaire. Sa gamme de taux de cisaillement est réduite comparée à celle d'autres PEBDL [Venet, 1996]. Pour l'ensemble des filières testées, excepté celle à *L/D* = 16, les défauts bouchon sont présents pour des taux de cisaillement de 850 à 1250 s^{-1}. Pour la filière *L/D* = 16, la zone du défaut oscillant est décalée vers 750-1000 s^{-1} (Fig. 3.2 *(b)*). Nous confirmons ainsi la même tendance que Durand et al. (1996) qui observent la diminution du taux de cisaillement critique

d'apparition du défaut bouchon quand *L/D* augmente. Par contre, les courbes d'écoulement de la figure 3.2 *(a)* ne nous permettent pas de conclure comme Wang et al. (1996) que la zone oscillante augmente quand le diamètre *D* diminue à même *L/D*, puisque nous ne notons pas d'évolution particulière de la taille de cet intervalle.

L'apparition du défaut oscillant s'accompagne normalement de grandes oscillations de pression [Robert, 2001]. Dans notre cas, la pression ne varie que de quelques dixièmes de MPa (environ 2%), ce qui représente de très petites oscillations (Fig. 3.2).

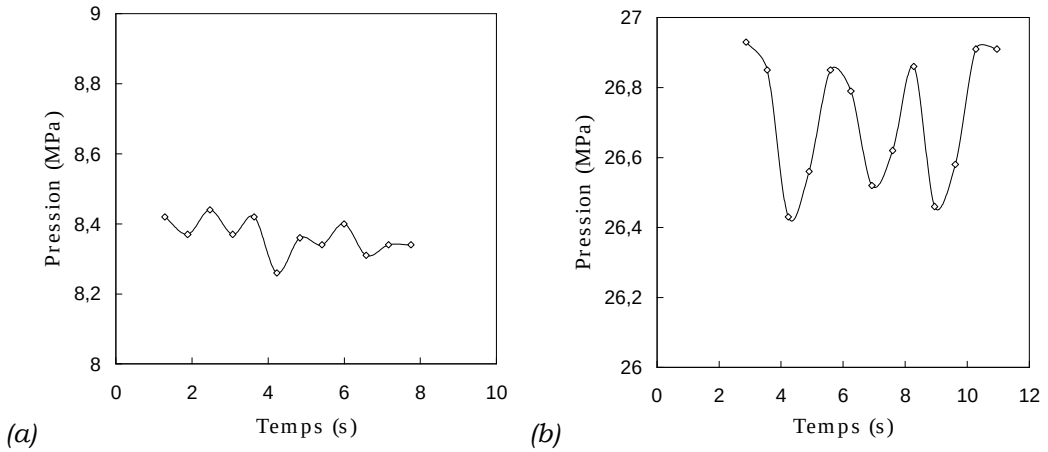


FIG. 3.2: *Oscillations de pression de la zone oscillante pour deux filières à D =1,39 mm : (a) L/D =4, 1245 s^{-1}, (b) L/D =16, 990s^{-1}.*

- <u>La branche (II)</u> est la seconde partie continue de la courbe d'écoulement. Une zone de superextrusion est notée avec la filière *L/D* = 16. Il a ensuite été observé, pour toutes les filières, l'apparition de défauts volumiques de plus en plus chaotiques[i].

On peut noter, comme Robert (2001), qu'à même *L/D* les branches I se superposent, alors que ce n'est pas le cas des branches II, qui se rangent dans l'ordre croissant des diamètres. En effet, l'écoulement dans la branche II des polymères linéaires est le siège de glissement macroscopique à la paroi, alors que, dans la branche I, l'écoulement est stable avec contact collant à la paroi.

La courbe d'écoulement de la filière *L/D* = 0 présente une évolution très différente puisque celle-ci est continue, sans observation de zone oscillante. D'autre part, les seuils d'apparition des différents défauts ne sont pas comparables aux filières à *L/D* $\neq$ 0. Venet (1996) observe effectivement un comportement rhéologique différent à *L/D* = 0 : l'auteur conclut que ce type de filière, appelée filière orifice, n'induit pas d'écoulement de cisaillement simple mais un écoulement complexe d'élongation. Par la suite, nous n'étudierons pas davantage les effets de la filière orifice sur les défauts.

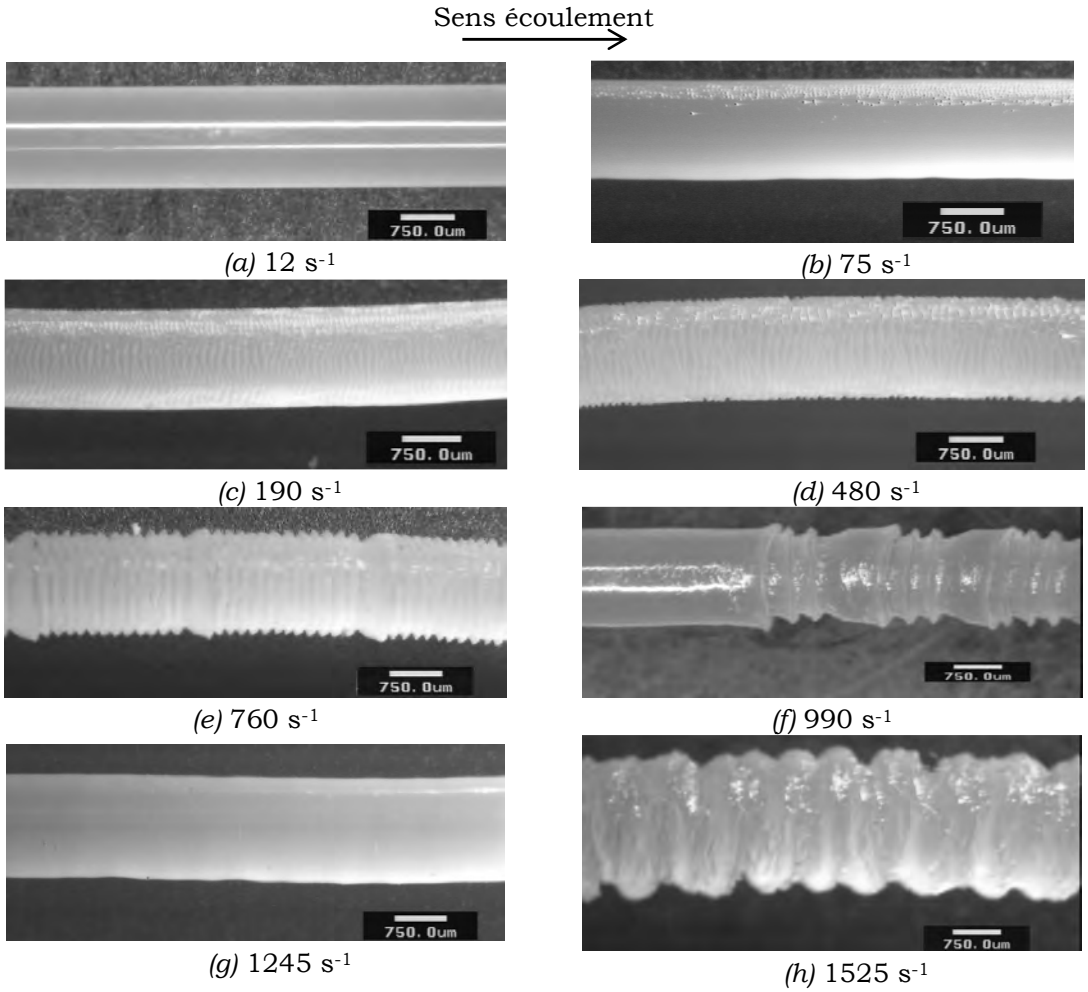
I.1.2 Description des défauts

Les joncs extrudés sont récupérés en sortie de filière capillaire une fois que la pression d'écoulement est stabilisée. Les échantillons sont posés à plat de manière à éviter l'endommagement des défauts. Ils sont ensuite refroidis dans l'air afin d'éviter toute distorsion volumique par un refroidissement trop rapide. La figure 3.3 montre des photos d'extrudats obtenus avec la filière *L/D* = 16. C'est en effet avec la filière de plus grand rapport *L/D* que les

[i] Le défaut hélicoïdal n'est pas parfaitement bien défini, nous préférons donc utiliser le terme générique de défauts volumiques.

défauts sont les plus différentiables, sûrement du fait d'un écoulement plus établi avec effet d'entrée négligeable.

Les extrudats sont montrés à même échelle, ce qui permet de voir que les défauts de surface *(b, c, d)* sont de tailles nettement inférieures à ceux des défauts bouchon *(e, f)* et volumiques *(h)*. Les défauts bouchons présentent bien une alternance de surfaces lisses et de surfaces à défaut de peau de requin. Les défauts volumiques se situent entre le défaut hélicoïdal et le défaut chaotique : on perçoit des hélices, mais elles semblent irrégulières et pas bien définies.



(a) 12 s^{-1} *(b)* 75 s^{-1} *(c)* 190 s^{-1} *(d)* 480 s^{-1} *(e)* 760 s^{-1} *(f)* 990 s^{-1} *(g)* 1245 s^{-1} *(h)* 1525 s^{-1}

FIG. 3.3: *Les différents états de surface du PEBDL observés à L/D = 16, D = 1,39 mm sous loupe binoculaire.*

Analysons maintenant les défauts de surface à plus forts grossissements. La figure 3.4 présente des photos d'extrudats pris sous réflexion spéculaire (*a, b, c*) et au MEB (*d, e*) à des taux de cisaillement apparent proches de la transition extrudat sans défaut/extrudat avec défaut surfacique. A 15 s^{-1}, la surface apparaît brillante, homogène et lisse. A 20 s^{-1}, une irrégularité de surface de faible amplitude apparaît, perpendiculairement à la direction d'écoulement, rendant la surface plus mate. En augmentant le taux de cisaillement (30 s^{-1}), l'irrégularité de surface voit son amplitude qui augmente mais sans réelle organisation des aspérités de surface. La microscopie électronique permet en effet de constater que la surface est couverte de « bosses ».

En augmentant le taux de cisaillement, les défauts de surface se développent alors sous forme de « dents de scie », d'abord irrégulières (75 s^{-1}) puis de plus en plus périodiques (190 et

305 s^{-1}) (Fig. 3.5). Le défaut en forme de dents de scie n'est alors plus symétrique et ressemble plus à des vagues dont l'asymétrie est la même que pour Barone et al. (1998).

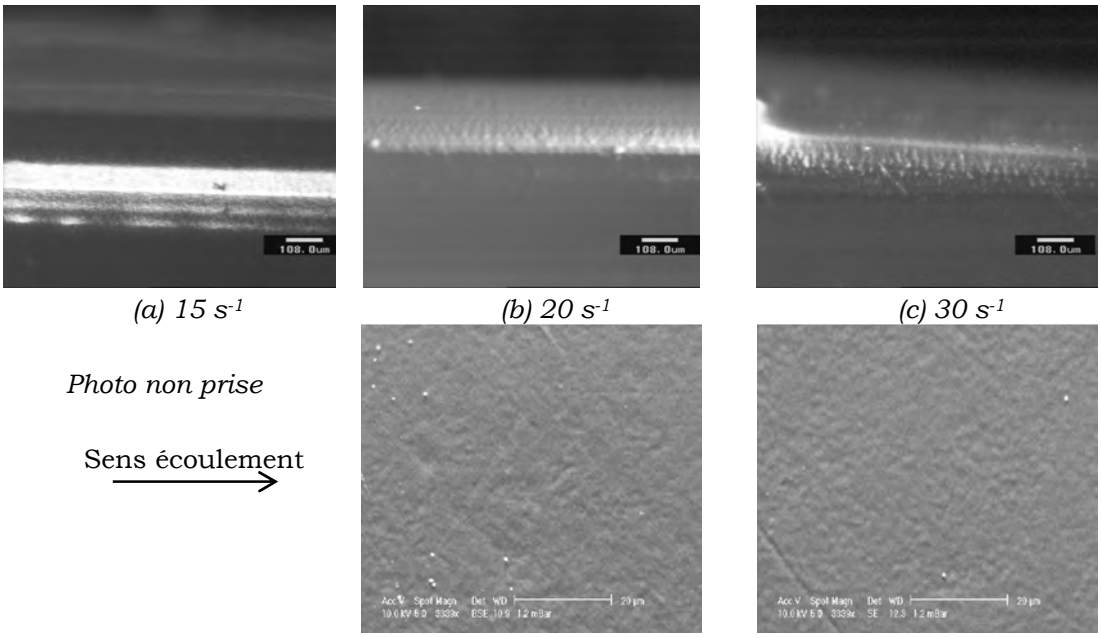


FIG. 3.4: *Surfaces des joncs à la transition lisse/peau de requin obtenus avec la filière L/D = 16. (a) (b) (c) Loupe binoculaire, (d) (e) MEB (10 keV, 1.2 mbar H_2O)*

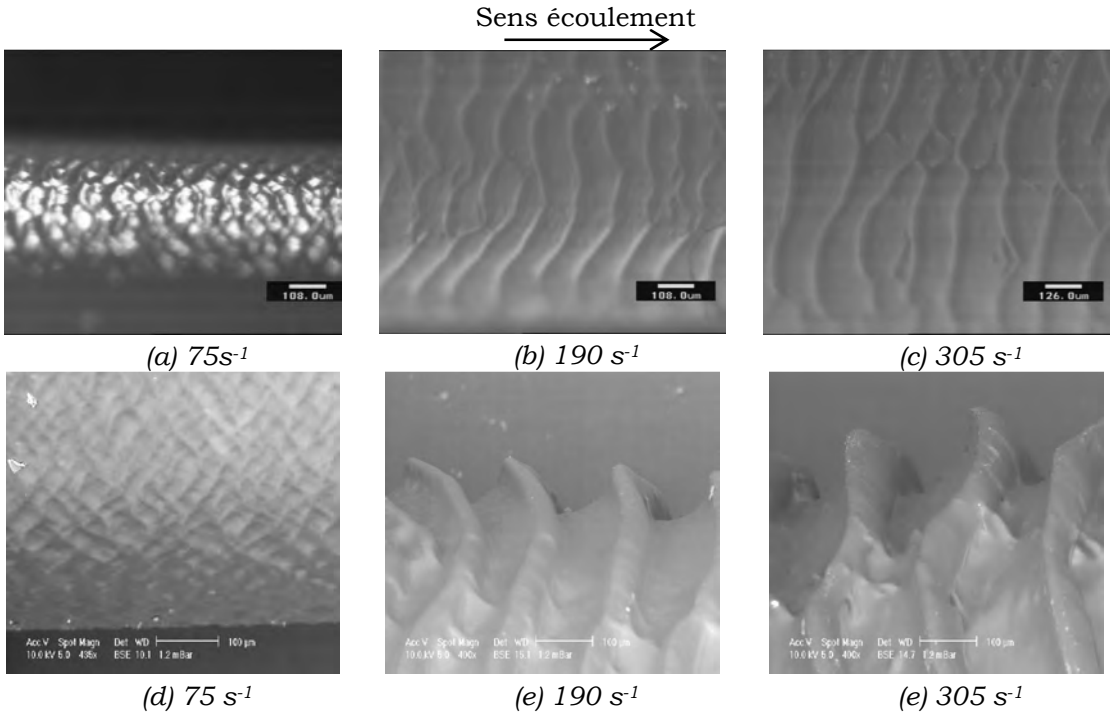


FIG. 3.5: *Surfaces des joncs à la transition défaut surfacique irrégulier/régulier obtenus avec la filière L/D = 16. (a) (b) (c) Loupe binoculaire, (d) (e) (f) MEB (10 keV, 1,2 mbar H_2O)*

I.2 Caractérisation du défaut de peau de requin

Nous venons de confirmer que le défaut surfacique est d'abord observé à faible taux de cisaillement sous forme de rugosités irrégulières, avant de laisser place à des « dents de scie » de plus en plus grandes et organisées.

Cependant, seule une étude quantitative permet de comparer les différents défauts entre eux et d'évaluer objectivement les paramètres critiques d'apparition [Venet, 1996]. Nous nous sommes donc attachés à trouver et développer plusieurs méthodes de caractérisation des défauts.

I.2.1 Mesures des grandeurs caractéristiques des défauts

La caractérisation qualitative des défauts a permis de noter deux grandeurs caractéristiques des défauts qui sont l'amplitude et la période spatiale, quand le défaut est organisé. Ces grandeurs doivent être mesurées à partir de la matification des extrudats, signe d'une rugosité de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière (~ 0,6 µm), jusqu'à l'organisation du défaut sous forme de vagues, bien visibles à l'œil nu. Comme nous l'avons remarqué dans le Chapitre I, il est nécessaire de développer plusieurs techniques d'analyse couvrant de quelques dixièmes à quelques centaines de micromètres en résolution latérale et en hauteur. Quatre types de quantification pour évaluer l'amplitude et la période du défaut sont mis en place :

- Mesures par analyse d'images prises, par microcopie optique et au MEB,
- Mesures par rugosimétrie 3D, mécanique et optique.

La comparaison des différentes techniques et leur mode opératoire sont décrits dans l'Annexe III. Les mesures de l'amplitude A et de la période $\boldsymbol{T}$ des défauts par ces méthodes complémentaires ont permis de corréler les amplitudes et périodes des défauts sur plusieurs décades. Nous présentons seulement les mesures moyennées.

I.2.2 Apparition du défaut de peau de requin

La détection de l'apparition du défaut de surface est le point le plus difficile de la caractérisation, du fait des petites échelles de longueur mises en jeu. De plus, elle définit des paramètres pour la compréhension du phénomène de peau de requin, qui sont le taux de cisaillement critique et la contrainte de cisaillement critique d'apparition du défaut.

Tout comme Venet (1996), nous observons un même taux de cisaillement apparent critique et une même contrainte critique pour toutes les filières. L'obtention des courbes d'écoulement réelles pour les filières de diamètre D = 1,39 mm permet de déterminer une contrainte critique de cisaillement à la paroi de 0,08 MPa (Fig. 3.6), soit donc du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la bibliographie (§ Chapitre I).

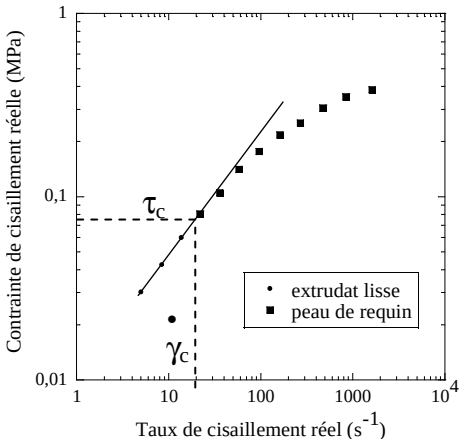


FIG. 3.6: *Courbe d'écoulement réelle obtenue avec les filières de diamètre D = 1,39 mm.*

Le taux de cisaillement réel critique est lui égal à 22 s^{-1}, ce qui est une valeur assez basse. Or, nous avons vu dans le Chapitre I que le taux de cisaillement critique est d'autant plus bas que les polymères linéaires sont de fortes masses [Karbashewski et al., 1991, Wang et al., 1996] et de distribution de masse étroite [Kazatchkov et al., 1999]. Dans notre cas, la chromatographie par exclusion stérique montre effectivement que ce PEBDL contient de fortes masses mais n'a pas une distribution de masse particulièrement étroite (§ Chapitre II). Il semble donc que le poids moléculaire des chaînes linéaires influe davantage sur le taux de cisaillement critique.

De plus, la courbe d'écoulement réelle montre un léger changement de pente au taux de cisaillement critique d'apparition de la peau de requin. Cependant, il est tout de même difficile de parler réellement de « rupture de pente » comme l'ont fait Kurtz (1984) et de nombreux auteurs (§ Chapitre I), étant donné que la transition s'effectue de manière assez progressive. Shaw (2007) a récemment analysé mathématiquement les courbes issues de nombreuses études qui parlaient de l'apparition d'une rupture de pente à la transition extrudat lisse-peau de requin. L'auteur montre que, dans la plupart des cas, il n'y a pas à proprement parler de changement abrupt de pente, et donc pas de corrélation avec l'apparition du défaut surfacique.

I.2.3 Evolution de l'amplitude et de la période des défauts

Les figures 3.7 et 3.8 présentent les évolutions de l'amplitude et de la période du défaut surfacique à diamètre constant et à rapport *L/D* constant. Comme nous l'avons noté qualitativement, le défaut, à taux de cisaillement croissant, suit la même évolution quel que soit le type de filière, à savoir :

- il se présente d'abord inorganisé au plus bas taux de cisaillement apparent de 19 s^{-1}, avec une amplitude de l'ordre de 0.6 à 1 µm.
- le défaut surfacique devient ensuite organisé, noté par l'apparition d'une période qui est d'autant plus grande que le taux de cisaillement est élevé, tout comme l'amplitude du défaut.

a) Influence de la longueur d'écoulement

Les figures 3.7 montrent que, indépendamment du rapport *L/D*, les courbes d'amplitude et de période des défauts se superposent, que ce soit en fonction du taux de cisaillement à la paroi, ou de la contrainte à la paroi. Venet et Vergnes (1997) notent en effet qu'à même diamètre et même taux de cisaillement, la vitesse moyenne de sortie du jonc est la même, et que par conséquent cela entraîne un même taux d'élongation donnant suite à la même fissuration de l'extrudat, ce qui semble être ici le cas.

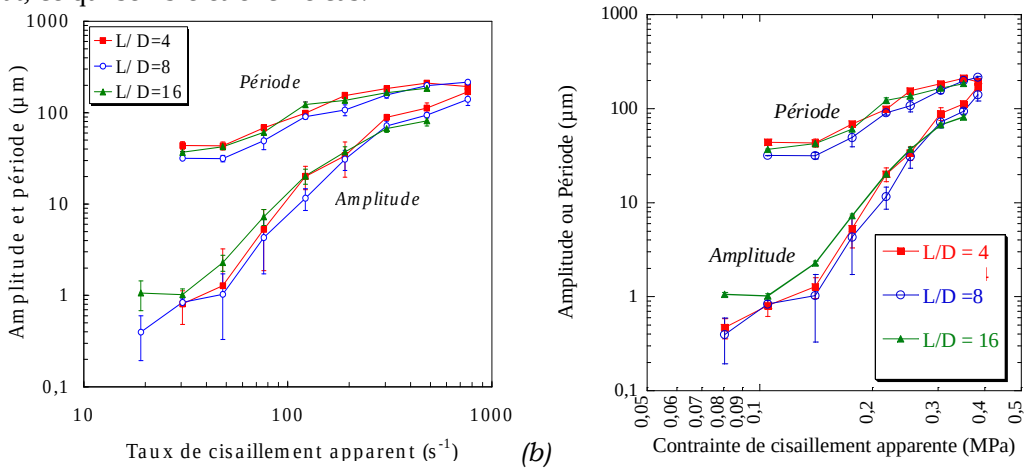


FIG. 3.7: *Période et amplitude du défaut, pour différents rapport L/D à D=1,39 mm, en fonction (a) du taux de cisaillement réel à la paroi ou (b) de la contrainte de cisaillement réelle à la paroi.*

b) Influence du diamètre de filière

A rapport *L/D* constant, les figures 3.8 montrent que plus le diamètre est grand, plus l'amplitude et la période du défaut sont importantes. Ceci peut être aussi relié au fait qu'à même taux de cisaillement et à diamètre croissant, le débit de matière augmente, le défaut est donc plus important en période et en amplitude. Il serait donc intéressant de tracer les courbes en fonction de la vitesse moyenne de sortie des extrudats.

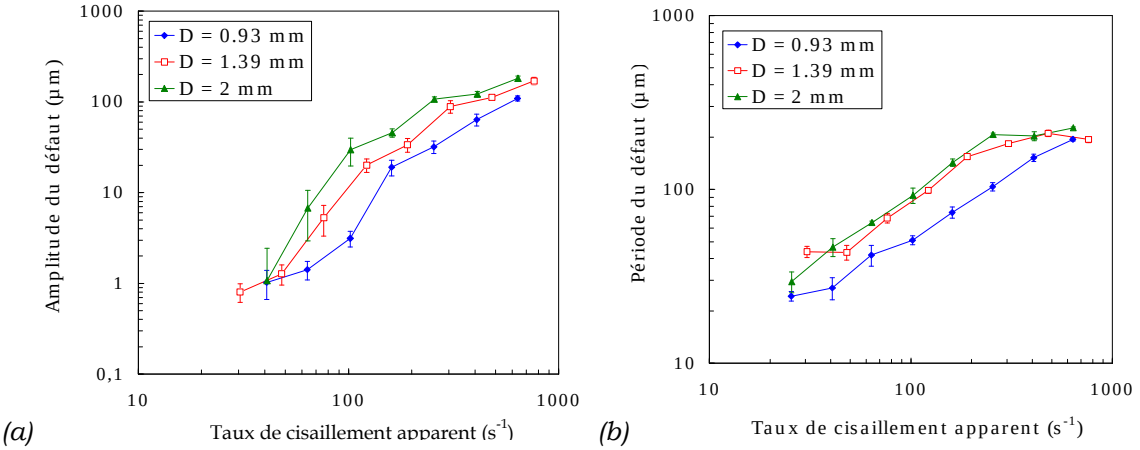


FIG. 3.8: *(a) Amplitude et (b) période du défaut, pour différents D à L/D=4, en fonction du taux de cisaillement réel à la paroi.*

I.2.4 Courbes maîtresses et confrontation au modèle élastique

Nous venons de noter que le débit peut jouer un rôle important sur le développement des défauts de surface. Tout comme Allal et al. (2006), nous montrons effectivement sur la figure 3.9, que l'amplitude du défaut de surface est directement proportionnelle à la vitesse moyenne de sortie des extrudats, quelle que soit la filière utilisée. D'après leur modèle, la pente donne accès au temps de Rouse τ. Dans notre cas, il serait donc de τ= 1,2 ms, ce qui est du même ordre de grandeur que celui reporté par Allal et al. (2006).

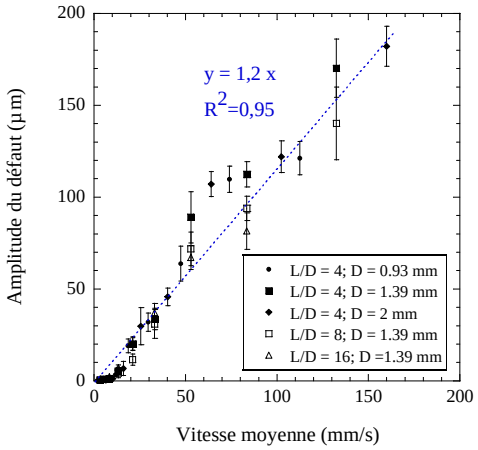


FIG. 3.9: *Amplitude du défaut surfacique en fonction de la vitesse moyenne de sortie de l'extrudat*

Essayons donc de confronter ces résultats avec le modèle élastique de rupture (Chapitre I). Tout d'abord, dans le tableau 3.1, la comparaison des grandeurs moléculaires montrent que le PEBDL Innovex respecte le critère moléculaire d'apparition du défaut surfacique de Allal et Vergnes (2007) : $\frac{M_w}{M_e} \geq I_p \sqrt{N_e}$ (eq. 1.5).

De plus, si l'on trace la période du défaut en fonction de son amplitude, on note que les points s'alignent suivant une courbe maîtresse (Fig. 3.10). Or, le modèle élastique prédit que l'énergie élastique stockée lors de l'écoulement dans la filière serait le moteur de la création de nouvelles surfaces lors de la fracturation de la peau. Ainsi, les fissures devraient se trouver espacées de $\boldsymbol{T}=2A$ car elles consomment toute l'énergie se trouvant dans une demi-sphère (Fig. 3.11). On note sur la figure 3.11 que cette proportion semble vérifiée pour des amplitudes de défauts jusqu'à 100 µm, mais ensuite on observe une saturation de la période qui tend vers une valeur proche de 200 µm. Une telle saturation a déjà été observée par Lavernhe-Gerbier (2003) et montre les limites du modèle élastique.

$N_e = Me/M_{CH2\text{-}CH2}$ mol	M_w/M_e	$I_p\sqrt{N_e}$
57,1	76,6	37,0

TAB. 3.1: *Détermination des paramètres moléculaires du critère de Allal et Vergnes (2007)*[ii].

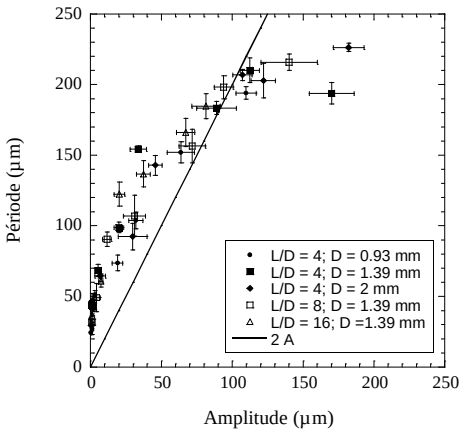


FIG. 3.10: *Evolution de la période en fonction de l'amplitude du défaut*

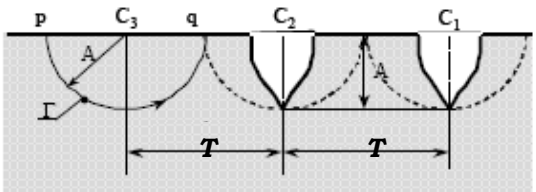


FIG. 3.11: *Schématisation de la création de fissures élastiques d'après [Allal et al., 2005].*

II Etude du défaut de surface en extrusion

La synthèse bibliographique nous a permis de comprendre qu'il valait mieux étudier l'action des PPAs dans un écoulement continu, car davantage proche des conditions industrielles réelles. Il est donc nécessaire de retrouver le défaut de peau de requin en extrusion de manière à pouvoir étudier l'action des PPAs sur ce défaut. Cette étude va donc nous permettre de mettre au point les conditions opératoires pour l'étude des PPAs en extrusion. Par ailleurs, il est nécessaire de voir dans quelles proportions on peut transposer l'étude en rhéométrie capillaire du défaut de peau de requin. En effet, le principal changement est le

[ii] Nous prenons comme masse entre enchevêtrement M_e celle évaluée par Allal et al. (2006) de 1600 g/mol pour un PEBDL.

passage d'un écoulement de cisaillement simple en géométrie cylindrique dans un rhéomètre capillaire à un écoulement à déformation plus complexe en extrusion et en géométrie parallélépipédique dans une filière plate.

II.1 Description du montage expérimental

II.1.1 Système d'extrusion

Le dispositif expérimental comprend une extrudeuse monovis de laboratoire Brabender (L/D = 25, D_{fourreau}= 38 mm) en série avec une filière plate transparente, comme le montre la figure 3.12.

L'extrudeuse est composée d'un fourreau régulé en température sur trois zones, et d'une vis sans fin en rotation. La vis d'extrusion possède un diamètre de 37 mm dans la zone de pompage contre 31 mm dans la zone d'alimentation. La trémie en entrée, qui permet d'introduire les granulés thermoplastiques, est reliée à une masse électrique de manière à décharger l'électricité statique causée par la matière (notamment les PPAs fluorés à forte charge électrostatique). Notons que, contrairement à une extrudeuse industrielle, la plastification des granulés n'est pas essentiellement réalisée par dissipation visqueuse, mais aussi par conduction thermique, du fait de la petite taille de l'extrudeuse. Le nombre de Brinkman (eq. 3.1) permet d'évaluer l'importance relative de la dissipation visqueuse et de la conduction dans un écoulement. Si Br ≥ 1, la puissance visqueuse dissipée est plus importante que la conduction, et si Br < 1 c'est l'apport de chaleur par conduction qui devient plus importante.

$$Br = \frac{\eta \overline{V}^2}{k\left|T_p - T\right|} \tag{3.1}$$

η est la viscosité du polymère à la paroi, $\overline{V}$ la vitesse moyenne dans l'écoulement, T la température du fondu, T_p la température imposée à la paroi. k, la conductivité thermique.

En ordre de grandeur, la vitesse moyenne en filière est de plusieurs dizaines de mm/s, la viscosité du PEBDL est voisine de $\eta \approx 10^3$ Pas à T_p = 180°C et k ≈ 0.2 W/(m°C) pour les polyoléfines. Si on suppose un faible échauffement de 5°C par rapport à T_p, le nombre de Brinkman est de l'ordre de 0,05-0,1, ce qui montre bien que la conduction thermique contrôle la température du polymère fondu.

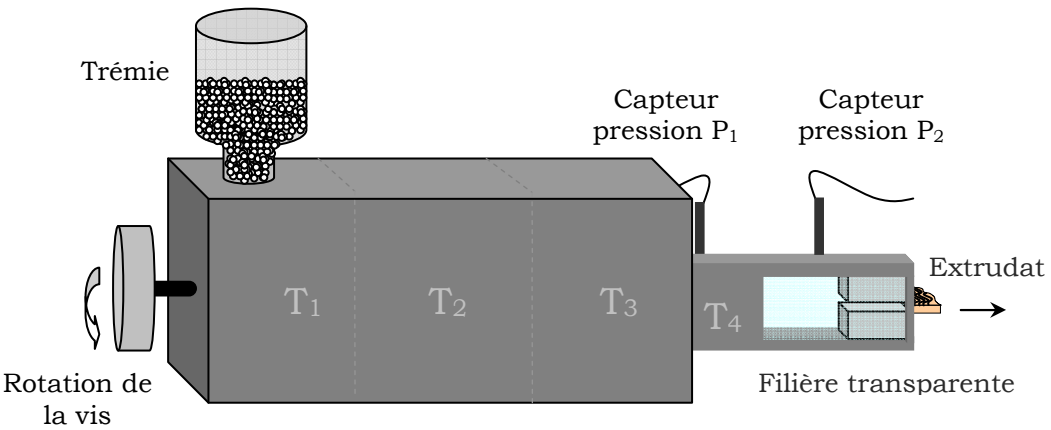


FIG. 3.12: *Dispositif expérimental d'extrusion*

La filière plate transparente, conçue au Cemef, a déjà permis l'étude de plusieurs instabilités d'écoulement [Robert, 2001, Combeaud, 2004]. C'est une filière parallélépipédique en acier chrome-molybdène 35CD4 de grande résistance, et qui permet d'imposer un écoulement de

Poiseuille plan (Fig. 3.13). Elle comporte quatre parties amovibles en vis-à-vis : deux hublots en verre pyrex et deux inserts qui permettent de fixer la géométrie de la partie finale. Les dimensions du canal sont la largeur *w*, la longueur *L* et l'entrefer *h*.

Deux capteurs de pression sont positionnés : P_1 au niveau de la tête d'extrudeuse et P_2 à 8 mm en amont du canal de la filière. Le débit massique est mesuré par prélèvement et pesée d'extrudats sur 36 s. Si l'on considère que l'incertitude de la mesure est de ± 0,5 s, l'erreur commise sur le débit est de ± 1,5%. La vitesse moyenne $\overline{V}$ de l'écoulement se déduit par $\overline{V} = Q/(hw)$. La température de sortie d'extrusion est mesurée à l'aide d'un thermocouple positionné dans l'entrefer du canal. Nous allons maintenant présenter les matériaux de la filière et la géométrie d'écoulement choisis.

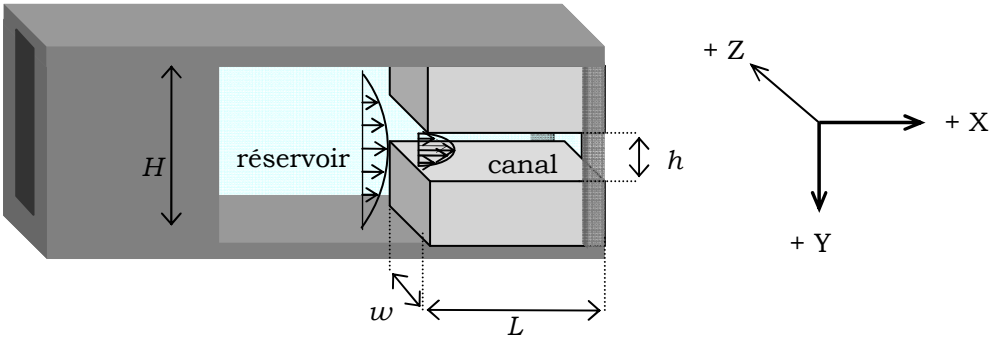


FIG. 3.13: *Schéma de la filière plate transparente.*

II.1.2Matériaux et état de surface de la filière

L'intérêt de ce dispositif est que le canal de la filière est constitué de deux inserts amovibles dont la nature et les dimensions peuvent être adaptées. Deux natures de surfaces métalliques sont utilisées de manière à comprendre les interactions PPA/métal :

- un acier chromé trempé D45/40CrMnMo8 (appelé « *acier*»)
- un acier chromé recouvert d'une couche d'or (appelé « *or* »). Le dépôt d'or a été réalisé par évaporation sous vide de manière à obtenir un dépôt de l'ordre de 70 nm.

L'analyse EDX au MEB montre que l'acier chromé est composé de Fe, C, Mn, Cr et Si (Tab. 3.2). L'acier chromé recouvert d'or contient bien en plus l'élément Au à sa surface.

	C	Si	Cr	Mn	Fe	Au
Acier	14,5	0,7	1,7	1,2	81,9	—
Or	20,8	0,4	1,7	0,8	62,6	12,7

TAB. 3.2: *Compositions chimiques en pourcentage atomique des différentes surfaces métalliques étudiées par analyse EDX, 20 keV.*

De plus, trois types de rugosités de surface sont testés :

- Une surface rectifiée parallèlement à l'écoulement (appelée « *rectifiée //* »)
- Une surface rectifiée perpendiculairement à l'écoulement, de même rugosité que la précédente (appelée « *rectifiée* ⊥ »)
- Une surface rectifiée puis polie à l'aide d'une solution de particules de silice de taille moyenne 0,25 µm (appelée « *polie* »). Elle est ensuite nettoyée par ultrason pour enlever toute trace de silice.

La rugosité des différentes surfaces est caractérisée à l'aide du rugosimètre optique Altisurf au Cerdato (§ Annexe III). La figure 3.14 présente les profilométries 3D des différentes

surfaces, ainsi que les paramètres d'amplitude S_a et S_z qui sont respectivement l'écart moyen arithmétique de la surface et la hauteur maximale crête à vallée de la surface.

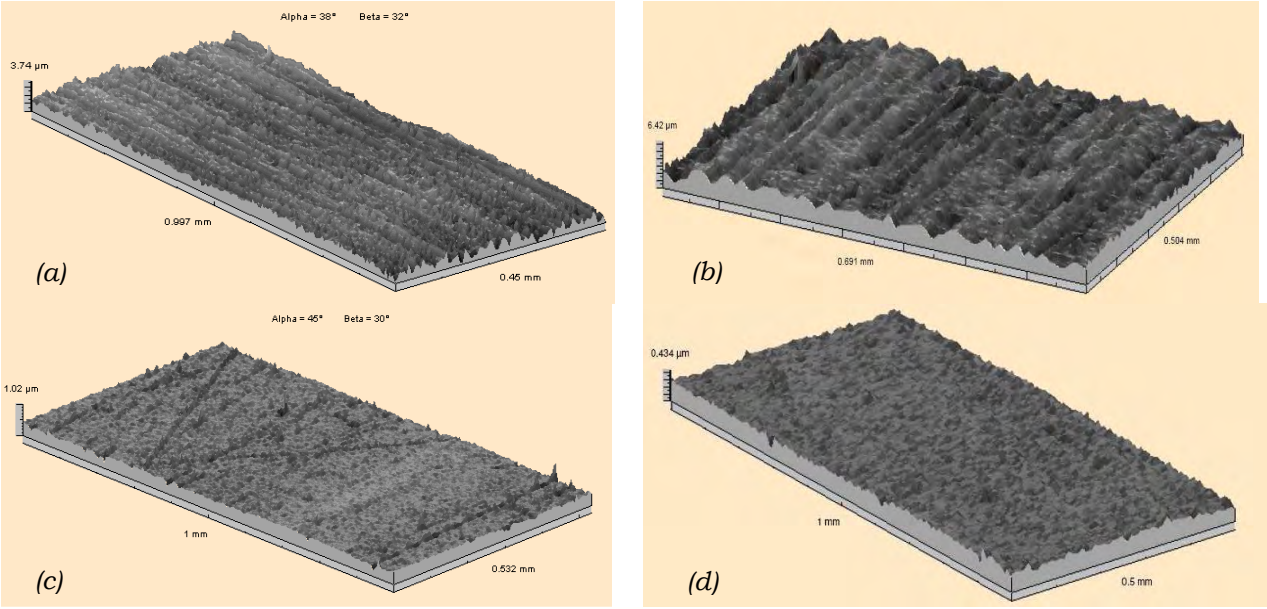


FIG. 3.14: *Carte 3D des surfaces obtenues par rugosimétrie optique. (a) Acier rectifié // (S_a = 0,5 µm, S_z = 3,8 µm), (b) acier rectifié⊥ (S_a = 0,5 µm, S_z = 4,7 µm), (c) acier poli (S_a = 0,02 µm, S_z = 0,5 µm) et or poli (S_a = 0,04 µm, S_z = 0,4 µm)*

II.1.3 Mise au point de la géométrie d'écoulement

L'étude de l'élimination de la peau de requin par les PPAs nécessite de respecter plusieurs conditions de travail.

- Tout d'abord, le défaut surfacique doit être <u>stable</u>, <u>homogène</u> et <u>bien visible</u> à l'œil nu.

  - Pour obtenir un <u>défaut stable</u>, il faut que l'écoulement soit stable, continu et sans perte du défaut au cours du temps. Le procédé d'extrusion doit nous permettre d'obtenir un écoulement stationnaire, sans fluctuation de débit ou de pression en filière. Ce point esr contrôlé sur au moins 20 minutes d'extrusion, à même vitesse de vis. Cependant, il peut arriver de perdre le défaut surfacique si l'entrefer du canal h est trop faible du fait d'un auto-échauffement du polymère en filière. Dans notre cas, le défaut n'est pas maintenu pour $h \leq 1$ mm. Par ailleurs, pour que l'écoulement soit établi dans la filière, la longueur du canal doit être assez importante, typiquement il faut que $L/h > 10$ [Hatzikiriakos et Migler, 2005].
  - Pour obtenir un <u>défaut homogène</u> sur la largeur de l'écoulement, il faut maintenir un écoulement bidimensionnel. La géométrie de la contraction doit donc être telle que $w/h \geq 10$, de manière à limiter les effets de bord [Wales, 1976, Robert et al., 2004].
  - Enfin, pour travailler avec un <u>défaut bien visible</u>, son amplitude doit être supérieure à 50 µm. La température d'extrusion du PEBDL ne doit pas être trop élevée afin de ne pas trop diminuer la taille du défaut (§ Chapitre I, I.2.3 *b)*). Une température autour de 180°C, comme dans le rhéomètre capillaire, semble bien appropriée.

- De plus, le temps de séjour dans l'extrudeuse doit être faible de manière à se trouver dans des conditions industrielles. Typiquement, les temps de séjour dans les procédés industriels sont de l'ordre de quelques minutes.

Après plusieurs tests et en tenant compte des conditions décrites ci-dessus, nous avons choisi la géométrie des inserts décrite dans le tableau 3.3 à 20°C, ce qui nous a donné à chaud

un canal d'entrefer de h = 1,45 mm et de largeur w = 14,56 mm, valeurs qui nous seront nécessaires par la suite, notamment pour la vélocimétrie Laser Doppler (§ Chapitre IV). Le taux de réduction de l'entrefer est ainsi de h/H = 0,08 (H = 18 mm).

	L (mm)	w (mm)	h (mm)
T = 20°C	30	14,50	1,50
T = 180-200°C	30	14,56	1,45

TAB. 3.3: *Géométrie des inserts à froid et à la température du procédé*

II.2 Courbes d'écoulement et stabilité des défauts de surface

II.2.1 Obtention des courbes d'écoulement

A l'aide de la mesure des débits et des pertes de charge mesurées par P_2 à différentes vitesses de rotation de la vis Ω, il est possible de remonter aux courbes d'écoulement apparentes du PEBDL à 180°C. Le taux de cisaillement apparent à la paroi s'exprime par :

$$\dot{\gamma}_a = \frac{6Q_m}{\rho_{PE} h^2 w} \tag{3.2}$$

Dans le cas où l'écoulement est sans glissement et homogène dans le canal, la contrainte de cisaillement apparente à la paroi peut être calculée par [Laun, 1983] :

$$\tau_P = \frac{h}{2(1+h/w)} \frac{\Delta P}{L} \tag{3.3}$$

II.2.2 Courbes d'écoulement et comparaison avec la rhéométrie capillaire

De manière à obtenir une température de sortie proche de 180-190 °C, nous avons imposé un profil de température linéaire de 175°C -180°C -185°C le long de la vis, avec une température de 180°C en sortie (Profil 1).

La courbe d'écoulement apparente du PEBDL en filière plate, avec les inserts en acier rectifié //, est présentée sur la figure 3.15, et comparée à celle obtenue par rhéométrie capillaire.

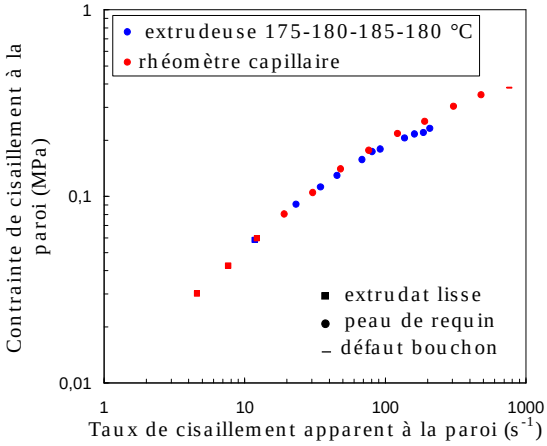


FIG. 3.15: *Comparaison des courbes d'écoulement apparentes du PEBDL en rhéométrie capillaire et en filière plate*

Ainsi, on note la quasi-superposition des deux courbes, alors que les effets d'entrée en filière plate n'ont pas été corrigés : ceux-ci doivent être assez faibles pour être négligés. Par contre, à partir de 150 s^{-1}, la courbe d'écoulement apparente en extrusion s'incline davantage,

avec une contrainte de cisaillement apparente plus faible dans le cas de l'extrusion avec filière plate. Cette diminution de la contrainte de cisaillement apparente est le signe d'une température plus grande en extrusion qu'en rhéomètrie capillaire.

La figure 3.16 montre en effet que la température de sortie est constante jusqu'à 20 tr/min, puis augmente rapidement et dépasse 190°C au-delà de 70 tr/min. Nous avons constaté que, dans ce cas, le défaut est hétérogène sur la largeur de l'extrudat, et se met à disparaître en suivant des génératrices parallèles à l'écoulement, du fait d'un échauffement important. Ainsi, nous vérifions l'importance de la température sur le défaut surfacique (§ Chapitre I). Par ailleurs, le nombre de Brinkman de 70 à 90 tr/min varie de Br = 0,98-0,75, avec η ~ 1100-900 Pas, T_p = 180°C et V = 40-51,5 mm/s. La température du polymère fondu est ainsi un peu plus gouvernée par les dissipations visqueuses qu'auparavant (§ II.1.1).

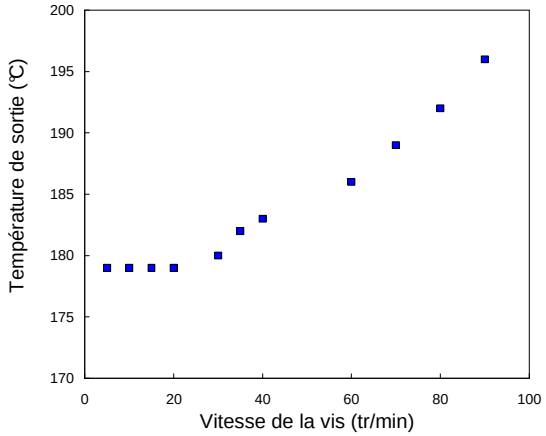


FIG. 3.16: *Température en sortie d'extrusion du PEBDL en fonction de la vitesse de rotation de la vis*

II.2.3 Influence de la température

Dans ce travail de thèse sur les PPAs en extrusion, nous avons voulu étudier l'influence du débit. Pour cela, il a fallu définir des conditions à grandes vitesses de vis, où l'écoulement du PEBDL soit stable. Or, l'échauffement en filière à partir de 70 tr/min provoque la disparition du défaut et la diminution de la pression.

Afin de limiter ces effets, nous avons étudié l'influence du profil de température sur les conditions d'écoulement. Comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, le nombre de Brinkman augmente à grande vitesse de vis, mais Br est toujours inférieur à 1 de Ω = 70 à 90 tr/min. Il est donc a priori possible d'abaisser la température du fondu en filière en diminuant l'apport d'énergie thermique, i.e. en modifiant le profil de température.

Pour avoir Br = 1 et T_S = 185°C à Ω =90 tr/min, il faut imposer à la paroi de la filière une température de 169°C. Nous avons donc testé deux types de profils de température assez plats le long du procédé, dont les températures T_1, T_2, T_3 et T_4 sont les suivantes (Fig. 3.12) : 170°C - 170°C -170°C -170°C pour le profil 2 ; 155°C-155°C-160°C-160°C pour le profil 3 ; et que nous avons comparé aux résultats obtenus avec le profil 1.

La figure 3.17 *(a)* montre une même évolution de la température de sortie pour les trois profils testés en fonction de la vitesse de la vis. Jusqu'à 20 tr/min, la température de sortie est constante, puis augmente de manière d'autant plus importante que le profil de température imposé est à basse température. Toutefois, on note qu'à 90 tr/min, la température de sortie est égale à 192°C pour le profil 2 et 183°C pour le profil 3. L'estimation d'abaissement de la température de sortie réalisée avec le nombre de Brinkman est donc assez correcte.

Les courbes d'écoulement obtenues avec les différents profils de température se rangent dans l'ordre décroissant des températures (Fig. 3.17 *(b)*). Par ailleurs, le défaut apparaît stable pour les profils 2 et 3, quelle que soit la vitesse de rotation de la vis.

Nous avons donc sélectionné les conditions d'extrusion pour lesquelles la température de sortie du polymère fondu est voisine de 180-185°C (Fig. 3.18 *(a)*), ce qui nous permet d'obtenir la courbe d'écoulement apparente de la figure 3.18 *(b)*. On observe ainsi une meilleure superposition des courbes d'écoulement obtenues en extrusion et en rhéométrie capillaire. Par la suite, nous ne décrirons les défauts que dans ces conditions optimisées qui sont proches de celles des procédés réels. En effet, les temps de séjour dans l'extrudeuse sont notamment de 70 à 175 secondes pour les vitesses de vis Ω de 35 à 90 tr/min.

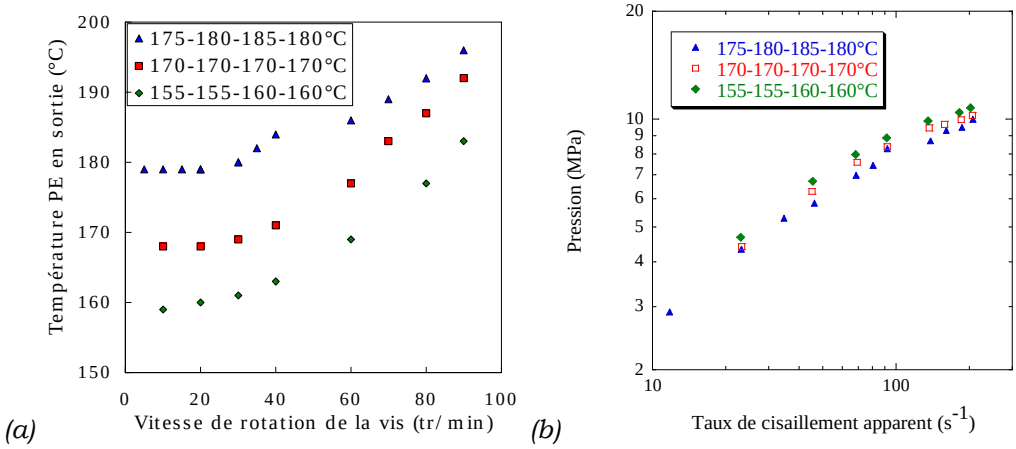


FIG. 3.17: *Influence du profil de température: (a) Température de sortie en fonction de la vitesse de la vis, (b) courbes d'écoulement apparentes*

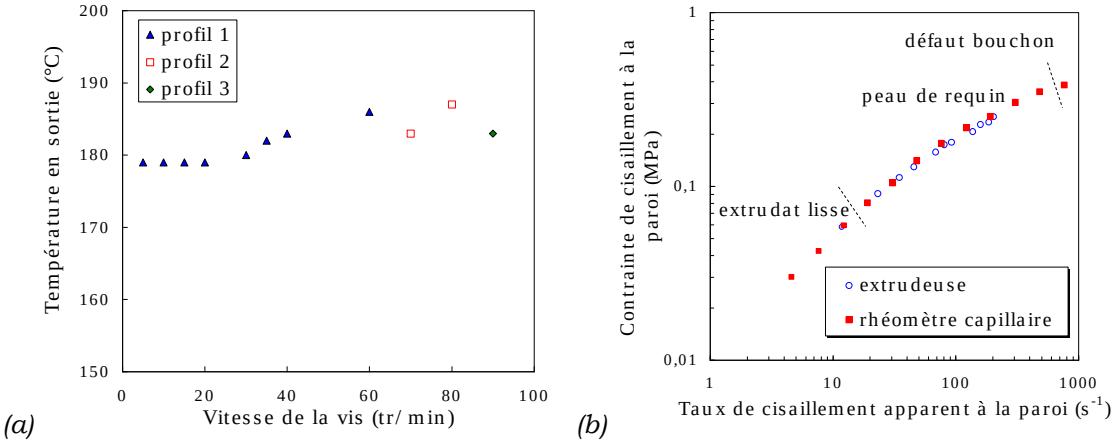


FIG. 3.18: *(a) Courbe de la température de sortie en fonction de Ω, recomposée à partir des profils de température testés (b) Courbe d'écoulement apparente correspondante et comparaison avec la rhéométrie capillaire.*

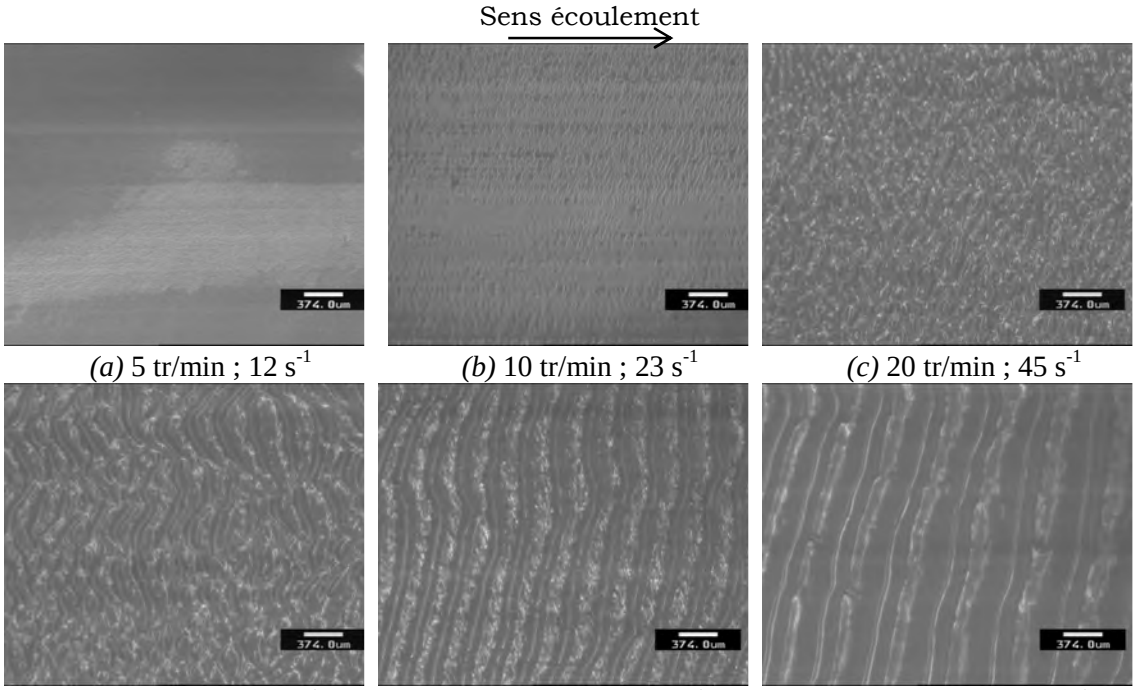
II.3 Caractérisation du défaut de surface en extrusion

II.3.1 Observation des extrudats

Les défauts de surface ont été analysés après extrusion dans la filière plate avec inserts en acier et rectifiés parallèlement à l'écoulement. Afin d'éviter les effets de bord, nous ne comparons et analysons les défauts que sur la largeur centrale de la plaque extrudée, soit donc de z = - 5 mm à z = + 5 mm (Fig. 3.19).

A la plus basse vitesse de vis testée, qui correspond à un taux de cisaillement apparent de 12 s^{-1}, l'extrudat apparaît complètement lisse (12 s^{-1}). Dès la seconde vitesse de vis testée, les extrudats présentent le défaut de surface (23 s^{-1}) sur les deux faces du film. Ainsi, la transition extrudat lisse/rugueux s'effectue dans la même gamme de taux de cisaillement apparent qu'en

rhéométrie capillaire, trouvée entre 15 et 20 s^{-1} (Fig. 3.18). La contrainte de cisaillement critique est elle aussi similaire à celle trouvée par rhéométrie capillaire : d'après la figure 3.18 *(b)*, elle se trouve comprise entre 0,06 et 0,09 MPa. La surface extrudée présente ensuite à débit croissant un défaut d'amplitude plus grande, avec apparition d'une période dans la direction d'extrusion mais qui n'est pas très régulière dans le sens transversal à l'écoulement (45 s^{-1}). Enfin, on assiste au développement d'un défaut en forme de vagues fortement organisé et d'amplitude grandissante à taux de cisaillement apparent croissant (81, 137 et 207 s^{-1}).



(a) 5 tr/min ; 12 s^{-1} *(b)* 10 tr/min ; 23 s^{-1} *(c)* 20 tr/min ; 45 s^{-1}

(d) 35 tr/min ; 81 s^{-1} *(e)* 60 tr/min ; 137 s^{-1} *(e)* 90 tr/min ; 207 s^{-1}

FIG. 3.19: *Photos des extrudats sous loupe binoculaire. Les vitesses de vis et taux de cisaillement apparents sont notés au-dessous de chaque photo.*

Le défaut organisé a la même asymétrie qu'en rhéométrie capillaire, mais avec une crête plus douce (Fig. 3.20).

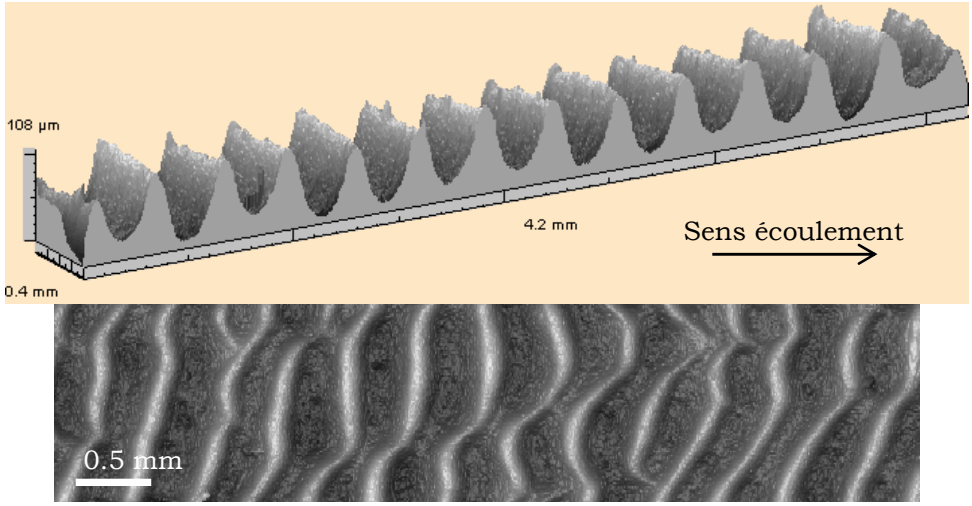


FIG. 3.20: *Reconstitution du défaut obtenu par rugosimétrie optique avec l'AltiSurf 500 à Ω = 60 tr/min ; $\dot{\gamma}_a$ = 137 s^{-1} : (a) Profil 3 D, (b) Vue de dessus.*

II.3.2 Analyse quantitative et comparaison avec la rhéométrie capillaire

La quantification des défauts de surface a été réalisée par rugosimétrie 3D optique, étant donné que c'est la méthode la plus complète et qui recouvre l'ensemble du domaine de mesure des défauts surfaciques (§ Annexe III).

Les courbes d'amplitude et période du défaut surfacique sont présentées et comparées à celles obtenues en rhéométrie capillaire sur la figure 3.21. Comme nous avons vu que les courbes d'amplitude et de période des défauts en rhéométrie capillaire étaient superposables pour un diamètre donné, nous avons seulement représenté celles à *L/D* =16. Ces résultats sont également davantage comparables avec ceux obtenus avec la filière plate de rapport voisin *L/h* = 20,7.

Tout d'abord, nous notons que les courbes de *A* et ***T*** évoluent de la même manière que pour les extrudats issus de la rhéométrie capillaire. L'amplitude et la période du défaut augmentent bien avec le taux de cisaillement apparent ou la contrainte de cisaillement, avec une période de défaut qui apparaît à même taux de cisaillement ou contrainte critique qu'en rhéométrie capillaire. Toutefois, le défaut sur les plaques extrudées n'est pas de taille comparable à celui obtenu par rhéométrie capillaire : celui-ci est, à même contrainte ou taux de cisaillement, 3 à 5 fois plus grand en amplitude et en période. Il n'a pas non plus été possible de superposer les courbes de *A* et ***T*** en fonction de la vitesse moyenne de sortie des extrudats. Le fait que l'écoulement ne soit pas tout à fait bidimensionnel en filière plate peut entraîner une sous-évaluation de la vitesse moyenne et du taux de cisaillement à la paroi, ce qui irait dans le bon sens pour la superposition des courbes. Cependant, comme nous le verrons en vélocimétrie Laser Doppler (LDV) (§ Chapitre IV), cela ne dépasse pas les 8 % et ne permet pas d'expliquer que les défauts en extrusion soient près de quatre fois plus importants qu'en rhéométrie capillaire.

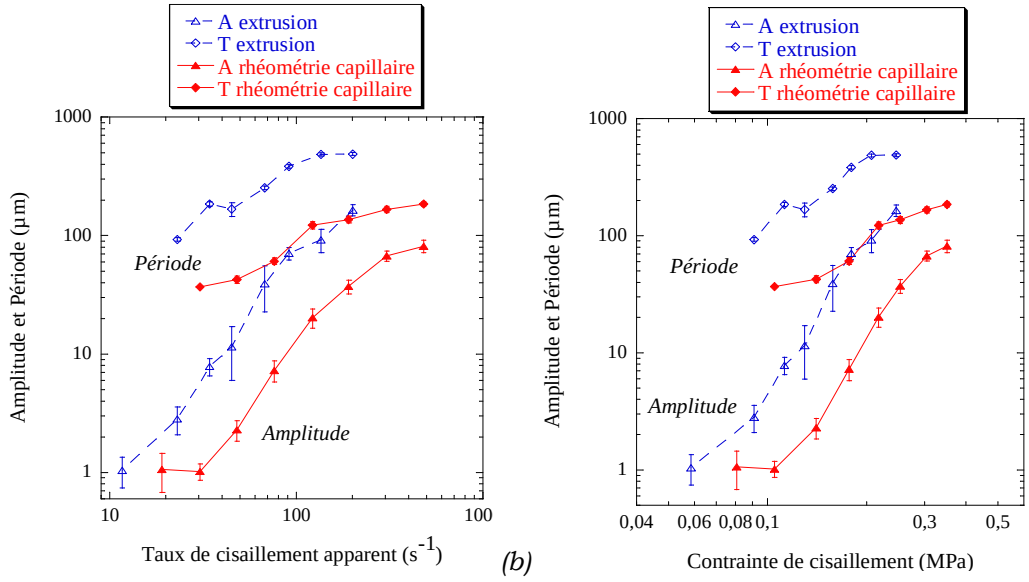


FIG. 3.21: *Périodes et amplitudes des défauts obtenues en rhéométrie capillaire et en extrusion en fonction (a) du taux de cisaillement apparent à la paroi, (b) de la contrainte de cisaillement réelle à la paroi.*

De plus, si l'on trace la période du défaut en fonction de son amplitude comme pour la figure 3.10, les deux courbes obtenues en rhéométrie capillaire et en extrusion sont disctintes (Fig. 3.22). Par conséquent, il semble que la fissuration de la peau de l'extrudat obtenue en extrusion à la sortie de la filière plate soit différente de celle obtenue en rhéométrie à la sortie de la filière capillaire. Si le modèle élastique est valide, cela signifie que la fissure n'est créée que

par la moitié de l'énergie élastique stockée dans la demi-sphère connexe (***T*** ≈ 4 *A*, Fig. 3.22). Or, la principale différence dans l'écoulement est le passage d'une géométrie cylindrique à une géométrie parallélépipédique. Il est possible que cette géométrie ait une influence sur l'énergie élastique stockée et donc sur la taille de l'instabilité surfacique. Néanmoins, nous n'avons pas trouvé de travaux ayant comparé les défauts de surface dans ces deux types de géométrie, la question reste donc ouverte.

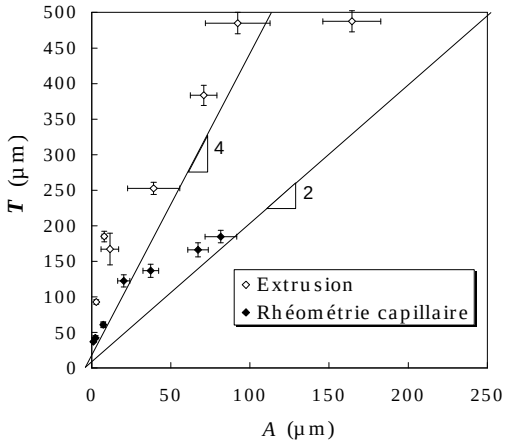


FIG. 3.22: *Evolutions de la période en fonction de l'amplitude du défaut obtenues en rhéométrie capillaire et en extrusion*

II.4 Influence de l'état de surface de la filière

La bibliographie fait état de l'influence de la surface de la filière sur le défaut surfacique (§ Chapitre I, I.2.4), il est donc intéressant de regarder l'influence de la rugosité ou de la nature métallique des inserts sur le défaut de peau de requin et sur la courbe d'écoulement.

La figure 3.23 montre que les paramètres d'extrusion sont les mêmes à 60 tr/min, quel que soit le type de surface utilisé.

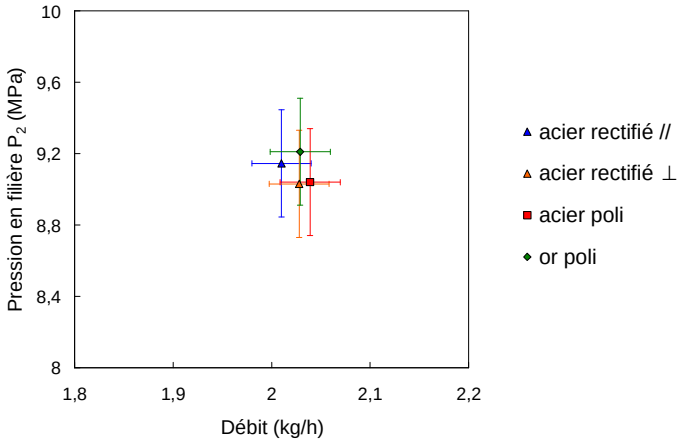


FIG. 3.23: *Couple pression/ débit à Ω = 60 tr/ min pour les différents états de surface étudiés*

Par contre, la rugosité de surface des inserts peut jouer un rôle sur le défaut de surface, comme le montre sur la figure 3.24 les observations optiques de la surface des extrudats.

En effet, on distingue deux groupes de défaut de peau de requin:

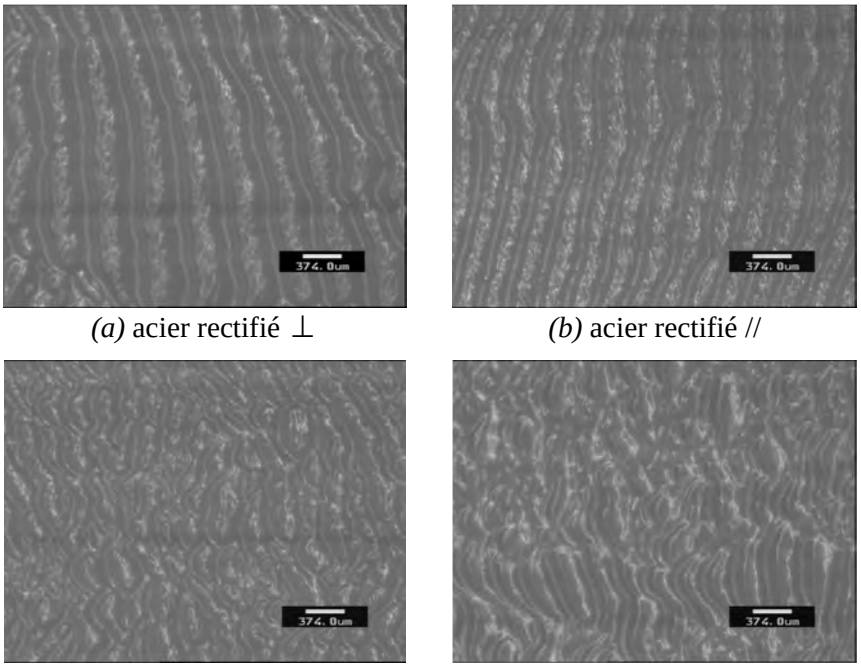
- Les inserts rectifiés permettent le développement d'un défaut de peau de requin très prononcé, en forme de vagues perpendiculaires au sens d'extrusion.

- Les inserts polis induisent des défauts surfaciques d'amplitude moins grande et de période moins bien définie.

Par conséquent, nous constatons, comme El Kissi et Piau (1994) et Wang et al. (1996) (§ Chapitre I, I.2.4) qu'un état de surface de filière moins rugueux entraîne un défaut de surface moins prononcé.

La nature du métal en surface semble avoir moins d'effet sur l'amplitude et la période du défaut de peau de requin.

Toutefois, la quantification des défauts représentée sur le tableau 3.4 montre que le défaut surfacique est davantage prononcé dans le cas de la filière polie recouverte d'or que dans le cas de la filière polie acier. La taille des défauts dépend ainsi de l'état de surface de la filière qui doit induire un état plus ou moins contraint à la paroi. Il se pourrait ainsi qu'il y ait du glissement microscopique avec les surfaces polies, mais qui ne soit pas visible par les paramètres macroscopiques d'extrusion puisque nous avons noté une même perte de charge en filière et un même débit de matière pour toutes les filières testées (Fig. 3.23).



(a) acier rectifié ⊥ *(b)* acier rectifié //

(c) acier poli *(d)* or poli

FIG. 3.24: *Photos des extrudats sous loupe binoculaire obtenus avec différentes surfaces de filière. Ω = 60 tr/min, $\dot{\gamma}_a$ = 137 s^{-1}.*

	Acier			Or
	Rectifié //	Rectifié ⊥	poli	poli
A (µm)	87 ± 14	87 ± 13	48 ± 12	59 ± 6
T (µm)	368 ± 15	385 ± 17	259 ± 11	313 ± 4

TAB. 3.4: *Amplitude et période du défaut surfacique obtenu avec différentes surfaces de filière. Ω = 60 tr/min, $\dot{\gamma}_a$ = 137 s^{-1}.*

III Bilan

Cette étude du défaut de peau de requin du PEBDL a permis de constater que, malgré des déformations de cisaillement moins homogènes présentes en extrusion, les courbes d'écoulement en rhéométrie capillaire et en extrusion sont très similaires. A contrario, les amplitudes et périodes des défauts sont très différentes avec les deux outils, même si les courbes suivent une évolution similaire, avec les mêmes taux de cisaillement et contrainte critiques d'apparition du défaut surfacique.

Les différences notées pourraient être causées par la différence de géométrie d'écoulement utilisée. Malgré tout, nous sommes arrivés à définir des conditions opératoires en extrusion où le défaut de peau de requin est bien visible, et maintenu dans un écoulement stable, quelle que la surface utilisée pour simuler la contraction de la filière. Les conditions expérimentales choisies pour étudier les PPAs sont résumées dans le tableau 3.5.

Profil de temperature (°C)	Vitesse de vis (tr/min)	Nature de la surface de la filière	Rugosité de la filière
Profil 1: 175-180-185-180	60	Acier	Rectifiée //
			Rectifiée ⊥
			Polie
		Or	Polie
	35	Acier	Rectifiée //
Profil 3: 155-155-160-160	90	Acier	Rectifiée //

TAB. 3.5: *Conditions opératoires sélectionnées pour l'étude des PPAs en extrusion*

CHAPITRE 4

Mécanismes d'action des PPAs en extrusion

CHAPITRE 4

Mécanismes d'action des PPAs en extrusion

I PRINCIPE DES TECHNIQUES DEVELOPPEES EN FILIERE PLATE 113

I.1 Mesures des vitesses à la paroi par vélocimétrie laser Doppler 113

I.1.1 Principe 113
I.1.2 Montage optique 114
I.1.3 Conditions opératoires 115
I.1.4 Profils de vitesse en filière 115

I.2 Observation et quantification des dépôts à la paroi 118

I.2.1 Récupération des dépôts 118
I.2.2 Méthodes d'observation des dépôts 118
I.2.3 Les dépôts observés off-line sont-ils identiques aux dépôts in-situ ? 120
I.2.4 Méthode de quantification des dépôts 123

I.3 Mode opératoire 126

I.4 Conclusion 128

II ETUDE CINETIQUE DE L'ACTION DU PPA FP-2 EN EXTRUSION 128

II.1 Actions macroscopiques 128

II.1.1 Evolution du défaut de peau de requin 128
II.1.2 Evolution des paramètres d'extrusion 129
II.1.3 Définitions des phases caractéristiques de l'action du FP-2 130

II.2 Actions mésoscopiques 131

II.2.1 Evolution des profils de vitesse en filière 131
II.2.2 Evolution de l'écoulement à la paroi 132

II.3 Actions microscopiques 133

II.3.1 Dépôts fluorés en régime permanent 133
II.3.2 Evolution des dépôts fluorés en régime transitoire 137
II.3.3 Des dépôts réellement hétérogènes ? 140
II.3.4 Grandeurs caractéristiques du dépôt 143

II.4 Comparaison des actions multi-échelles du FP-2 146

II.4.1 Dépôt et glissement local à la paroi 146
II.4.2 Dépôt et défaut surfacique en sortie de filière 147

II.5 Conclusion 150

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, les mécanismes d'action des PPAs doivent être étudiés en continu dans un outil de transformation, ce qui n'est pas le cas du rhéomètre capillaire étant donné les cycles de réalimentation en produits. Il est clair que réaliser l'étude expérimentale en procédé continu de transformation industriel n'est pas non plus évident, du fait des écoulements plus complexes qui sont présents et des débits de matière plus importants. L'utilisation d'une extrudeuse de laboratoire permet de concilier les avantages du rhéomètre – débits de matière modérés, écoulement de cisaillement simple en filière, contrôle de la température – et les avantages d'une extrudeuse industrielle – alimentation en continu, fusion et convoyage de la matière comme dans un procédé industriel –.

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps les techniques mises au point en extrusion pour étudier l'action des PPAs et, dans un second temps, l'expérience de référence qui montre les principaux résultats sur les PPAs en extrusion.

I Principe des techniques développées en filière plate

Le procédé d'extrusion et les conditions opératoires sont ceux présentés au Chapitre III, nous décrivons ici les techniques de mesure développées en filière plate à parois transparentes, notamment la vélocimétrie Laser Doppler (LDV) et l'analyse post-extrusion des dépôts de PPA en filière.

I.1 Mesures des vitesses à la paroi par vélocimétrie laser Doppler

Comme nous l'avons constaté dans le Chapitre I, les PPAs jouent un rôle prépondérant sur les conditions d'écoulement à la paroi. Nous avons donc adapté la technique de vélocimétrie laser Doppler (LDV) à l'étude cinétique de l'action des PPAs en filière.

I.1.1 Principe

La vélocimétrie laser Doppler (LDV) est une technique qui exploite l'effet Doppler. Elle repose sur la variation apparente de la fréquence de l'onde optique réémise par une source secondaire en mouvement.

Pour cela, un réseau de franges d'interférence est créé par le volume d'intersection (appelé « volume de mesure », VM) de deux faisceaux laser cohérents. Lorsqu'une particule rentre dans le volume de mesure, elle traverse alternativement des franges sombres et brillantes. La lumière diffusée par cette particule (appelée « bouffée Doppler ») est alors modulée en intensité à une fréquence $v_d = u_y/p$, où p est le pas du réseau de franges (ou interfrange) et u_y la projection de la vitesse de la particule sur la normale au plan du réseau d'interférence (Fig. 4.1).

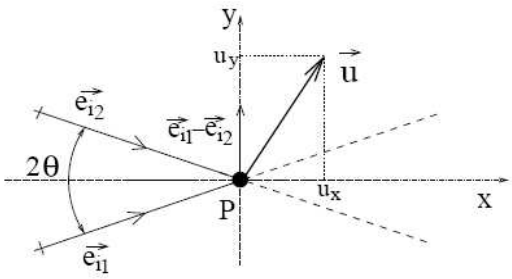


FIG. 4.1: *Principe de la vélocimétrie Laser Doppler. Les deux faisceaux laser sont notés* e_{i1} *et* e_{i2} *.*

On remarque, d'après l'expression de p, que l'interfrange est indépendante de l'indice de réfraction du milieu considéré :

$$p = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad avec \quad \lambda = \lambda_0 / \mu \quad et \quad \sin\theta = \sin\theta_0 / \mu \tag{4.1}$$

où μ est l'indice de réfraction du milieu, λ et λ_0 respectivement la longueur d'onde du Laser dans le milieu considéré et dans l'air, 2θ et $2\theta_0$ respectivement les angles entre les faisceaux laser dans le milieu considéré et dans l'air.

I.1.2 Montage optique

Le montage optique utilisé est un système Dantec Measurement Technology à une composante de mesure. Il comprend une unité laser (FlowLite) contenant le laser He-Ne (λ_0 = 632,8 nm), la tête optique et la partie électronique BSA.

Les deux faisceaux laser sont créés à partir de la même source He-Ne grâce à un séparateur de faisceaux dans l'unité laser. Des fibres optiques amènent les faisceaux dans la tête optique, où une lentille de distance focale f = 159,2 mm et d'ouverture D = 38,0 mm les fait converger. La lumière diffuse est ensuite collectée par réflexion dans la tête optique à l'aide d'une lentille, avant d'être envoyée dans le photomultiplicateur du BSA. Un analyseur de fréquence dans le BSA va alors déconvoluer le signal, faire sa transformée de Fourier pour récupérer la vitesse locale mesurée dans les bouffées Doppler récoltées.

Le logiciel BSA Flow Software 2.12 (Dantec) permet de piloter le BSA et le banc de déplacement. Ce dernier est mobile dans les deux directions X et Y avec un pas minimal de 25 µm (Fig. 4.2). Le troisième axe Z est contrôlé par une vis micrométrique de résolution spatiale 10 µm. Etant donné la différence d'indice de réfraction du polyéthylène par rapport à l'air, il faut corriger suivant Z le déplacement dans l'écoulement de $(\tan\theta / \tan\theta_0).dz \approx \mu.dz$, où dz est le déplacement de la vis micrométrique.

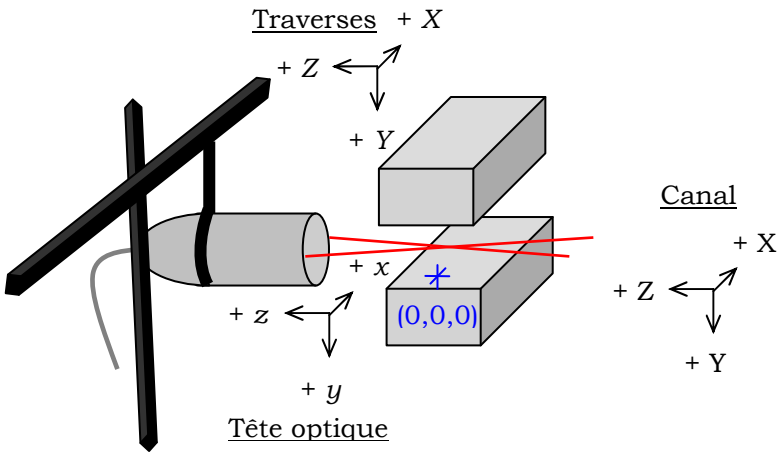
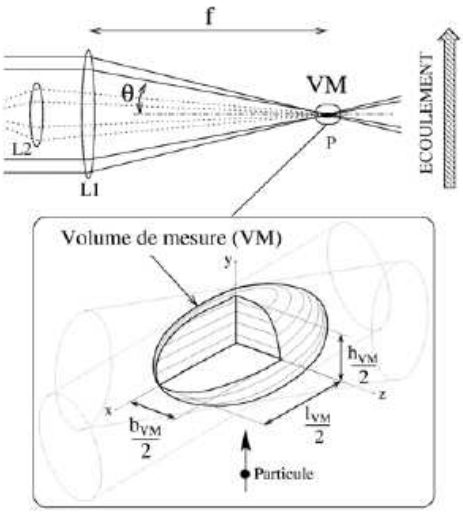


FIG. 4.2: *Systèmes de coordonnées des différents éléments pour la LDV en filière*

D'autre part, lorsque les faisceaux sont dans le plan horizontal ($x0z$), les franges sont verticales ($0y$) et la composante de la vitesse mesurée est suivant x (cas de la figure 4.2). En revanche, lorsque les faisceaux sont dans le plan vertical ($x0y$), les franges sont horizontales ($0x$) et la composante de la vitesse mesurée est suivant y (cas de la figure 4.3). Le volume de mesure, représenté sur la figure 4.2, a des dimensions dans le polyéthylène inférieures à celles dans l'air, du fait d'un indice de réfraction supérieur à 1, de l'ordre de $n \approx 1{,}4$ à 180°C [Robert, 2001].



θ_0 = Arctan ($D/2f$) = 6,08°
θ = Arcsin (sin θ_0 /μ) = 4,85°

Nombre de franges N(PE) = 20
Interfrange p = 2,7 μm

Longueur l_{VM}(PE) = 637 μm
Largeur b_{VM} (PE) = 54 μm
Hauteur h_{VM} (PE) = 54 μm

FIG. 4.3: *Représentation du volume de mesure du système LDV [Robert, 2001].*

I.1.3 Conditions opératoires

Cette méthode de mesure de vitesse dans l'écoulement a l'avantage d'être non-intrusive : elle permet de réaliser des mesures in-situ sans perturber l'écoulement. Elle nécessite cependant un milieu optique transparent constitué de petites particules en suspension passant à travers le VM. Dans notre cas, le PEBDL fondu à 185°C est bien transparent. Par contre, l'ensemencement naturel par des poussières ou des gels est insuffisant, d'autant plus qu'il nous faut collecter de nombreuses bouffées Doppler en un laps de temps le plus court possible. En effet, pour pouvoir étudier l'évolution des profils de vitesse avec PPA, il faut limiter dans le temps les acquisitions. Comme le PEBDL ne contient pas assez de particules réfléchissant la lumière, des microbilles de silice creuse argentée de quelques micromètres de diamètre (Dantec Dynamics) et servant de particules d'ensemencement, sont ajoutées à une concentration de 20 à 30 ppm, de manière à avoir près de 70 bouffées Doppler en 7 s, ce qui est le temps d'acquisition en chaque position Y dans les expériences avec PPA.

Etant donnée la géométrie bidimensionnelle de l'écoulement dans le canal de la filière transparente, le champ de vitesse n'a pas de composante transverse à l'écoulement V_Y: seules les vitesses longitudinales V_x seront donc mesurées.

Les axes sont positionnés comme suit (Fig. 4.2) : +X dans le sens de l'écoulement, +Y suivant l'épaisseur et +Z suivant la largeur. L'origine des axes est prise pour X en entrée de la filière, pour Y et Z aux milieux respectifs de la hauteur et de la largeur du canal. Pour aligner correctement l'optique de la LDV, plusieurs réglages micrométriques sont nécessaires : en effet, les trois systèmes d'axes, de la filière, du banc de déplacement et de la tête optique, doivent être parfaitement parallèles. Ces réglages mécaniques sont longs et minutieux, et ne sont entièrement validés que quand les profils transversaux $V_X(Y)$ dans la filière sont symétriques et de taille égale à l'entrefer moins la résolution spatiale du VM. En effet, le volume de mesure de taille finie limite l'approche physique de la paroi : ainsi, il n'est pas possible de faire des mesures à moins de 27 µm de la paroi dans le polyéthylène. Dans notre cas, h = 1,45 mm, le profil peut donc être mesuré sur 1,40 mm.

Quant aux mesures des vitesses longitudinales suivant X, sur les 30 mm de longueur des inserts, elles ne peuvent être réalisées que jusqu'à X ≤ 27 mm étant donné l'angle d'entrée du faisceau laser.

I.1.4 Profils de vitesse en filière

Un premier moyen de vérifier le parallélisme des différents éléments est de regarder le profil de vitesse longitudinal $V_X(X)$. La figure 4.4 montre que le profil de vitesse longitudinal

$V_X(X)$ dans le réservoir et le canal en (Z = 0, Y = 0) est bien reproductible. La vitesse longitudinale V_X au centre de l'écoulement s'accélère dans le réservoir du fait de la contraction, puis subit un « overshoot » sur les 6 premiers millimètres dans le canal, avant de se stabiliser. Cet overshoot est couramment observé dans les écoulements de fluides viscoélastiques. Il est assez peu étalé puisqu'il disparaît pour X/h > 3,4. Ce résultat est similaire à celui de Hertel (2007) qui montre l'établissement de l'écoulement d'un PEBDL pour X/h > 3. L'auteur relie cela au fait que le temps de relaxation du PEBDL est faible, permettant d'arriver rapidement à un écoulement stable. Ceci est aussi notre cas puisque le PEBDL de l'étude a un temps de relaxation moyen faible de 0,22 s (§ Chapitre II). A partir de X = 20 mm, la vitesse centrale ré-augmente de près de 3%, ce qui a déjà été observé expérimentalement [Hertel, 2007] et numériquement [Mitsoulis, 1985].

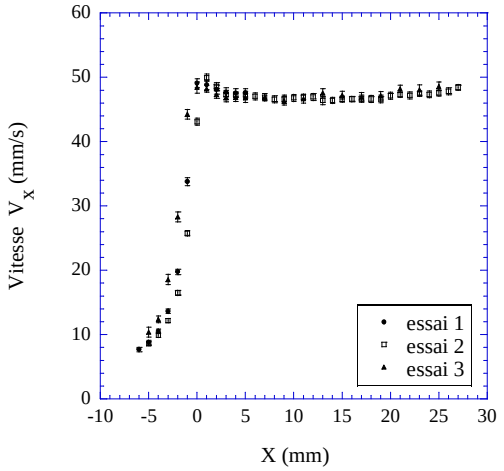


FIG. 4.4: *Profil de vitesse longitudinal $V_x(X)$ du PEBDL dans le réservoir et le canal en (Y= 0, Z = 0). Ω = 60 tr/min, Q = 2 kg/h, acier rectifié //.*

La deuxième vérification à réaliser pour contrôler le parallélisme du dispositif de vélocimétrie est la symétrie et la reproductibilité des profils de vitesse transversaux $V_X(Y)$ dans le canal. La figure 4.5 présente en effet des profils de vitesse de type Poiseuille bien symétriques, réalisés en (X = + 15 mm, Z = 0). Les profils de vitesse sont plus aplatis au centre que les profils de vitesse de Poiseuille des fluides newtoniens, du fait de la pseudoplasticité du PEBDL.

Les profils de vitesse transversaux $V_X(Y)$ dans un écoulement de cisaillement sont, de manière courante, lissés par une loi puissance, qui permet de prendre en compte le caractère pseudoplastique des polyoléfines [McKelvey, 1962, Piau et al., 1995, a, Schmidt et al., 1999, Migler et al., 2001, Hertel, 2007]. L'expression de la vitesse en loi puissance est donnée par :

$$V_x(Y) = V_S + (V_{\max} - V_S)\left[1 - \left|\frac{2Y}{h}\right|^{1+1/m}\right] \tag{4.2}$$

où V_s est la vitesse de glissement à la paroi, V_{max} est la vitesse en y = 0, m l'indice de la loi puissance. L'indice m du PEBDL (Tab. 4.1) est calculé à partir de la pente k=1-m de sa courbe de viscosité au taux de cisaillement considéré de 137 s^{-1} (§ Chapitre II, II.1).

La figure 4.5 montre que le lissage des profils de vitesse par la loi puissance est correct, avec contact collant à la paroi (V_s = 0). La vitesse moyenne, calculée à partir de $V_{\max}$ (eq. 4.3), surestime de 7,3 % la vitesse moyenne réelle obtenue à partir du débit. Ceci est causé par la présence des bords latéraux où l'écoulement est plus lent, induisant une vitesse moyenne au centre plus grande. Piau et al. (1995, a) qui ont aussi utilisé une filière plate transparente, constatent ces mêmes effets de bords.

$$V_{moy} = V_{\max} \frac{1+1/m}{2+1/m} \tag{4.3}$$

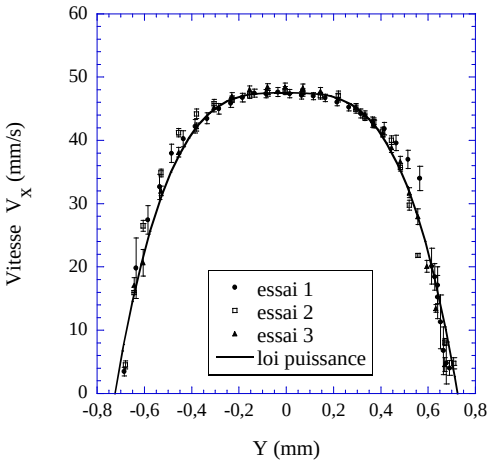


FIG. 4.5: *Profils de vitesse du PEBDL dans le canal en (X = 15 mm, Z =0) et lissage par la loi puissance avec m=0,425, V_s=0 et V_{max}=47,5 mm/s. Ω = 60 tr/min, Q = 2 kg/h, acier rectifié //.*

			Valeurs moyennes		(X = 15 mm, Z = 0)	
N	$\dot{\gamma}_a$	m	Q	V_{moy}	V_{max}	V_{moy}
tr/min	s^{-1}		kg/h	mm/s	mm/s	mm/s
60	137	0,425	2,01	34,1	47,5	36,6

TAB. 4.1: *Grandeurs caractéristiques de l'écoulement du PEBDL à 60 tr/min*

Les profils de vitesse $V_X(Y)$ mesurés au travers de la filière suivant Z confirment que l'écoulement est bidimensionnel seulement sur ΔZ = ± 5,25 mm. Au-delà, les vitesses dans l'écoulement sont plus petites (Fig. 4.6). Par ailleurs, la détection des bords latéraux du canal à l'aide de la vis micrométrique, distant de *dz*, dans le polyéthylène, a permis d'évaluer l'indice de réfraction du PEBDL par $n \approx w/dz$ (§ I.2). La valeur trouvée de n = 1,38 est en très bon accord avec la littérature [Robert, 2001].

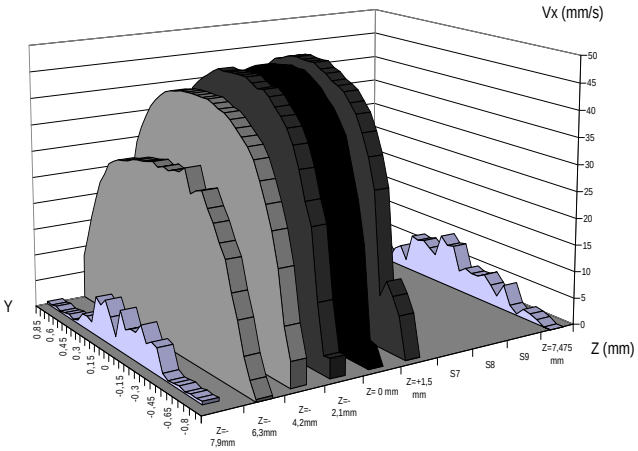


FIG. 4.6: *Profils de vitesse du PEBDL sur la largeur du canal en (X = 15 mm). Ω = 60 tr/min, Q = 2kg/h, $\dot{\gamma}_a$ = 137 s^{-1}, inserts acier rectifiés //.*

I.2 Observation et quantification des dépôts à la paroi

Le dépôt en filière des polymères fluorés est un des phénomènes les moins compris et les moins étudiés du comportement des PPAs en extrusion. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à développer un mode opératoire de récupération et d'analyse de ces dépôts.

I.2.1 Récupération des dépôts

Pour récupérer les dépôts en filière, il faut se débarrasser du PEBDL se trouvant entre les surfaces de celle-ci. Nous avons testé successivement plusieurs techniques, dont certaines sont issues de la littérature, afin de trouver le meilleur protocole de récupération des inserts :

- Attaque par acide chlorhydrique de la filière [Ho-Kei Lo et al., 1999]. En testant ce mode opératoire, nous récupérons la majorité du dépôt du côté polymère, ce qui ne permet pas de bien voir la morphologie du dépôt.
- Dissolution du polyéthylène dans du xylène [Lee et White, 1999]. Une telle expérimentation a bien permis la dissolution du PEBDL mais a aussi entraîné le décollement du dépôt. Bien que l'essai ne fut pas concluant, il a cependant montré que le dépôt n'est pas fixé par des liaisons fortes sur la filière.
- Pelage du « sandwich-polymère » entre les surfaces de la filière [Lavallée, 2005]. En testant le protocole à chaud, nous notons que la plupart du dépôt est récupérée du côté insert. Cependant, le fait que le polymère fluoré soit encore fondu pendant le pelage entraîne par endroit le déplacement du dépôt. Le pelage à froid, réalisé en faisant une trempe à l'azote liquide ou une trempe lente à l'eau, a par contre provoqué le déchirement du dépôt. Il est alors venu l'idée d'effectuer une trempe rapide des inserts dans de l'eau distillée à température ambiante avant de les décoller, ce qui a permis de récupérer correctement la quasi-totalité des dépôts fluorés du côté des inserts. Nous pensons que, lors de la trempe rapide à l'eau, le fluoropolymère, dont la température de cristallisation est beaucoup plus élevée que celle du polyéthylène (§ Chapitre II), se cristallise tandis que le polyéthylène reste fondu, rendant possible une rupture à l'interface polyéthylène/fluoropolymère.

De plus, pour faciliter le pelage, nous avons fabriqué des inserts parallélépipédiques avec une marche qui permet de faire un bras de levier (Fig. 4.7). La trempe rapide à l'eau est ainsi réalisée 8 minutes après arrêt de l'écoulement dans l'extrudeuse.

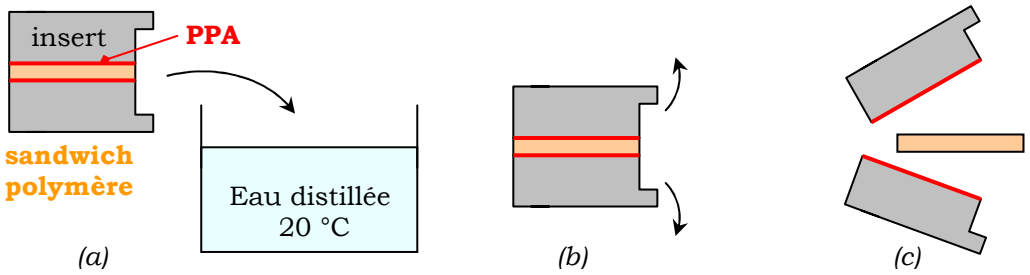


FIG. 4.7: *Schématisation du décollement des inserts par trempe rapide dans l'eau*

I.2.2 Méthodes d'observation des dépôts

Dans un premier temps, nous avons essayé de regarder les dépôts par microscopie optique. Pour plusieurs raisons, la tentative n'a pas abouti :

- Tout d'abord, les dépôts de PPAs sont de taille micrométrique, il faut donc un grossissement minimum de 100 ;
- Ensuite, la rugosité micrométrique de la filière rectifiée empêche l'observation du dépôt par réflexion optique.

L'observation des dépôts doit donc être réalisée à plus fort grandissement, avec une analyse qui permet de localiser le dépôt sans forcément voir la topographie de surface. La microscopie électronique à balayage, couplée à un détecteur BSE, permet ainsi de concilier des observations à fort grandissement sans être gêné par la rugosité de la surface analysée. En effet, le détecteur BSE permet de voir les contrastes en terme d'élément chimique, alors que le détecteur SE permet de noter davantage la topographie de surface. Pour cela, nous avons utilisé le MEB Philips XL30 ESEM LaB6 en mode Hivac pour les inserts métalliques et en mode pression contrôlée pour le sandwich-polymère isolant.

Un exemple des surfaces observées avec et sans dépôt de PPA est donné sur la figure 4.8 avec les deux détecteurs du MEB[i]. La surface avec dépôt laisse apparaître des lignes de FP-2 qui sont bien foncées et contrastées avec le détecteur BSE. L'analyse EDX confirme que ces lignes sont des dépôts de fluoropolymère. Le détecteur SE permet plus de voir la topographie de surface et donc notamment la forme du dépôt fluoré. En inclinant la surface, ce détecteur permet la mesure de l'épaisseur du dépôt (Fig. 4.9).

Du côté de la surface du sandwich-polymère, on retrouve l'empreinte en négatif du dépôt[ii], ainsi que quelques petites gouttes de PPA (en blanc) restées ancrées dans le polyéthylène (Fig. 4.10).

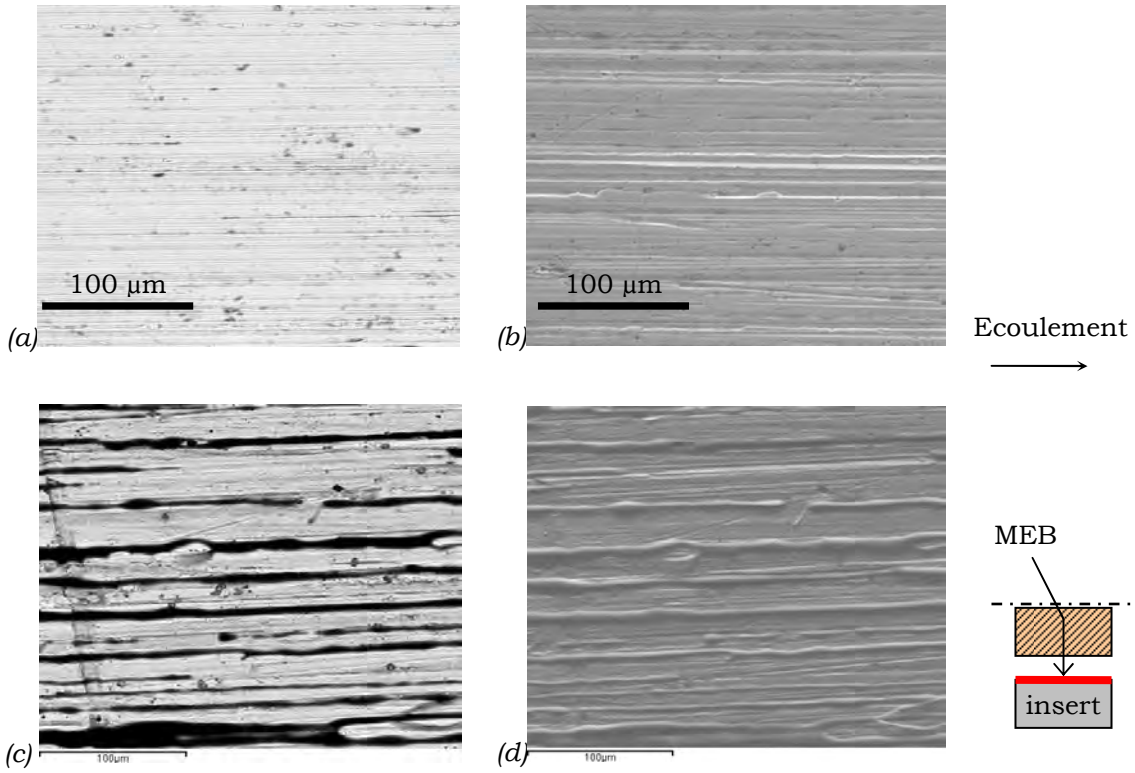


FIG. 4.8: *Surface des inserts observés au MEB (20 keV, mode Hivac). Sans dépôt : (a) détecteur BSE (b) détecteur SE. Avec dépôt de FP-2 : (c) détecteur BSE (d) détecteur SE.*

[i] Par la suite, toutes les images du dépôt seront présentées avec le sens de l'écoulement allant de gauche à droite.

[ii] L'empreinte des dépôts apparaît en sombre car il n'y a pas d'émission d'électrons à partir de ces zones qui sont en creux.

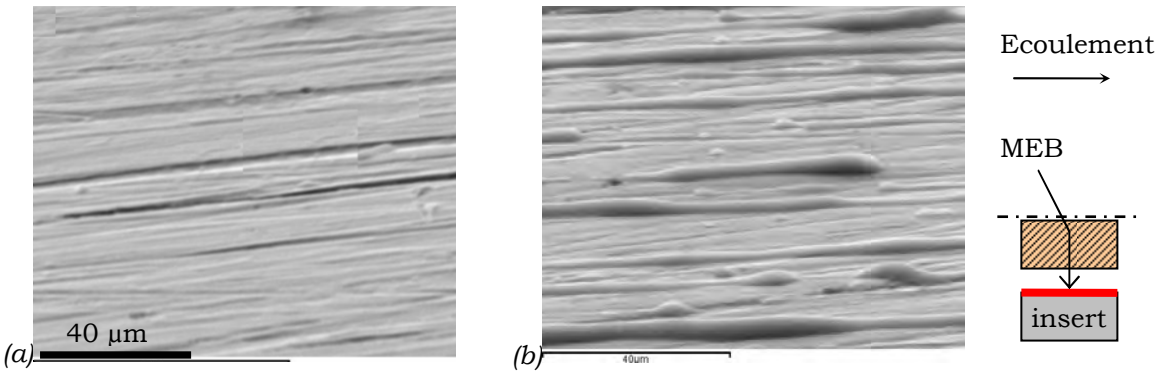


FIG. 4.9: *Surface des inserts inclinés à 70° et observés au MEB avec le détecteur SE (20 keV, mode Hivac). (a) sans dépôt, (b) avec dépôt de FP-2.*

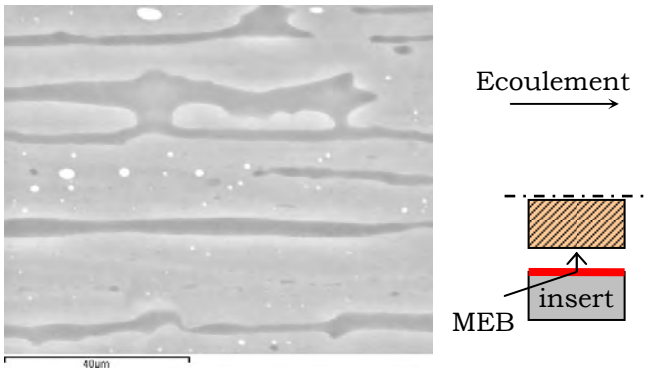


FIG. 4.10: *Surface du sandwich-polymère en contact avec l'insert (MEB, détecteur BSE, 20 keV, 0.8 mbar H_2O). Après 13min30s d'extrusion, 250 ppm FP-2,Ω = 60 tr/min, Q =2 kg/h.*

Le dépôt de fluoropolymères reste donc bien préférentiellement accroché du côté insert métallique. Toutefois, l'analyse des deux surfaces, insert et polymère, est réalisée au MEB systématiquement.

Les surfaces des inserts et du sandwich-polymère ont aussi été cartographiées au TOF-SIMS, de manière à avoir une analyse plus fine de l'extrême surface, de l'ordre de quelques nm de profondeur. En comparaison, la profondeur de pénétration du faisceau électronique du MEB est de l'ordre du micromètre.

I.2.3 Les dépôts observés off-line sont-ils identiques aux dépôts in-situ ?

Le protocole de décollement des inserts de la filière permet d'observer les dépôts de PPA à la paroi après extrusion. Cependant, pendant les 8 minutes qui sont nécessaires au démontage de la filière et à la récupération des inserts après arrêt de l'extrudeuse, la filière est toujours régulée à 180°C et les polymères sont encore à l'état fondu. On peut alors se poser la question de savoir si la morphologie du dépôt change pendant ces 8 minutes de chauffe statique.

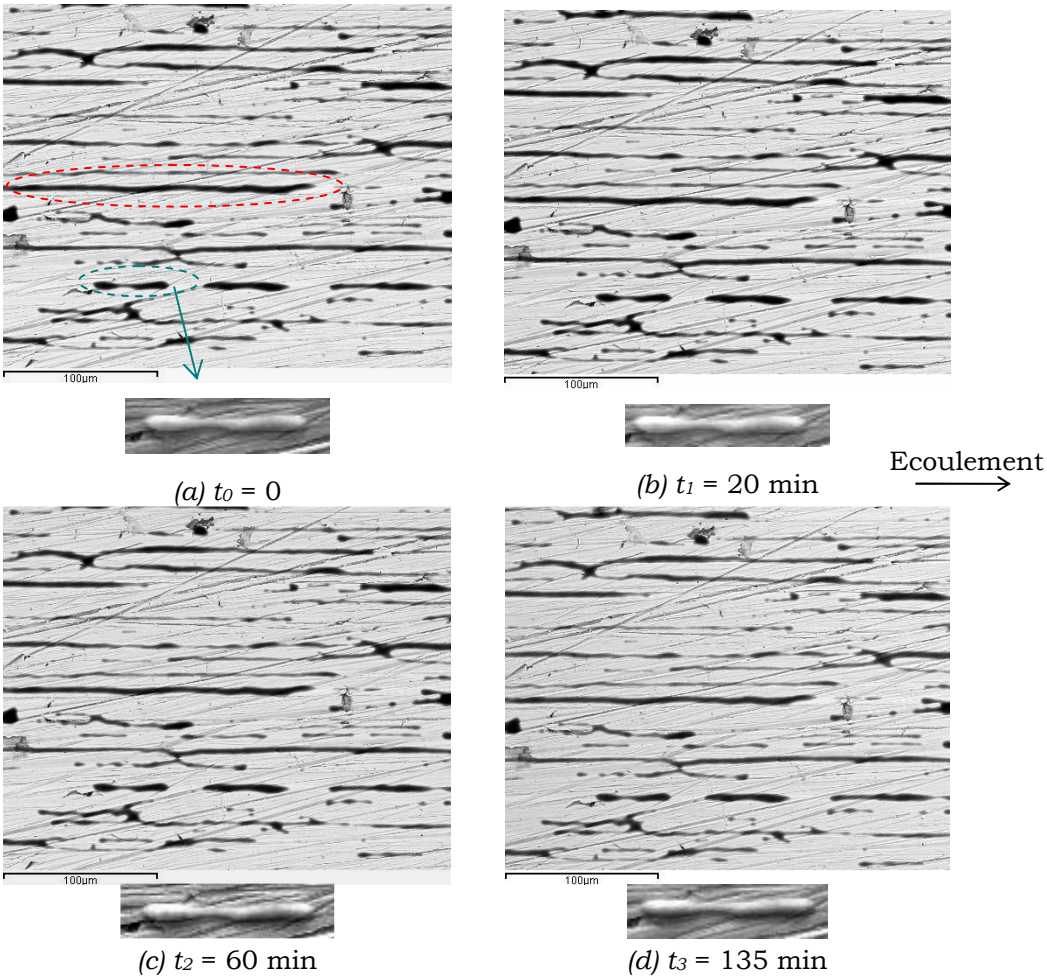
En effet, la littérature fait état de la relaxation des inclusions déformées (§ Chapitre I, IV.5). Notamment, les gouttes, déformées sous cisaillement par un écoulement, vont ensuite relaxer suivant plusieurs mécanismes possibles, suivant le rapport de forme longueur sur largeur de la goutte déformée. Tsakalos (1995) observe ainsi la relaxation de polymères à comportement newtonien : des filaments de cellulose (HPC), de quelques mm de long et de 10 à 100 µm de large, relaxent par des instabilités de Rayleigh en moins de 4 minutes dans du polydiméthylsiloxane (PDMS). Cependant ces phénomènes sont observés dans le volume, alors

que dans notre cas d'étude les phénomènes se passent à la paroi et peuvent être du démouillage comme de la relaxation des inclusions.

Peu d'études sont menées sur des filaments ou gouttes en surface d'un matériau. Récemment, Diez et al. (2006) observent le retrait de filaments de PDMS sur surface fluorée par un mécanisme de « pearling », qui se fait par propagation de gouttes de la périphérie vers le centre en 7 minutes.

Dans notre cas d'étude, les conditions sont tout de même assez différentes : les fluoropolymères sont très visqueux et ont plutôt un comportement visco-élastique que newtonien. Ils sont de plus situés sur une surface métallique et les tailles des filaments ou gouttes déformées à la paroi sont micrométriques. Lavallée (2005), qui observe des dépôts fluorés sur filière après pelage du polymère moins d'une minute après l'arrêt de l'écoulement dans l'extrudeuse, pense qu'il n'y a pas de phénomène de démouillage ou de relaxation. L'apparence de leurs dépôts est d'ailleurs très similaire à celle que nous observons (§ Chapitre I, Fig. 1.25).

Pour voir s'il y a des phénomènes de relaxation ou de démouillage des dépôts fluorés, nous réalisons une expérience de chauffe statique. Les inserts avec dépôts fluorés de FP-1 et FP-2, récupérés en fin d'extrusion, 8 minutes après arrêt de l'écoulement, sont chauffés à 185°C dans une étuve mise sous vide de manière à éviter la thermo-oxydation des polymères et des surfaces métalliques. Les zones de dépôt sont préalablement repérées en début d'expérience au MEB (Fig. 4.11 *(a)*, $t_0 = 0$).



(a) $t_0 = 0$ *(b)* $t_1 = 20$ min *(c)* $t_2 = 60$ min *(d)* $t_3 = 135$ min

FIG. 4.11: *Morphologie du dépôt FP-2 après différents temps de chauffage à 185°C observée au MEB (Hivac, 20 keV). Dépôt de FP-2 initialement obtenu après une extrusion à 60 tr/min, 250 pp, sur insert acier rectifié //.*

D'après la théorie de la relaxation des inclusions déformées, le rapport de forme critique pour le FP-2 à 137 s^{-1}, où $p_{FP\text{-}2} = \eta_{FP\text{-}2}/\eta_{PEBDL} = 4{,}6$, est de $(L/D)_{crit} = 8\text{-}9$ (§ Chapitre I, IV.5, Stone et al., 1986). Ainsi, s'il y a relaxation des dépôts :

- Le filament entouré sur la photo BSE de la figure 4.11 *(a)*, de rapport de forme 11, devrait subir des pincements aux extrémités, avant de relaxer en gouttes sphériques.
- Le filament entouré sur la figure 4.11 *(a)*, de rapport de forme supérieur à 80, devrait relaxer par instabilités de Rayleigh.

Les dépôts sont ensuite observés au bout d'un certain temps t_i, i = {1, 2, 3} de chauffe statique. Pour cela, les inserts sont à chaque fois retirés de l'étuve puis refroidis par jet d'azote sur leur face inférieure. Les figures 4.11 *(b)* à *(d)* montrent les dépôts FP-2 sur inserts après les différents temps de chauffe statique. Or, aucun filament de FP-2 ne bouge, même après 2h15 de chauffe : la théorie de la relaxation des inclusions déformées ne s'applique donc pas. L'observation du dépôt de FP-1 après chauffe statique donne les mêmes résultats (§ Annexe VI.1).

Ainsi, tous les dépôts, même les structures allongées qui semblent à la limite de rupture, restent immobiles : par conséquent, les 8 minutes de chauffe statique avant récupération des inserts, en fin d'extrusion, n'ont pas changé la structure du dépôt, sinon on aurait vu la fin de relaxation pendant l'expérience de chauffe statique, notamment des structures avec des pincements très prononcés.

De plus, deux preuves expérimentales semblent indiquer que les dépôts de PPA à la paroi ne sont pas contraints, ce qui pourrait expliquer le fait qu'on n'observe pas de relaxation des morphologies déposées.

- La première est l'observation du dépôt sur acier poli en microscopie optique, sous polariseur et analyseur croisés (Fig. 4.12). Outre les irisations dans les filaments de FP-2 qui dénotent une variation d'épaisseur dans la largeur du dépôt, il apparaît une texture de cristallisation qui semble être bipolaire [Tsakalos, 1995]. Cette structure bipolaire est le signe d'une cristallisation plutôt sphérolitique que lamellaire, ce qui signifie que les chaînes polymères ne sont pas orientées préférentiellement dans la direction de l'écoulement, mais plutôt de manière isotrope.

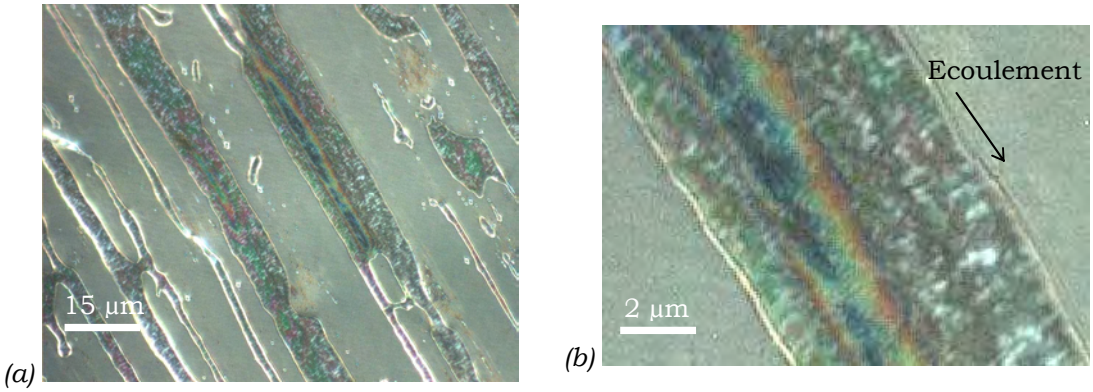


FIG. 4.12: *Dépôt de FP-2 sur acier poli observé par réflexion sous microscope optique entre polariseurs croisés. 250 ppm de FP-2, Ω = 60 tr/min, Q = 2 kg/h.*

- La seconde preuve est apportée par l'analyse des spectres infrarouges des dépôts qui permet de noter la présence majoritaire de la phase cristalline α (§ Chapitre VI, III.2.2). Les chaînes macromoléculaires de FP-1 et FP-2 en conformation TGTG' sont ainsi non contraintes.

En résumé, plusieurs observations expérimentales montrent que les morphologies observées 8 minutes après l'arrêt de l'extrudeuse sont relaxées et semblent être les mêmes que celles au moment de l'arrêt de l'écoulement. Les causes possibles de l'immobilité du dépôt sont :

- la présence de structures fluorées allongées composées de macromolécules non étirées, qui ne nécessitent donc pas de relaxation ;
- l'adhésion assez importante des dépôts à la paroi ;
- la viscosité newtonienne du FP-1 et FP-2 qui est très grande, ce qui peut ralentir considérablement des phénomènes de démouillage (§ Chapitre II, III.2.2).

I.2.4 Méthode de quantification des dépôts

Le contraste quasi-binaire des images de dépôt réalisées avec le détecteur BSE permet d'évaluer la surface en PPA déposé par analyse d'images sous le logiciel Visilog (Fig. 4.13), comme pour l'étude de la dispersion des particules dans les mélanges-maîtres (§ Chapitre II).

Par ailleurs, le logiciel INCA (Philips) d'acquisition des images MEB a une fonction Automat qui permet de réaliser des acquisitions automatiques de toute la surface de l'insert par balayage suivant X et Z. Une acquisition à un grandissement de 200 est choisie, ce qui permet d'obtenir 26 x 16 images de taille 1,15 x 0,94 mm^2 en 1h30. Une macro sous le logiciel ImageJ permet de reconstituer l'image des dépôts sur les surfaces considérées (Fig. 4.14). Tout comme pour les profils de vitesse, la symétrie des dépôts suivant Z a toujours été bien constatée.

Il est ensuite possible d'évaluer de manière automatique la surface recouverte en PPA sur l'ensemble des images acquises, grâce à une macro créée sous Visilog, après avoir déterminé le niveau de seuillage (Fig. 4.13). Les mesures de surface déposées obtenues sur images MEB sont normalisées par la taille de l'image, de manière à évaluer une densité surfacique de dépôt local.

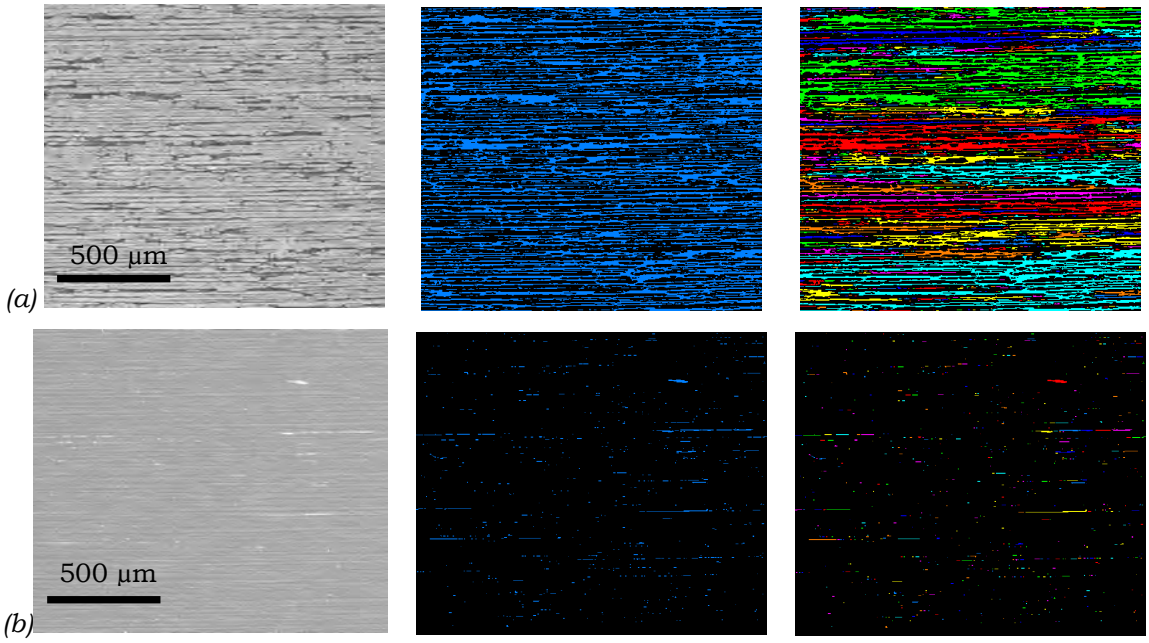


FIG. 4.13: *Etapes successives de quantification des dépôts de PPAs sous Visilog (de gauche à droite) : photo initiale de la surface avec FP-2, seuillage et détection, individualisation des dépôts. (a) sur insert, (b) sur polymère*

Un programme sous Matlab a alors été développé pour reconstituer la nappe de dépôt surfacique en recombinant le dépôt sur l'insert et sur la face du sandwich-polymère correspondante (Figs 4.15 et 4.16). Dans le cas où seules des zones très isolées du dépôt, et qui ne sont pas situées aux bords, sont arrachées de la surface de l'insert et se retrouvent du côté polymère, un lissage linéaire dans les deux directions X et Z permet de reconstituer la surface du dépôt manquant sur l'insert métallique, ce qui évite la quantification du dépôt côté polymère. Nous avons auparavant vérifié qu'un tel lissage était équivalent à une reconstitution du dépôt par quantification sur insert et polymère, avec une erreur relative inférieure à 5 %.

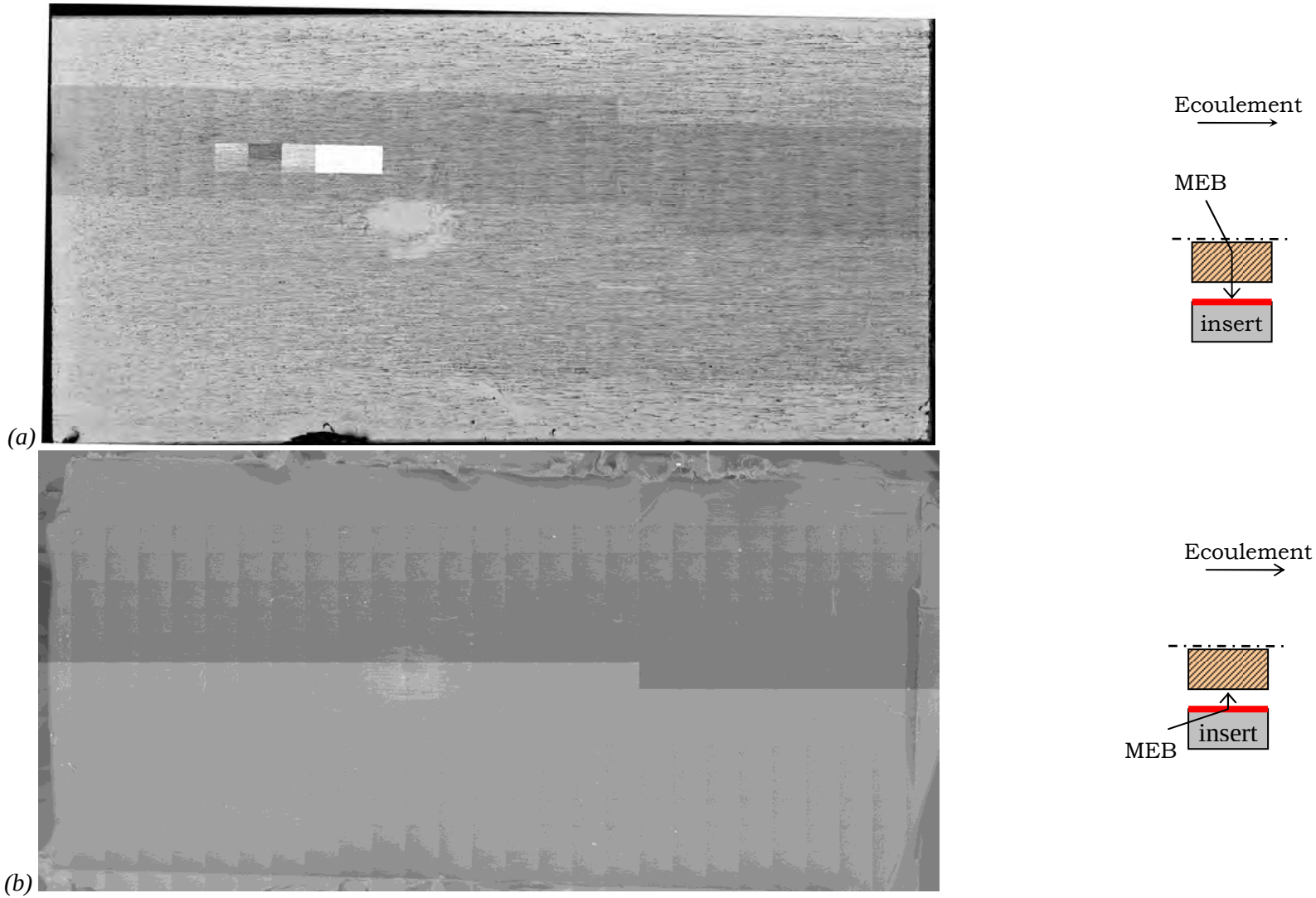


FIG. 4.14: *Reconstitution du dépôt (a) du côté insert, (b) du côté polymère. Après 55 min d'extrusion, 250 ppm de FP-2, 60 tr/min, Q =2 kg/h.*

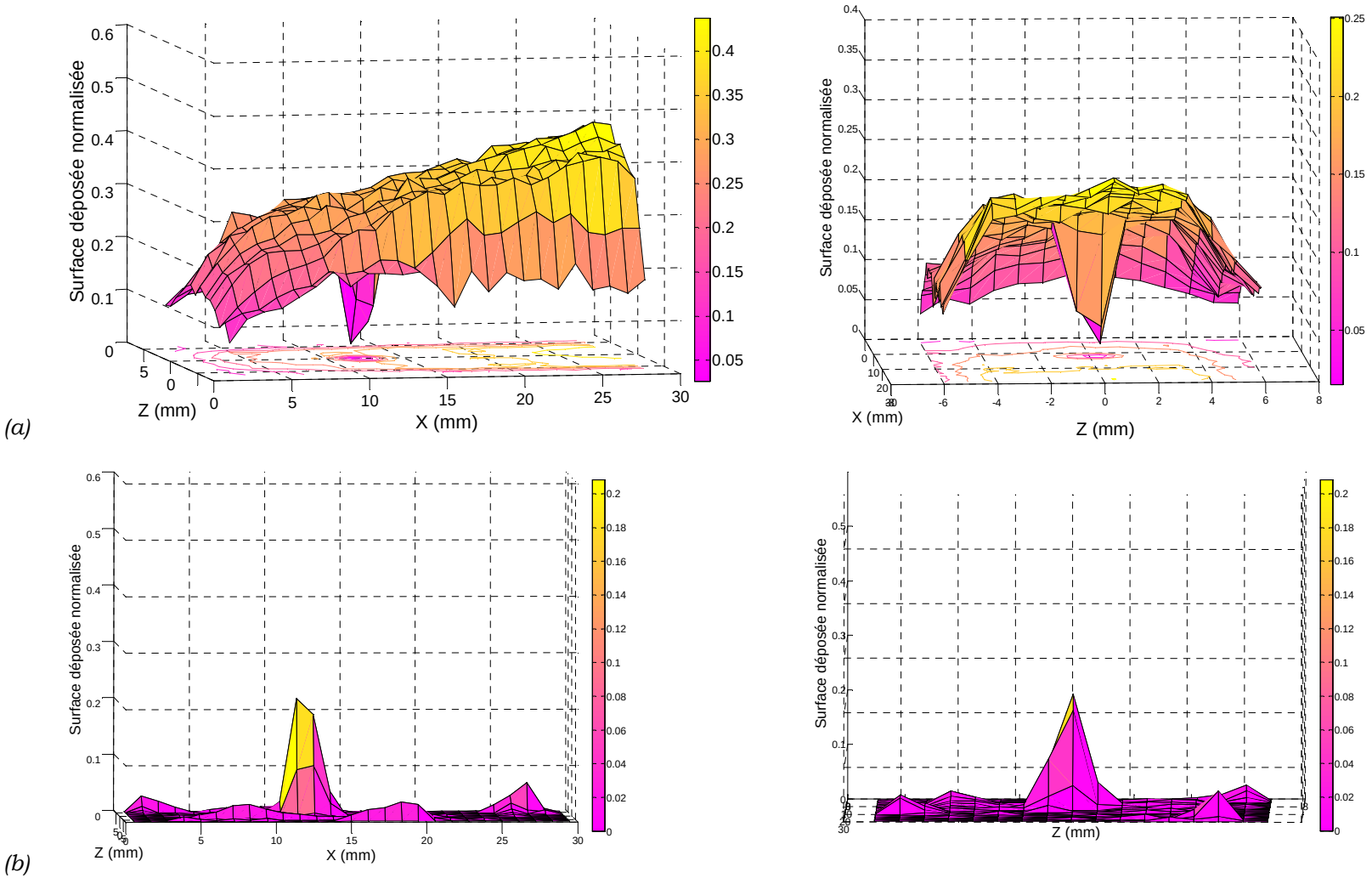


FIG. 4.15: *Nappes de dépôts (sans les bords latéraux) après analyse d'images Visilog : (a) sur insert, (b) sur polymère. Après 55 min d'extrusion, 250 ppm de FP-2, Ω = 60 tr/min, Q = 2 kg/h.*

Il est ainsi possible de reconstituer la totalité de la couche de PPA située entre l'écoulement et les inserts. Cependant, nous avons rencontré quelques problèmes, notamment lors de l'acquisition des images au MEB :

- Le faisceau électronique met parfois plus de 1 heure à se stabiliser, il arrive donc que les contrastes et brillances choisis changent, nécessitant un nouveau réglage de ces derniers. Les photos de la figure 4.14 montrent bien ce type de problème. Dans ce cas, il faut ré-évaluer le seuillage des images sous Visilog, de manière à ce que les photos analysées successivement donnent une mesure du dépôt surfacique continue.
- Le détecteur BSE, qui est constitué de deux semi-conducteurs juxtaposés (A et B) peut perdre les contrastes et brillances pré-réglés, ce qui donne des images blanches ou noires à l'écran. L'image de la surface reconstituée de l'insert sur la figure 4.14 *(a)* montre 5 images où le contraste et la brillance avaient été justement perdus. Dans ce cas, un lissage linéaire dans les deux directions X et Z permet de reconstituer localement la surface déposée.

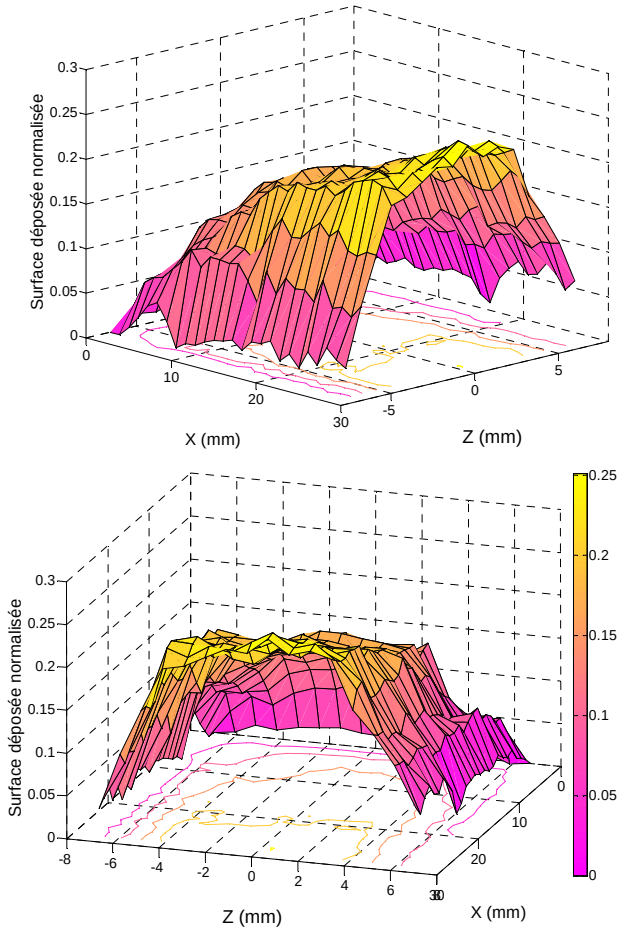


FIG. 4.16: *Nappes de dépôt après reconstitution des dépôts sur insert et polymère. Après 55 min d'extrusion, 250 ppm de FP-2, Ω = 60 tr/min, Q = 2 kg/h.*

I.3 Mode opératoire

Les expérimentations avec PPA nécessitent un écoulement stable de manière à pouvoir suivre leur action au cours du temps. Les essais d'extrusion avec PPA se déroulent suivant le même protocole. Après 30 minutes de mise en température de l'extrudeuse, celle-ci est mise en marche à la vitesse de vis Ω avec des granulés de PEBDL pur. On attend alors pendant 15 minutes que l'écoulement se stabilise, i.e. avec des pressions P_1 et P_2 stationnaires et un défaut de peau de requin stable et présent sur toute la surface des extrudats. La répétabilité du niveau

initial de pression est vérifié à chaque essai à ± 3%. Le mélange PPA/PE est alors introduit au temps $t = 0$. Au préalable, le mélange est préparé à sec à partir des granulés de PEBDL et de mélanges-maîtres au bon ratio pour obtenir la concentration voulue. Différentes grandeurs sont ensuite mesurées au cours de l'extrusion:

- Les pressions en tête d'extrudeuse P_1 et en filière P_2, sont systématiquement acquises toutes les secondes grâce au logiciel Labview.
- Quand l'évolution des autres paramètres macroscopiques d'extrusion est étudiée :
  - le débit est mesuré toutes les 2-3 minutes par prélèvement et pesée d'extrudats sur 36 s.
  - le pourcentage de défaut restant sur la largeur des extrudats est évalué en récupérant des extrudats toutes les 2-3 minutes. Le pourcentage de peau de requin est mesuré en sommant les largeurs d'extrudat où le défaut est présent et en normalisant par la largeur de l'échantillon.
- Quand l'évolution des conditions à la paroi est étudiée, le demi-profil de vitesse $V_X(Y)$ est mesuré toutes les 3-4 minutes, à la position considérée (X, Z), après avoir vérifié la symétrie du profil et avoir fait les réglages présentés auparavant au I.1.4. Il y a autant d'expériences que de localisations (X, Z) regardées au cours du temps.
- Enfin, quand le développement du dépôt est étudié, l'extrusion est stoppée au cours du dépôt dans le régime transitoire. Il y a autant d'expériences que de temps différents où le dépôt est analysé.

Chaque fin d'essai se traduit par un arrêt du moteur de la vis avec un maintien de la chauffe, suivi d'un démontage de la filière pour récupérer les inserts le plus rapidement possible, typiquement en 8 minutes. Les inserts sont ensuite trempés rapidement dans de l'eau distillée et décollés du PEBDL restant, comme présenté en I.2.1.

Enfin, le procédé doit être purgé afin d'éliminer toutes traces de PPA. C'est d'ailleurs une des difficultés majeures de l'étude des PPAs : étant donné que ces derniers se retrouvent en grande quantité aux parois, il faut optimiser au mieux le protocole et les produits de purge.

De nombreux auteurs utilisent la silice abrasive comme élément de purge [Migler et al., 2001, Markarian, 2001, Oriani et Chapman, 2003, a]. Par exemple, Markarian (2001) nettoie pendant 1h l'extrudeuse avec un mélange PEBDL additivé de 2% de silice, puis 1h avec du PEBDL pur, la filière étant nettoyée manuellement. Oriani et Chapman (2003, a) purgent aussi au PE chargé à 60% en silice (Schulman) à 120 tr/min pendant 30 à 45 minutes. Pour éviter des traces de particules de silice, la filière et l'extrudeuse sont démontées et nettoyées avec des brosses en laiton, puis nettoyées avec un tissu mouillé de xylène. D'autres auteurs préfèrent utiliser un solvant des PPAs fluorés, comme De Smedt et Nam (1987) qui nettoient au methyl ethyl acétone. Enfin, certains effectuent un nettoyage thermique de la filière, en utilisant un chalumeau à une température supérieure à 600°C [Xing et Schreiber, 1996]. Toutefois, ce type de nettoyage peut changer l'état de surface de la filière, notamment sa composition chimique, et ne permet pas de retrouver le même état initial.

Nous nous sommes donc inspirés des différentes techniques de purge présentées dans la bibliographie mais aussi développées au Cerdato par Arkema. Le protocole de purge adopté est le suivant :

- 1 kg de PEBD chargé à 20 % en masse en silice (KC-30, Schulman) est passé dans l'extrudeuse et le reste de la filière non démonté. 1 kg de PEBD pur (Finathene, Total Petrochemicals) est ensuite extrudé de manière à enlever la plus grosse partie du KC-30. Enfin, 2 kg du PEBDL de l'étude (Innovene LL0209 AA, Ineos) sont extrudés en deux temps. A chaque fois, l'extrusion est arrêtée de manière à nettoyer l'intérieur de la filière avec une raclette en laiton pour bien enlever la silice restante qui est très collante.

- Les inserts, après analyse, sont nettoyés comme suit : ils sont chauffés autour de 250°C et le dépôt de PPA est retiré grossièrement avec du coton mouillé à l'éthanol. Puis les inserts sont nettoyés par un bain à ultrason dans de l'acétone pendant 30 minutes. Il a été vérifié au MEB que le dépôt de PPA est complètement enlevé après ce nettoyage.
- Toutes les 4-5 extrusions, la filière et l'extrudeuse subissent un nettoyage complet, i.e. démontage et microbillage de la filière, démontage de la vis et nettoyage du fourreau et de la vis à l'aide de brosses en laiton et d'éthanol.

I.4 Conclusion

L'objectif de cette thèse sur les PPAs est de pouvoir suivre leur action en extrusion, au cours du temps et à différentes échelles, de manière à pouvoir corréler les phénomènes ayant lieu. Nous avons donc développé un mode opératoire en extrusion, couplé à de nombreuses techniques et analyses post-opératoires. Il sera ainsi possible d'étudier, de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique, l'action des PPAs. Cependant, toutes ces études ne sont pas simultanées, il sera donc nécessaire de vérifier la répétabilité des phénomènes, mais aussi des essais en extrusion.

II Etude cinétique de l'action du PPA FP-2 en extrusion

Dans cette partie, nous présentons l'étude de l'action du FP-2 en extrusion, à une concentration de 250 ppm, qui est typiquement celle appliquée en industrie. Le tableau 4.2 résume l'ensemble des conditions expérimentales dans lesquelles est étudié le FP-2. Certains résultats ont fait l'objet d'une publication dans la revue Rhéologie [Dubrocq-Baritaud et al., 2007].

Vitesse de la vis Ω	Température de sortie T_s	Taux de cisaillement à la paroi $\dot{\gamma}_a$	Pression initiale en filière P_0	Contrainte de cisaillement apparente à la paroi τ_P
60 tr/min	186°C	137 s^{-1}	9,4 MPa	0,21 MPa
Temps de séjour dans l'extrudeuse t_{extr}	Temps de séjour dans la filière t_{fil}	Nature de la surface de la filière	Rugosité de surface de la filière	Concentration en PPA FP-2 C
105 s	0,7 s	Acier chromé	Rectification //	250 ppm

TAB. 4.2: *Conditions opératoires d'extrusion étudiées*

II.1 Actions macroscopiques

Dans un premier temps, l'état de surface des extrudats et les paramètres d'extrusion, pression, débit, sont suivis après introduction du PPA FP-2.

II.1.1 Evolution du défaut de peau de requin

La figure 4.17 montre des photographies prises sous binoculaire de la surface des extrudats récupérés au cours de l'extrusion avec FP-2. Pendant les premières minutes, le défaut de peau de requin est partout présent à la surface des extrudats. Il commence à disparaître environ 5 minutes après introduction du FP-2, et laisse apparaître à la place de fines génératrices lisses dans la direction d'extrusion. Celles-ci n'apparaissent pas toujours au même endroit, mais se trouvent globalement sur la partie centrale des extrudats. Les génératrices lisses se densifient

ensuite et s'élargissent du centre vers la périphérie. Le défaut de peau de requin est pratiquement éliminé en 30 minutes environ.

La quantification du défaut sur la largeur des plaques extrudées donne les courbes d'élimination du défaut de la figure 4.18 *(a)*. On note que celles-ci sont bien reproductibles et en forme de sigmoïde, comme l'avaient noté Blong et al. (1997).

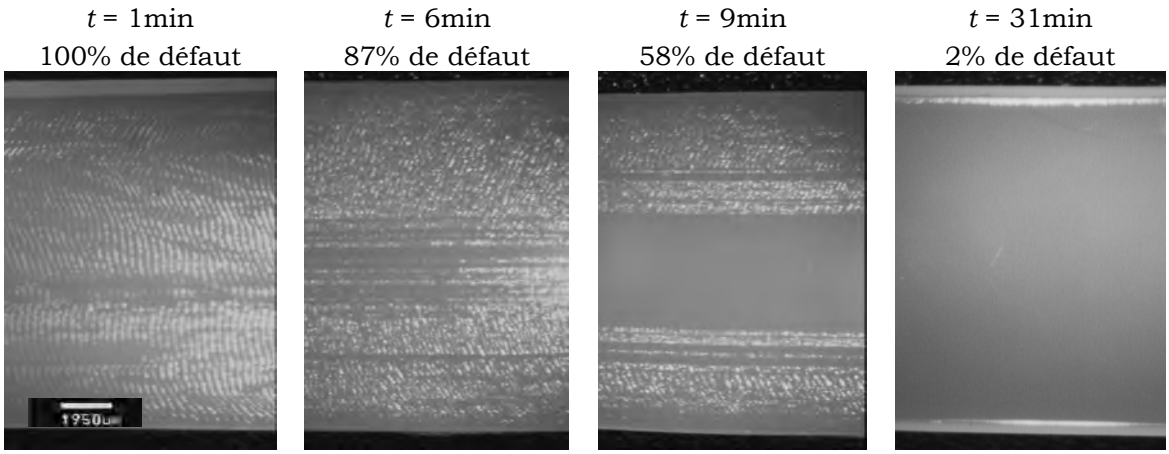


FIG. 4.17: *Photos de la surface des extrudats après introduction de 250 ppm de FP-2.*

La rugosité des extrudats est aussi mesurée en leur milieu (Z = 0) par rugosimétrie optique, et montre qu'avant l'apparition de la première génératrice lisse, l'amplitude et la période du défaut diminuent (Fig. 4.18 *(b)*). Ensuite, les génératrices lisses ont instantanément une rugosité de l'ordre du micromètre, voire un peu inférieure, et il n'y a plus d'évolution de la rugosité de surface une fois le défaut surfacique enlevé. La rugosité finale des extrudats est du même ordre de grandeur que la rugosité des extrudats lisses obtenus à faible débit, quand le défaut de peau de requin n'est pas encore apparu (§ Chapitre III, II.3).

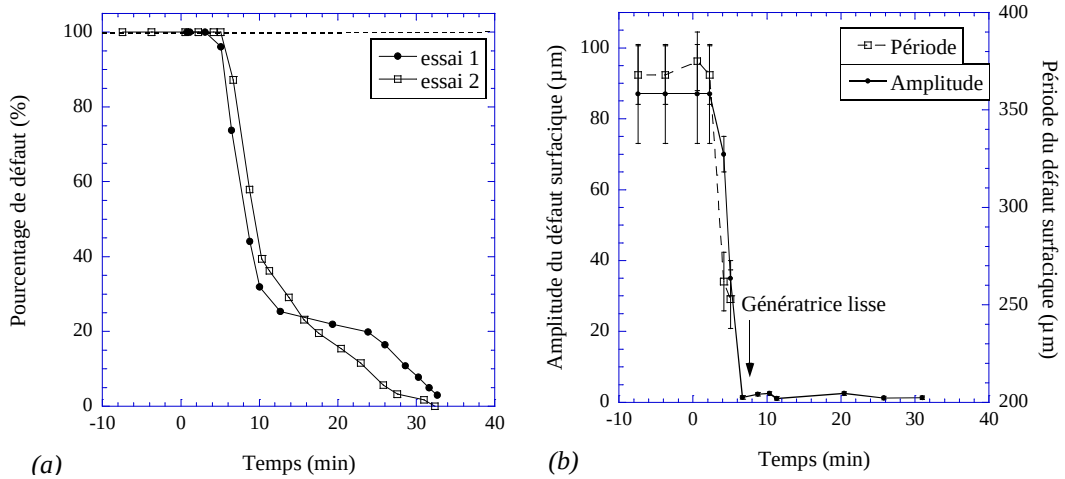


FIG. 4.18: *Evolution en fonction du temps, après introduction de 250 ppm de FP-2 : (a) du pourcentage de défaut, (b) de l'amplitude et de la période de la rugosité de surface de l'extrudat en (Z=0).*

II.1.2 Evolution des paramètres d'extrusion

L'action du FP-2 sur la pression en filière est présentée sur la figure 4.19 *(b)*. Ainsi, après un temps de latence voisin de 3 minutes, la pression en filière commence à diminuer légèrement, ce qui correspond à la diminution de la taille du défaut de peau de requin sur les extrudats. Puis, la chute de pression s'accélère au bout de 5 minutes, i.e. à peu près au même moment où apparaissent les premières génératrices lisses. Elle ralentit ensuite de 15 à 30

minutes, comme l'élimination du défaut, pour finalement se stabiliser à partir de 30 minutes environ. La pression en filière a diminué de 94,2 à 82,0 bars, i.e de -12,2 bars. De même, la pression P_2 en tête d'extrudeuse chute simultanément de 128,2 à 114,1 bars (Fig. 4.19 *(a)*). Ainsi, l'action du FP-2 semble se situer essentiellement en aval du capteur de pression P_1, soit donc dans le canal de la filière.

Les courbes d'évolution de la pression sont en forme de sigmoïde, tout comme la courbe d'élimination du défaut surfacique, et les deux phénomènes, chute de pression et élimination du défaut surfacique, ont lieu simultanément. Les quatre essais révèlent de plus une très bonne reproductibilité.

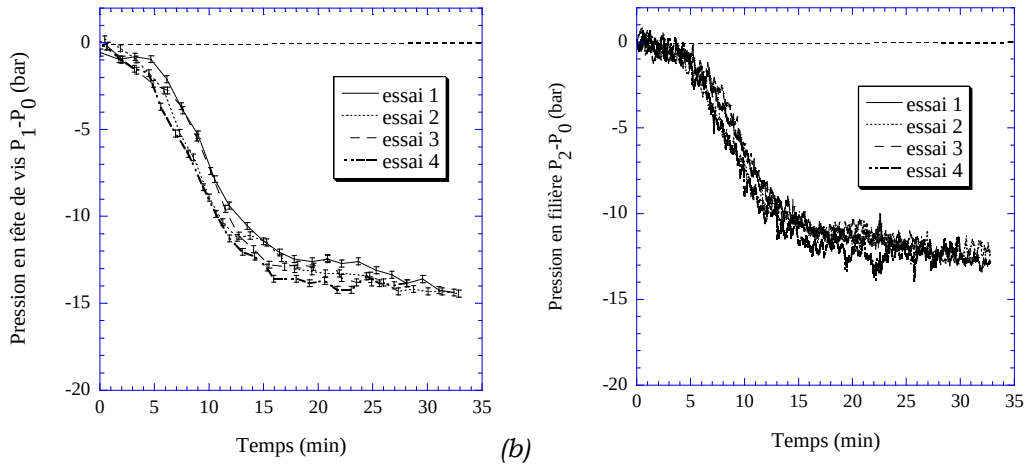


FIG. 4.19: *Effet de 250 ppm FP-2 en extrusion sur les pressions (a) en tête d'extrudeuse P_1 et (b) en filière P_2*

Parallèlement, le débit augmente légèrement de 2,5 ± 1,5 % en passant de 2,01 à 2,05 kg/h (Fig. 4.20). Par conséquent, les fluoropolymères agissent avec une certaine cinétique, entraînant ensuite un nouvel équilibre à pression plus basse, débit de matière légèrement plus important, et sans défaut de surface sur les extrudats.

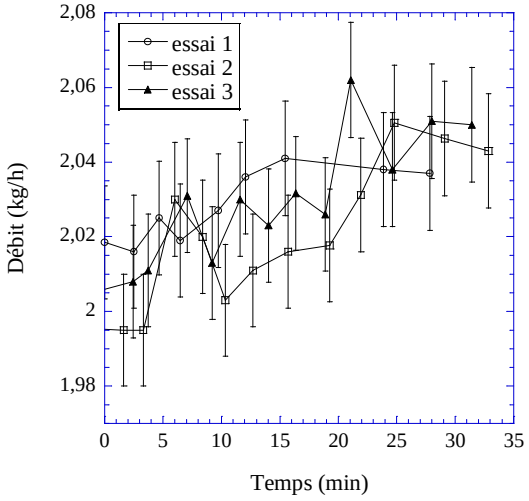


FIG. 4.20: *Effet de 250 ppm de FP-2 sur le débit d'extrusion*

II.1.3 Définitions des phases caractéristiques de l'action du FP-2

Pour la suite de l'étude, nous définissons les phases caractéristiques des courbes de la chute de pression en filière et d'élimination du défaut surfacique qui sont très similaires (Fig. 4.21) :

- de t = 0 à t_a, la pression est stable en filière et le défaut de surface est partout présent et homogène (**phase a**).
- de t_a à t_b, la pression en filière diminue et le défaut de surface commence à être éliminé (**phase b**).
- de t_b à t_c, la chute de pression ralentit ainsi que l'élimination du défaut (**phase c**).
- à partir de t_c, la pression se stabilise à un seuil de pression finale P_f et l'état de surface des extrudats n'évolue plus (**phase d**)

Ainsi, les phases b, c et d constituent le régime transitoire où la cinétique d'action des PPAs est notable, la phase d correspond au nouvel équilibre ou régime permanent avec PPA.

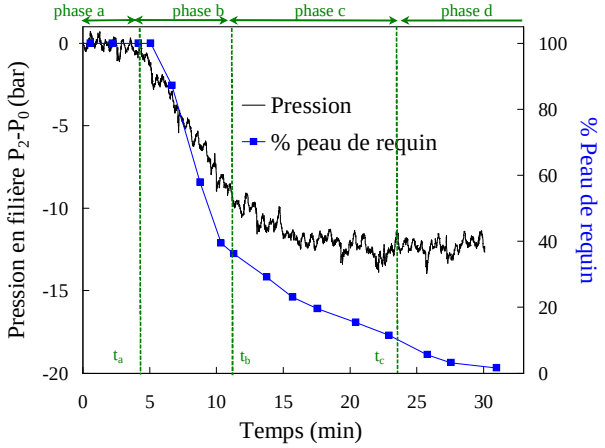


FIG. 4.21: *Définition des phases caractéristiques de l'action des PPAs*

Le tableau 4.3 résume les temps caractéristiques dans les conditions de l'étude. On constate que t_a, qui n'est rien d'autre que le temps de latence de l'action constatée des PPAs, est plus grand que le temps de séjour dans l'extrudeuse t_{extr} de 1 min 45 s (§ Tab. 4.2). Comme nous l'avions fait remarquer dans le Chapitre I (§ II.2.4), ceci suggère qu'en plus du temps de convoyage des PPAs en filière, il existe un temps d'induction de l'action des PPAs FP-2 qui est égale à t_a-t_{extr}.

t_a	t_a-t_{extr}	t_b	t_c
4 min	2 min 15s	11 min 30s	24 min

TAB. 4.3: *Valeurs des temps caractéristiques à 250 ppm de FP-2, 137 s^{-1}, Q = 2 kg/h, insert en acier rectifié //*

II.2 Actions mésoscopiques

II.2.1 Evolution des profils de vitesse en filière

D'après la simultanéité des évolutions observées des pressions en filière P_1 et en tête de vis P_0, l'introduction des PPAs FP-2 semble essentiellement perturbée l'écoulement localisé en filière. Il est donc intéressant de suivre au cours du temps les profils de vitesse en filière par LDV (§ I.1).

La symétrie du profil de vitesse transversal $V_X(Y)$, ainsi que le contact collant à la paroi (V_s = 0) sont vérifiés avant l'introduction du FP-2. Ensuite, le profil de vitesse $V_X(Y)$ est acquis en une même localisation dans le canal (X, Z). Un exemple des profils de vitesse mesurés au cours du temps est présenté sur la figure 4.22. Au départ, l'introduction du PPA ne modifie pas l'écoulement : on retrouve le profil de vitesse initial de type Poiseuille avec contact collant à la paroi *(a)*. Puis, le profil de vitesse change en un profil de vitesse avec glissement à la paroi pendant les phases b et c *(b)*. Le glissement à la paroi se stabilise ensuite très rapidement en fin de phase c.

Les valeurs de glissement à la paroi, d'une vingtaine de mm/s, sont voisines de celles mesurées par Migler et al. (2001), qui avaient obtenu de telles valeurs mais avec 1000 ppm de PPA Dynamar (§ Chapitre I, Fig. 1.34). Par contre, ces auteurs notent aussi un aplatissement du profil de vitesse au centre de l'écoulement, contrairement à ce qui peut être noté ici, où la vitesse au centre de l'écoulement V_{max} est similaire avec ou sans PPA. Ceci peut être causé par la différence de géométrie utilisée : la filière plate induit un écoulement de Poiseuille plan avec des effets de bord, tandis que la filière capillaire de Migler et al. (2001) concerne un écoulement de Poiseuille tube sans effet de bord.

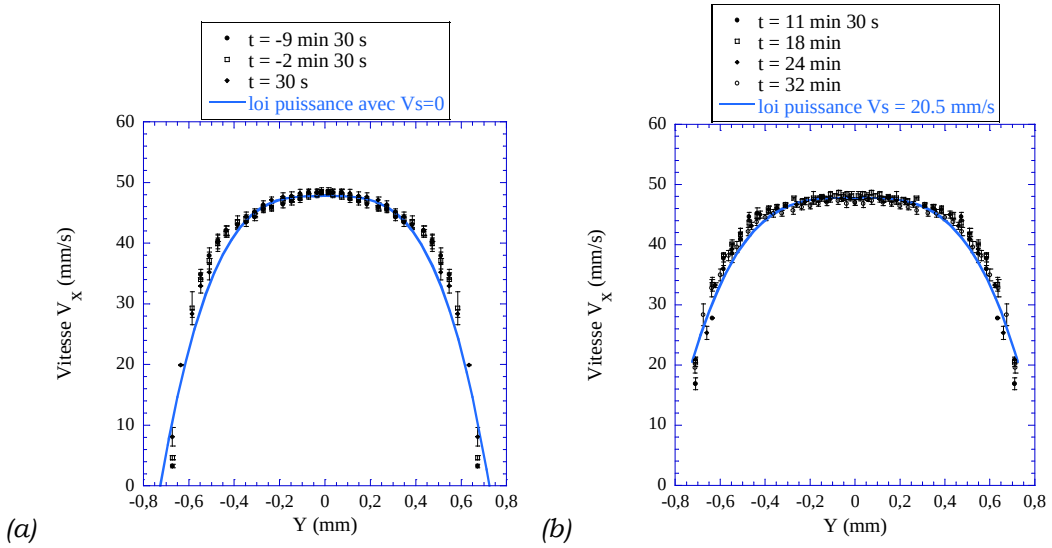


FIG. 4.22: *Profils de vitesse dans le canal à (X = 26 mm, Z = 0). (a) Avant action des PPAs. (b) Après action des PPAs. Les lignes continues correspondent au profil théorique (eq. (4.2)).*

D'autre part, la courbe de pression correspondante, qui est l'essai 4 des figures 4.19, se superpose parfaitement avec les autres courbes de pression obtenues dans les mêmes conditions mais sans particules d'ensemencement : ainsi, nous vérifions que les microbilles de silice argentées ne perturbent ni l'écoulement ni l'action du FP-2.

II.2.2 Evolution de l'écoulement à la paroi

De manière à suivre la vitesse à la paroi au cours du temps, les profils de vitesse en (X, Z) sont lissés par la loi puissance (eq. 4.2). Les vitesses à la paroi V_s ainsi obtenues sont alors comparées à la pression en filière sur la figure 4.23.

Ainsi, quelle que soit la position dans le canal, le glissement à la paroi apparaît pendant la phase b de la chute de pression. Cependant, le glissement à la paroi ne se stabilise pas à sa valeur d'équilibre en même temps. Il semble mettre plus de temps à se stabiliser près de la sortie de la filière (X = 26 mm, Z = 0) et près des bords latéraux (X = 15 mm, Z = 4.8 mm), typiquement pendant la phase c.

Par ailleurs, les valeurs de glissement ne sont pas homogènes dans le canal. Ainsi, la figure 4.24 montre que le glissement à la paroi est d'autant plus grand que l'on est proche de la sortie, et d'autant plus faible que proche des bords latéraux. Le fait que le glissement soit moins important près des bords latéraux semble être causé par les effets de bord de la filière plate. Quant à l'augmentation du glissement le long de la filière dans le sens de l'écoulement, il ne semble pas explicable par un effet de la géométrie de l'écoulement. En effet, l'augmentation du glissement le long de l'écoulement a aussi été montrée dans une filière capillaire par Migler et al. (2002), bien que les auteurs ne semblent pas en tenir compte (§ Chapitre I, Fig. 1.35).

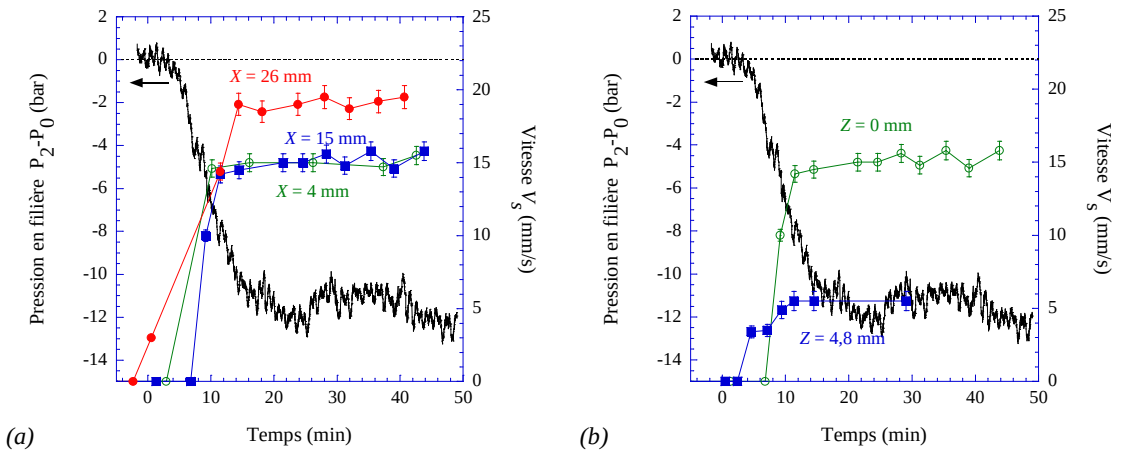


FIG. 4.23: *Evolution de la pression en filière et de la vitesse à la paroi à différentes localisations dans la filière. (a) Le long de la filière (Z = 0), (b) sur la largeur de la filière (X = 15 mm)*

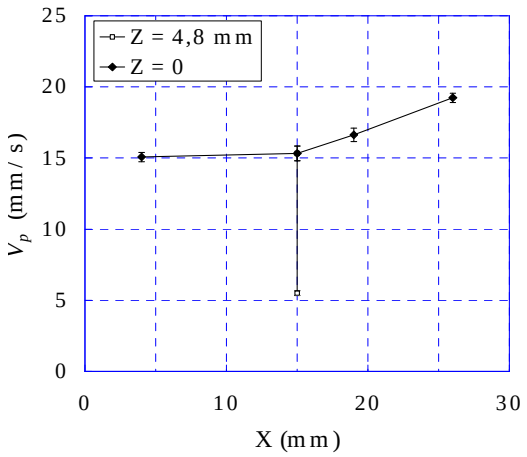


FIG. 4.24: *Glissement à la paroi dans la filière dans le régime permanent (phase d) avec 250 ppm de FP-2, Q =2 kg/h, acier rectifié //.*

En conclusion, ce résultat est le premier qui relie la simultanéité des phénomènes mésoscopiques d'écoulement à la paroi et des phénomènes macroscopiques en extrusion tels que la chute de pression en filière et l'élimination du défaut surfacique. Il est donc intéressant de poursuivre l'analyse de l'action du PPA FP-2 en passant à l'échelle microscopique, notamment en étudiant les dépôts en filière.

II.3 Actions microscopiques

II.3.1 Dépôts fluorés en régime permanent

a) Observations au MEB

Dans un premier temps, nous analysons les dépôts en filière obtenus en régime permanent, soit pour $t > t_d$ (phase d). La figure 4.25 montre le dépôt de FP-2 sur toute la longueur de la filière, au centre de la largeur, là où l'écoulement est bidimensionnel.

Les premiers dépôts sont observés dès le premier millimètre en entrée de la filière. On y observe des amas étirés de 30 à 200 µm de long et de 50 à 100 µm de large (X = 1 mm). Puis, à partir de X = 3 mm, les amas allongés sont progressivement remplacés par des lignes de FP-2 parallèles à l'écoulement et, de temps en temps, interconnectées entre elles (X = 15 mm).

L'insert métallique est ainsi surtout recouvert de lignes qui semblent être de plus en plus denses jusqu'à la sortie de la filière (X = 29,5 mm).

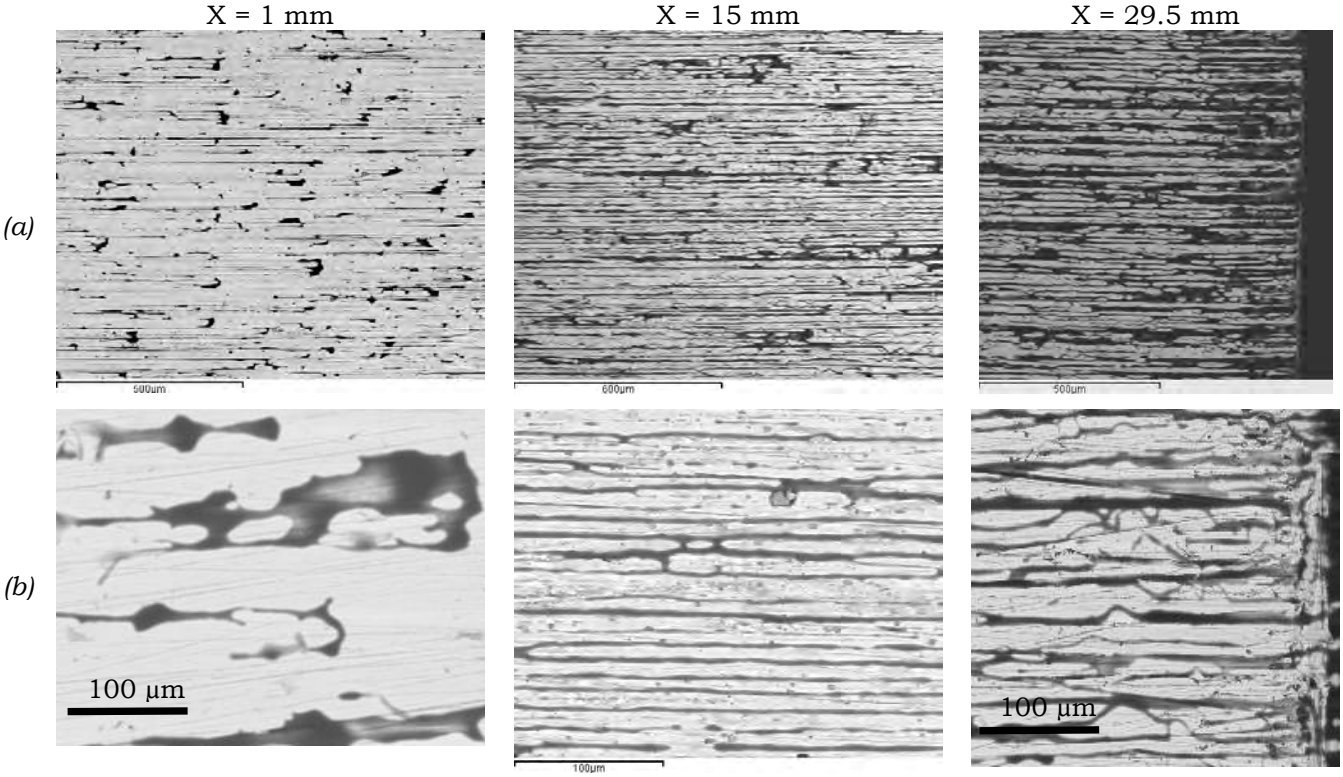


FIG. 4.25: *Photos du dépôt en régime permanent le long de la filière en (Z = 0) au MEB (20 keV, BSE). Après 45 minutes d'extrusion. (b) est un zoom de (a).*

La figure 4.26 révèle au détecteur SE que les lignes de fluoropolymères ne s'arrêtent pas nettes à la sortie de filière, mais « plongent » sur la partie perpendiculaire de l'insert. Ainsi, les lignes de PPA semblent s'écouler hors de la filière, suggérant un renouvellement du dépôt dans le régime d'équilibre.

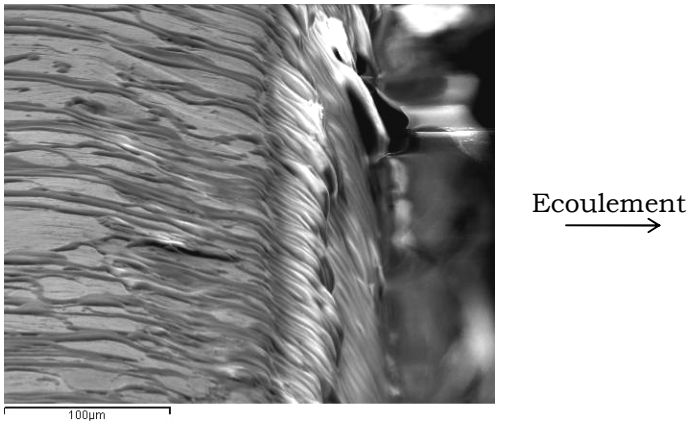


FIG. 4.26: *Photos du dépôt en régime permanent en sortie de filière (X = 30mm, Z = 0) au MEB (20 keV, SE, surface inclinée à 70°). Après 45 minutes d'extrusion.*

Les dépôts fluorés sont, en terme de morphologie, similaires sur les bords latéraux des inserts, mais moins denses (Fig. 4.27). Les amas allongés en entrée de filière se situent plus loin, jusqu'à 6 mm environ, de l'entrée de la filière.

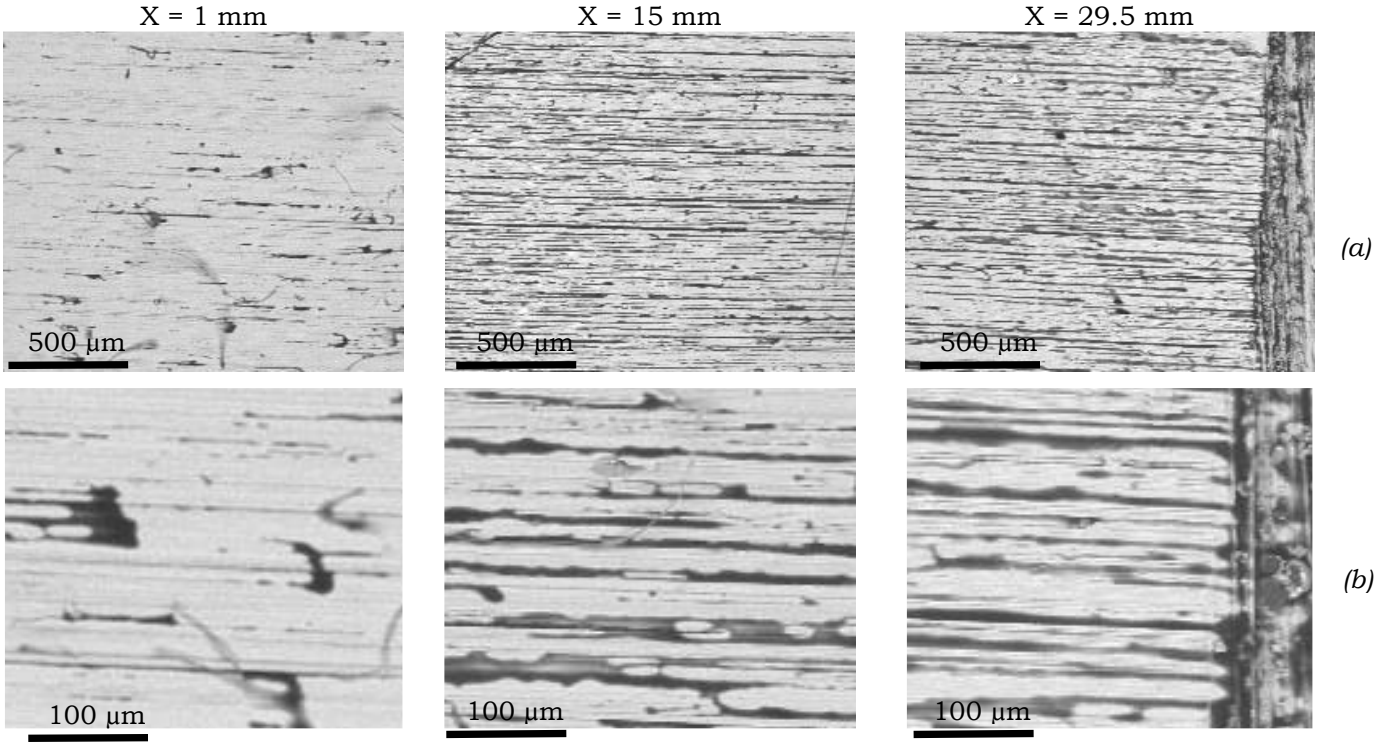


FIG. 4.27: *Photos du dépôt en régime permanent le long de la filière en (Z = 5 mm) au MEB (20 keV, BSE). Après 45 minutes d'extrusion. (b) est un zoom de (a).*

b) Tailles des dépôts

La filière étant principalement recouverte d'un dépôt hétérogène de filaments de PPA, nous avons cherché à mieux caractériser leur morphologie. Pour cela, la largeur et l'espacement des lignes de dépôt sont analysées sur des images BSE, et l'épaisseur des dépôts sur des images SE de la surface inclinée (Fig. 4.28). Dans chaque cas, cinq mesures sont réalisées et moyennées en chaque localisation X sur l'insert. Nous choisissons de les faire en Z = 0, étant donné qu'il a été noté des morphologies similaires au travers de la filière.

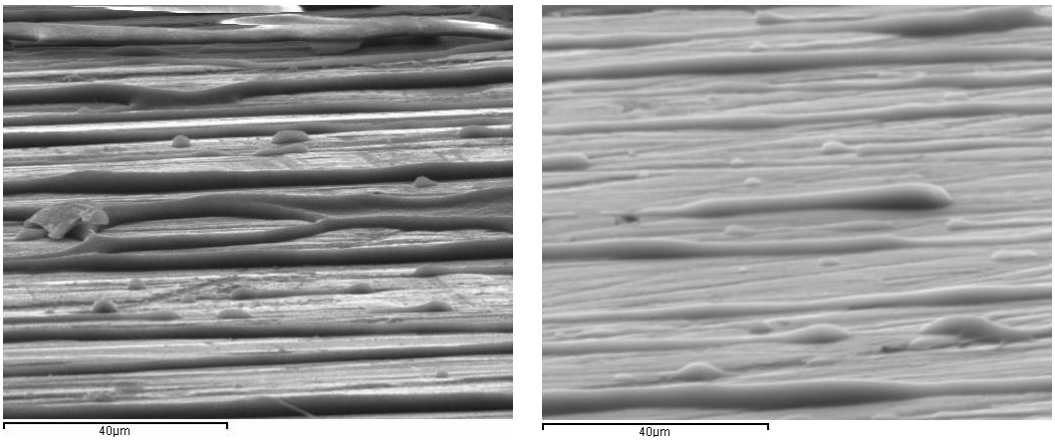


FIG. 4.28: *Photos du dépôt en régime permanent en (X = 15mm, Z = 0) au MEB (20 keV, SE, surface inclinée à 70°). Après 45 minutes d'extrusion.*

- <u>Largeur des dépôts</u>

La figure 4.29 présente l'évolution de la largeur et de l'espacement des dépôts le long de la filière. En entrée, la taille moyenne des dépôts est plus élevée du fait de la présence des amas et des filaments fluorés. Au-delà des 3 premiers millimètres, les dépôts sont seulement présents sous forme de lignes dont la largeur est similaire, typiquement 4,3 ± 1,0 µm, quel que soit leur

emplacement le long de la filière. Elles sont aussi légèrement plus rapprochées vers la sortie (15 µm) comparé au début de la filière (20-25 µm). Nous trouvons donc des lignes de polymères fluorés de même largeur mais plus distantes les unes des autres que Lavallée (2005) qui mesure des lignes larges de 5 µm et espacées de 5 µm.

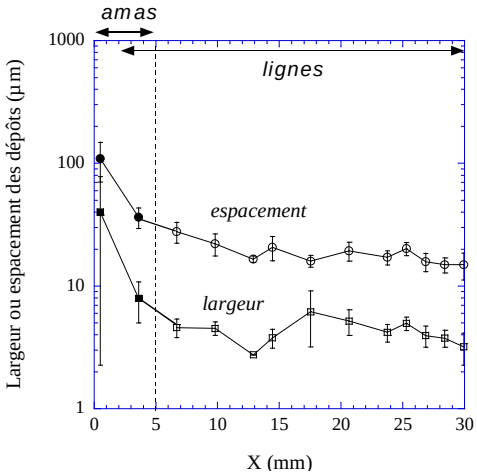


FIG. 4.29: *Largeur et espacement des dépôts FP-2, dans le régime permanent, le long de la filière en (Z = 0). Après 45 minutes d'extrusion.*

- <u>Epaisseur des dépôts</u>

La figure 4.30 représente les épaisseurs moyennes mesurées des dépôts le long de la filière en Z = 0. On note que les dépôts ont une épaisseur comprise entre 2,5 et 6 µm suivant la position sur l'insert. En entrée, sur les 3-4 premiers millimètres, les épaisseurs sont plus importantes, autour de 4-6 µm : c'est le signe de la présence des amas allongés qui sont plus épais. Au-delà, l'épaisseur des dépôts est assez constante, avec une moyenne située à 3,5 ± 0,5 µm. Par conséquent, l'épaisseur des lignes de dépôt en régime permanent est indépendante de l'emplacement sur la filière.

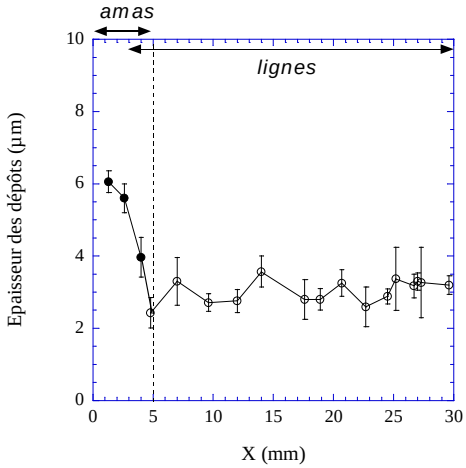


FIG. 4.30: *Epaisseur des dépôts FP-2, dans le régime permanent, le long de la filière en (Z = 0).*

Notons que Ho-Kei Lo et al. (1999) trouvent par profilométrie SIMS une épaisseur de dépôt de 3,5 µm, similaire à ce que nous observons, mais Lavallée (2005) et Bigio et al. (2005) mesurent des épaisseurs beaucoup plus faibles, voisines de 0,2 µm. Toutefois, les images MEB de Lavallée (2005) montrent des lignes de dépôt assez bombées, ce qui ne semble pas être en accord avec les mesures d'épaisseur (§ Chapitre I, Fig. 1.25).

En effet, le profil des lignes de largeur micrométriques sont quasiment sphériques et l'angle de contact θ est donné par la simple relation géométrique : $\tan(\theta/2) = 2d/w$ où d est l'épaisseur

de la ligne et *w* sa largeur. La largeur des lignes étant mesurées à 5 µm, si l'épaisseur est de 0,2 µm, l'angle de contact entre la ligne fluorée et la surface métallique doit être voisin de 5°, les lignes de dépôt devraient donc être très aplaties, ce qui n'est pas ce que l'on observe.

Par ailleurs, dans le cas des épaisseurs mesurées par Bigio et al. (2005), l'analyse est faite à partir de mesures par Frus-TIR, en faisant l'hypothèse que le dépôt est homogène et continu sur toute la surface analysée (§ Chapitre I, II.4.1). Or, toutes les observations directes des dépôts fluorés tendent à montrer que ce dépôt est hétérogène. Il faudrait diviser la valeur de l'épaisseur moyenne mesurée par le taux de recouvrement des PPAs sur la filière afin d'évaluer l'épaisseur réelle du dépôt hétérogène.

- Longueur des lignes

Nous constatons que la longueur des filaments de FP-2 peut varier de 0,3 mm à une dizaine de mm, soit donc des filaments de FP-2 larges et épais de quelques micromètres et recouvrant le tiers de la longueur des inserts. Cependant, il est assez difficile de mesurer cette grandeur précisément pour plusieurs raisons :

- les lignes de dépôt dépassent bien souvent le millimètre, ce qui correspond à plusieurs images à un grandissement de 200 au MEB. Il est donc difficile de suivre précisément plusieurs lignes sur de nombreuses images.
- Les lignes sont interconnectées et ne sont pas bien parallèles les unes aux autres. Les nœuds de connection débouchent sur plusieurs branchements d'un véritable réseau de lignes.

En conclusion sur l'analyse des dépôts de FP-2 dans le régime permanent, on peut dire que ces dépôts se présentent sous forme de lignes de section homogène mais de longueur variable, ce qui constitue un dépôt discontinu avec des zones sans dépôt, et de densité variable suivant la localisation sur l'insert.

II.3.2 Evolution des dépôts fluorés en régime transitoire

L'observation de tels dépôts dans le régime permanent pose la question de savoir comment s'établissent ces dépôts. Pour cela, les inserts sont prélevés après différents temps d'extrusion, puis observés au MEB. Les différentes courbes de pression obtenues dans chaque cas se superposent assez bien, ce qui permet de valider les observations des dépôts (Fig. 4.31).

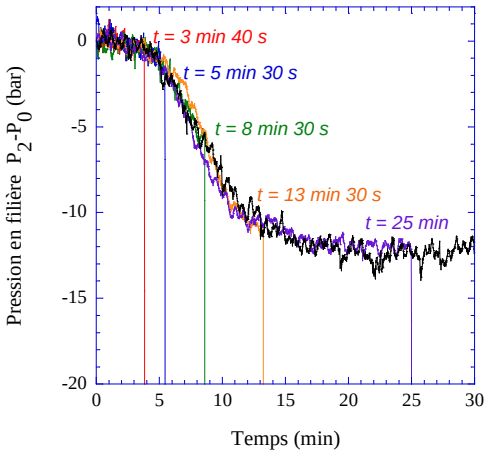


FIG. 4.31: *Courbes de pression correspondant aux différents temps de récupération des dépôts sur insert. 250 ppm de FP-2, Q = 2 kg/h, acier rectifié //.*

La figure 4.32 montre au MEB la surface des inserts en (X = 15 mm, Z =0) aux différents temps d'extrusion, et le tableau 4.4 détaille la localisation des dépôts sur les inserts.

Au cours du dépôt, on constate que la morphologie des structures de FP-2 change, révélant ainsi quatre phases principales caractéristiques de l'action des PPAs en filière.

- D'abord, pendant les phases a et b, des agrégats allongés de FP-2 recouvrent de manière disparate et aléatoire la surface de la filière, sauf près des bords latéraux et de l'entrée. Les agrégats deviennent plus larges et plus longs au cours du temps : ils passent d'une taille allant de 200 à 600 µm de long et de 20 à 60 µm de large à *t* = 3min40s (phase a) à une taille de 200 à 1500 µm de long et de 20 à 75 µm de large à *t* = 5min30s (phase b). Les agrégats, qui s'allongent plus qu'ils ne s'élargissent, présentent plusieurs types de morphologies (Fig. 4.33) :

- certaines structures sont de larges filaments *(a et c)*,
- d'autres, de taille plus grande, sont des structures composées d'amas interconnectées par des filaments fins *(b et d)*.

Malgré la diversité des structures observées, celles-ci ont très souvent une partie plus large en aval de l'écoulement. Enfin, on note aussi la présence de petites particules sphériques de taille micrométrique qui sont les particules originelles du FP-2 se trouvant dans le mélange-maître de départ MM 5 % FP-2.

- Puis, pendant la phase b, des lignes continues, parallèles à l'écoulement, apparaissent le long de la filière jusqu'à la sortie (8 min30s), mais avec toujours la présence d'agrégats allongés. Les lignes ne sont en fait présentes que sur la partie centrale de l'insert, ailleurs, les agrégats allongés sont seulement présents, et ce, jusqu'aux bords latéraux des inserts (Tab. 4.4).

- Ensuite, les lignes de FP-2 deviennent de plus en plus denses et interconnectées dans la phase c (13min30s). Des lignes de dépôt apparaissent aussi sur les bords des inserts. Ailleurs, on retrouve encore la présence des amas allongés.

- Enfin, dans la phase d, la densité de dépôt et d'interconnections des lignes ne semble plus évoluer (25min, 45min). Des amas étirés de FP-2 sont encore présents en entrée de filière.

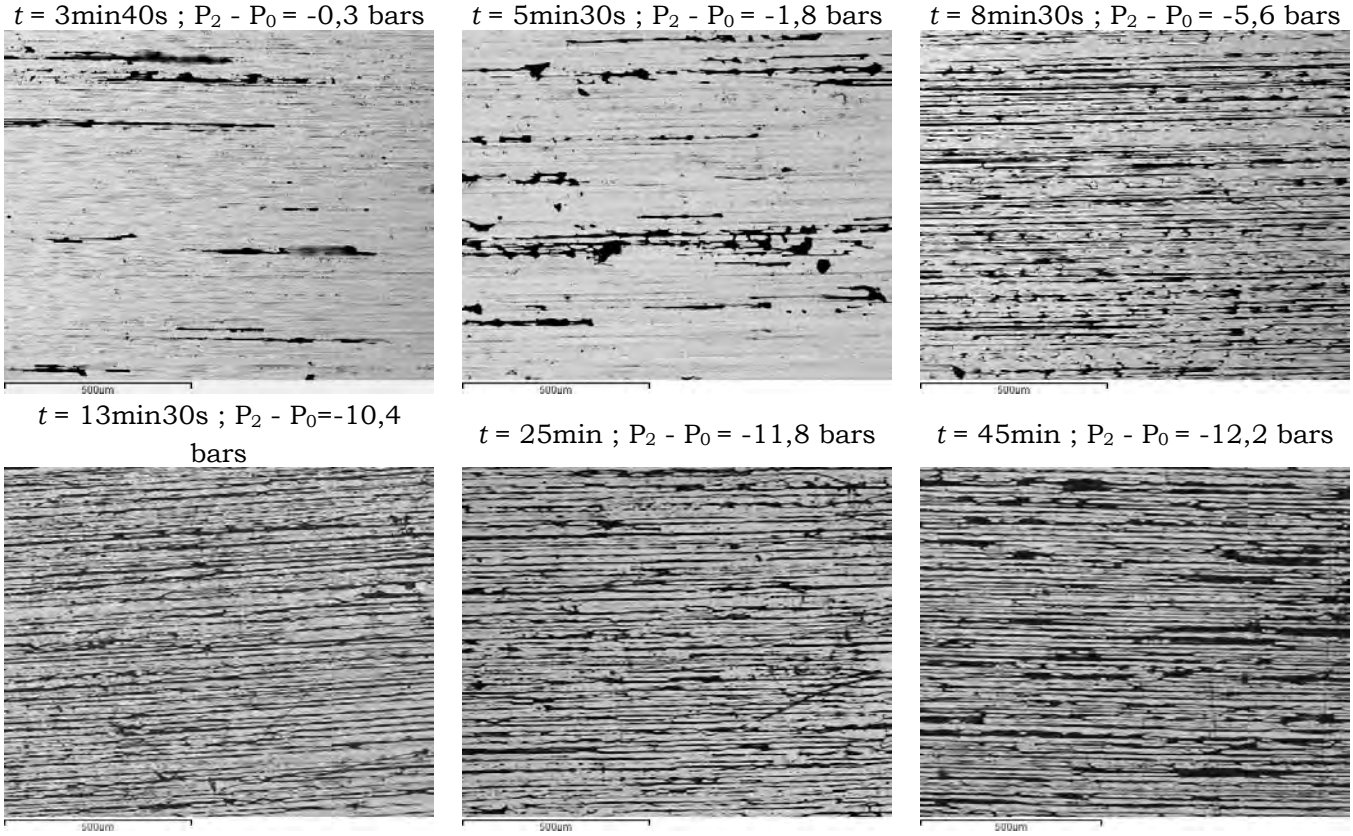


FIG. 4.32: *Dépôt FP-2 en (X = 15 mm, Z =0) au cours du temps (MEB, BSE, 20 keV)*

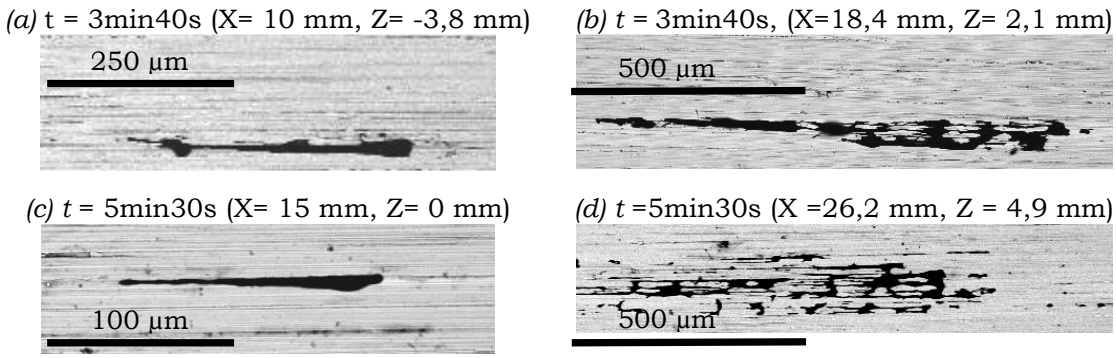


FIG. 4.33: *Morphologies de dépôt FP-2 observé à la paroi dans les phases a et b.*

Temps	Phase a 3min40s	Phase b 5min30s	Phase c 8min30s	Phase d 13min30s	Phase e 25min et 45min
Présence des agrégats allongés	X>3 mm Z : 82%w	X>1,7mm Z : 92% w	1≤X≤5mm Z : 59%w	0,4≤X≤5mm Z : 19%w	0,4≤X≤3mm Z : 8%w
Présence des lignes	–	–	X>3 mm $\lvert Z\rvert \leq 3\,\text{mm}$ 41%w	X>3 mm $\lvert Z\rvert \leq 5,9\,\text{mm}$ 81%w	X>3mm $\lvert Z\rvert \leq 6,7\,\text{mm}$ 92%w
Longueur des lignes	–	–	0,1-4 mm	0,2-5,5 mm	0,3-10,3 mm
Localisation des grandes lignes	–	–	Milieu X=9-13 mm	Milieu et sortie X≥10 mm	Sortie X=20-30mm

TAB. 4.4: *Répartition des morphologies de dépôt FP-2 sur les inserts aux différents temps d'extrusion*

Par ailleurs, la figure 4.34 *(a)* et *(b)* permet de constater que les amas de FP-2 ont, de même que dans le régime permanent, des épaisseurs et des largeurs plus importantes que les lignes. On note que, près de l'entrée, les largeurs des amas sont très disparates tandis que leurs épaisseurs diminuent de la phase b à d en passant de 4-9 µm (5min30s) à 4-6 µm (8min30s). Les lignes de FP-2 ont les mêmes largeurs (3,5-5,5 µm) et épaisseurs (3-4 µm) dans le régime transitoire que dans le nouvel état d'équilibre, quelle que soit leur position le long de la filière (Fig. 4.34 *(a)* et *(b)*).

L'espacement des dépôts évolue au cours du temps (Fig. 4.34 *(c)*): au départ, les amas sont très éloignés les uns des autres, typiquement de 100 à 300 µm dans la phase b (5min30s), puis les dépôts se rapprochent dans la phase c (8min30s), de 50 à 100 µm pour les amas proches de l'entrée de la filière, et de 20 à 30 µm pour les lignes fluorées. L'endroit où les lignes sont plus rapprochées sur la filière change au cours du temps : cela passe du centre de l'insert dans la phase b (8min30s) à la sortie dans la phase c (13min30s), puis dans la phase d (25 min, 45 min).

En ce qui concerne les longueurs des lignes, celles-ci sont de plus en plus importantes au cours du temps, atteignant des valeurs maximales de 10 mm (Tab. 4.4). Les lignes les plus longues correspondent à celles ayant de nombreux nœuds d'interconnections avec d'autres lignes. Leurs localisations se déplacent aussi du milieu du canal vers la sortie.

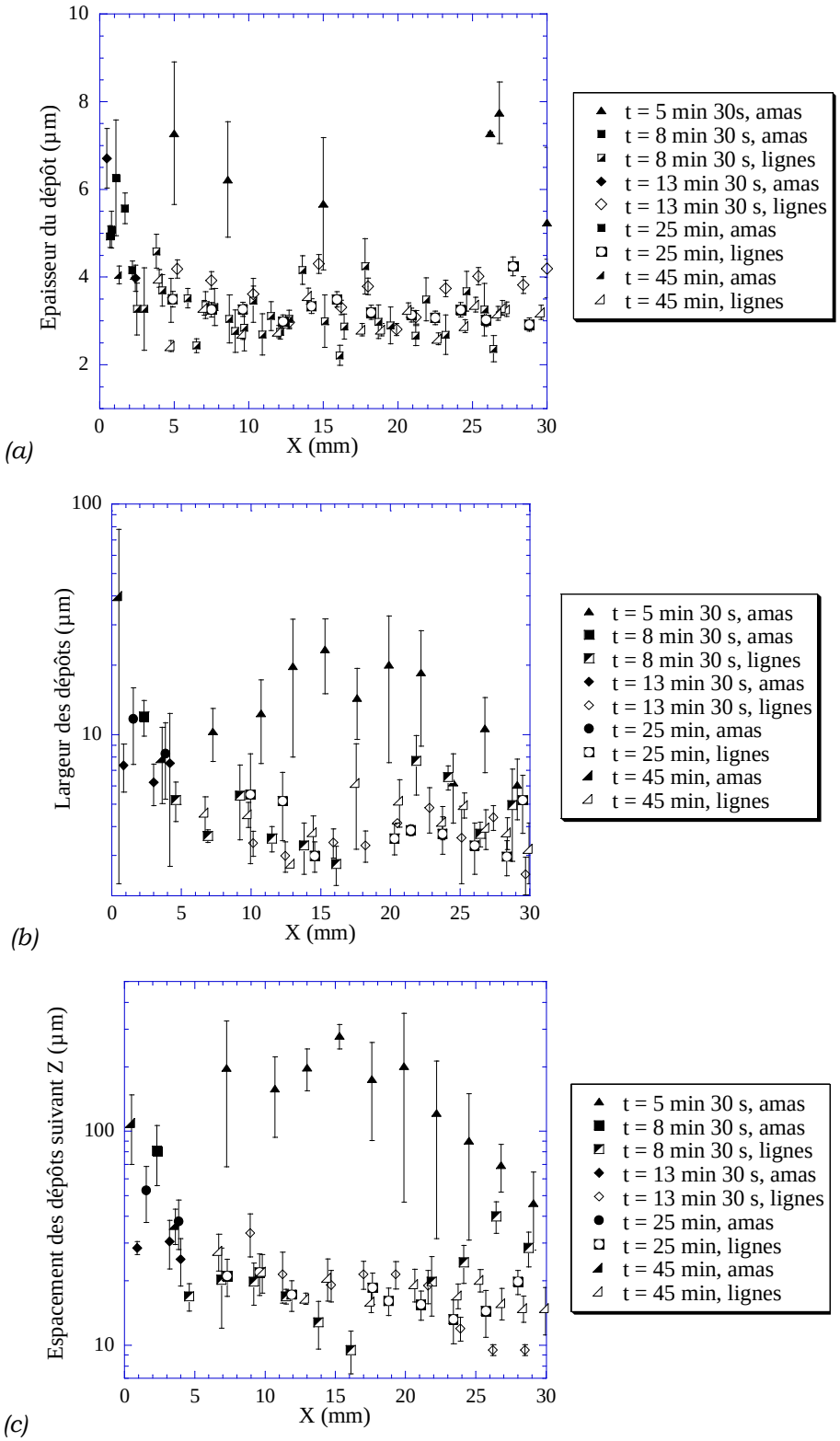


FIG. 4.34: *Géométrie des dépôts de FP-2 mesurés à différents temps d'extrusion le long de la filière en (Z=0): (a) épaisseur, (b) largeur et (c) espacement.*

II.3.3 Des dépôts réellement hétérogènes ?

D'après les morphologies de dépôts observées, il est légitime de croire que la surface est recouverte de fluoropolymères de manière hétérogène. Toutefois, on peut se demander si, entre deux lignes ou deux amas de dépôt, il n'y aurait pas une fine couche de fluoropolymère

recouvrant la surface, car thermodynamiquement favorable du fait de la faible énergie de surface des polymères fluorés (§ Chapitre II, III.2).

Pour répondre à cette question, les dépôts de FP-2 sont analysés par TOF-SIMS, pour des inserts récupérés dans le régime transitoire (8min30s, phase b) et dans le régime permanent (59 min, phase d). Nous ne présentons que les résultats des analyses réalisées dans le régime permanent car nous avons abouti exactement aux mêmes conclusions.

a) Présentation des analyses au TOF-SIMS

Les surfaces des inserts et du sandwich-polymère ont été analysées au Cemef sur le TOF-SIMS TRIFT III (Physical Electronics). Cet appareil permet de sonder la composition chimique de l'extrême surface des matériaux à l'échelle du nanomètre, en récupérant les fragmentations ioniques caractéristiques de la surface analysée. Les intensités d'émission I des différents ions permettent d'établir la présence des différents matériaux en tenant compte des émissivités relatives des ions considérés. La caractérisation TOF-SIMS des granulés de mélange-maître MM 5 % FP-2 a permis d'établir la présence du FP-2 en fonction des rapports d'intensité suivant (§ Annexe II.3) :

- Sur les surfaces métalliques :
  1) Si $I(CF^+)/I(Fe^+) << 1$: il n'y a pas de fluoropolymères, mais de l'acier
  2) Si $I(CF^+)/I(Fe^+) > 1$: il n'y a que des fluoropolymères

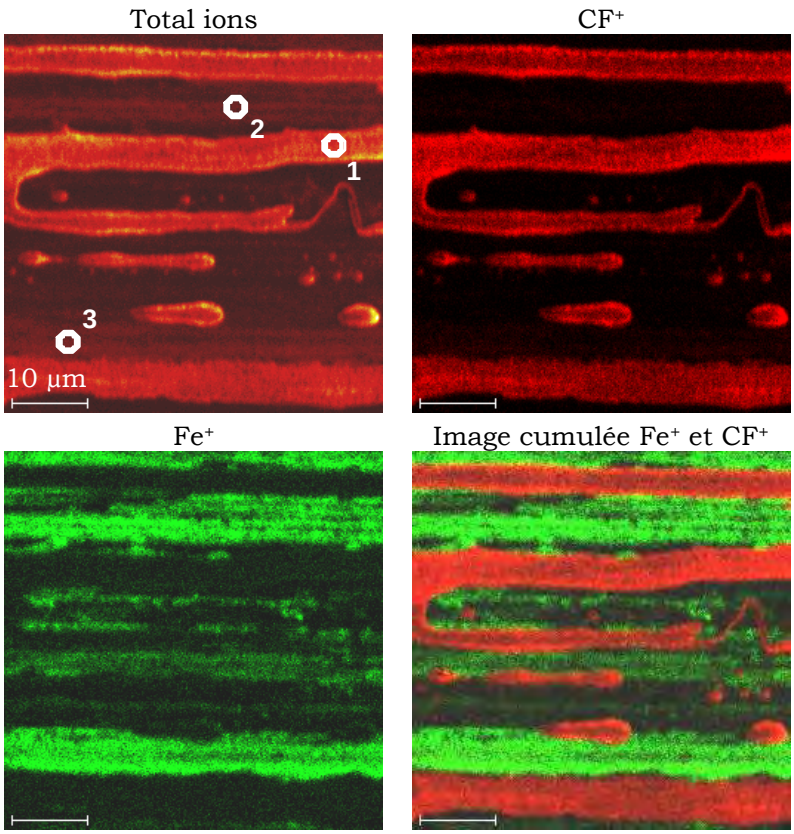
-Sur les surfaces PEBDL :
  1) Si $I(CF^+)/I(C_2H_3^+) < 0,2$: il n'y a pas de fluoropolymères mais du polyéthylène
  2) Si $0.2<I(CF^+)/I(C_2H_3^+) < 1,0$: il y a des fluoropolymères et du polyéthylène
  3) Si $I(CF^+)/I(C_2H_3^+) > 1,0$: il n'y a que des fluoropolymères

Sur chaque surface, au moins 3 zones ont été analysées et donnent des résultats comparables. Nous ne présentons donc qu'un seul exemple dans chaque cas. Notons que nous avons aussi souvent détecté du calcium sur le polyéthylène ou la surface métallique, sans en connaître la cause. Cependant, la présence de ce sel n'a pas affecté les analyses TOF-SIMS grâce à la forte émissivité des ions secondaires présentés précédemment.

b) Surfaces métalliques et polymères analysées au TOF-SIMS

La figure 4.35 présente des cartographies en ions secondaires de l'insert récupéré après 59 minutes d'extrusion avec 250 ppm de FP-2. Quelques zones allongées dans le sens de l'écoulement ont émis peu d'ions (zones foncées) et correspondent aux lignes creuses de rectification de la surface métallique qui n'ont pas reçu suffisamment d'ions primaires. Par contre, du fait de la très forte émissivité des ions CF^+ et de la rugosité des dépôts fluorés, les lignes et amas allongés de FP-2 sont détectés très clairement. L'image cumulée Fe^+ et CF^+ montre les répartitions des fluoropolymères et de l'acier à l'extrême surface de l'insert : celles-ci sont complémentaires, permettant ainsi de vérifier l'hétérogénéité du dépôt fluoré. L'analyse locale des spectres TOF-SIMS entre les lignes FP-2 (zones 2 et 3) confirme l'absence d'une monocouche de fluoropolymères sur les parois métalliques. Toutefois, il faut aussi vérifier que cela est vrai aussi du côté sandwich-polymère.

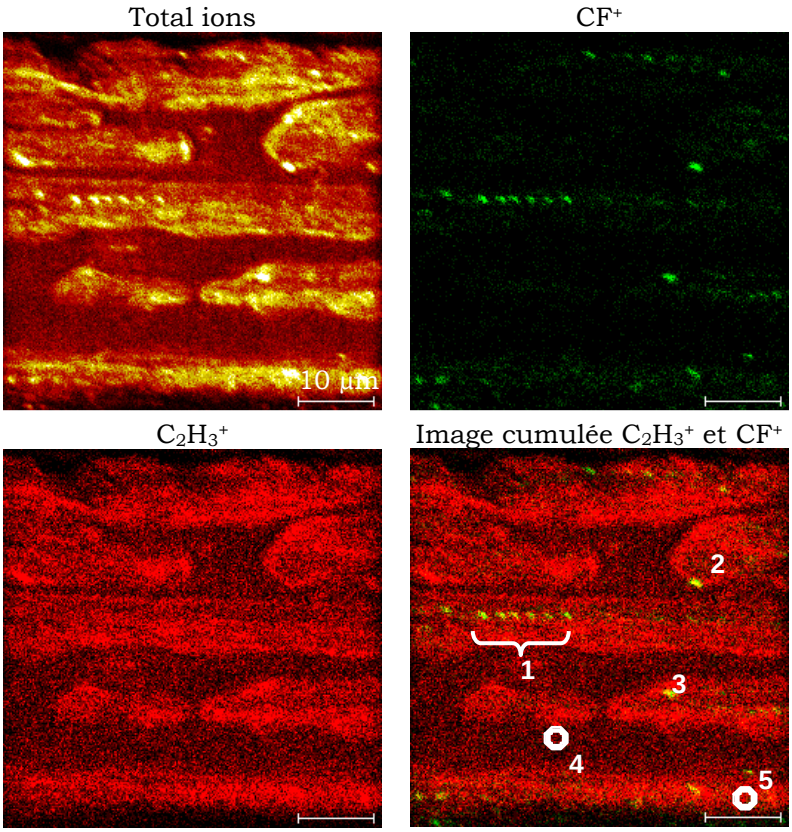
La figure 4.36 présente ainsi des cartographies de la surface du polyéthylène. Comme nous avions pu le constater au MEB, il reste surtout l'empreinte en creux des dépôts fluorés et les petites gouttes de FP-2. Les intensités relatives des ions secondaires dans les différentes zones étudiées montrent qu'en dehors des gouttes fluorées (zones 1, 2 et 3), on ne détecte pas de fluoropolymères, que ce soit dans les empreintes (zone 4) ou entre les empreintes (zone 5). Nous pouvons donc confirmer l'absence de tout dépôt fluoré entre les lignes de FP-2.



Ecoulement →

Zones	1	2	3
$\frac{I(CF^+)}{I(Fe^+)}$	9.7	0.2	0.1

FIG. 4.35: *Cartographie de la surface de l'insert avec dépôt au TOF-SIMS en (X= 29 mm, Z = 0.22 mm). Après 59 minutes d'extrusion, 250 ppm de FP-2.*



Ecoulement →

Zones	1	2	3
$\frac{I(CF^+)}{I(C_2H_3^+)}$	0.4	2.2	1.8

Zones	4	5
$\frac{I(CF^+)}{I(C_2H_3^+)}$	0.0	0.1

FIG. 4.36: *Cartographie de la surface du polymère au TOF-SIMS en (X= 15 mm, Z = 0 mm). Après 59 minutes d'extrusion, 250 ppm de FP-2.*

Par ailleurs, cela permet aussi de montrer que, lors de la trempe rapide à l'eau utilisée pour récupérer les dépôts, le PEBDL et les dépôts de FP-2 se séparent bien à l'interface et pas au cœur d'un des deux matériaux, le travail d'adhésion (36,4 mJ/m^2 à 200°C) devant être inférieur aux travaux de cohésion des deux matériaux (53 mJ/m^2 pour le PEBDL d'après Wu (1982)).

II.3.4 Grandeurs caractéristiques du dépôt

Nous venons de décrire les morphologies hétérogènes et évolutives des dépôts fluorés en cours d'extrusion. De plus, nous avons caractérisé les dépôts à la plus petite échelle : épaisseur du dépôt, taille des agrégats, longueur, largeur et espacement des lignes fluorées. Nous allons maintenant étudier des grandeurs plus moyennées, telles que les densités surfaciques et volumiques du dépôt ou bien le volume total déposé.

a) Densité surfacique locale des dépôts

Etant donné que l'épaisseur du dépôt est quasiment la même quelle que soit la position sur l'insert, les densités volumiques et surfaciques des dépôts sont voisines. Nous n'étudions donc que la densité surfacique de dépôt, obtenue à partir de l'analyse des images MEB décrites dans le paragraphe I.2.4. La figure 4.37 présente la répartition surfacique des dépôts obtenus aux différents temps d'extrusion, c'est-à-dire, pour chaque image de 1,15 x 0,94 mm^2, le rapport de la surface occupée par le dépôt sur la surface totale.

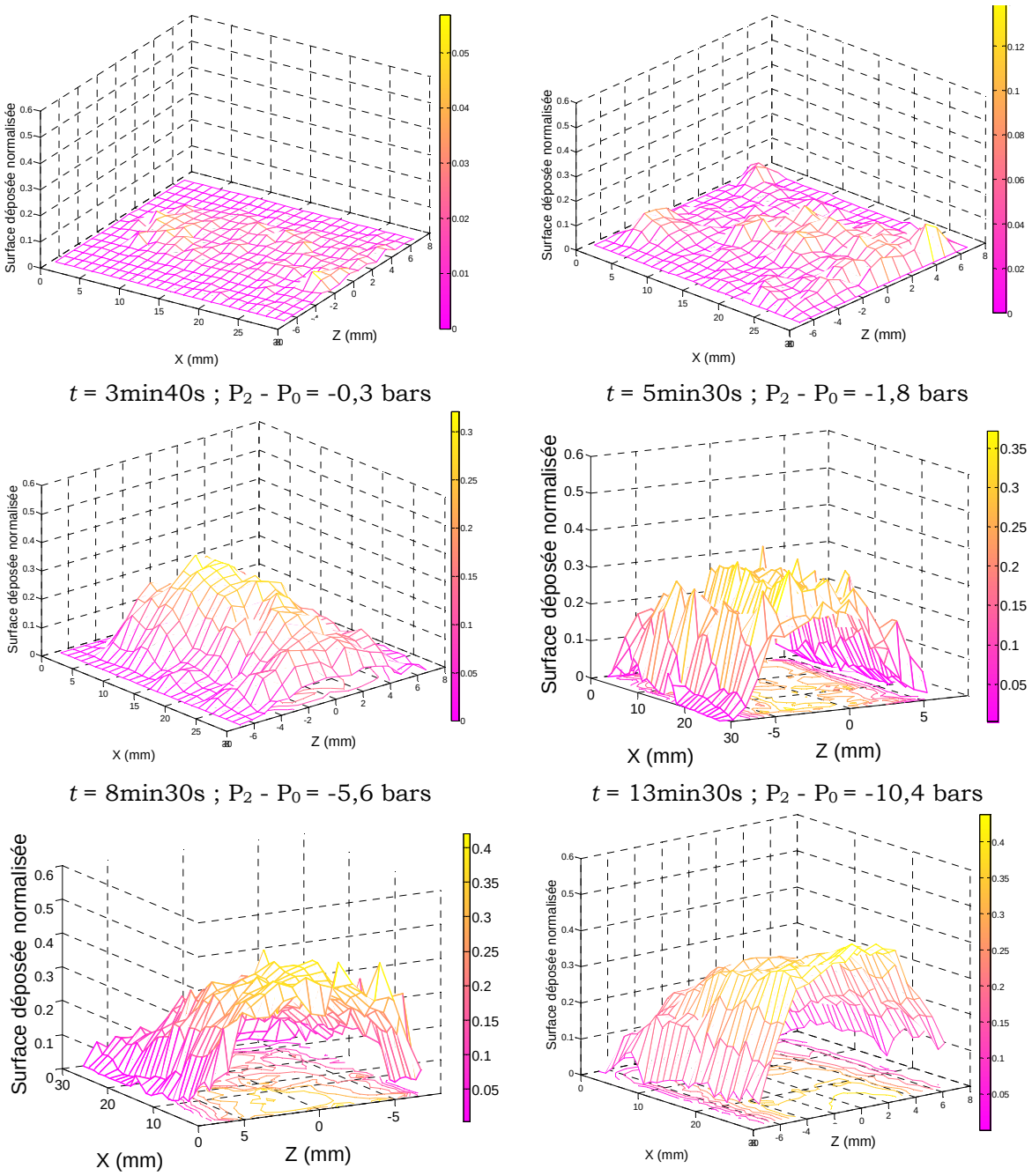
Tout d'abord, nous vérifions que toutes les nappes de dépôt ont une symétrie axiale suivant $Z = 0$, causée par l'écoulement plan symétrique de Poiseuille.

De plus, les analyses qualitatives de la répartition du dépôt réalisées à partir des images MEB sont confirmées, notamment :

- La surface déposée en PPA augmente pendant le régime transitoire (phases a à c : de 3min40s à 13min30s) avant de se stabiliser dans le régime permanent (phase d : 25 et 45 min).
- Les différentes zones où le dépôt est le moins important correspondent aux bords latéraux et à l'entrée de la filière.

Les nappes de dépôt surfacique montrent en plus que :

- A t = 3min40s (phase a), la quantité de PPA déposée est essentiellement concentrée sur 60% de la largeur de la filière et pour X>3 mm. Dans cette zone, la densité de dépôt est assez homogène et recouvre de 3 à 5% la surface métallique.
- A t = 5min30s (phase b), la densité de dépôt est assez homogène et recouvre de 8 à 12% de la surface métallique, sauf près de l'entrée de la filière ($X < 8$ mm et $|Z| < 2$ mm) où il y a moins de dépôt.
- A t = 8min30s (phase b), la répartition du dépôt surfacique change brutalement : elle est parabolique dans la direction transverse à l'écoulement, mais est aussi en forme de « cloche » dans la direction parallèle à l'écoulement, avec une densité surfacique plus importante pour ($9 \leq X \leq 11$ mm, $Z = 0$), de l'ordre de 30%.
- A t = 13min30s (phase c), le profil longitudinal de densité surfacique du dépôt se relève, avec une valeur quasi-constante de l'ordre de 30% le long de l'écoulement sur $|Z| < 60\%\ w$.
- Enfin, dans la phase d, la densité de dépôt surfacique reste constante au cours du temps (25 min et 45 min) avec un profil longitudinal suivant X quasi-linéaire, qui passe de 15% à X = 5 mm à 43% à X = 30 mm pour $|Z| < 60\%\ w$.



t = 3min40s ; P_2 - P_0 = -0,3 bars

t = 5min30s ; P_2 - P_0 = -1,8 bars

t = 8min30s ; P_2 - P_0 = -5,6 bars

t = 13min30s ; P_2 - P_0 = -10,4 bars

t = 25min ; P_2 - P_0 = -11,8 bars

t = 45min ; P_2 - P_0 = -12,2 bars

FIG. 4.37: *Evolution des nappes de densité surfacique de dépôt au cours du temps. 250 ppm de FP-2, Q = 2 kg/h, acier rectifié //.*

Ainsi, nous constatons qu'à partir de la phase b, il y a comme une vague de dépôt se propageant à partir du premier tiers de l'insert jusqu'à la sortie de la filière. En comparant ces résultats avec les morphologies de dépôt observées précédemment, il semble que les maxima de densité surfacique correspondent aux zones où il y a des lignes longues et interconnectées (§ II.3.2, Tab. 4.4).

b) Volume de dépôt total

La quantification locale des dépôts permet aussi de calculer le dépôt surfacique total en filière D_s. La figure 4.38 montre que l'évolution du dépôt de FP-2 au cours du temps est le pendant de celle de la pression. La surface déposée en PPA augmente d'abord lentement pendant les phases a, elle augmente ensuite rapidement pendant la phase b, puis se stabilise dans

le nouveau régime d'équilibre. En moyenne, un quart de la surface de la filière est recouverte par des fluoropolymères FP-2.

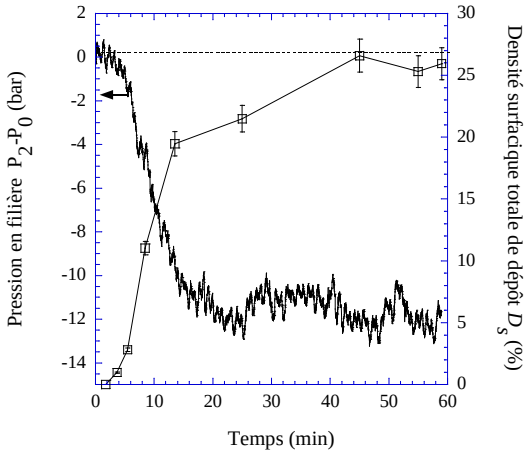


FIG. 4.38: *Evolution du dépôt total surfacique de FP-2 aux parois des filières au cours du temps en pourcentage de recouvrement.*

Une autre représentation de la cinétique de dépôt peut être obtenue en traçant le volume de FP-2 déposé à la paroi, normalisé par la quantité volumique de PPA débitée (Fig. 4.39).

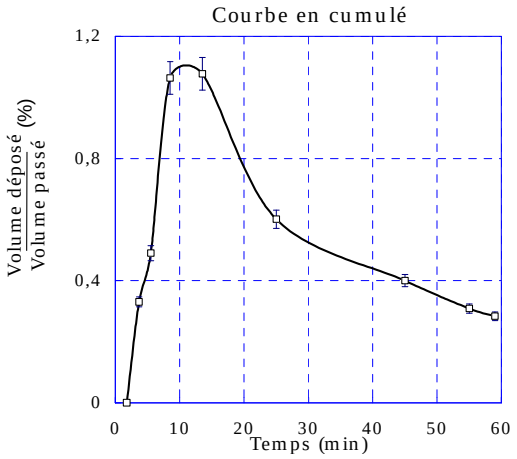


FIG. 4.39: *Evolution de la proportion volumique de FP-2 se déposant en filière par rapport au volume introduit en PPA*

On constate ainsi que, souvent, moins de 1 % du PPA débité sert effectivement au dépôt. Le maximum d'efficacité de 1,1 % se situe entre les phases b et c (entre 8 min30s et 13min30s). Une si faible quantité de dépôt pose la question de la nature de la migration à la paroi des fluoropolymères. Dans la phase d, le volume de dépôt devient constant : cela signifie que s'il y a encore ajout de FP-2 à la paroi, alors il y a renouvellement du dépôt. Les observations présentées en II.3.1 (Fig. 4. 26) semblent corroborer cette hypothèse, supposée par Kharchenko et al. (2003), mais non vérifiée. Un second moyen de vérifier le renouvellement du dépôt est d'étudier la répartition des fluoropolymères dans les extrudats. Nous verrons ce point dans le Chapitre VI.

c) Bilan

L'analyse quantitative proposée permet de caractériser les largeurs, espacements et épaisseurs locales des dépôts, mais aussi leurs densités surfaciques et volumiques, les surfaces et volumes totaux déposés. De telles mesures sur les dépôts de PPAs n'ont jusqu'alors jamais été réalisées à notre connaissance. Or, on voit bien que la complexité de l'analyse vient de l'hétérogénéité du dépôt à différentes échelles de longueur, résumées sur la figure 4.40.

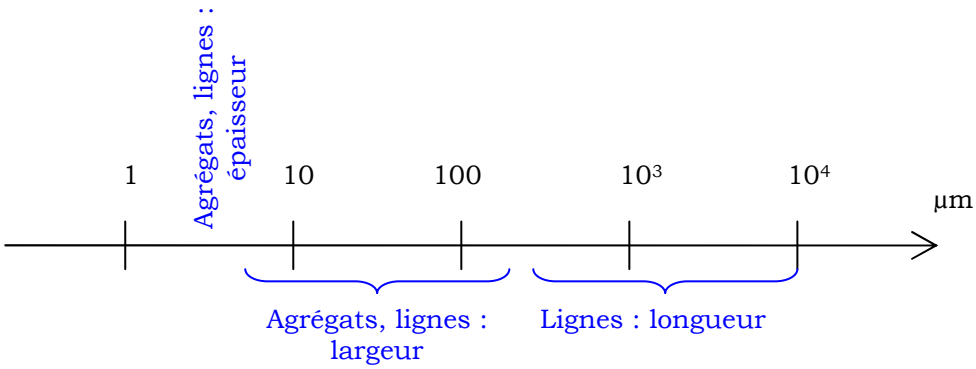


FIG. 4.40: *Echelle des grandeurs caractéristiques du dépôt*

II.4 Comparaison des actions multi-échelles du FP-2

La caractérisation des dépôts est un point-clé pour la compréhension des phénomènes ayant lieu à la paroi des filières, car on peut alors la comparer quantitativement avec les autres grandeurs physiques mesurées de l'écoulement. Nous avons déjà constaté l'évolution simultanée de la chute de pression et de l'augmentation du dépôt total en filière. Nous continuons cette analyse en comparant la densité du dépôt avec la vitesse d'écoulement à la paroi et le défaut surfacique.

II.4.1 Dépôt et glissement local à la paroi

Les vitesses d'écoulement à la paroi V_s ayant été mesurées localement, il est possible de les comparer aux densités surfaciques locales de dépôt d_s au cours du temps. Rappelons cependant que la densité surfacique est obtenue sur 1,15 x 0,94 mm^2 et la vitesse à la paroi V_s sur 0,64 x 0,05 mm^2, ce qui fait que les longueurs de mesure sont 1,8 fois plus grandes suivant X, et 17,4 fois plus grande suivant Z dans le cas de d_s par rapport à V_s. Par conséquent, la mesure est obtenue pour les deux grandeurs quasiment sur le même ΔX, mais pas sur le même ΔZ : la mesure est plus locale pour le glissement V_s et donc plus moyennée pour la densité de dépôt d_s. Cependant, étant donné l'écoulement plan dans le canal, V_s change peu suivant Z, les valeurs sont donc a priori comparables.

La figure 4.41 présente l'évolution en cours du temps de la vitesse à la paroi V_s et de la densité surfacique de dépôt d_s en différents points (X, Z) dans le canal.

Le premier constat est que les deux phénomènes évoluent au cours du temps de la même manière, quel que soit l'emplacement sur la filière : le dépôt local et le glissement local apparaissent quasiment en simultané, augmentent dans le régime transitoire et se stabilisent dans le régime permanent. Rappelons que la vitesse à la paroi à chaque localisation est évaluée par un seul essai étant donné que chaque position étudiée nécessite une nouvelle extrusion. La précision sur le temps d'apparition du glissement à la paroi est donc le temps moyen entre deux acquisitions en LDV, i.e. de 2-3 minutes.

Par ailleurs, les valeurs de d_s et V_s suivent les mêmes variations suivant X et Z, comme nous l'avions qualitativement noté précédemment : les glissements et les dépôts sont plus importants en sortie de filière et moins grands sur les bords latéraux. Nous avons donc représenté sur la figure 4.42 les couples (V_s, d_s) obtenus à différentes positions de la filière et aux différents temps étudiés. La courbe confirme que les couples de valeur (V_s, d_s) suivent effectivement une corrélation linéaire.

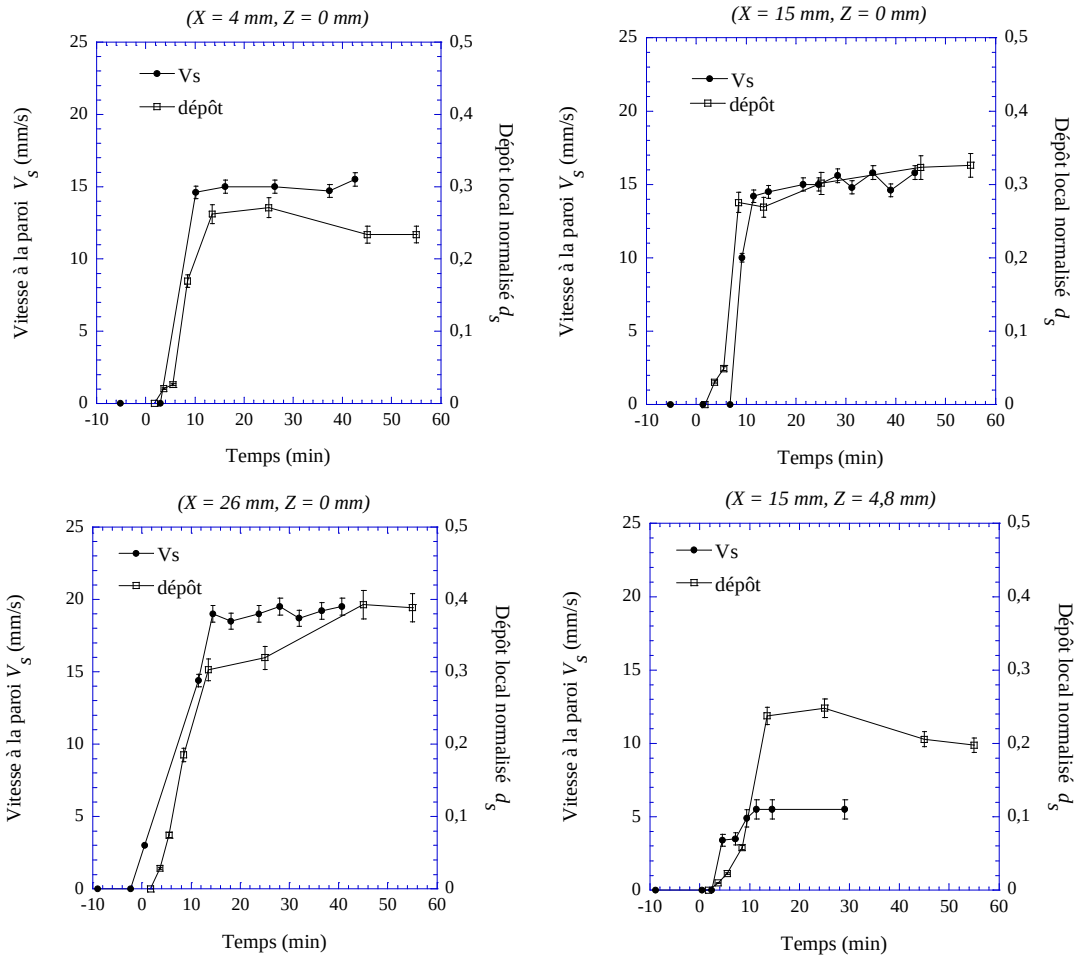


FIG. 4.41: *Evolution de la vitesse d'écoulement à la paroi V_p et de la densité de dépôt surfacique d_s à différentes positions (X, Z) dans le canal*

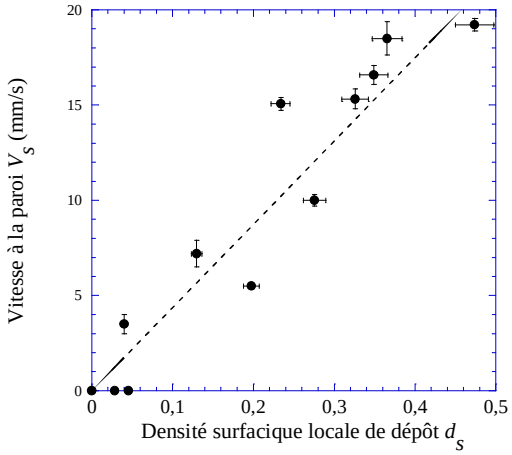


FIG. 4.42: *Vitesse d'écoulement en fonction de la surface déposée en FP-2*

En conclusion, le dépôt surfacique des PPAs et l'apparition de glissement à la paroi sont bien corrélés temporellement et spatialement. La densité surfacique de dépôt apparaît comme le principal paramètre ayant un effet sur la vitesse de l'écoulement à la paroi.

II.4.2 Dépôt et défaut surfacique en sortie de filière

D'après les nombreuses études expérimentales et théoriques sur la peau de requin, le défaut surfacique trouve son origine en sortie de filière, où l'écoulement passe d'une condition de

contact collant en paroi à une vitesse finie dans l'air. L'apparition de glissement en sortie de filière permet la disparition du défaut (§ Chapitre I). Or, nous venons de relier le glissement à la densité surfacique locale de dépôt de PPA, il est donc intéressant d'analyser plus en détail l'apparition locale de dépôt de FP-2 en sortie de filière et la disparition locale du défaut surfacique.

Pour cela, les dépôts fluorés présents sur la sortie de la filière (X = 30 mm) sont répertoriés suivant leur position Z. Les dépôts sont souvent discontinues et hétérogènes: la mesure de leurs largeurs et longueurs sont les extrema des dépôts interconnectés. Le pourcentage de zone sans dépôt est alors calculé comme suit :

$$\%\ \ zone\ \ sans\ \ dépôt = 1 - \sum_i \frac{l_i}{w} \tag{4.4}$$

où l_i est la largeur du i^{ème} dépôt sur le bord de la sortie de la filière.

La figure 4.43 compare au cours du temps le pourcentage de défaut surfacique sur les extrudats au pourcentage de zones sans dépôt sur la ligne de sortie de la filière. On note que le taux de recouvrement de la sortie de l'insert augmente en même temps que le taux d'élimination du défaut surfacique. Les pourcentages de zones avec dépôt sur la sortie de la filière sont très proches des pourcentages de zones sans défaut surfacique sur les extrudats.

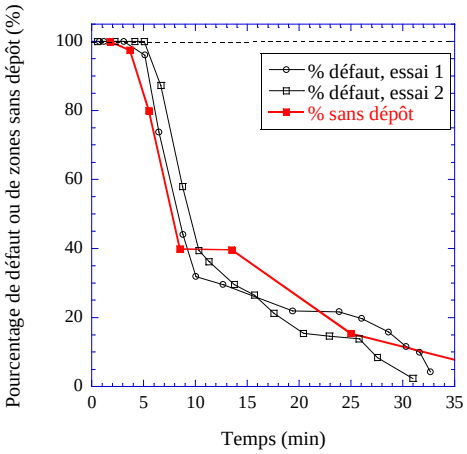


FIG. 4.43: *Comparaison du pourcentage de défaut sur extrudat et du pourcentage de zones sans dépôt FP-2 dans la filière en X = 30 mm.*

On représente alors la position des dépôts à différents temps d'extrusion (Fig. 4.44). Globalement on retrouve la même répartition et évolution des zones sans défaut surfacique sur les extrudats :

- Aux temps courts (t = 3min40s et 5min30s), les dépôts apparaissent localisés sur de très fines largeurs et centrés dans la zone d'écoulement bidimensionnel, comme le sont les génératrices lisses à la surface des extrudats.
- Ensuite, une large bande de dépôt est présente au centre, ainsi que de plus fines en périphérie (t = 8min30s). Ces différentes zones correspondent à celles où le défaut de surface disparaît aussi.
- Enfin, la zone centrale avec dépôt s'élargit (t = 13min30s) pour finalement recouvrir la totalité de la sortie de l'insert (t = 45min). Il en est de même pour la zone lisse sans défaut à la surface des extrudats, qui s'élargit vers les bords latéraux et recouvre finalement la totalité de l'extrudat.

Par conséquent, la disparition locale du défaut surfacique concorde temporellement et spatialement avec l'apparition locale du dépôt de PPA en sortie de filière, celui-ci n'étant pas, étonnamment, un film continu mais un dépôt discontinu et interconnecté.

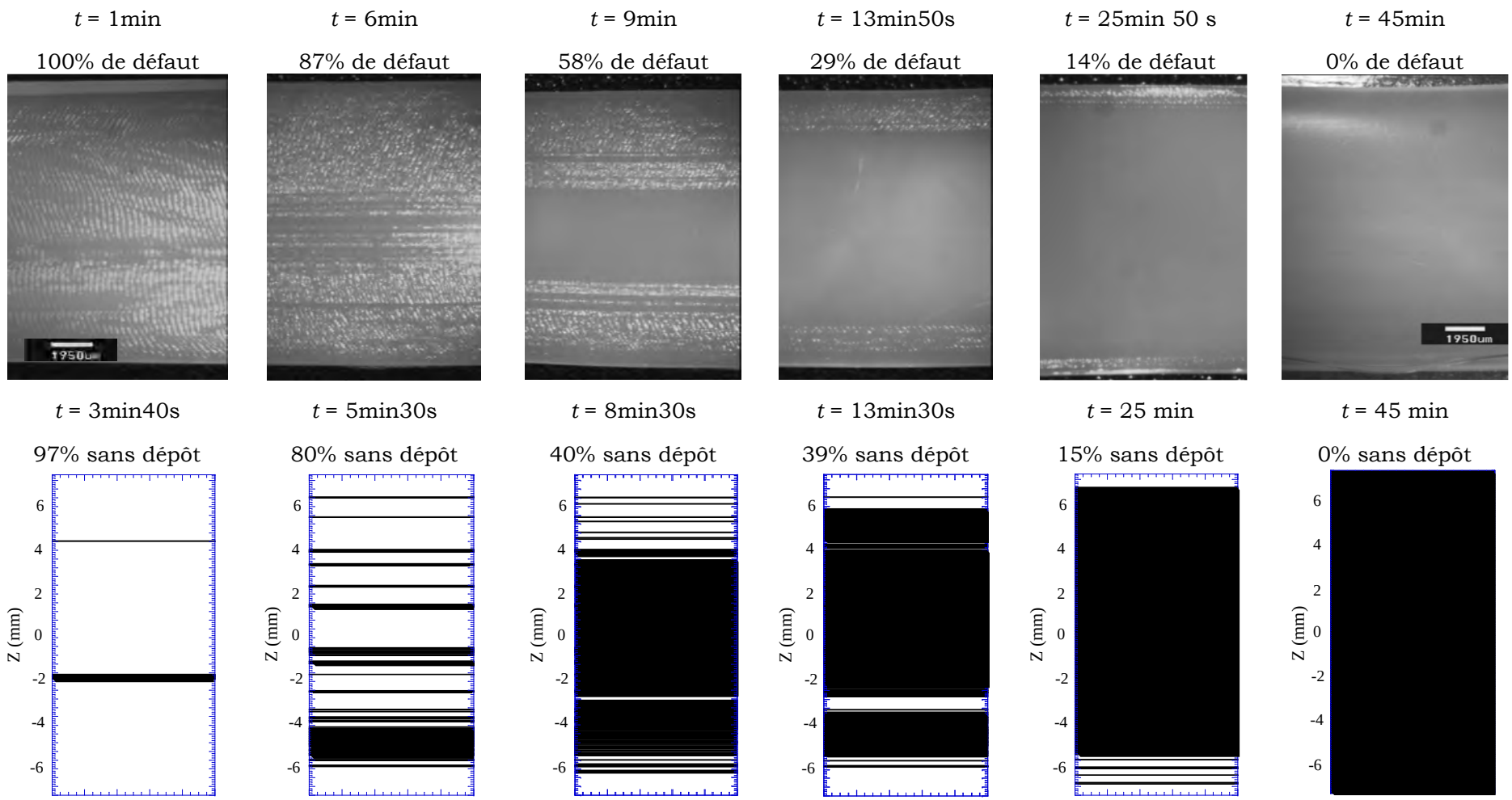


FIG. 4.44: *Comparaison de la surface des extrudats et des zones avec dépôt au-dessus du seuil l_c à différents temps d'extrusion. Histogramme noir = dépôt, blanc = pas de dépôt.*

On peut tout de même remarquer que du dépôt apparaît en sortie de filière avant l'élimination du défaut (*t* = 3min40s) et que jusqu'à t = 13min30s, la quantité de dépôt est plus grande que celle sans défaut. Cependant, ces quantifications n'ont pas été réalisées sur le même essai. Comme nous avons noté qu'il n'y avait pas de reproductibilité de la localisation d'apparitions successives des génératrices lisses sur extrudat, il est logique de constater des différences entre le dépôt en sortie de filière et les zones sans défaut surfacique.

II.5 Conclusion

Ce deuxième axe du Chapitre IV a permis de mettre en évidence les différentes actions du PPA fluoré FP-2 dans des conditions d'extrusion proches de celles imposées en industrie. Après avoir vérifié la répétabilité des essais, l'action du FP-2 a été étudiée de l'échelle macroscopique, en suivant les paramètres procédés et l'état de surface des extrudats, à l'échelle microscopique, en observant les dépôts fluorés en filière, en passant par l'échelle mésoscopique en analysant l'écoulement à la paroi. Les mêmes phases caractéristiques de l'action des polymères fluorés sont mises en exergue à toutes les échelles, montrant ainsi le lien direct entre les phénomènes ayant lieu en filière et causés par les PPAs fluorés.

Ainsi, le développement du dépôt fluoré à la paroi de la filière est à la source des modifications constatées puisqu'il induit simultanément glissement, élimination du défaut de peau de requin et chute de pression en filière. Il est donc essentiel de bien analyser la formation du dépôt, ce que nous nous sommes attachés à faire en développant plusieurs techniques d'observation et de caractérisation des dépôts microscopiques.

Notamment, les différentes observations du dépôt infirment l'hypothèse de Kharchenko et al. (2003) selon laquelle les PPAs se déposent en entrée puis migrent vers la sortie de la filière en un film continu. En effet, non seulement nous notons dans le régime permanent une structure hétérogène, composée de filaments interconnectés de FP-2 parallèles à la direction d'extrusion, mais il semble aussi que ce dépôt se forme à partir des amas recouvrant aléatoirement la surface des inserts, qui s'étirent au cours du temps en filaments.

De plus, la quantification du dépôt semble montrer que la densité surfacique et la longueur des dépôts interconnectés pourraient être les causes directes des changements des conditions d'écoulement à la paroi de la filière.

Toutefois, toutes ces caractérisations du dépôt et de l'écoulement appellent de nombreuses questions :

- Par quels mécanismes les PPAs se déposent-ils à la paroi ?
- Quel est le moteur du dépôt fluoré à la paroi des filières métalliques ?
- La morphologie du dépôt fluoré dépend-elle du type de fluoropolymère, de l'état de surface de la filière ou bien encore de l'écoulement en filière ?
- Le glissement dépend-il du polymère fluoré, quelle est sa nature ?

Pour essayer d'apporter des réponses à toutes ces questions fondamentales, nous allons étudier dans le chapitre V les paramètres pouvant influer sur l'action des PPAs fluorés.

CHAPITRE 5

Etude des paramètres influençant l'action des PPAs en extrusion

CHAPITRE 5

Etude des paramètres influençant l'action des PPAs en extrusion

I EVOLUTION DES PARAMETRES MACROSCOPIQUES D'EXTRUSION... 153

I.1 Introduction ... 153
I.2 Influence de la concentration en PPA ... 153
I.3 Influence du débit d'extrusion... 155
I.4 Influence de l'état de surface de la filière ... 156
I.5 Influence de la nature métallique de la filière ... 157
I.6 Influence de la nature du PPA... 158
I.7 Influence de la dispersion du PPA... 159
I.8 Bilan ... 160

II EVOLUTION DE L'ECOULEMENT EN FILIERE ... 161

II.1 Introduction ... 161
II.2 Influence de la concentration en PPA ... 161
II.3 Influence de l'état de surface de la filière ... 162
II.4 Influence de la nature du PPA... 163
II.5 Bilan ... 165

III EVOLUTION DU DEPOT DE PPA A LA PAROI ... 167

III.1 Introduction ... 167
III.2 Influence de la concentration ... 167
III.2.1 Observation des dépôts fluorés ... 167
III.2.2 Quantification des dépôts ... 169
III.3 Influence du débit d'extrusion ... 170
III.3.1 Observation des dépôts fluorés ... 170
III.3.2 Quantification des dépôts ... 172
III.3.3 Discussion ... 174
III.4 Influence de l'état de surface de la filière ... 174
III.4.1 Observations des dépôts fluorés ... 174
III.4.2 Quantification des dépôts ... 176
III.4.3 Etude cinétique du dépôt sur filière rectifiée perpendiculairement ... 177
III.4.4 Discussion sur les dépôts observés ... 182
III.5 Influence de la nature métallique de la filière ... 183

III.5.1 Observations des dépôts fluorés 183
III.5.2 Quantification des dépôts 184
III.6 Influence de la nature du PPA 186
III.6.1 Observations des dépôts fluorés 186
III.6.2 Quantification des dépôts 188
III.6.3 Etude cinétique du dépôt de FP-1 190
III.6.4 Répartition du PEG dans le dépôt (FP-2+PEG) 196
III.6.5 Bilan 204
III.7 Influence de la dispersion du PPA 204
III.7.1 Observations des dépôts fluorés 204
III.7.2 Quantification des dépôts 205
III.7.3 Discussion 206
III.8 Bilan 207
IV CONCLUSIONS 209

Ce chapitre explore l'influence de différents paramètres expérimentaux sur l'action des PPAs dans le procédé d'extrusion du PEBDL. Le choix de ces paramètres a été motivé par plusieurs raisons.

Notamment, nous avons vu, dans la synthèse bibliographique du Chapitre I, que certains auteurs montrent la forte dépendance de la cinétique des PPAs à la quantité de polymères fluorés apportée en filière. Celle-ci peut être modifiée en jouant soit sur la concentration introduite en PPA, soit sur le débit de matière. Nous étudierons donc dans un premier temps l'influence de ces deux paramètres sur l'efficacité d'action du PPA FP-2.

Par ailleurs, peu de travaux de recherche ont été menés sur l'influence de la surface de la filière. Or, ce genre d'études permet d'étudier les mécanismes d'adhésion des fluoropolymères à la paroi. Notamment, l'adhésion de polymères sur une surface métallique peut s'effectuer par ancrage mécanique et/ou par création de liaisons [Darque-Ceretti et Felder, 2003]. De manière à investiguer les deux types d'adhésion, nous allons étudier l'influence de la rugosité et de la composition chimique de la filière sur l'action du PPA FP-2.

Enfin, l'efficacité des PPAs dépend de leurs propriétés mais aussi de leur état de dispersion dans la matrice polyéthylène. Pour étudier l'influence de la nature du PPA, les comportements des PPAs FP-1, FP-2 et (FP-2+PEG) seront analysés et comparés. L'influence de la dispersion des PPAs sera elle étudiée sur les PPAs (FP-2+PEG) par la comparaison des deux mélanges-maîtres MM 2 % (FP-2+PEG) et MM 5 % (FP-2+PEG).

En résumé, nous verrons successivement, de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique, l'effet de la concentration en PPA, du débit de matière, de l'état de surface et de la nature de la filière, de la nature du PPA et enfin de la taille des particules fluorées. Le détail des différentes conditions testées est présenté dans l'Annexe IV.

I Evolution des paramètres macroscopiques d'extrusion

I.1 Introduction

Comme dans le chapitre précédent, nous commençons par regarder l'action des PPAs à l'échelle macroscopique. Pour cela, l'état de surface des extrudats, la pression en filière et le débit de matière sont suivis et analysés après introduction du PPA dans différentes conditions opératoires (§ Annexe V).

Dans toutes les conditions testées, la peau de requin à la surface des extrudats disparaît de la même manière que celle présentée dans le Chapitre IV : après introduction des PPAs, des génératrices lisses apparaissent sur la partie centrale de la plaque extrudée, puis elles s'élargissent et deviennent plus nombreuses, avant de recouvrir la totalité de la surface des extrudats. Nous ne comparerons donc, par la suite, que les quantités de défaut surfacique éliminé au cours du temps. Les photos des extrudats correspondantes sont présentées en Annexe V. Par ailleurs, la reproductibilité des courbes d'évolution de la pression en filière et du défaut surfacique au cours du temps est vérifiée dans la quasi-totalité des expériences. Les graphes correspondants sont présentés dans l'annexe V.5. Dans cette partie, seules les courbes caractéristiques de chaque condition opératoire sont étudiées. Les cas où il n'y a pas eu de bonne reproductibilité des courbes d'élimination du défaut et/ou de pression seront discutés.

I.2 Influence de la concentration en PPA

Dans cette partie, nous présentons l'influence de la concentration en PPA sur l'action du FP-2. Les concentrations étudiées sont 125 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm et 2000 ppm. Elles sont obtenues en diluant les granulés de MM 5 % FP-2 dans les granulés de PEBDL (Tab. 5.1).

Pour la plus faible concentration de 125 ppm, nous nous sommes confrontés au problème de reproductibilité de la courbe de pression (§ Annexe V.1). Cela peut s'expliquer par une mauvaise répartition des granulés de MM 5 % FP-2 dans le mélange à sec des granulés. En effet, comme le montre le tableau 5.1, si l'on veut introduire une concentration de 125 ppm en PPA, idéalement, il faudrait que soit réparti 1 granulé de MM 5% FP-2 tous les 400 granulés de PEBDL, ce qui est difficile à réaliser. La courbe correspondant à la concentration de 125 ppm est toutefois présentée car la même pression finale a été obtenue dans les deux essais réalisés, quel que soit l'essai considéré.

Concentration introduite en PPA ppm	*Masse en MM 5% FP-2 introduite* (en g pour 2 kg)	*Répartition des granulés de MM 5 % FP-2*	*Période de passage des granulés de MM 5% FP-2 (Q = 2,0 kg/h)* (en s)
125	5	1/400	18
250	10	1/200	9
500	20	1/100	4,5
1000	40	1/50	2,3
2000	80	1/25	1,1

TAB. 5.1: *Répartition et fréquence de passage moyennes des granulés de MM 5% FP-2 pour différentes concentrations en FP-2 (1 granulé ≈ 25 mg).*

L'évolution du défaut surfacique sur les extrudats est présentée sur la figure 5.1 *(a)*. Les courbes montrent que, plus la concentration en PPA est grande, plus le défaut surfacique est éliminé rapidement. Par exemple, le défaut de peau de requin est éliminé en 30 minutes pour une concentration de 125 ppm, et en moins de 10 minutes pour une concentration de 2000 ppm. Des observations similaires ont été faites par Blong et al. (1997) en procédé de soufflage de gaines (§ Chapitre I, II.3.1 *b)*).

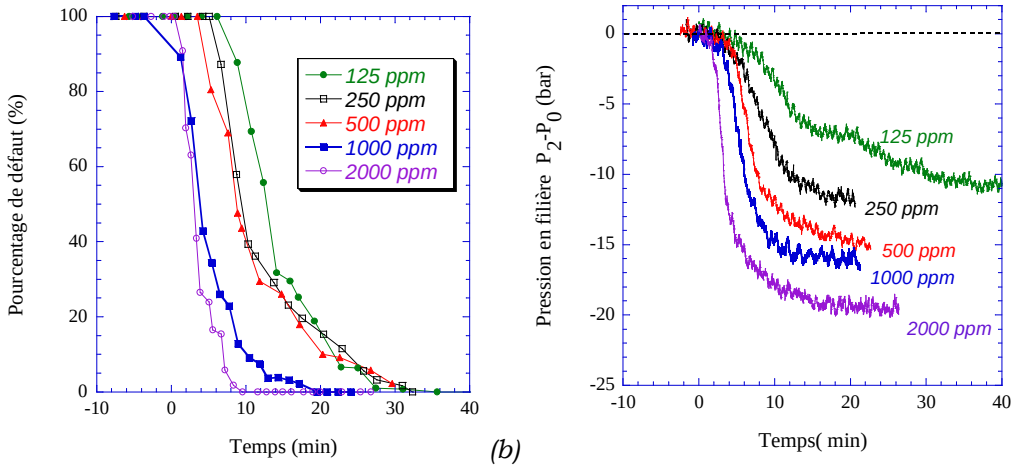


FIG. 5.1: *Influence de la concentration en FP-2 sur l'évolution (a) du défaut surfacique et sur (b) de la pression en filière. (Q = 2 kg/h, acier rectifié //)*

En ce qui concerne l'évolution de la pression en filière, celle-ci chute d'autant plus tôt que la concentration en PPA est élevée (Fig. 5.1 *(b)*), comme pour l'élimination du défaut surfacique. Les temps des phases caractéristiques de la cinétique d'action du FP-2 à différentes concentrations sont résumés dans le tableau 5.2, et se classent, de même, par ordre décroissant des concentrations.

Par ailleurs, le plateau final de pression dépend aussi de la concentration en PPA : il est d'autant plus bas que la concentration en PPA est grande. Nam (1987) avait noté des résultats

similaires par rhéométrie capillaire, en observant la diminution croissante de la viscosité apparente avec la concentration en PPA (§ Chapitre I, II.3.1 *b)*).

Enfin, nous observons qu'après introduction des PPAs, le débit massique augmente, avec une légère dépendance à la concentration : celui-ci augmente de 2,01 à 2,05 kg/h (soit 2,5 ± 1,5 %) pour les concentrations C = 125 et 250 ppm, et de 2,01 à 2,07 kg/h (soit 3,5 ± 1,5 %) pour les concentrations C = 500, 1000 et 2000 ppm.

C (ppm)	t_a	t_b	t_c	P_f-P_0 (bar)
125	4 min 50 s	20 min	50 min	- 10,8 ± 0,4
250	4 min	11 min 30s	24 min	- 12,2 ± 0,5
500	3 min 20 s	8 min 20 s	21 min	- 15,4 ± 0,3
1000	2 min	7 min 10 s	13 min	- 15,8 ± 0,4
2000	1 min 45 s	4 min	15 min	- 19,2 ± 0,5

TAB. 5.2: *Valeurs des temps caractéristiques et de P_f-P_0 aux différentes concentrations testées (Q = 2 kg/h, acier rectifié //).*

En conclusion, cette étude de l'influence de la concentration sur les paramètres macroscopiques d'extrusion permet de retrouver les principaux résultats de la bibliographie, notamment sur l'élimination du défaut surfacique et la chute de pression en filière [Nam, 1987, Blong et al., 1997].

I.3 Influence du débit d'extrusion

Nous venons de voir que l'action macrosocopique des PPAs dépend de la concentration en PPA apportée dans l'écoulement en filière. Un autre paramètre influant sur la quantité de PPA est le débit de matière. Dans cette partie, nous étudions l'action du FP-2 à différents débits de matière pour C = 250 ppm. Pour cela, on fait varier la vitesse de rotation de la vis (Ω = 35, 60 et 90 tr/min), ce qui permet de tester trois débits de matière : 1,2 kg/h, 2,0 kg/h et 3,0 kg/h. Rappelons que pour Ω = 90 tr/min, le profil de température imposé est le profil 3, tandis que, pour les vitesses de Ω = 35 et 60 tr/min, c'est le profil 1 (§ Chapitre III, III).

Les évolutions du défaut de peau de requin et de la pression avec le temps en filière en fonction du débit d'extrusion sont présentées sur la figure 5.2. Tout comme Blong et al. (1997) (§ Chapitre I, II.3.2), nous observons que l'élimination du défaut de peau de requin et la diminution de la pression en filière sont plus rapides à débit d'extrusion croissant. Toutefois, on note que sur les derniers 30% de peau de requin restant sur les extrudats, le défaut s'élimine plus difficilement dans le cas du débit intermédiaire de Q = 2,0 kg/h.

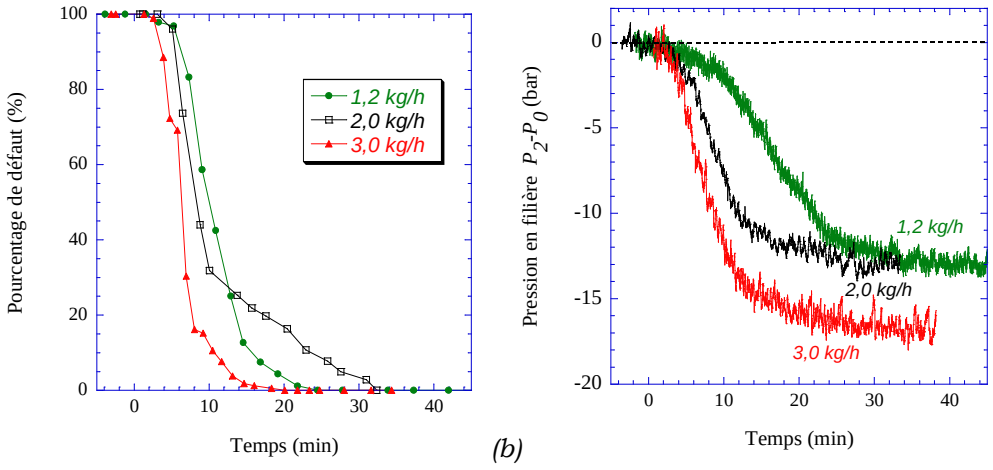


FIG. 5.2: *Influence du débit de matière en FP-2 sur l'évolution (a) du défaut surfacique et sur (b) de la pression en filière. (C = 250 ppm, acier rectifié //)*

De manière similaire, la pression en filière avec le débit de Q = 2,0 kg/h arrive quasiment aussi lentement à l'équilibre qu'avec le plus faible débit de Q = 1,2 kg/h. La pression finale atteinte P_f est alors quasiment la même pour les deux débits Q = 1,2 et 2,0 kg/h. Par contre, elle est notablement plus faible avec le débit plus élevé de Q = 3,0 kg/h (Tab. 5.3).

On retrouve cette même différence de comportement pour l'évolution des débits de matière : ceux-ci augmentent peu dans le cas des débits initiaux de Q = 1,2 kg/h (+ 0,03 kg/h ou + 2,2 %) et de Q = 2,0 kg/h (+ 0,05 kg/h ou + 2,5%) alors que, dans le cas du débit initial de Q = 3,0 kg/h, l'augmentation de débit est plus conséquente (+ 0,19 kg/h ou + 6,3 %).

Q (kg/h)	t_a	t_b	t_c	P_f - P_0 (bars)
1,2	6 min	24 min 20s	35 min	- 12,9 ± 0,3
2,0	4 min	11 min 30s	24 min	- 12,2 ± 0,5
3,0	2 min 30 s	10 min	16 min 20s	- 16,9 ± 0,7

TAB. 5.3: *Valeurs des temps caractéristiques et de P_f-P_0 aux différents débits testés (C = 250 ppm, FP-2, acier rectifié //).*

En conclusion, le débit d'extrusion influe sur la cinétique d'action des PPAs en jouant sur le débit de polymères fluorés apportés mais pas seulement. En effet, au fort débit de 3kg/h, non seulement nous notons que la cinétique des PPAs est accélérée, mais aussi que la pression finale chute de manière plus grande et le débit de matière est davantage augmenté.

I.4 Influence de l'état de surface de la filière

Nous allons maintenant nous intéresser à l'effet de la filière, en considérant d'abord l'aspect rugosité de surface. Pour cela, nous rappelons que trois filières en acier de même géométrie mais d'états de surface différents, sont testées (§ Chapitre III, II.1.2) :

- deux des filières ont des surfaces rectifiées parallèlement (//) et perpendiculairement (⊥) au sens de l'écoulement, avec une rugosité moyenne de S_a = 0,5 µm,
- la dernière a une surface polie, avec une rugosité moyenne plus faible de S_a = 0,02 µm.

On étudie avec ces trois filières l'action macroscopique du FP-2 à une concentration de 250 ppm.

Les évolutions de la quantité de défaut de surface obtenues avec les filières rectifiées // et ⊥ sont présentées sur la figure 5.3 *(a)*. De manière étonnante, on note que les défauts sont plus rapidement éliminés avec une filière rectifiée ⊥ plutôt qu'avec une filière rectifiée // : 15 minutes suffisent à faire disparaître la peau de requin dans le cas de la filière rectifiée ⊥, contre 30 minutes dans le cas de la filière rectifiée //. Dans le cas de la filière polie, nous notons que l'évolution de la quantité de défaut surfacique éliminé est difficilement reproductible, ce qui n'est pas le cas de la courbe de pression qui est très bien reproduite (§ Annexe V.3). Rappelons que, dans ce cas, l'amplitude du défaut est plus faible (§ Chapitre III, II.4), la quantification du défaut est alors plus difficile et nécessite un grossissement plus important avec la binoculaire. L'apparition et le développement des génératrices lisses ne sont donc pas facilement visibles, ce qui peut occasionner une plus grande incertitude dans la quantification du défaut. Nous ne comparerons donc pas la courbe d'élimination du défaut surfacique avec filière polie à celles obtenues avec les filières rectifiées.

La figure 5.3 *(b)* présente l'évolution de la pression en filière avec les trois états de surface étudiés. De même, la pression en filière chute plus tôt et plus rapidement avec une rectification ⊥. Les temps des phases caractéristiques de l'action des PPAs, résumés dans le tableau 5.4, montrent notamment que, dans le cas de la filière rectifiée ⊥, l'action des PPAs commence

quasiment en même temps que l'arrivée des PPAs en filière. La filière à rectification // induit une cinétique de chute de pression plus lente, mais par contre un peu plus rapide que la filière polie.

De plus, la pression finale P_f est beaucoup plus basse avec la filière rectifiée ⊥ qu'avec les filières polies et rectifiées //, pour lesquelles P_f est très proche.

En ce qui concerne le débit, on ne note pas d'influence de la rugosité de la filière, celui-ci augmente de 2,01 à 2,05 kg/h (2,5 ± 1,5 %) dans tous les cas.

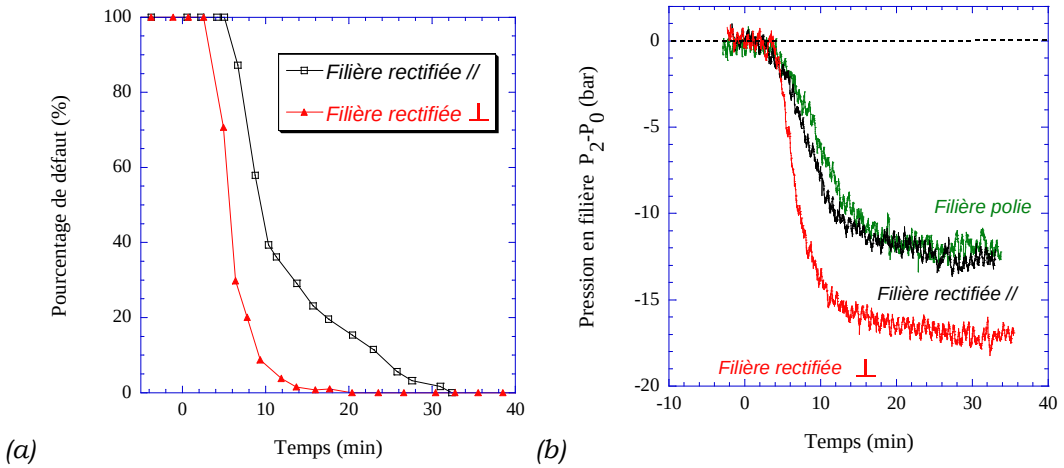


FIG. 5.3: *Influence de l'état de surface de la filière sur l'évolution (a) du défaut surfacique et (b) de la pression en filière. (250 ppm de FP-2, Q = 2 kg/h)*

Type de filière	t_a	t_b	t_c	P_f - P_0 (bar)
Polie	4 min	14 min	20 min	- 11,7 ± 0,4
Rectifiée //	4 min	11 min 30s	24 min	- 12,2 ± 0,5
Rectifiée ⊥	2 min	8 min 30 s	19 min	- 17,3 ± 0,4

TAB. 5.4: *Valeurs des temps caractéristiques et de P_f-P_0 avec les différents états de surface testés (C = 250 ppm, FP-2, Q = 2 kg/h).*

En conclusion, cette étude expérimentale permet de montrer l'effet non négligeable de la rugosité de surface de la filière sur l'action macroscopique des PPAs. L'orientation de la rugosité de surface joue un rôle important, dans un sens qui n'était pas forcément attendu.

I.5 Influence de la nature métallique de la filière

Dans le Chapitre I, nous avons vu que certains auteurs pensent que l'adhésion des fluoropolymères à la paroi des filières est due à des liaisons hydrogènes avec les oxydes et les hydroxydes métalliques (Woods et al., 1999, Lavallée, 2005). Un moyen de vérifier ce point est d'utiliser une surface non oxydée comme l'or.

Nous allons donc comparer l'action des PPAs sur deux surfaces polies, une en acier et donc oxydée, et l'autre recouverte d'un dépôt d'or et donc non oxydée (§ Chapitre III, II.1.2). Une partie de l'étude a été réalisée au cours du stage de Domenech (Domenech, 2008). Deux extrusions ont été réalisées avec des inserts dorés et à une concentration de 250 ppm de FP-2. Cette fois-ci, non seulement la courbe d'élimination du défaut de peau de requin n'est pas reproductible, mais la chute de pression n'est pas bien superposable (§ Annexe V.3). En fait, chaque nouvel essai nécessite de resurfacer les inserts et redéposer une couche d'or, car celle-ci est très fine et fragile. Ce nouveau surfaçage peut induire une rugosité et/ou un dépôt d'or d'homogénéité légèrement différente, qui peut expliquer la non reproductibilité de l'élimination

de la peau de requin et des évolutions de la pression. Nous ne comparons donc ici que l'évolution de la pression en filière et du débit de matière qui sont somme toute assez proches.

La figure 5.4 montre que les PPAs FP-2 agissent de manière plus efficace avec une surface en or qu'en acier, puisque la chute de pression y est notablement plus importante. Le tableau 5.5, qui compare les temps d'apparition des différentes phases d'action des PPAs, révèle par contre une cinétique comparable des PPAs avec les filières polie acier ou polie or. Enfin, le débit de matière augmente de la même manière, quel que soit le métal de la filière (2,5 ± 1,5 %).

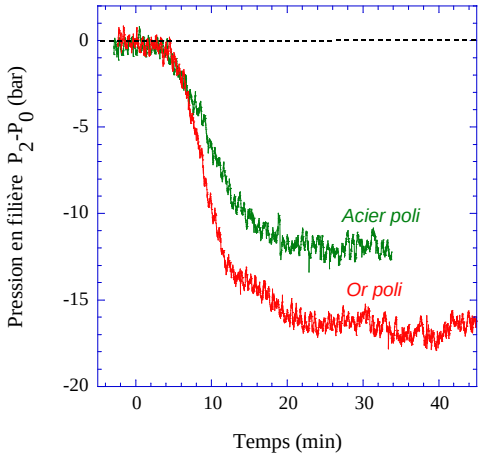


FIG. 5.4: *Influence de la composition chimique de surface de la filière sur l'évolution de la pression en filière. (C = 250 ppm, FP-2, Q = 2 kg/h)*

Type de filière	t_a	t_b	t_c	P_f - P_0 (bar)
Polie acier	4 min	14 min	20 min	- 11,7 ± 0,4
Polie or	3 min 30 s	12 min	24 min	- 15,9 ± 0,3

TAB. 5.5: *Valeurs des temps caractéristiques et de P_f-P_0 obtenus sur acier poli ou sur or poli (C = 250 ppm, FP-2, Q = 2 kg/h)*

En conclusion, nous venons de voir que la nature chimique de la filière peut influer sur l'action des PPAs, mais ne semble pas trop jouer sur leur cinétique.

I.6 Influence de la nature du PPA

Nous allons maintenant nous intéresser aux PPAs, et plus particulièrement à l'influence de leurs propriétés sur les paramètres macroscopiques d'extrusion. Pour cela, nous comparons au PPA FP-2 l'action de deux autres PPAs :

- le PPA FP-1, qui a la même nature chimique que le PPA FP-2, mais dont les propriétés rhéologiques, énergétiques et de dispersion diffèrent (§ Chapitre II).
- le PPA (FP-2+PEG), qui, comme son nom l'indique, est composé du FP-2 mais aussi d'un additif, le PEG. Ce dernier est un agent interfacial de faible viscosité et d'énergie de surface polaire la plus élevée (§ Chapitre II).

La concentration en PPA est de C = 250 ppm et la surface de la filière est rectifiée //. La figure 5.5 présente les courbes d'élimination du défaut surfacique et de chute de pression en filière pour les trois PPAs. Celles-ci montrent que le (FP-2+PEG) a la cinétique la plus rapide et permet d'atteindre la plus basse pression finale P_f. Nous retrouvons ainsi partiellement un résultat de Oriani et Tikuisis (2004), qui montrent que le défaut surfacique est plus rapidement éliminé quand le fluoropolymère est additivé de PEG (§ Chapitre I, II.3.3).

Au contraire, le PPA FP-1 a la cinétique d'action la plus lente, notamment pendant les 15 premières minutes après introduction des PPAs. Mais ensuite, les courbes d'élimination du défaut surfacique et de chute de pression en filière du FP-1 rattrapent celles du FP-2 au bout d'approximativement 20-25 minutes. Au final, la pression stabilisée est la même pour les deux fluoropolymères (Tab. 5.6).

Par ailleurs, l'augmentation du débit de matière est légèrement dépendante du type de PPA testé : le FP-1 induit une augmentation de + 0,04 kg/h (+ 2,0 %) contre + 0,05 kg/h (+ 2,5 %) pour le FP-2 et + 0,06 kg/h (+ 3,0 %) pour le (FP-2+PEG).

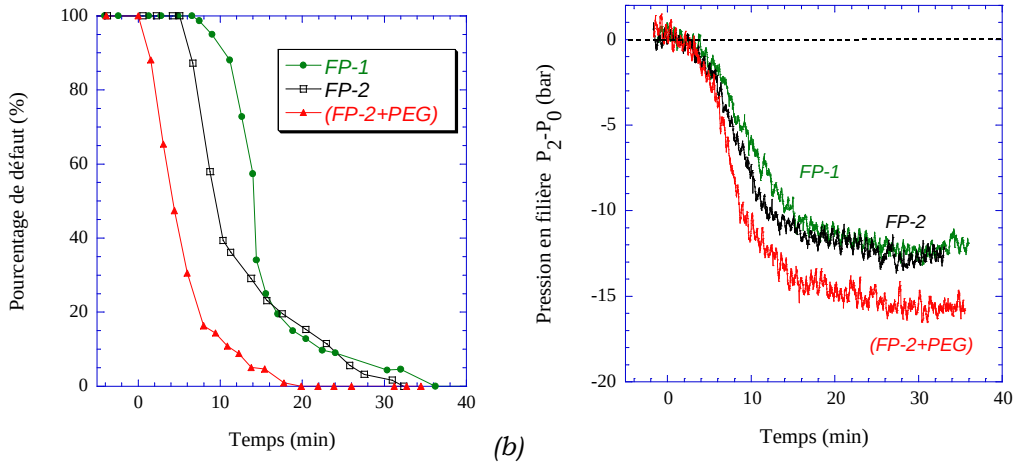


FIG. 5.5: *Influence de la nature du PPA sur l'évolution (a) du défaut surfacique et (b) de la pression en filière. (C = 250 ppm, acier rectifié //, Q = 2 kg/h)*

PPA	t_a	t_b	t_c	P_f - P_0 (%)
FP-1	4 min	15 min 50 s	26 min 50 s	- 12,2 ± 0,3
FP-2	4 min	11 min 30s	24 min	- 12,2 ± 0,5
(FP-2+PEG)	2 min 40 s	9 min 30 s	22 min	- 15,8 ± 0,4

TAB. 5.6: *Valeurs des temps caractéristiques et de P_f-P_0 pour différents PPAs (C = 250 ppm, acier rectifié //, Q = 2 kg/h).*

En conclusion, nous pouvons dire qu'introduire un agent interfacial dans la composition du PPA permet d'améliorer l'action du polymère fluoré, tant au niveau de la cinétique qu'au niveau du nouveau régime d'équilibre. Rappelons qu'introduire du PEG seul n'élimine pas le défaut de peau de requin (§ Chapitre I, II.3.3). De plus, nous pouvons noter que, dans notre cas d'étude, les propriétés intrinsèques des fluoropolymères semblent avoir peu d'influence sur l'action macroscopique des PPAs en extrusion, à l'exception peut-être de la cinétique. Cependant, il se peut que dans les conditions d'extrusion que nous avons imposées, le FP-1 et le FP-2 n'induisent pas de flagrante différence d'action. Par exemple, nous avons remarqué davantage de différence au niveau des pressions en filière en utilisant une filière en acier poli (§ Annexe V.5.3). Dans ce cas, non seulement la cinétique du FP-1 est plus lente que celle du FP-2, mais en plus la chute de pression est plus faible avec le FP-1.

I.7 Influence de la dispersion du PPA

Nous terminons cette présentation de l'étude de l'action des PPAs à l'échelle macroscopique en étudiant l'influence de la dispersion des PPAs dans l'écoulement. Pour cela, nous comparons les extrusions à 250 ppm de (FP-2+PEG) issu de deux mélanges-maîtres de concentration en PPA différente : le MM 2% (FP-2+PEG) et le MM 5% (FP-2+PEG) (§ Chapitre II, IV.3). Comme on introduit la même concentration finale en PPA, il faut mélanger

avec les granulés de PEBDL 2,5 fois plus de granulés de MM 2% (FP-2+PEG) que de granulés de MM 5% (FP-2+PEG).

La figure 5.6 indique que le (FP-2+PEG) issu du MM 2%(FP-2+PEG) a une cinétique un peu plus lente que celle du (FP-2+PEG) issu du MM 5%, que ce soit en terme d'élimination de la peau de requin, ou de diminution de pression en filière. Par contre, le niveau final de pression atteint est quasiment le même (Tab. 5.7). Par contre, l'augmentation du débit de matière ne semble pas dépendre du mélange testé : dans les deux cas, il passe de 2,01 kg/h à 2,07 (+ 3,0 %).

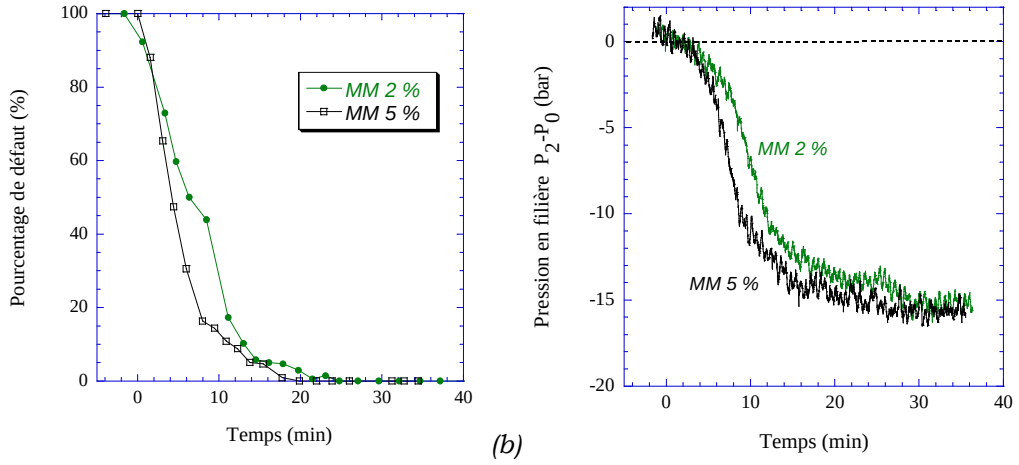


FIG. 5.6: *Influence du MM (FP-2+PEG) sur l'évolution (a) du défaut surfacique et (b) de la pression en filière. (250 ppm, acier rectifié //, 2 kg/h)*

Mélange-maître	t_a	t_b	t_c	P_f - P_0 (bar)
MM 2% (FP-2+PEG)	2 min 40 s	13 min	29 min	- 15,3 ± 0,4
MM 5% (FP-2+PEG)	2 min 40 s	9 min 30 s	22 min	- 15,8 ± 0,4

TAB. 5.7: *Valeurs des temps caractéristiques et de P_f-P_0 pour différents PPAs (250 ppm, acier rectifié //,Q = 2 kg/h).*

En conclusion, nous pouvons dire que l'utilisation du mélange-maître à plus faible concentration et à plus petite granulométrie a une légère influence sur la cinétique d'action du PPA.

I.8 Bilan

L'action des PPAs dans le procédé d'extrusion du PEBDL a permis de voir que la diminution de la pression en filière va de pair avec l'élimination du défaut de peau de requin. De manière générale, nous retrouvons les tendances annoncées dans la bibliographie sur l'effet des paramètres relatifs au PPA (concentration, agent interfacial) et les effets relatifs aux procédés (débit d'extrusion). Nous montrons aussi de nouveaux résultats sur l'influence de l'état et la nature de la surface de la filière.

Par ailleurs, il est intéressant de dresser un bilan de l'influence des différents paramètres testés sur les actions macroscopiques des PPAs en filière (Tab. 5.8). On note ainsi qu'excepté le métal de la filière, tous les autres paramètres étudiés influent sur la cinétique d'action des PPAs.

De même, le niveau de pression final P_f dépend fortement des conditions expérimentales imposées. Il n'y a que dans la comparaison des deux plus faibles débits d'extrusion (Q = 1,2 et Q = 2,0 kg/h), des surfaces de filières polies et rectifiée // et du FP-1 avec le FP-2 que P_f est resté le même.

Enfin, il semble que l'augmentation du débit dépende essentiellement de la nature et de la concentration du PPA ainsi que du débit d'extrusion. Toutefois, ce ne sont que des tendances, la sensibilité du paramètre débit étant trop faible pour pouvoir pousser l'analyse.

Cependant, un point important à remarquer est que les paramètres étudiés n'ont pas forcément une influence simultanée sur la cinétique et le niveau de pression final P_f en filière. Par conséquent, cela montre qu'il faut bien distinguer les effets des paramètres sur le régime transitoire et sur le régime permanent.

Paramètres étudiés	Action sur la cinétique d'action des PPAs	Action sur P_f	Action sur Q_f
Concentration en PPA	OUI	OUI	OUI, légèrement
Débit d'extrusion	OUI	OUI, pour Q=3kg/h	OUI, légèrement
Rugosité de la filière	OUI	OUI, pour la rectification ⊥	NON
Nature chimique de la filière	NON	OUI	NON
Propriétés du PPA	OUI	OUI	OUI, légèrement
Dispersion du PPA	OUI	OUI, légèrement	NON

TAB. 5.8: *Bilan de l'influence des paramètres étudiés sur l'action macroscopique des PPAs en extrusion*

Les courbes d'évolution de la pression en filière et de l'élimination du défaut surfacique après introduction des PPAs sont des résultats assez classiques, nous allons maintenant aborder de nouvelles études réalisées en filière à d'autres échelles.

II Evolution de l'écoulement en filière

II.1 Introduction

Les différences d'action macroscopique des PPAs en filière étant bien notables, il est intéressant de poursuivre l'investigation à une échelle plus fine. Nous allons donc étudier l'évolution des conditions d'écoulement à la paroi après introduction des PPAs et dans différentes conditions expérimentales. Notamment, l'effet de la concentration en PPA, de l'état de surface de la filière et de la nature du PPA va être analysé par Vélocimétrie laser Doppler (LDV) dans les régimes transitoire et permanent. Nous utilisons le même protocole opératoire de LDV et la même exploitation des profils de vitesse que ceux présentés dans le chapitre IV. Nous ne présenterons donc ici que les évolutions de la vitesse à la paroi en filière et au cours du temps.

Par ailleurs, dans la quasi-totalité des cas, nous avons vérifié que les courbes de pression obtenues pendant les expériences de LDV se superposaient bien à celles présentées précédemment, ce qui permet de justifier l'observation des mêmes phénomènes. Les quelques cas posant problème seront discutés.

II.2 Influence de la concentration en PPA

Dans cette partie, nous présentons l'influence de la concentration en PPA FP-2 sur les conditions d'écoulement à la paroi, aux concentrations de C = 250 ppm et C = 500 ppm. En effet, comme à la concentration de C = 125 ppm l'évolution de la pression en filière n'était pas bien reproductible (§ I.2), nous avons préféré éviter de travailler à cette concentration. De plus, pour des concentrations supérieures à 500 ppm, nous nous sommes confrontés au problème d'opacité de l'écoulement. Ainsi, comme le montrent des photos de l'entrée du canal pendant l'extrusion (Fig. 5.7), la présence des particules de FP-2 dans l'écoulement, à une concentration

de C = 1000 ppm, diffuse de manière importante la lumière, ne permettant pas de récupérer assez de signal en LDV.

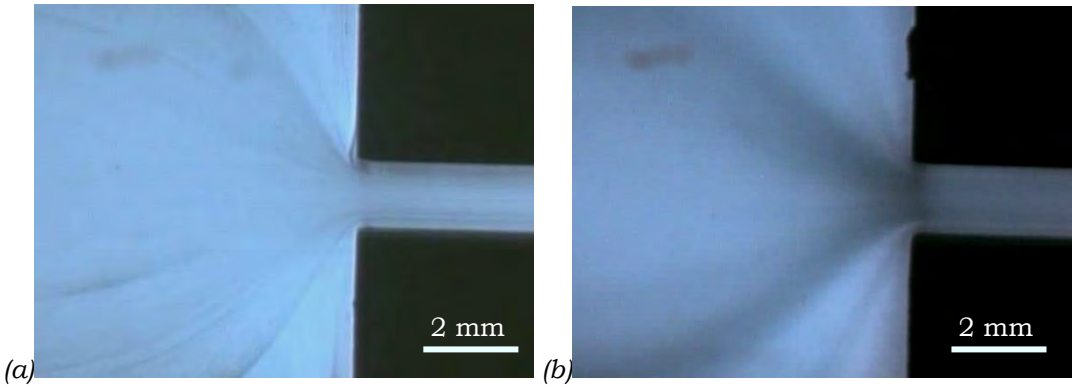


FIG. 5.7: *Photos de la contraction et de l'entrée du canal, à (a) C = 250 ppm et (b) C = 1000 ppm, pendant la phase d d'une extrusion.*

L'évolution de la vitesse à la paroi et au centre du canal, soit donc en (X = 15 mm, Z = 0), est étudiée. La figure 5.8 montre que du glissement apparaît à la paroi de la filière, et ce d'autant plus tôt que la concentration en PPA est grande. En fait, dans les deux conditions de concentration testées, on observe l'apparition de glissement simultanément à la chute de pression en filière (phase b), ainsi que la stabilisation de la vitesse de glissement en même temps que l'arrivée au régime permanent de la pression (transition entre la phase c et la phase d).

Par ailleurs, on constate que plus la concentration introduite en PPA est grande, plus le glissement est important, mais aussi, plus la pression finale P_f est basse.

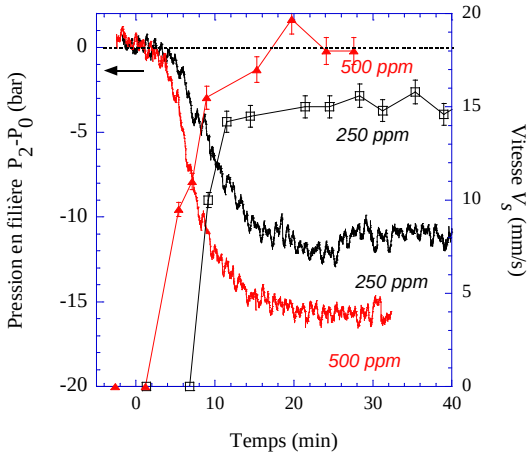


FIG. 5.8: *Evolution de la pression en filière et de la vitesse à la paroi au milieu de la filière (X = 15 mm, Z = 0 mm) à différentes concentrations en FP-2.*

En conclusion, nous pouvons dire que l'effet de la concentration sur la vitesse à la paroi est similaire à celui sur la pression.

II.3 Influence de l'état de surface de la filière

Dans la section précédente, nous avons noté l'influence inattendue du sens de la rectification de la filière sur l'action macroscopique des PPAs. Nous allons donc regarder, dans ces cas de filières rectifiées // ou ⊥, l'évolution des conditions d'écoulement à la paroi.

La figure 5.9 présente l'évolution de la vitesse à la paroi au centre de la filière (X = 15 mm, Z = 0) et de la pression en filière après introduction de 250 ppm de FP-2. Quelle que soit la filière testée, nous notons que, comme pour l'étude de l'influence de la concentration en PPA, la

pression en filière chute en même temps que l'écoulement devient glissant à la paroi. De même, la pression en filière arrive à un plateau d'équilibre quand le glissement à la paroi se stabilise.

Par ailleurs, la filière rectifiée ⊥ induit un plus grand glissement dans le nouveau régime établi. La figure 5.10, qui compare les valeurs de glissement obtenues dans le régime permanent en différentes positions dans le canal, permet de confirmer que, quel que soit l'emplacement dans la filière, le glissement avec la filière rectifiée ⊥ est plus important que celui avec la filière rectifiée //. De plus, elle permet de voir que le glissement n'est pas homogène dans la filière : il apparaît croissant le long de l'écoulement et décroissant vers les bords latéraux. Les différences de glissement à travers la filière sont plus marquées avec la filière rectifiée // que ⊥.

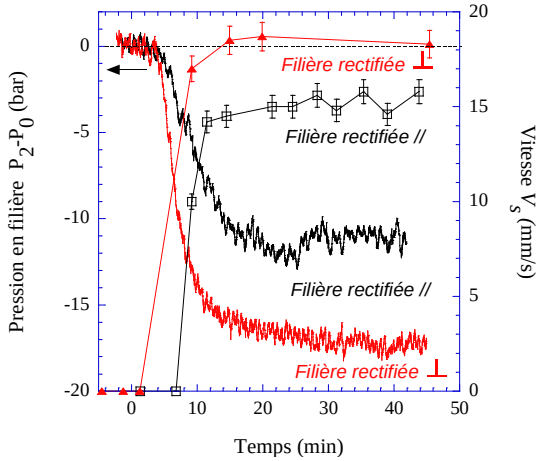


FIG. 5.9: *Evolution de la pression en filière et de la vitesse à la paroi au milieu de la filière (X = 15 mm, Z = 0 mm) pour différentes rectifications de la filière.*

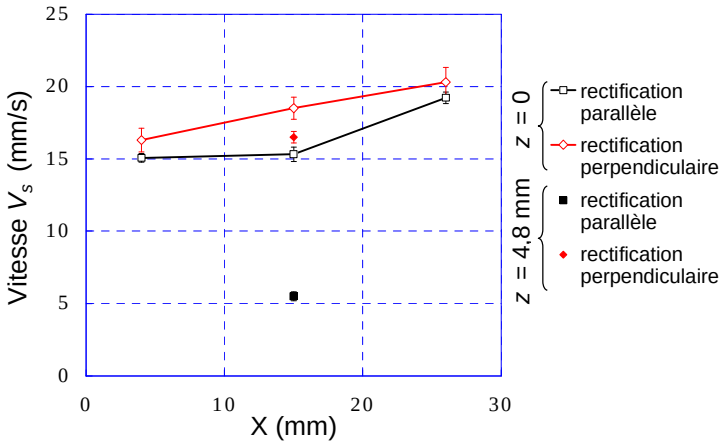


FIG. 5.10: *Vitesse de glissement dans le régime établi en fonction de la position sur les filières rectifiées.*

Par conséquent, nous constatons que, tout comme pour l'évolution des paramètres macroscopiques d'extrusion, la rugosité de surface, et notamment l'orientation de cette rugosité, a une influence significative sur le développement du glissement à la paroi de la filière.

II.4 Influence de la nature du PPA

Nous allons maintenant nous intéresser à l'écoulement en filière obtenu avec les différents PPAs, FP-1, FP-2 et (FP-2+PEG).

L'étude de l'écoulement par LDV avec les PPAs FP-2 et (FP-2+PEG) n'a pas posé de problème. En revanche, nous nous sommes confrontés au problème de répétabilité des courbes de pression avec le PPA FP-1 introduit à une concentration de 250 ppm. Nous discutons de ce point dans l'annexe VI.2. Cependant, il ne semble pas que cela modifie significativement les

valeurs de glissement à la paroi, nous comparons donc les résultats avec ceux du FP-2 et du (FP-2+PEG).

Comme dans les études LDV précédentes, l'introduction des PPAs dans l'écoulement de PEBDL induit du glissement à la paroi de la filière, simultanément à la chute de pression et à l'élimination du défaut surfacique.

Pour plus de lisibilité sur les graphiques, nous ne comparons que l'évolution de la vitesse d'écoulement à la paroi induite par les différents PPAs de l'étude, et en différentes positions dans la filière (Fig. 5.11).

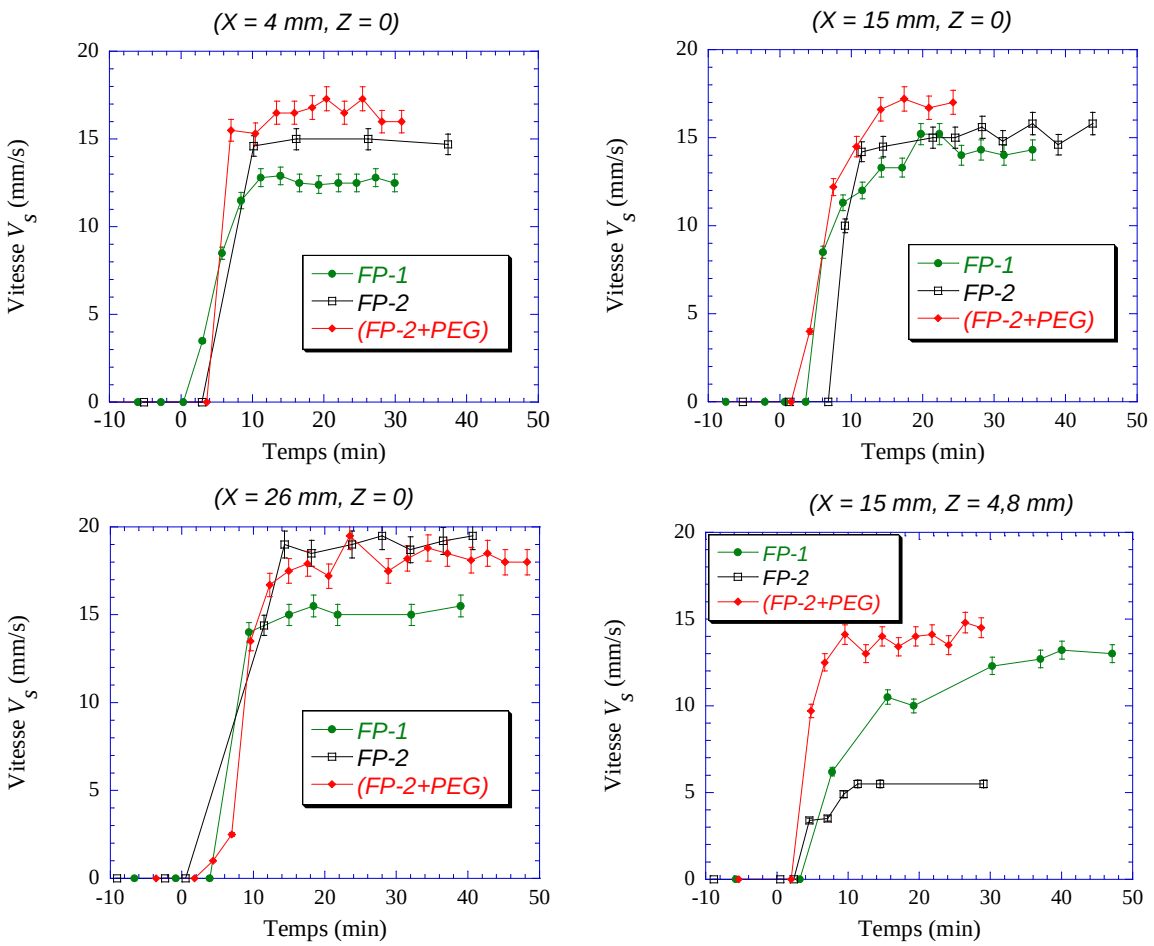


FIG. 5.11: *Evolution de la vitesse à la paroi en différentes positions après introduction des PPAs FP-1, FP-2 et (FP-2+PEG).*

Les courbes démontrent plusieurs points importants quant aux cinétiques des phénomènes ayant lieu en filière :

- Quel que soit le type de PPA étudié, le glissement à la paroi apparaît pendant la phase b. Il semble de plus apparaître d'abord près de l'entrée de filière (X = 4 mm), puis un peu plus tard près de la sortie (X = 26 mm). Nous avions déjà noté ce point dans le Chapitre IV, II.2.2.
- Le glissement à la paroi arrive à stabilisation au début de la phase c pour l'écoulement situé au milieu de la largeur des inserts (Z = 0), et en fin de phase c pour l'écoulement situé près des bords latéraux. Ceci semble montrer que la durée de la phase c est contrôlée par le temps que met le glissement à la paroi à se stabiliser dans la zone d'écoulement tridimensionnelle.
- Enfin, il est difficile de dire quel PPA induit du glissement en premier car cela dépend de la localisation étudiée. L'arrivée dans le régime permanent se fait de plus

quasiment en même temps pour tous les PPAs. On peut simplement noter que l'écoulement met plus de temps à arriver à stabilisation près des bords latéraux dans le cas du FP-1 en comparaison au FP-2 et (FP-2+PEG). Ceci pourrait être relié au fait que la pression en filière se stabilise moins vite dans le cas du FP-1 (§ I.5, Tab.5.6).

Pour terminer, la vitesse à la paroi dans le régime permanent est représentée sur la figure 5.12 en fonction des différentes localisations étudiées sur la filière. Nous voyons que, comme dans l'étude de l'influence de la rugosité de la filière, le glissement à la paroi augmente le long de la filière (Z =0) et diminue au travers de celle-ci (X = 15 mm), quel que soit le PPA. Par ailleurs, les PPAs entraînent chacun un écoulement différent :

- Pour toutes les positions considérées, le PPA (FP-2+PEG) permet d'avoir un glissement à la paroi plus grand que le PPA FP-1.
- Par contre, le PPA FP-2 induit des valeurs de glissement très hétérogènes suivant la position en filière. Il permet d'obtenir des valeurs de glissement intermédiaires à celles du FP-1 et du (FP-2+PEG) en entrée et au milieu de la filière à (Z =0). Puis, en sortie de filière, le glissement à la paroi augmente considérablement et donne un glissement supérieur à celui obtenu avec le (FP-2+PEG) (X = 26 mm). Au contraire, le glissement obtenu sur les bords latéraux (Z = 4,8 mm) est nettement plus faible que celui obtenu avec le FP-1.

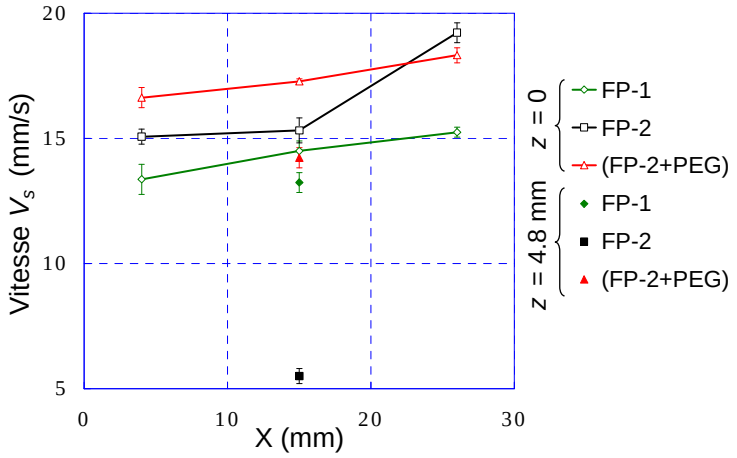


FIG. 5.12: *Vitesse de glissement dans le régime établi en fonction de la position sur la filière, pour les différents PPAs étudiés.*

En conclusion, cette étude à l'échelle locale de l'écoulement montre que la nature du PPA influe grandement sur le développement de glissements à la paroi de la filière. Comme on pouvait s'y attendre d'après l'étude de l'action des PPAs à l'échelle macroscopique, l'utilisation de PEG avec le fluoropolymère FP-2 entraîne l'apparition de glissements plus importants avec une cinétique plus rapide. De plus, changer les propriétés intrinsèques du fluoropolymère modifie aussi la cinétique de développement du glissement en filière, tout comme pour l'établissement de la pression. Les propriétés différentes du FP-1 par rapport au FP-2 entraînent aussi, dans le régime permanent, des valeurs de glissement assez différentes et hétérogènes suivant la localisation dans la filière, alors que la pression finale dans le régime permanent reste elle très proche de celle du FP-2.

II.5 Bilan

L'étude cinétique de l'écoulement à la paroi a permis de révéler plusieurs points communs aux expériences (Tab. 5.9) :

- L'apparition de glissement à la paroi s'établit en même temps que le changement des paramètres macroscopiques d'extrusion observés précédemment (pression en filière qui chute, défaut de surface qui disparaît, débit de matière qui augmente).
- L'écoulement devient glissant partout en filière, de l'ordre de 10 à 20 mm/s, soit donc du même ordre de grandeur que celui observé par Migler et al. (2002).
- Toutefois, à notre connaissance, c'est la première étude qui montre de manière explicite que le glissement à la paroi n'est pas homogène dans l'écoulement : il augmente le long de la filière et diminue au travers de celle-ci.
- Les différentes conditions étudiées font globalement varier de la même façon le niveau de pression final P_f et les glissements dans le régime établi (Fig. 5.13) : les pressions finales sont d'autant plus faibles que les glissements en filière sont grands.

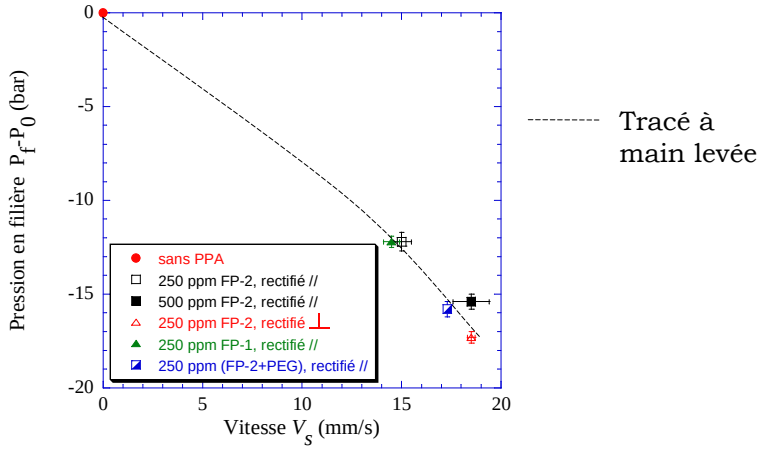


FIG. 5.13: *Pression P_f-P_0 en fonction de la vitesse de glissement en (X = 15 mm, Z =0) dans le régime permanent, pour tous les cas étudiés en LDV.*

Enfin, nous pouvons noter qu'il aurait été intéressant d'étudier aussi les modifications de l'écoulement aux différents débits de l'étude. Une telle étude avait déjà été réalisée par le passé par Migler et al. (2002) qui avaient noté l'augmentation du glissement à la paroi avec le débit d'extrusion (§ Chapitre I, II.4.2).

Paramètres étudiés	Action sur la cinétique	Action sur les valeurs du glissement dans le régime permanent
Concentration en PPA	OUI	OUI
Sens de la rectification de la filière	OUI	OUI
Propriétés du fluoropolymère	Difficile à dire	OUI
Action d'un additif PEG	OUI	OUI

TAB. 5.9: *Bilan de l'influence des paramètres étudiés sur l'action mésoscopique des PPAs en extrusion*

III Evolution du dépôt de PPA à la paroi

III.1 Introduction

Passons maintenant à l'échelle microscopique, i.e. au niveau des dépôts fluorés que l'on trouve aux parois de la filière après l'addition de PPA dans le procédé d'extrusion.

Les dépôts fluorés sont analysés à la fin des extrusions réalisées dans les différentes conditions opératoires décrites dans la partie I. Ils seront essentiellement étudiés dans le régime permanent, par microscopie électronique à balayage, sur les inserts métalliques constituant le canal de la filière. Nous rappelons qu'au MEB, les dépôts de PPA apparaissent en foncé avec le détecteur BSE et en relief avec le détecteur SE.

Dans chaque cas d'étude, les morphologies des dépôts seront dans un premier temps étudiées au milieu de la largeur de la filière (Z =0), i.e. là où l'écoulement est bidimensionnel. Nous avons en effet constaté que, sur les bords latéraux, les dépôts étaient de même morphologie et de même épaisseur, mais simplement moins denses.

Dans un second temps, nous présenterons les études sur la quantification des dépôts. Pour cela, une analyse similaire à celle présentée dans le Chapitre IV est réalisée, à savoir que :

- Les épaisseurs des dépôts sont mesurées le long de l'écoulement à partir des images MEB des surfaces inclinées des inserts. Pour plus de clarté, nous choisissons de n'étudier que les épaisseurs des lignes et gouttes de dépôt fluoré, qui sont les dépôts majoritaires.
- Les densités surfaciques locales de dépôt sont obtenues à partir d'une analyse d'images des photos MEB acquises sur l'ensemble de la surface des inserts (§ Chapitre IV, II.3.4). La somme de toutes les densités surfaciques locales de dépôt donne la surface totale de dépôt.
- Le volume total de dépôt en filière est calculé à partir de l'épaisseur moyenne du dépôt multiplié par la surface totale de dépôt.

Enfin, dans les cas d'étude sur l'influence de la rugosité de la filière et de la nature du PPA, nous regarderons d'autres points intéressants, comme la cinétique de dépôt ou bien la composition chimique du dépôt.

III.2 Influence de la concentration

Tout d'abord, étudions l'effet de la concentration sur les dépôts fluorés en filière. L'observation des dépôts est réalisée pendant le nouveau régime d'équilibre, i.e. dans la phase d de l'action du PPA FP-2, pour les concentrations de C = 250, 500 et 1000 ppm.

III.2.1 Observation des dépôts fluorés

La figure 5.14 présente des photos MEB du dépôt le long de la filière en (Z = 0). Tout d'abord, nous notons que, quelle que soit la concentration introduite en PPA, le dépôt est hétérogène. Il apparaît en entrée de filière sous forme d'amas allongés aux concentrations de 250 et 500 ppm, et sous forme de nappes discontinues à la concentration de 1000 ppm. Au-delà, le dépôt est sous forme de lignes parallèles à l'écoulement qui sont de plus en plus denses le long de l'écoulement. En fait, la figure 5.15, qui montre les dépôts sur la surface inclinée de la filière, permet de noter que le dépôt est composé de lignes, mais aussi de gouttes plus ou moins allongées dans le sens de l'écoulement.

Par ailleurs, le dépôt semble globalement augmenter avec la concentration en PPA, et ce quelle que soit la position dans la filière. Mais cette observation qualitative nécessite une analyse plus importante, qui passe par la quantification des dépôts.

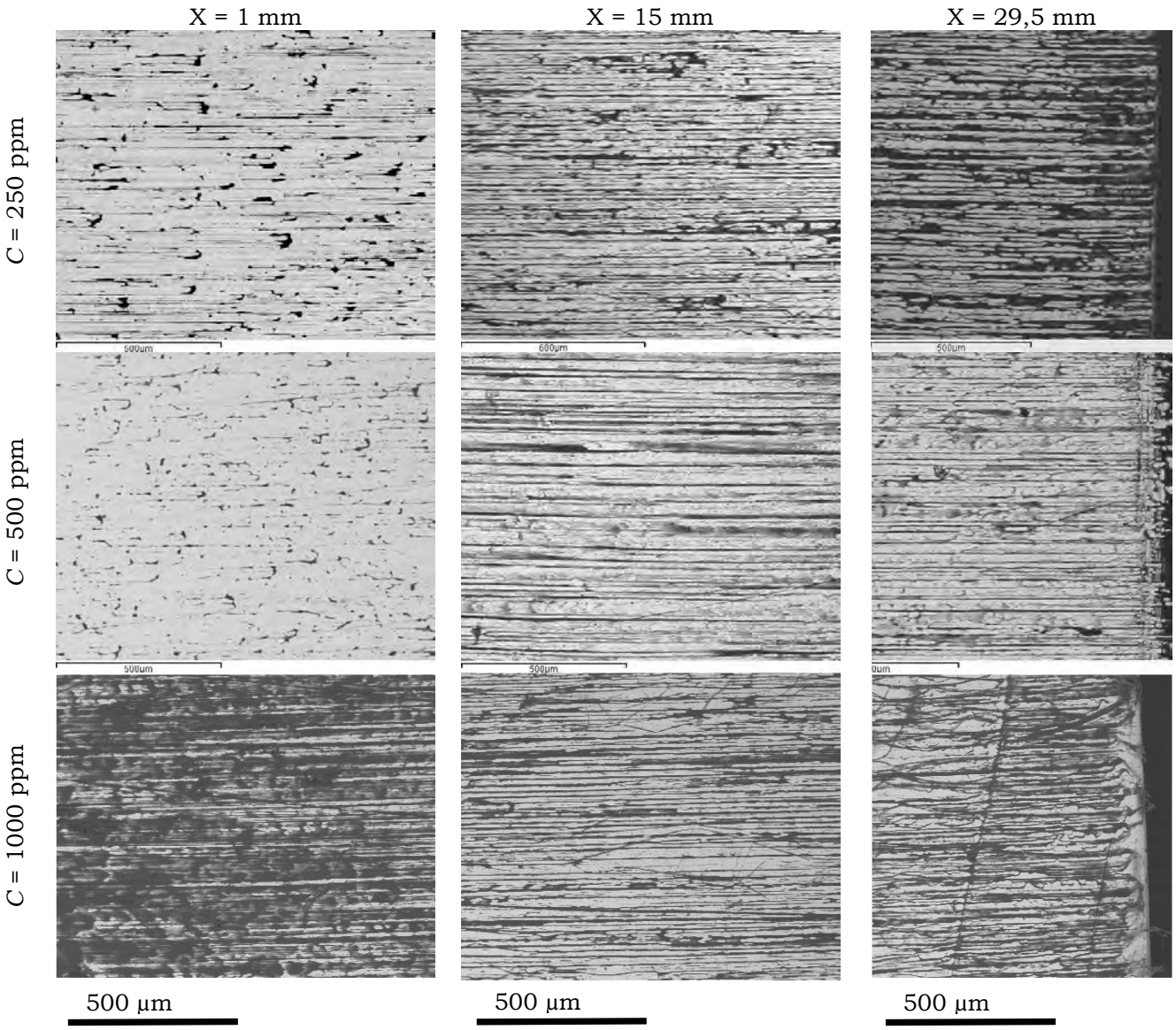


FIG. 5.14: *Photos MEB du dépôt en régime permanent le long de la filière en (Z = 0) après extrusion à différentes concentrations en FP-2 (20 keV, BSE).*

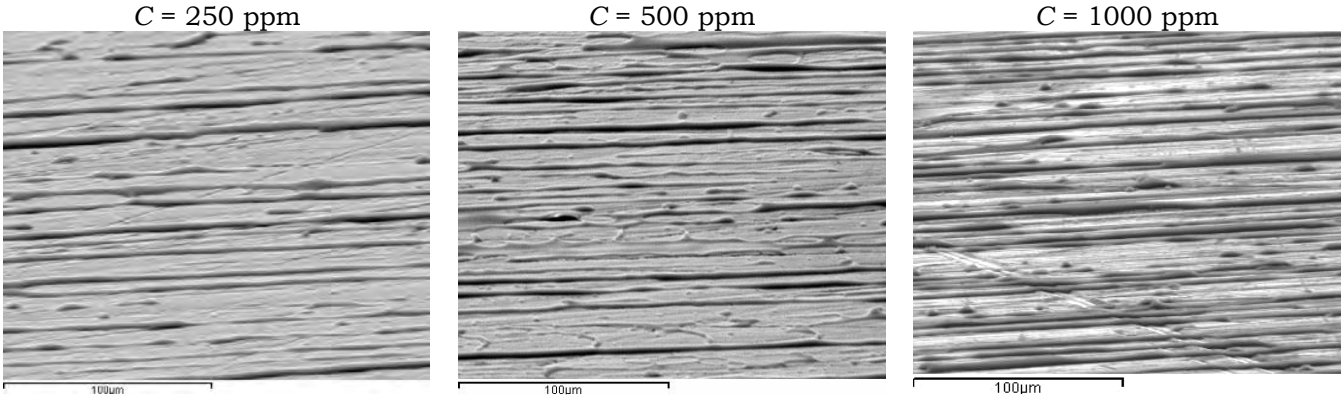


FIG. 5.15: *Photos MEB du dépôt en régime permanent au centre de la filière (X = 15 mm, Z = 0) après extrusion à différentes concentrations en FP-2 (20 keV, SE, surface inclinée à 70°).*

III.2.2 Quantification des dépôts

- Epaisseur des dépôts

La figure 5.16 représente les épaisseurs moyennes des dépôts mesurées le long de la filière pour les trois concentrations en PPA testées.

On note que, comme dans le Chapitre IV, les dépôts ont des épaisseurs constantes le long de l'écoulement. Celles-ci sont comprises entre 2 et 6 µm, quelle que soit la concentration.

Toutefois, l'épaisseur moyenne des dépôts fluorés augmente légèrement avec la concentration introduite en PPA (Tab. 5.10).

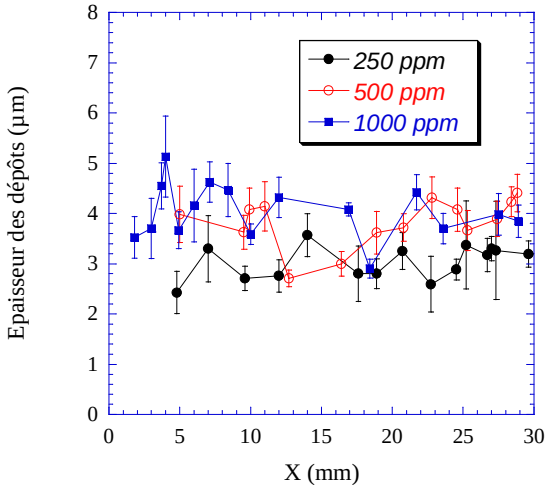


FIG. 5.16: *Epaisseurs des dépôts de FP-2 dans le régime permanent le long de la filière en (Z = 0), obtenues à différentes concentrations en PPA.*

- Densité surfacique locale des dépôts

La figure 5.17 représente les nappes de densité surfacique de dépôt sur filière, obtenues dans le régime permanent pour les trois concentrations de l'étude.

Tout d'abord, quelle que soit la concentration imposée, nous notons que les nappes ont des allures semblables. Ainsi, la surface déposée en fluoropolymères est plus importante vers la sortie et plus faible sur les bords latéraux. On observe cependant que, pour la concentration *C* = 1000 ppm, la nappe de dépôt surfacique est quasiment plate dans la zone d'écoulement bidimensionnel.

Par ailleurs, la densité surfacique de dépôt augmente globalement avec la concentration, notamment dans la zone d'écoulement bidimensionnelle, i.e pour $|Z| \leq 5,25\,\text{mm}$. Par exemple, à la sortie de la filière (X = 30 mm, Z = 0), la surface recouverte par le FP-2 est de 42 % pour la concentration *C* = 250 ppm, de 46 % pour la concentration *C* = 500 ppm et de 58 % pour la concentration *C* = 1000 ppm.

Le tableau 5.10 montre qu'en définitive l'introduction d'une plus forte concentration en FP-2 induit une plus grande quantité de dépôt surfacique et volumique, mais l'effet est plus marqué de 500 à 1000 ppm que de 250 à 500 ppm.

En conclusion, nous montrons que, tout comme les tendances observées précédemment aux échelles mésoscopique et macroscopique, l'observation et la quantification des dépôts fluorés confirme que les effets des PPAs en filière sont plus importants à concentration croissante.

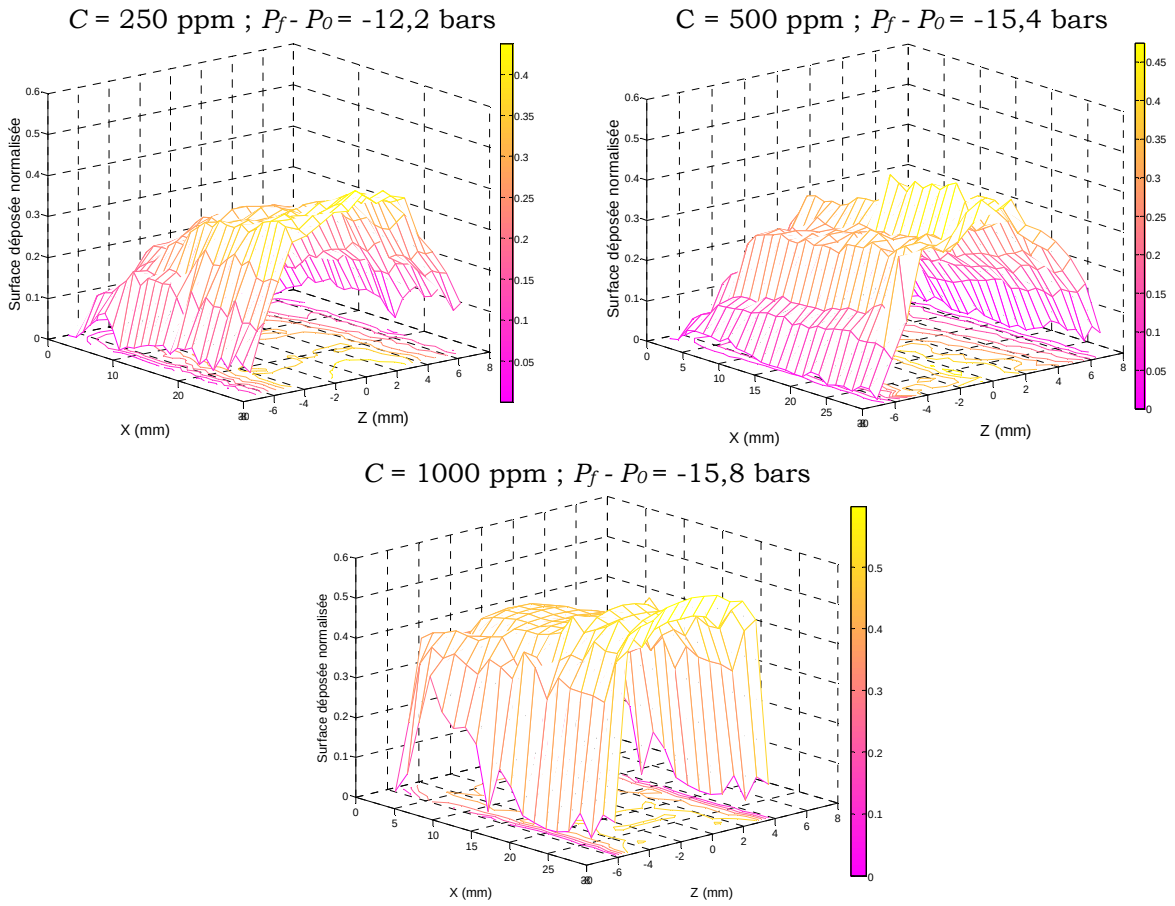


FIG. 5.17: *Evolution des nappes de densité surfacique de dépôt de FP-2 en fonction de la concentration*

Concentration	*Epaisseur moyenne*	*Surface totale déposée*		*Volume total déposé*
ppm	µm	en mm²	en %	en mm³
250	3,5 ± 0,5	111 ± 6	25 ± 2	0,39 ± 0,07
500	3,9 ± 0,4	105 ± 5	24 ± 1	0,41 ± 0,06
1000	4,1 ± 0,4	180 ± 9	41 ± 2	0,74 ± 0,10

TAB. 5.10: *Epaisseur, surface et volume des dépôts sur un insert en fonction de la concentration introduite en PPA*

III.3 Influence du débit d'extrusion

Voyons maintenant l'influence du débit d'extrusion sur les dépôts fluorés en filière.

III.3.1 Observation des dépôts fluorés

La figure 5.18 présente les dépôts fluorés en régime permanent le long de la filière (Z = 0) pour les trois débits d'extrusion testés. Comme précédemment, le dépôt de FP-2 apparaît plus dense vers la sortie de la filière, quel que soit le débit.

- *Dans le cas du débit d'extrusion de Q = 1,2 kg/h*, les morphologies de dépôt sont très similaires à celles du débit de *Q* = 2,0 kg/h. Le dépôt fluoré se présente sous forme d'amas allongés sur les trois premiers millimètres (X = 1 mm), puis sous forme de lignes de dépôt parallèles à l'écoulement (X = 15 et 29,5 mm), d'une largeur typique de 3 à 6 µm. De même, les concentrations des dépôts semblent aussi assez proches.

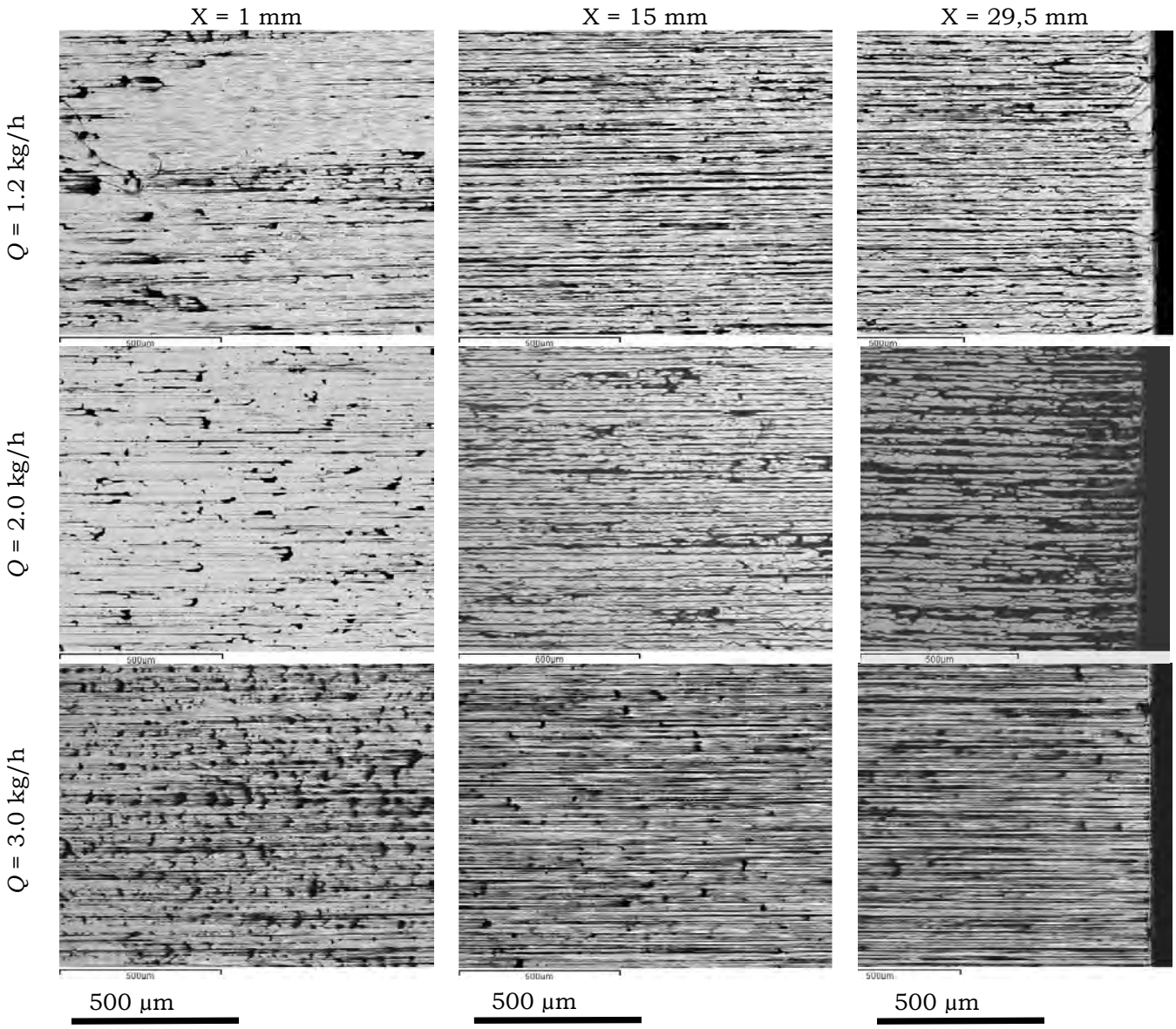


FIG. 5.18: *Photos MEB du dépôt de FP-2 en régime permanent le long de la filière (Z = 0) après extrusion à différents débits (20 keV, BSE).*

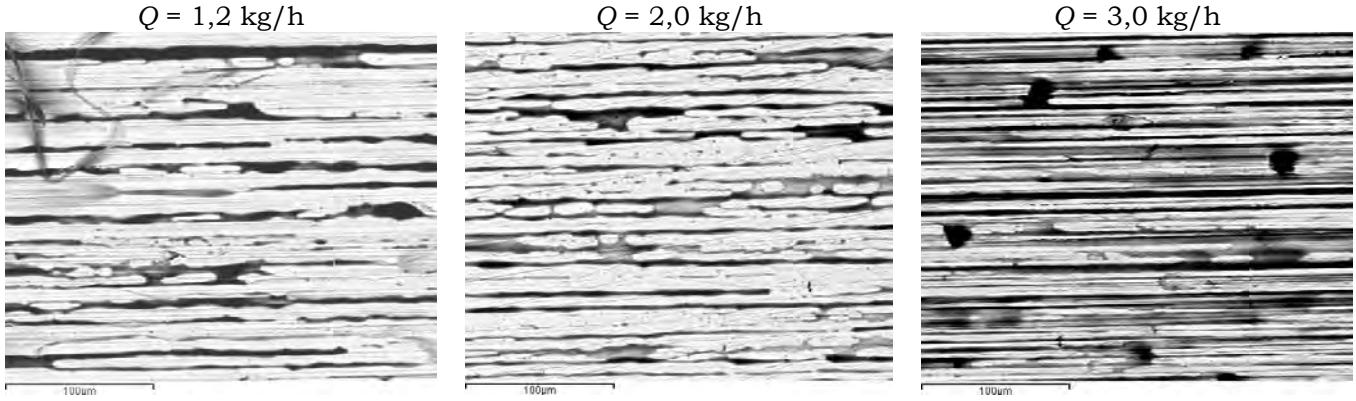


FIG. 5.19: *Photos MEB du dépôt en régime permanent au centre de la filière (X = 15 mm, Z = 0) après extrusion à différents débits (20 keV, BSE).*

- *Dans le cas du débit d'extrusion de Q = 3,0 kg/h*, le dépôt est aussi sous forme d'amas en entrée de filière (X = 1 mm), mais il apparaît ensuite pour X > 3 mm comme un dépôt quasi-

continu (X = 15 et 29,5 mm), avec des nodules de 15-20 µm de diamètre. L'observation du dépôt à plus fort grandissement permet de noter qu'en réalité le dépôt est encore discontinu, avec d'une part des nodules de FP-2 et d'autre part des nappes ou des lignes de dépôt très étalées et interconnectées sur la surface métallique (Fig. 5.19). Typiquement, les lignes sont larges de 3 jusqu'à 20 µm. De plus, le dépôt surfacique à Q = 3,0 kg/h apparaît beaucoup plus dense qu'à Q = 2,0 kg/h et Q = 1,2 kg/h.

Il semble donc que la morphologie du dépôt fluoré dépende du débit d'extrusion, mais surtout aux forts débits d'extrusion.

III.3.2 Quantification des dépôts

- Epaisseur des dépôts

La figure 5.20 présente les épaisseurs moyennes des dépôts le long de la filière pour les différents débits d'extrusion. Comme précédemment, il ne semble pas que l'épaisseur du dépôt dépende de la position le long de la filière. Par contre, on note que l'épaisseur du dépôt est plus faible à débit croissant, notamment quand on passe du débit de Q = 2,0 kg/h à Q = 3, 0 kg/h.

Or, dans le cas de l'extrusion, augmenter le débit de 1,02 à 3,0 kg/h revient aussi à augmenter le taux de cisaillement apparent en filière de 80 à 202 s^{-1} (§ Chapitre III, II.2.1). Ces résultats sont donc en désaccord avec ceux de Ho-Kei Lo et al. (1999) et Bigio et al. (2005) qui présentent la constance de l'épaisseur finale du dépôt pour des taux de cisaillement similaires, allant de 50 à 250 s^{-1}. Cependant, les auteurs n'utilisent pas exactement les mêmes conditions expérimentales que les nôtres : notamment, leurs expériences sont menées respectivement à des concentrations en polymère fluoré de 5000 et de 1000 ppm, soit donc à des concentrations beaucoup grandes que dans notre cas. Or, comme nous l'avons vu précédemment, la concentration en PPA joue un rôle sur l'épaisseur du dépôt. Cela pourrait donc être une cause des différences observées entre nos résultats et ceux de la bibliographie.

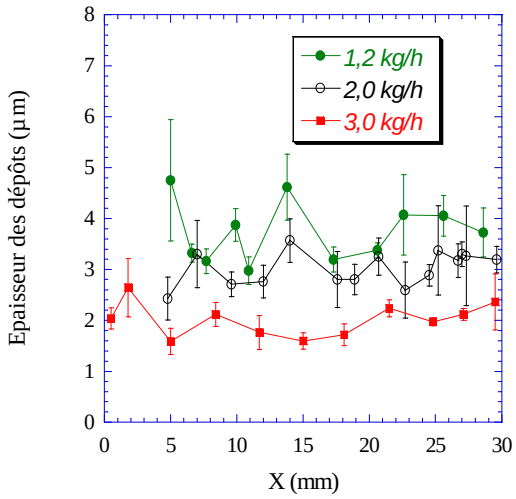


FIG. 5.20: *Epaisseur des dépôts FP-2, dans le régime permanent, le long de la filière en (Z = 0), à différents débits d'extrusion.*

- Densité surfacique des dépôts

Nous comparons maintenant les nappes de densité surfacique obtenues aux différents débits d'extrusion (Fig. 5.21). Comme précédemment, les nappes de dépôt ont même allure, à savoir une densité surfacique de dépôt d'autant plus importante que l'on se rapproche de la sortie et plus faible pour $|Z| > 5,25\,\text{mm}$, i.e hors de la zone d'écoulement bidimensionnel.

De plus, la nappe de dépôt obtenue avec le débit de Q = 1,2 kg/h est comparable à celle du débit de Q = 2,0 kg/h, tant en terme de valeurs que de répartition de surface de dépôt.

Par contre, le dépôt surfacique est considérablement plus important au débit de Q = 3,0 kg/h, avec par exemple, une densité surfacique de dépôt dépassant les 60 % de recouvrement en sortie de filière (X = 30 mm, Z = 0), contre 40 % pour les deux autres débits. Même sur les bords latéraux, la surface déposée est très importante : elle atteint les 20 % de recouvrement de la filière au débit de Q = 3,0 kg/h contre moins de 5 % dans les deux autres cas.

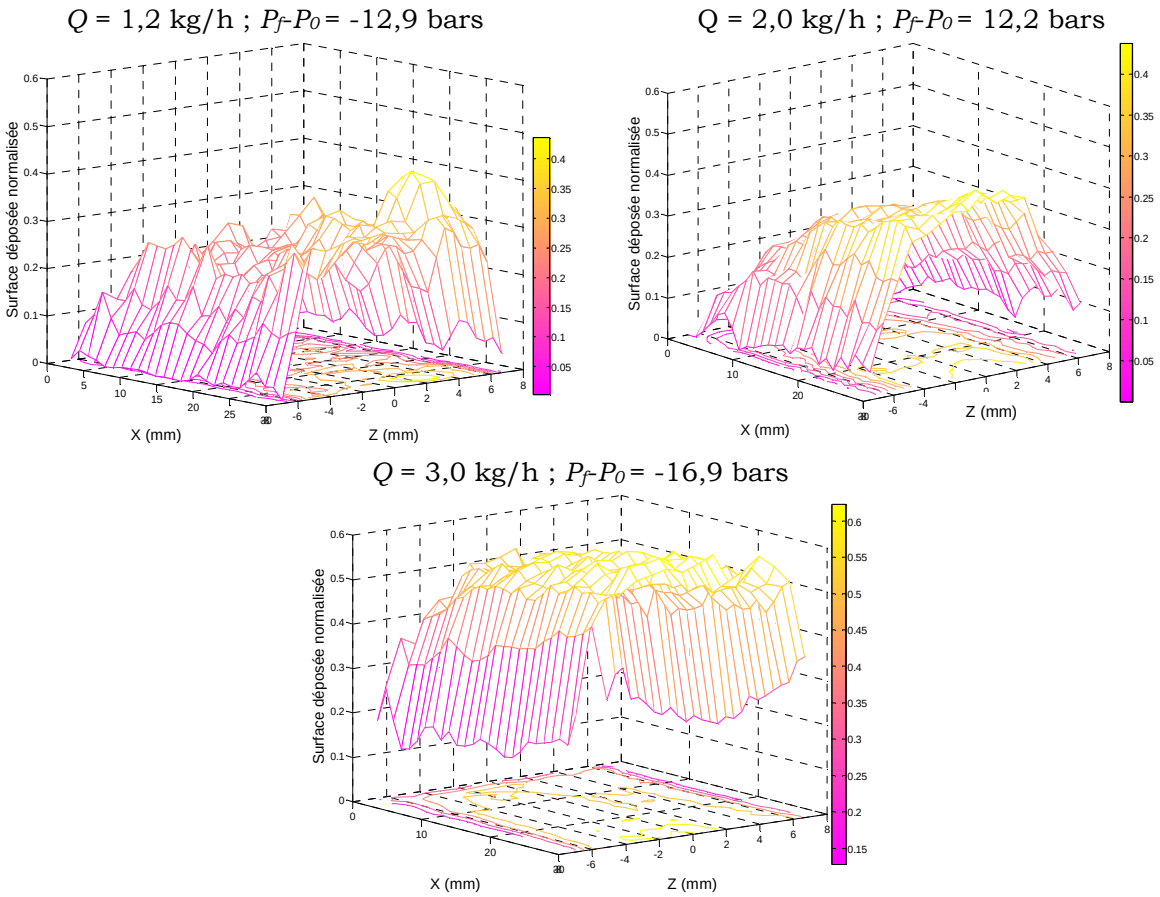


FIG. 5.21: *Evolution des nappes de densité surfacique de dépôt de FP-2 dans le régime permanent en fonction du débit d'extrusion*

Par conséquent, cela se traduit par une surface totale déposée proche de 50 % à Q = 3,0 kg/h contre 21 et 25 % à Q = 1, 2 et 2,0 kg/h respectivement (Tab. 5.11). Par contre, du fait d'une épaisseur de dépôt moins grande à plus fort débit, le volume total déposé est quasiment le même à tous les débits d'extrusion testés.

Q	$\dot{\gamma}_a$	*Epaisseur moyenne*	*Surface totale déposée*		*Volume total déposé*
kg/h	s^{-1}	µm	En mm^2	en %	en mm^3
1,2	80	4,1 ± 0,7	90 ± 5	21 ± 1	0,38 ± 0,07
2,0	137	3,5 ± 0,5	111 ± 6	25 ± 2	0,39 ± 0,07
3,0	202	2,0 ± 0,4	207 ± 10	47 ± 3	0,41 ± 0,09

TAB. 5.11: *Epaisseur, surface et volume des dépôts sur un insert en fonction du débit d'extrusion*

III.3.3 Discussion

En conclusion, comme dans l'étude de l'action macroscopique du PPA FP-2 à différents débits, nous distinguons deux états de régime permanent différents :

- Le premier est à faible débit (Q = 1,2 et 2,0 kg/h). La morphologie du dépôt est essentiellement composée de lignes de fluoropolymères parallèles à l'écoulement. Ce dépôt, assez discontinu, correspond à un dépôt surfacique de l'ordre de 25%.
- Le deuxième est à fort débit (Q = 3,0 kg/h). La morphologie du dépôt est différente : le dépôt devient plus étalé et essentiellement composé de larges lignes interconnectées. Cela engendre un dépôt surfacique plus important (~ 47%), mais aussi moins épais, et ce, à même volume de dépôt fluoré.

Par conséquent, nous voyons que le débit d'extrusion n'influe pas sur le volume total déposé, mais sur la morphologie et la densité surfacique du dépôt. Or, le débit d'extrusion ne peut influer que sur le débit de matière fluorée. Autrement dit, ce n'est pas l'effet du débit d'extrusion qui entraîne les modifications observées au niveau des dépôts. Un autre paramètre à considérer, qui varie de pair avec le débit d'extrusion, est le taux de cisaillement apparent à la paroi. Il peut donc être à l'origine des différentes morphologies et étalement de dépôt observés. Nous étudierons ce point plus en détail dans le Chapitre VI.

III.4 Influence de l'état de surface de la filière

Dans la première partie du chapitre, nous avons vu que la rugosité de filière, et notamment l'orientation de celle-ci, a une influence sur les actions macroscopiques et mésoscopiques des PPAs. Analysons maintenant les dépôts fluorés obtenus dans le nouveau régime d'équilibre avec les différents états de surface.

III.4.1 Observations des dépôts fluorés

La figure 5.22 présente les dépôts fluorés dans le nouveau régime d'équilibre le long de la filière pour les trois types de surface. Les dépôts apparaissent toujours hétérogènes à la surface des inserts, quelles que soient leurs localisations, et les dépôts de plus en plus denses quand on s'approche de la sortie de la filière.

▪ *Dans le cas de la filière polie*, le dépôt se présente en entrée sous forme d'amas allongés de 30 à 200 µm de long et de 15 à 70 µm de large, puis se développe sous forme de lignes interconnectées et parallèles à l'écoulement. Les morphologies des dépôts sont donc similaires à celles observées dans le cas de la filière rectifiée //, démontrant ainsi que l'orientation préférentielle des lignes de dépôt parallèle à l'écoulement n'est pas causée par la rectification. Toutefois, les lignes de FP-2 apparaissent moins interconnectées et de géométrie un peu différente : elles sont plus larges, typiquement de 8 à 20 µm contre 3 à 6 µm pour la rectification longitudinale, et semblent plus longues. Par exemple, on voit sur la figure 5.23 que le dépôt sur la filière rectifiée // apparaît sous forme de lignes et de gouttes allongées tandis que le dépôt sur filière polie n'est que sous forme de lignes plus ou moins larges.

▪ *Dans le cas de la filière à rectification perpendiculaire*, la morphologie du dépôt change considérablement. En entrée de filière, le dépôt fluoré est sous forme de larges et longs amas, avec des connections transversales à l'écoulement : leurs tailles varient de 30 à 100 µm en largeur et de 100 à 400 µm de long. Puis, au-delà des 3 premiers millimètres, le dépôt devient sous forme de lignes de dépôt parallèles mais aussi perpendiculaires à l'écoulement. En examinant à plus fort grandissement le dépôt avec le détecteur SE et sur insert incliné (Fig. 5.24), on s'aperçoit qu'en réalité des gouttes de polymère fluoré s'accumulent au creux des lignes de rectification. Ainsi, le dépôt n'est pas continu comme dans le cas des lignes de dépôt

transversales. De plus, les lignes fluorées sont dans le sens longitudinal plus resserrées et plus fines qu'avec les deux autres filières, avec une largeur typique de 2 à 5 µm.

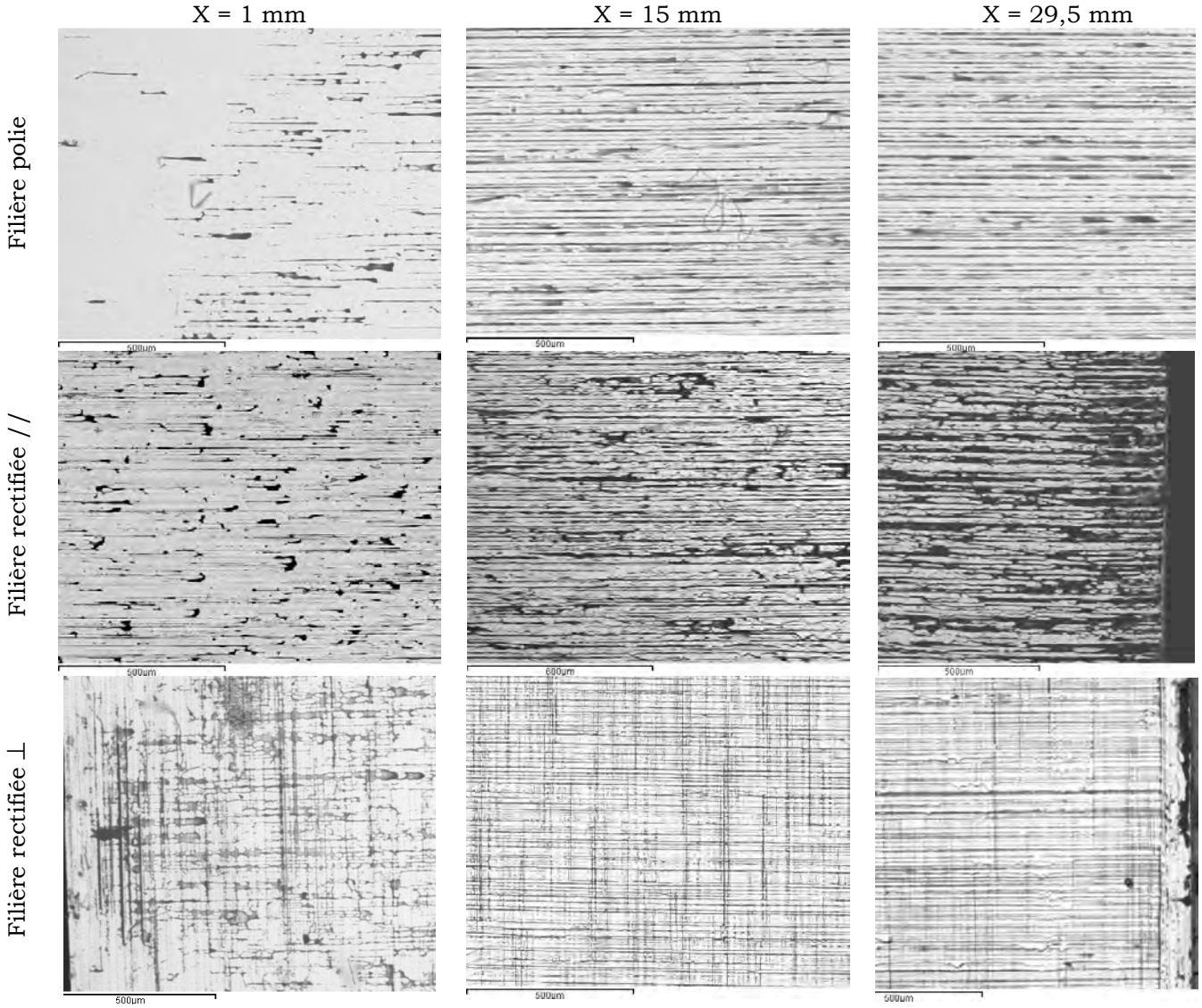


FIG. 5.22: *Photos MEB du dépôt FP-2 en régime permanent le long de la filière (Z = 0) après extrusion sur différentes surfaces de filière (20 keV, BSE).*

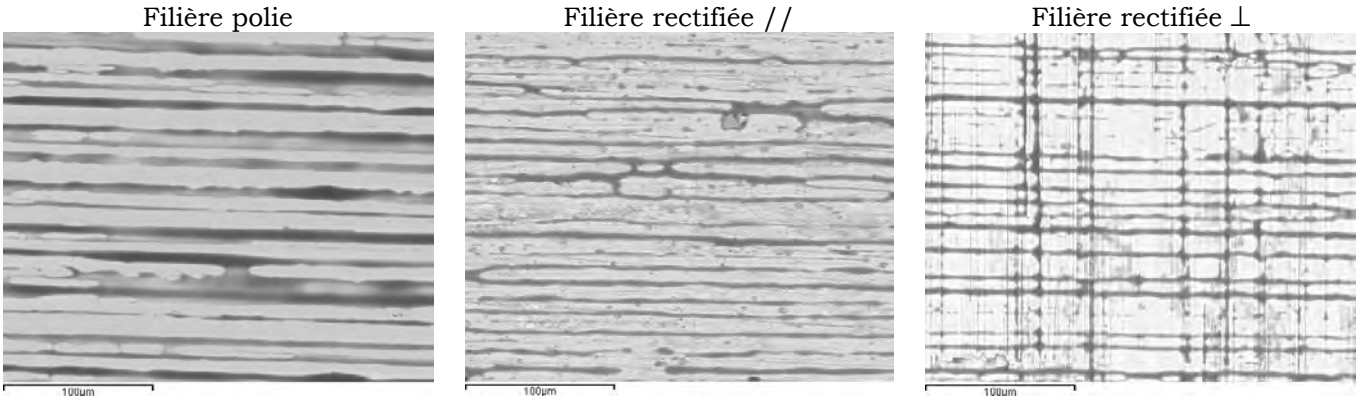


FIG. 5.23: *Photos MEB du dépôt FP-2 en régime permanent, au centre de la filière (X = 15 mm, Z = 0), après extrusion sur différentes surfaces de filière (20 keV, SE, surface inclinée à 70°).*

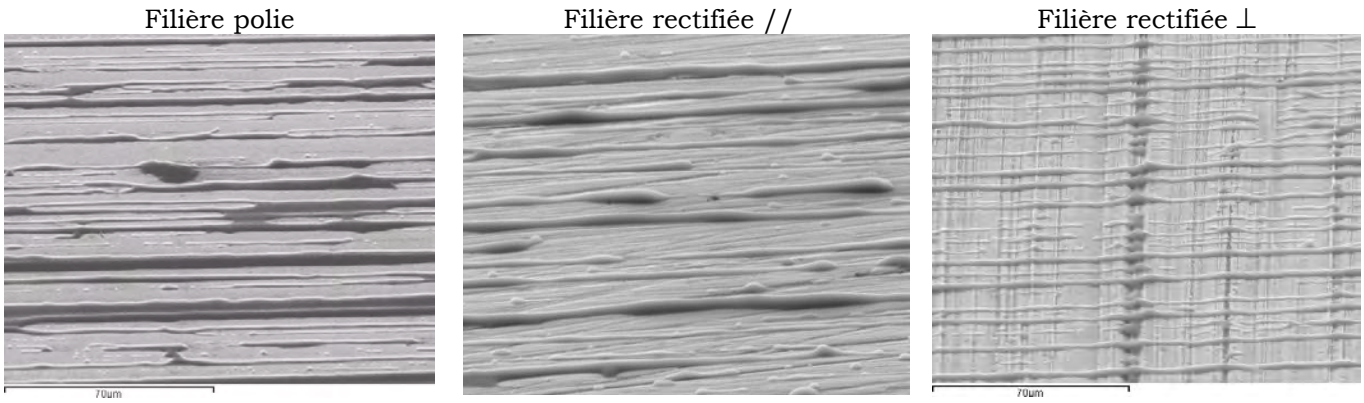


FIG. 5.24: *Photos MEB du dépôt FP-2 en régime permanent, au centre de la filière (X = 15 mm, Z = 0), après extrusion sur différentes surfaces de filière (20 keV, SE, surface inclinée à 70°).*

III.4.2 Quantification des dépôts

- Epaisseur des dépôts

La figure 5.25 présente les épaisseurs des dépôts le long de la filière avec les trois types de surface étudiées. Les épaisseurs des lignes de dépôt sont similaires sur les filières rectifiée // et poli, de l'ordre de 3-4 µm. Par contre, le dépôt est un peu moins épais sur inserts rectifiés ⊥, de l'ordre de 2-3 µm. En outre, on vérifie encore que les épaisseurs des dépôts sont constantes le long de l'écoulement.

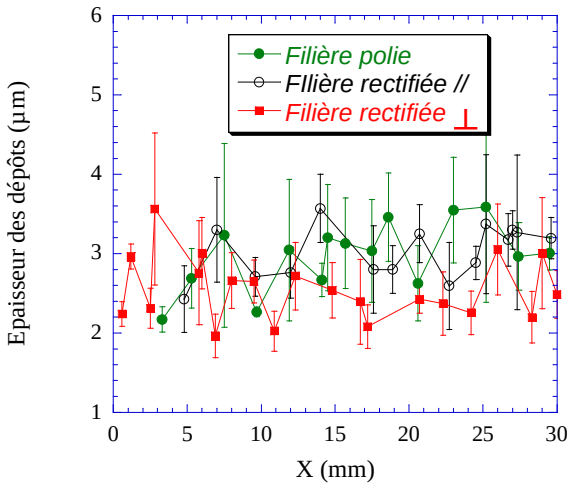


FIG. 5.25: *Epaisseur des dépôts FP-2, dans le régime permanent, le long de la filière en (Z = 0), pour les trois types de surface de filière.*

- Densité surfacique des dépôts

La quantification des densités surfaciques de dépôt sur les différentes surfaces dans le régime permanent donne les nappes de dépôt de la figure 5.26.

Comme précédemment, on constate une grande similitude des nappes de dépôt obtenues avec les filières polie et rectifiée // : le dépôt surfacique a la même répartition dans les deux cas, même si le dépôt surfacique est un peu plus faible sur la filière polie.

De plus, on note que la densité surfacique de dépôt obtenue avec la filière rectifiée ⊥ est significativement plus importante, atteignant en sortie de filière (X = 30 mm, Z = 0) un recouvrement de plus de 50 % contre 40 % dans le cas des deux autres surfaces.

Le tableau 5.12 indique que, contrairement à la surface totale déposée, un même volume de dépôt se trouve sur les filières rectifiées // et ⊥. Ce résultat semble indiquer qu'à même rugosité moyenne (S_a = 0,5 µm pour les filières rectifiées), l'orientation de la rugosité de surface n'influe

pas sur la quantité de fluoropolymère se trouvant à la paroi de la filière. On note par contre que la filière polie, de rugosité plus faible (S_a = 0,02 µm), induit moins de dépôt, que ce soit surfacique ou volumique. Ceci tend à montrer l'influence de la rugosité moyenne de surface sur le volume présent à la paroi de la filière dans le régime permanent.

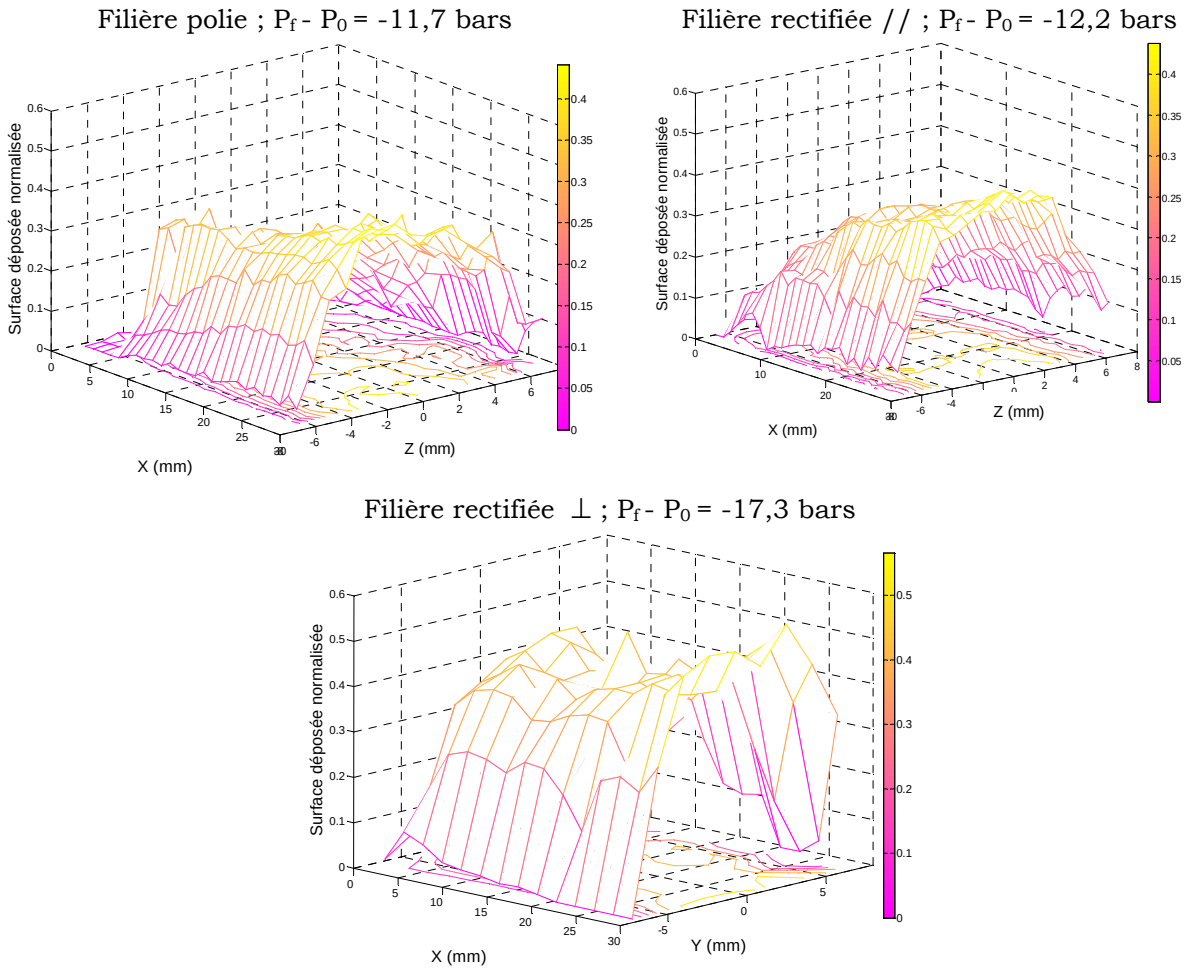


FIG. 5.26: *Evolution des nappes de densité surfacique de dépôt dans le régime permanent en fonction de l'état de surface de la filière*

Type de filière	*Epaisseur moyenne* µm	*Surface totale déposée* en mm²	en %	*Volume total déposé* en mm³
Polie	3,4 ± 0,6	94 ± 5	22 ± 1	0,32 ± 0,07
Rectifiée //	3,5 ± 0,5	111 ± 6	25 ± 2	0,39 ± 0,07
Rectifiée ⊥	2,5 ± 0,4	157 ± 8	36 ± 2	0,39 ± 0,09

TAB. 5.12: *Epaisseur, surface et volume des dépôts sur un insert suivant la rugosité de surface de la filière*

III.4.3 Etude cinétique du dépôt sur filière rectifiée perpendiculairement

La morphologie du dépôt avec insert rectifié ⊥ étant très différente, on peut se demander si, réellement, le dépôt, dans le régime transitoire, se développe de la même manière que celui observé sur filière rectifiée //. Par ailleurs, comme nous avons mené l'étude de l'évolution des conditions d'écoulement à la paroi sur insert rectifié ⊥, il est alors d'autant plus intéressant d'étudier la cinétique du dépôt sur filière rectifiée ⊥.

a) Morphologie du dépôt dans le régime transitoire

Les inserts rectifiés ⊥ ont été prélevés à différents temps d'extrusion pendant la chute de pression occasionnée par l'introduction des 250 ppm de FP-2. Les courbes de pression correspondantes se superposent assez bien, ce qui permet de valider les observations faites des dépôts fluorés (Fig. 5.27).

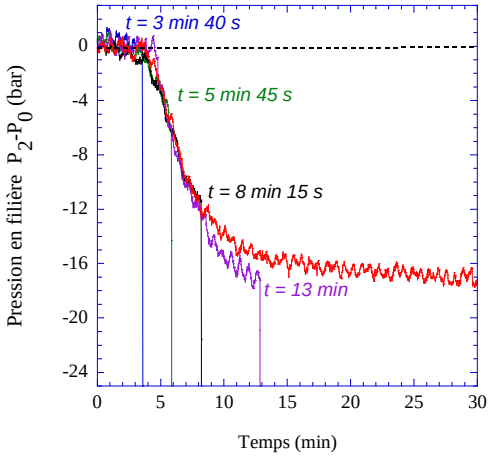


FIG. 5.27: *Courbes de pression correspondant aux différents temps de récupération des dépôts sur insert rectifié ⊥. 250 ppm FP-2, 137 s^{-1}.*

Tout comme l'évolution du dépôt fluoré sur surface rectifiée //, nous trouvons quatre phases de développement du dépôt sur insert rectifié ⊥ au cours du temps (Fig. 5.28) :

- Le dépôt de FP-2 apparaît d'abord sous forme d'amas allongés dans la phase b de l'action cinétique des PPAs. Ces amas sont de taille allant de 70 µm à 1 mm de long et de 15 à 150 µm de large à t = 3min40s (début de la phase b) et de taille allant de 70 µm à 1,4 mm de long et de 50 à 300 µm de large à t = 5min45s (milieu de la phase b). A même temps d'extrusion, les dimensions surfaciques des amas, notamment leur largeur, sont donc plus importantes qu'avec la rectification // (§ Chapitre IV, II.3.2). Cela se traduit pas la présence d'amas moins longilignes et avec des interconnections verticales. Par contre, les amas apparaissent globalement moins épais. Ainsi, nous notons sur la figure 5.29, qu'à même longueur, les amas sur filière rectifiée ⊥ sont moins épais que sur filière rectifiée // car ils apparaissent de couleur plus claire avec le détecteur BSE du MEB.

- En fin de phase b (t = 8 min 15 s), des lignes de dépôt se développent, notamment sur la partie centrale de la filière i.e. pour $|Z| \leq 3{,}5\,\text{mm}$. Des dépôts perpendiculaires à l'écoulement se développent aussi dans les lignes de rugosité. De plus, il y a toujours la présence d'amas allongés en entrée de filière ainsi que leur apparition sur les bords latéraux.

- Ensuite, pendant la phase c, les lignes de dépôt se développent de plus en plus sur la filière, les amas déposés sont ainsi peu à peu remplacés par les lignes de dépôt (t = 13 min). Sur le premier millimètre de la filière, des amas sont alors présents.

- Enfin, un nouvel équilibre s'établit avec une morphologie de dépôt sur l'ensemble de la filière qui n'évolue plus (phase d, t = 45 min).

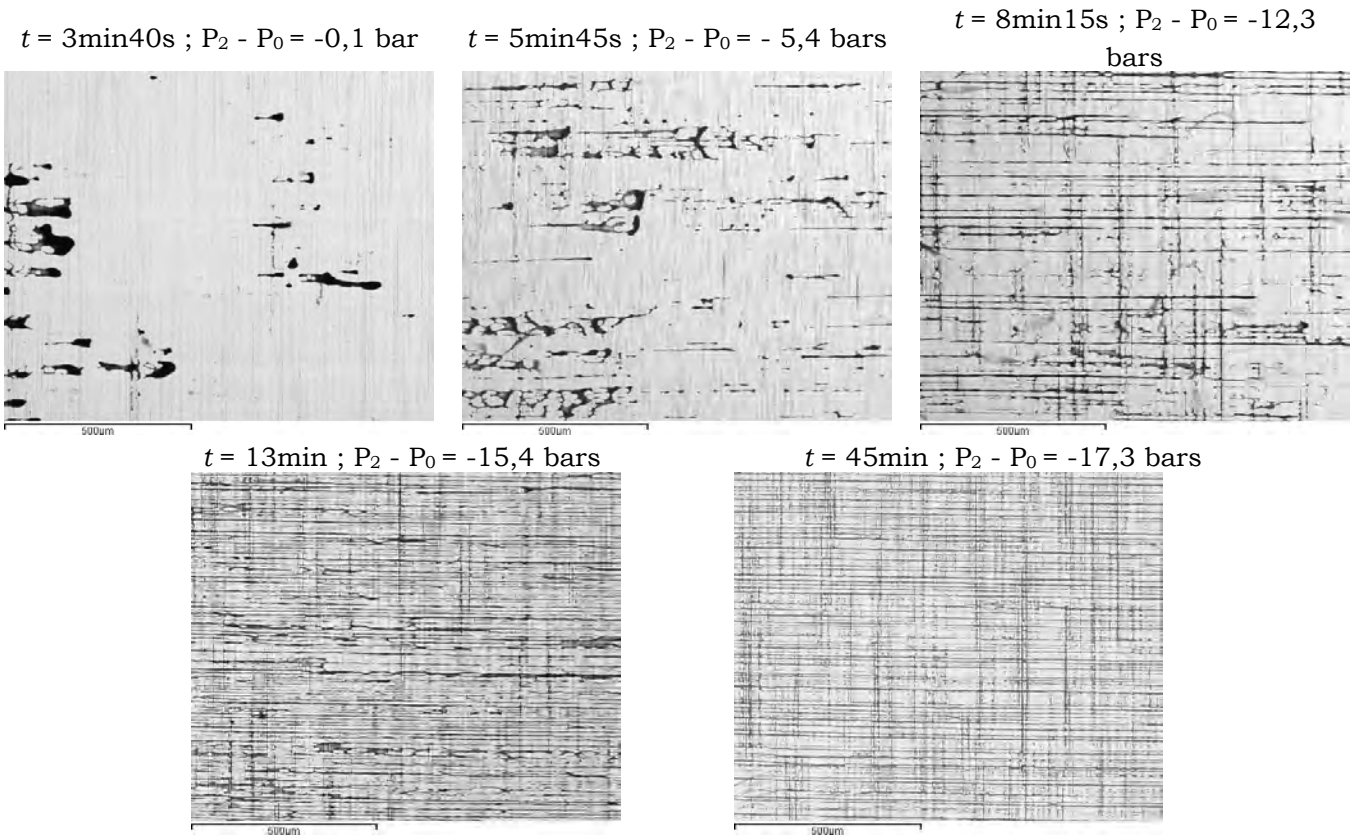


FIG. 5.28: *Dépôt de FP-2 en (X = 15 mm, Z =0) au cours du temps avec la filière rectifiée ⊥ (MEB, BSE, 20 keV)*

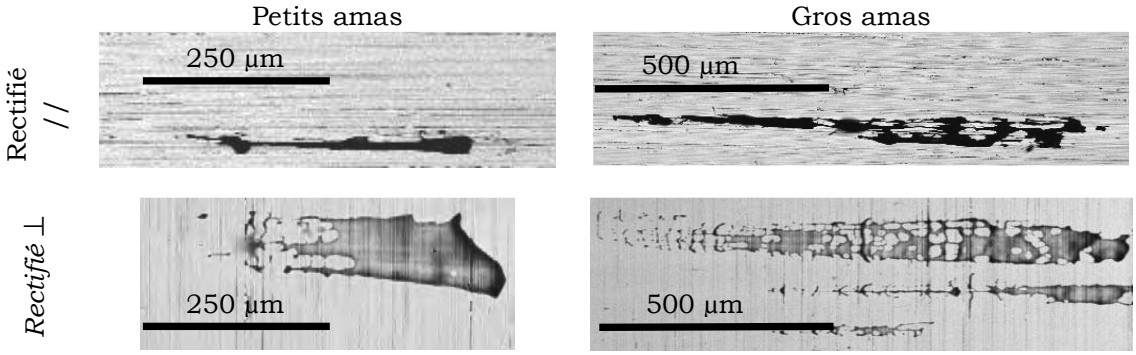


FIG. 5.29: *Comparaison des morphologies de dépôts de FP-2 observés à la paroi à t = 3min40s sur filière rectifiée // et sur filière rectifiée ⊥ (MEB, 20 keV).*

b) Quantification du dépôt

Les nappes de dépôt surfacique correspondantes sont présentées sur la figure 5.30. Tout comme dans le cas de la filière à rectification longitudinale (§ Chapitre IV, II.3.4, Fig. 4.37), nous vérifions la symétrie axiale des répartitions surfaciques de dépôt.

De plus, l'évolution des nappes de dépôt au cours du temps révèle que :

- Dans la phase b (*t* = 3min40s et 5min45s), le dépôt commence par apparaître sur l'ensemble de la filière pour $|Z| \leq 5,25\,\text{mm}$. Cela correspond à une morphologie de dépôt sous forme d'amas allongés.
- Ensuite, à *t* = 8min15s (fin de la phase b), la répartition du dépôt surfacique devient parabolique suivant Z, avec un maximum de dépôt au centre de la largeur

(Z = 0). Dans le sens longitudinal, le dépôt surfacique est plus important vers l'entrée de la filière.

- Puis, à t = 13min (phase c), la densité surfacique continue d'augmenter, avec un profil longitudinal quasiment plat.
- Enfin, on retrouve la nappe de dépôt du régime permanent avec une concentration surfacique de dépôt plus importante en sortie qu'en entrée (t = 45min).

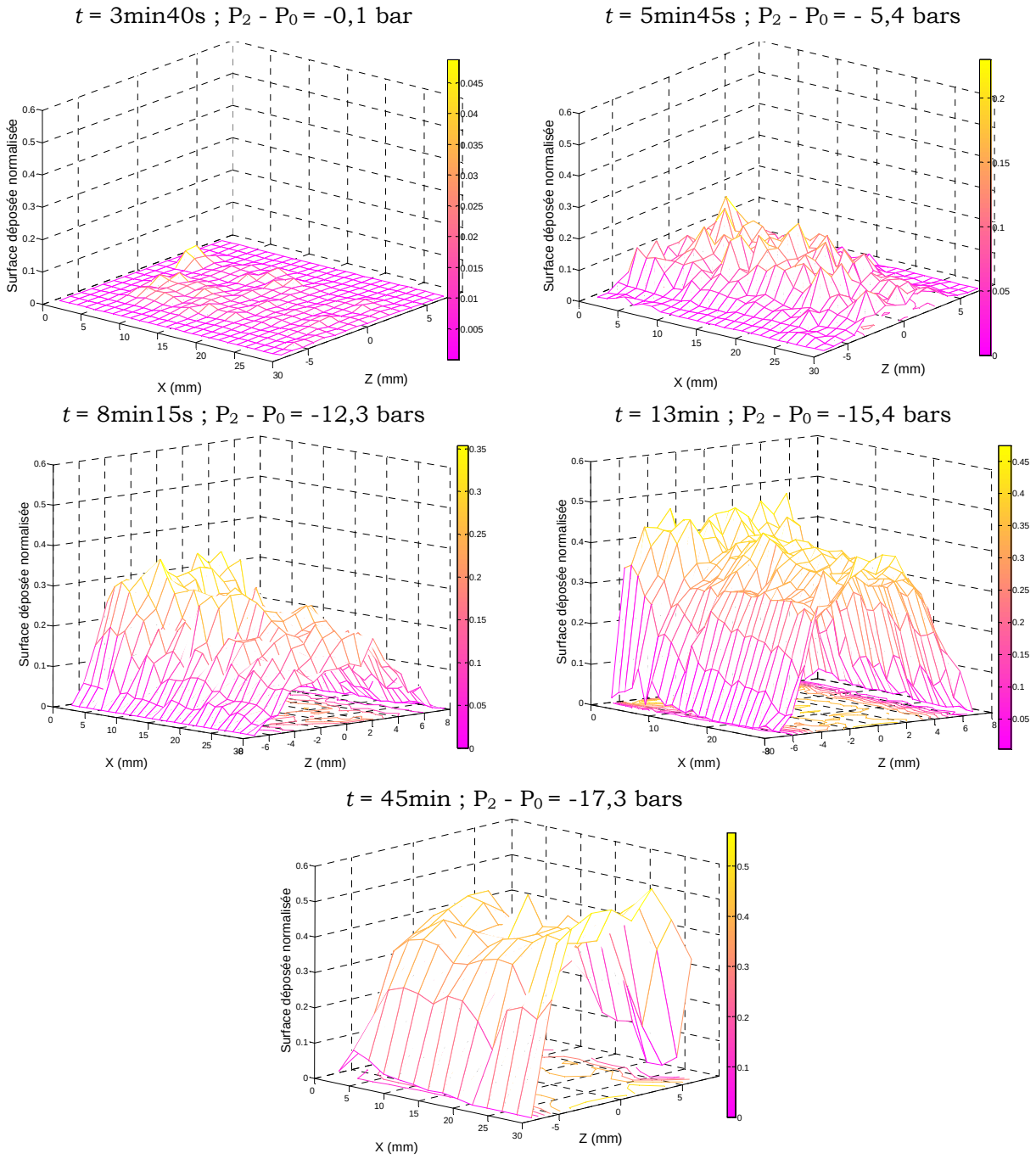


FIG. 5.30: *Evolution des nappes de densité surfacique de dépôt de FP-2 au cours du temps avec la filière rectifiée ⊥*

Ainsi, globalement, on retrouve les mêmes étapes du développement du dépôt de FP-2 aux parois des filières rectifiées ⊥ et // (§ Chapitre IV, II.3.4).

Si l'on compare maintenant l'évolution de la quantité de dépôt sur les filières rectifiées, il apparaît clairement que la pression en filière diminue pendant l'établissement du dépôt en filière, et se stabilise au même moment que la quantité de dépôt (Fig. 5.31), comme pour le développement de glissement à la paroi.

Par ailleurs, la surface rectifiée ⊥ permet à chaque instant d'avoir une surface de dépôt plus importante, sans pour autant modifier le volume total déposé en PPA. Ceci semble confirmer que la rectification perpendiculaire favorise, à même volume, l'étalement du dépôt. Cela montre aussi que la quantité de surface de dépôt joue un rôle important sur les autres observables en filière, qui sont le glissement à la paroi et la pression.

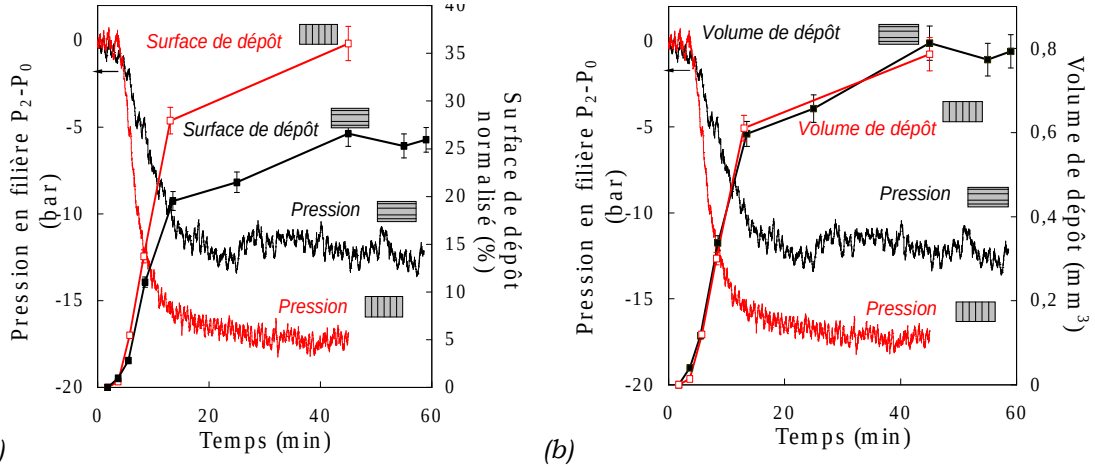


FIG. 5.31: *Evolution de la pression en filière et de la quantité de FP-2 déposée à la paroi pour les filières rectifiées // et ⊥ en : (a) densité surfacique totale de dépôt, (b) volume total déposé.*

De plus, la surface de dépôt se développant en « germes » répartis homogènement sur la surface de l'insert puis grandissant sous forme de lignes le long de l'écoulement peut faire penser à un développement de dépôt par germination et croissance. Nous avons donc essayé de lisser les courbes de densité surfacique totale D_s par une loi de type Avrami :

$$D_S(\mathrm{t}) = D_S(t_c)\,(1-\exp(-\kappa(t)^n) \tag{5.1}$$

avec κ et n les coefficients de la loi d'Avrami.

Nous trouvons que les courbes expérimentales sur la figure 5.32 *(a)* sont très bien lissées ($R^2 \geq 0{,}98$) avec $n = 2$ et $\kappa = 2{,}5\ 10^{-6}$ pour le FP-2 sur filière rectifiée // et avec $n = 2{,}5$ et $\kappa = 10^{-7}$ pour le FP-2 sur filière rectifiée ⊥. Ainsi, si le modèle d'Avrami est applicable, cela montre que le mécanisme de dépôt est bidimensionnel ($2 < n < 3$) et que le mode de dépôt est à plus grande dimensionnalité sur la filière rectifiée ⊥ que sur la filière rectifié //. Qualitativement, on comprend que c'est comme si la « germination » est mieux répartie sur l'ensemble de la surface rectifiée ⊥.

Enfin, la figure 5.32 *(b)*, qui représente au cours du temps le rapport *volume de PPA déposé* sur *volume de PPA introduit*, montre qu'au maximum, 1,2 % des PPAs servent au dépôt en filière. Par conséquent, cela signifie que très peu de PPAs sont finalement utilisés pour former le dépôt. Un tel résultat avait été déjà observé dans le cas du dépôt du FP-2 sur filière rectifiée // (§ Chapitre IV, II.3.4).

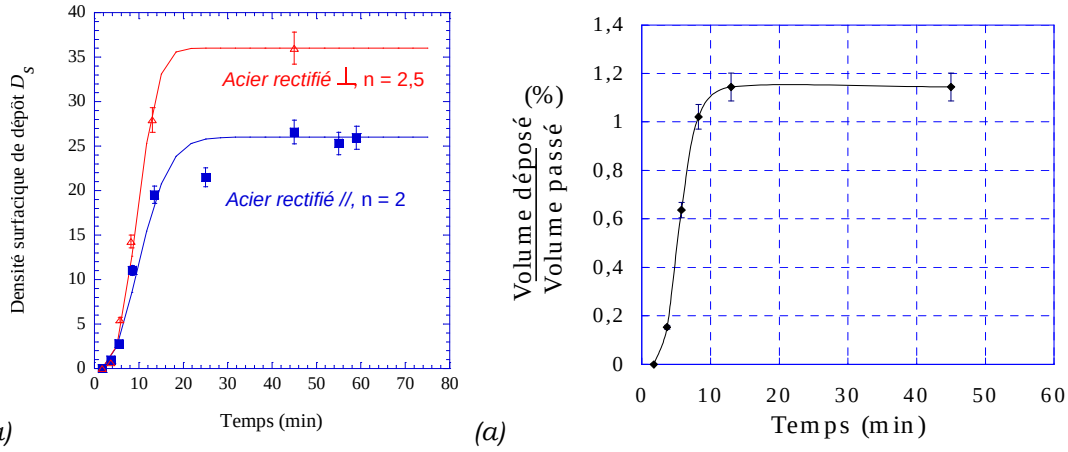


FIG. 5.32: *(a) Lissage de la densité surfacique totale par une loi de type Avrami, (b) Evolution de la proportion volumique de FP-2 en filière rectifiée ⊥.*

III.4.4 Discussion sur les dépôts observés

Nous venons de constater des différences au niveau des dépôt de PPAs se formant en filière suivant la rugosité de surface.

Si l'on compare les résultats obtenus avec la filière polie et la filière rectifiée //, on note que la morphologie du dépôt fluoré reste inchangée. Les lignes de dépôt sur filière polie sont cependant un peu plus larges, ce qui peut être le signe d'un meilleur étalement latéral du dépôt sur filière lisse. En effet, dans ce cas, l'étalement des dépôts suivant Z n'est pas limité par la présence des lignes de rectification parallèles, celles-ci pouvant jouer le rôle de rigole comme schématisé sur la figure 5.33. Par contre, la quantité de dépôt sur filière polie est moins importante que sur filière rectifiée, ce qui semble suggérer l'importance de la rugosité de surface et donc de l'accroche mécanique du dépôt. Cet ancrage mécanique du dépôt pourrait d'ailleurs être vu comme des sites préférentiels de « germination » de dépôt.

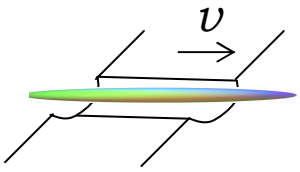


FIG. 5.33: *Schématisation du rôle des lignes de rectification sur les dépôts fluorés dans le cas d'une filière rectifiée //.*

Maintenant si l'on compare les dépôts obtenus avec les filières rectifiées // et ⊥, on voit que l'orientation de la rugosité de surface joue un rôle sur la surface de fluoropolymères déposés en filière, mais pas sur la quantité de matière. Ainsi, si la rugosité est orientée perpendiculairement à l'écoulement, cela permet d'augmenter la surface en fluoropolymères. Nous proposons deux explications à cette augmentation de surface :

- D'une part, comme nous l'avons observé (§ III.4.1, Fig. 5.24), les lignes de rugosité en creux se remplissent de particules fluorées (Fig. 5.34 *(a)*), créant ainsi de la surface ;
- D'autre part, les lignes de rugosité sont des obstacles physiques qui vont aider à l'étalement longitudinal des dépôts fluorés tout en diminuant l'épaisseur du dépôt (Fig. 5.34 *(b)*). L'exemple des amas de la figure 5.29 est flagrant : sur les photos MEB de droite, on voit deux amas de 1 mm de long et d'environ 100 µm de large, chacun positionné sur une filière rectifiée. Les deux amas ont donc quasiment les mêmes longueur et largeur, mais celui déposé sur la filière rectifiée ⊥ est moins

épais. Autrement dit, il a fallu moins de volume de dépôt dans le cas de la filière rectifiée ⊥ pour recouvrir une même surface de filière.

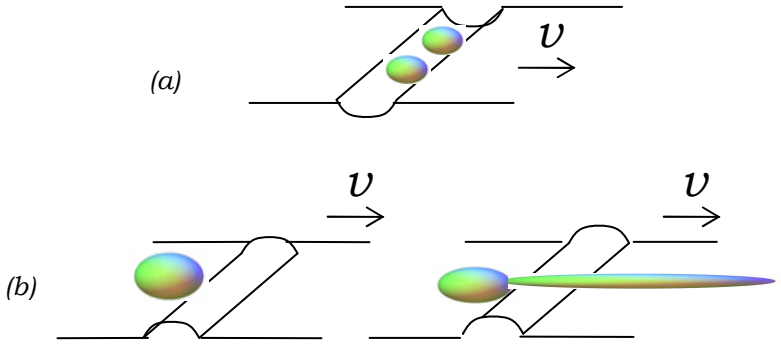


FIG. 5.34: *Schématisation du rôle des lignes de rectification sur les dépôts fluorés dans le cas d'une filière rectifiée ⊥.*

En conclusion, non seulement la rugosité de la filière mais l'orientation de celle-ci a une influence sur le dépôt fluoré, et donc sur les performances d'action des PPAs.

III.5 Influence de la nature métallique de la filière

En regardant l'effet de la rugosité de la filière, nous venons d'aborder le rôle de l'adhésion sur les dépôts. Nous allons maintenant continuer en étudiant l'influence de la nature de la filière.

III.5.1 Observations des dépôts fluorés

Les dépôts de FP-2 obtenus sur les surfaces en or poli sont comparés sur la figure 5.35 à ceux obtenus sur acier poli dans les mêmes conditions d'extrusion que celles décrites en I.5.

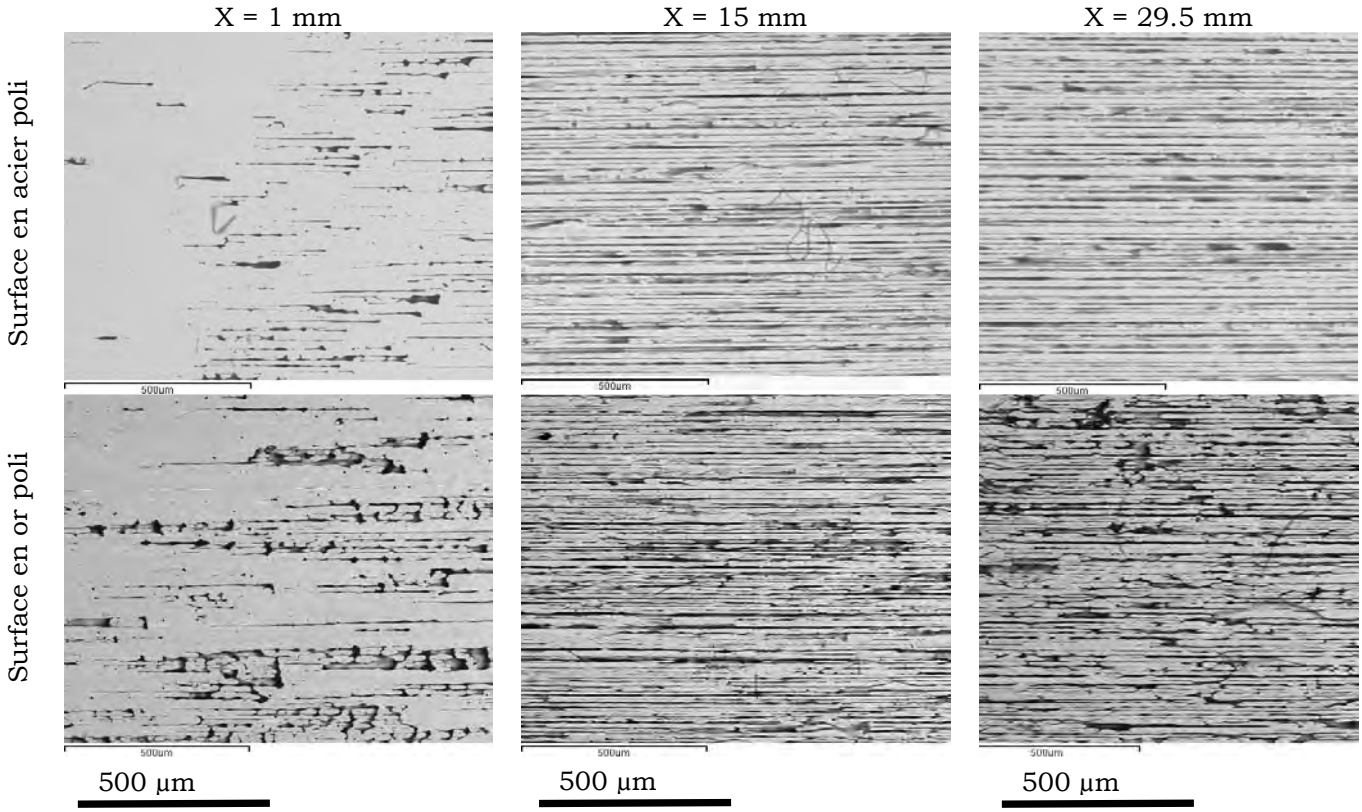


FIG. 5.35: *Photos MEB du dépôt de FP-2 en régime permanent le long de la filière (Z = 0) après extrusion avec des inserts de différentes compositions chimiques (20 keV, BSE).*

On constate que la morphologie des dépôts sur or poli est très similaire à celle obtenue sur acier poli.

En entrée de filière (X = 1 mm), le dépôt est sous forme d'amas dans le sens de l'écoulement, et dont les largeurs varient de 20 à 120 µm et les longueurs de 80 à 900 µm. Les amas apparaissent donc de plus grande taille sur or poli que sur acier poli.

Au-delà des premiers millimètres, le dépôt devient sous forme de lignes parallèles à l'écoulement et qui deviennent de plus en plus denses quand on se rapproche de la sortie de la filière (X = 15 et 29,5mm). Les filaments paraissent plus interconnectés et de largeurs plus disparates dans le cas de la surface en or poli. Les photos MEB du dépôt à un grandissement plus important montrent que, typiquement, les largeurs des lignes de dépôt varient de 4 à 40 µm sur la filière en or poli et de 8 à 20 µm sur la surface en acier poli (Fig. 5.36). Nous trouvons donc en moyenne des lignes de dépôt sur or plus larges que Lavallée (2005) qui note la présence de lignes fluorées de 5 µm de large (§ Chapitre I, II.4.1). De plus, nous notons que les dépôts fluorés sous forme de lignes sont présents sur une plus grande largeur des inserts dans le cas de la filière en or poli. On note ainsi des lignes de dépôt jusqu'à $|Z| \leq 6,6\,\text{mm}$ sur or et jusqu'à $|Z| \leq 5\,\text{mm}$ sur acier, conférant une plus grande densité de dépôt sur les bords latéraux de la filière en or poli (Fig. 5.37).

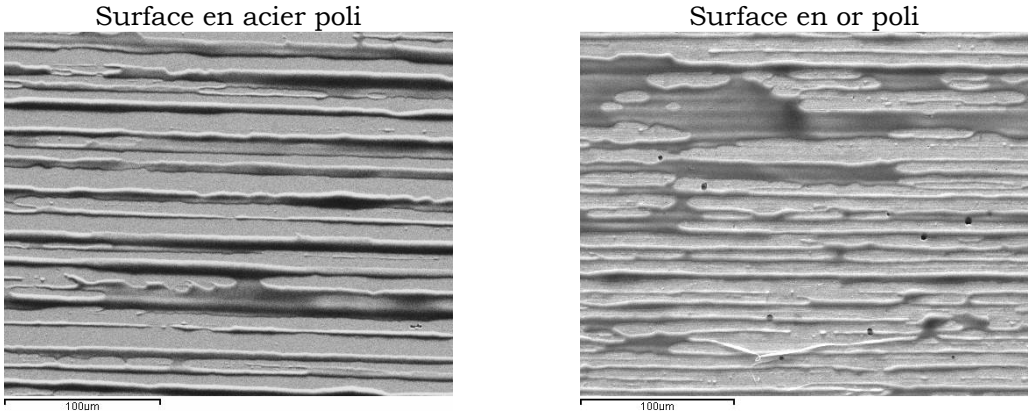


FIG. 5.36: *Photos MEB du dépôt de FP-2 en régime permanent, au centre de la filière (X = 15 mm, Z = 0), après extrusion sur différentes surfaces (20 keV, SE).*

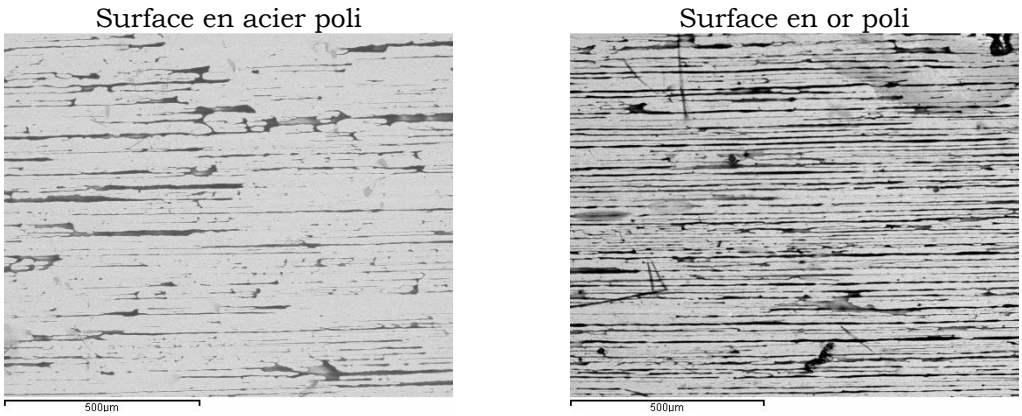


FIG. 5.37: *Photos MEB du dépôt de FP-2 en régime permanent, au bord de la filière (X = 15 mm, Z = 4,8 mm), après extrusion sur différentes surfaces (20 keV, BSE)*

III.5.2 Quantification des dépôts

- <u>Epaisseur des dépôts</u>

La figure 5.38 présente l'évolution des épaisseurs de dépôt le long de la surface en acier poli et en or poli. Nous observons que l'épaisseur du dépôt est notablement moins importante sur or que sur acier, quelle que soit la position le long de la filière.

Ainsi, nous trouvons une épaisseur moyenne de 2,1 µm pour les dépôts de FP-2 sur or, ce qui n'est pas du même ordre de grandeur que ceux évalués par Lavallée (2005) (§ Chapitre I, Fig. 1.25). Or, comme nous l'avons discuté dans le chapitre IV, il nous semble que les épaisseurs de 0,2 µm mesurées par Lavallée sont sous-évaluées (§ Chapitre IV, II.3.1).

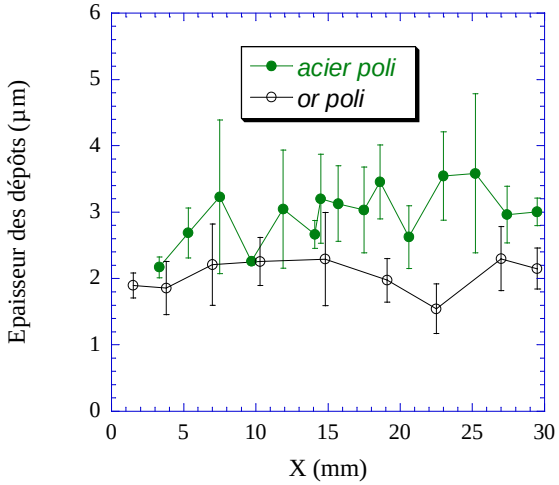


FIG. 5.38: *Epaisseur des dépôts de FP-2, dans le régime permanent, le long de la filière en (Z = 0).*

- <u>Densité surfacique locale des dépôts</u>

La figure 5.39 compare les nappes de densité surfacique locale des dépôts obtenues sur les surfaces en acier poli et en or poli dans le régime permanent.

Globalement, les nappes de dépôt ont même allure, à l'exception des bords latéraux et de l'entrée de la filière. On retrouve ainsi une densité de dépôt surfacique qui augmente le long de la filière vers la sortie et qui diminue vers les bords latéraux. La densité surfacique est cependant un peu plus grande sur la surface en or : par exemple, en sortie de filière (Z = 0), 47% de la surface en or est recouverte par le dépôt fluoré, contre 43% pour la surface en acier.

De plus, en entrée de filière, la filière en or poli induit une plus grande concentration de dépôt. Mais c'est surtout sur les bords latéraux que l'on voit que le dépôt surfacique est plus grand que sur acier poli. Typiquement, en (X = 15 mm, Z = 4,8 mm), 30 % de la filière en or poli est recouverte de FP-2 contre 15 % seulement dans le cas de la filière en acier poli.

Au total, nous voyons que la surface déposée en PPA est plus importante sur l'or poli que sur l'acier poli et ce, à un même volume de PPA déposé (Tab. 5.14).

En conclusion, nous pouvons dire que la nature de la filière joue un rôle non négligeable sur l'efficacité d'action des PPAs en extrusion. Contrairement à Lavallée (2005), nous montrons qu'une surface métallique non oxydée comme l'or augmente la surface recouverte par les PPAs et diminue l'épaisseur du dépôt. Notons que les auteurs avaient fait une analyse qualitative de la surface déposée sur 120 x 90 μm^2 alors que la quantité de dépôt en filière a été mesurée dans notre cas sur quasiment 15 x 30 mm^2. De plus, la rugosité de leur surface dorée n'est pas contrôlée, or, nous avons vu précédemment l'importance de la rugosité de surface sur les dépôts fluorés en filière.

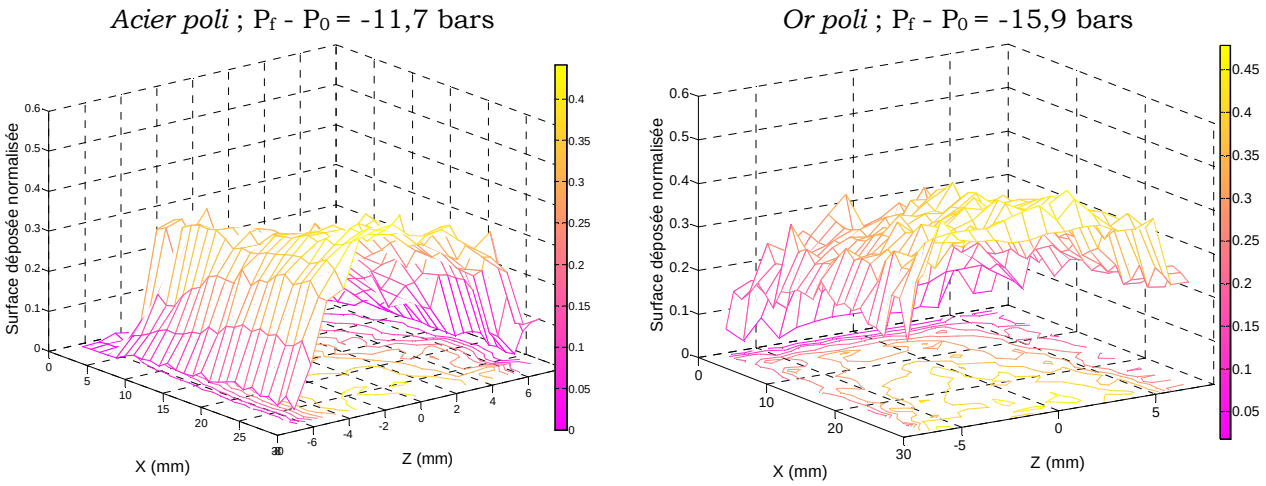


FIG. 5.39: *Evolution des nappes de densité surfacique de dépôt de FP-2 dans le régime permanent en fonction de la nature de la surface*

Type de filière	*Epaisseur moyenne* µm	*Surface totale déposée* en mm²	en %	*Volume total déposé* en mm³
Polie acier	3,4 ± 0,6	94 ± 5	22 ± 1	0,32 ± 0,07
Polie or	2,1 ± 0,5	133 ± 7	31 ± 1	0,28 ± 0,08

TAB. 5.13: *Epaisseur, surface et volume des dépôts sur un insert en fonction de la nature de la surface*

Ceci nous amène à considérer une nouvelle fois que, pour une même rugosité de surface, nous obtenons un même volume de fluoropolymères à la paroi. La nature métallique de la filière ne semble donc pas influer sur la quantité de PPA déposée à la paroi. Par contre, l'or, en comparaison à l'acier, favorise l'étalement du dépôt fluoré et semble aussi homogénéiser la répartition du dépôt sur l'ensemble de la filière.

III.6 Influence de la nature du PPA

Nous venons de voir l'influence de la nature de la surface métallique sur les dépôts de PPA ; de manière symétrique, il est possible d'étudier si la nature du PPA a une influence sur les dépôts fluorés observés en filière. Ainsi, nous allons comparer les dépôts obtenus avec les PPAs FP-1, FP-2 et (FP-2+PEG). Nous étudierons ensuite de manière plus approfondie les dépôts de FP-1 et de (FP-2+PEG).

III.6.1 Observations des dépôts fluorés

Tout d'abord, analysons les dépôts de PPAs obtenus dans le régime permanent le long de la filière (Fig. 5.40). On s'aperçoit que les morphologies de dépôt sont très différentes suivant le type de PPA.

- *Dans le cas du FP-1*, le dépôt fluoré apparaît hétérogène, et très fin étant donné que sa morphologie est difficilement observable au grandissement 200 utilisé au MEB dans les autres cas étudiés auparavant (Fig. 5.40). Un grandissement plus important permet de mieux voir le dépôt : celui-ci est sous forme de gouttes micrométriques alignées ou de filaments irréguliers parallèles à l'écoulement (Fig. 5.41). Les tailles des gouttes sont de l'ordre de 0,6 à 7 µm et les filaments de 1 à 4 µm pour la largeur et de 15 µm à 1 mm pour la longueur, soit donc de taille plus faible que dans le cas du FP-2. Notons aussi que les filaments de FP-1 ne sont pas interconnectés contrairement au cas du FP-2. De plus, les filaments semblent plus nombreux et

plus longs vers la sortie de l'écoulement (Fig. 5.40). On observe aussi la densification du dépôt le long de la filière.

▪ *Dans le cas du (FP-2+PEG)*, le dépôt observé est, en entrée de filière, sous forme d'amas hétérogènes qui ressemblent à des comètes de longueur allant de 300 µm à 1 mm et de largeur allant de 5 à 100 µm (Fig. 5.40). Puis, au-delà des 4 premiers millimètres, on aperçoit une nappe continue de dépôt et des amas positionnés de manière aléatoire sur la surface des inserts. On note aussi, comme dans les précédentes études, que le dépôt est plus concentré vers la sortie. A un plus fort grandissement, on s'aperçoit qu'en réalité le dépôt est encore hétérogène et se trouve sous forme de larges lignes interconnectées (Fig. 5.41). Mais comme le dépôt est plus dense ainsi qu'avec des lignes typiquement espacées de quelques micromètres (2-6 µm), il semble être continu quand il est observé à un grandissement plus faible. En ce qui concerne la localisation des polymères constituant le PPA, l'analyse EDX au MEB permet seulement d'identifier au niveau des dépôts la présence de l'élément fluor, soit donc celle du polymère fluoré FP-2. Nous étudierons la question de la localisation du PEG dans le paragraphe III.6.4.

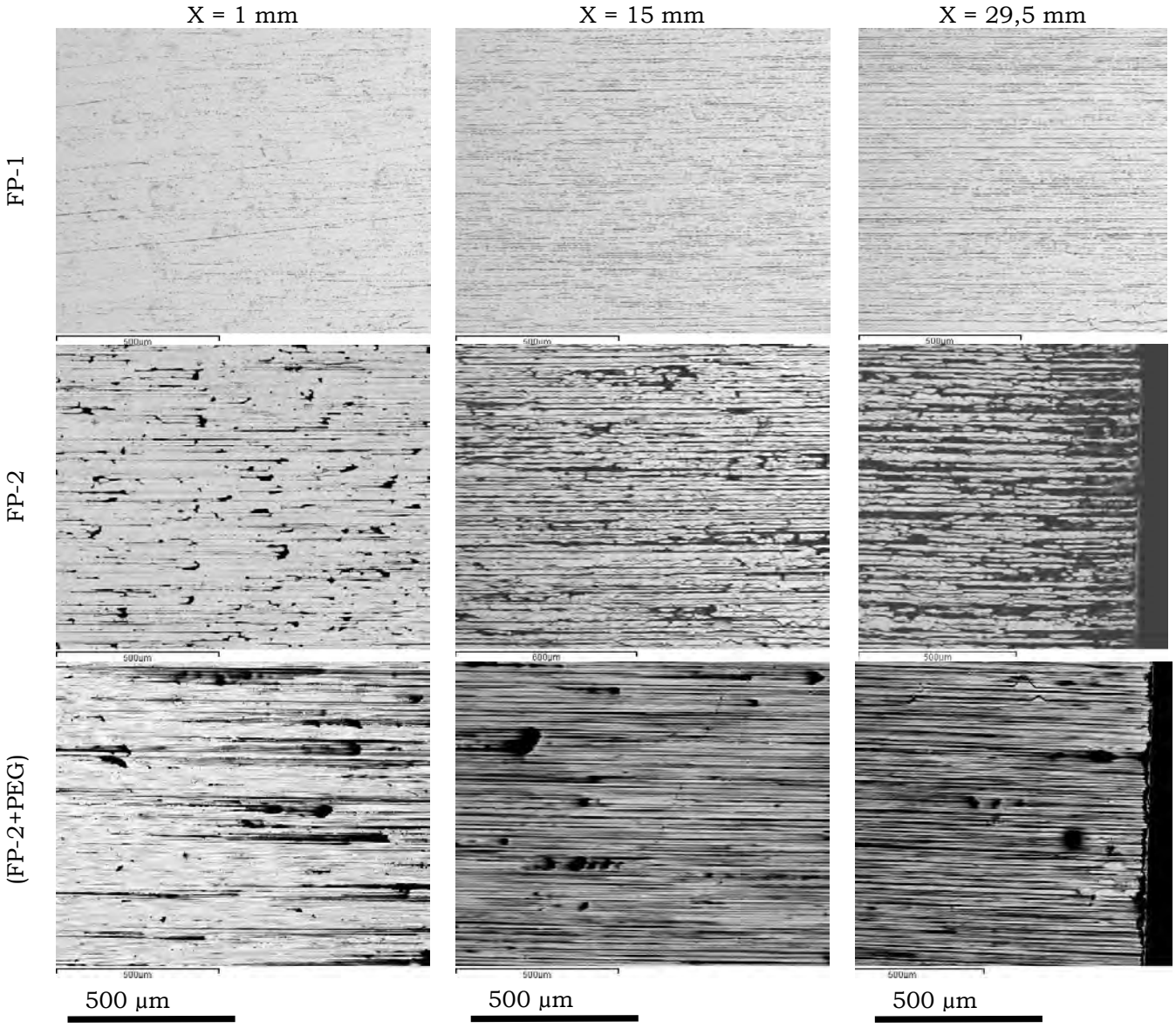


FIG. 5.40: *Photos MEB des dépôts en régime permanent le long de la filière (Z = 0) après extrusion avec différents PPAs (20 keV, BSE).*

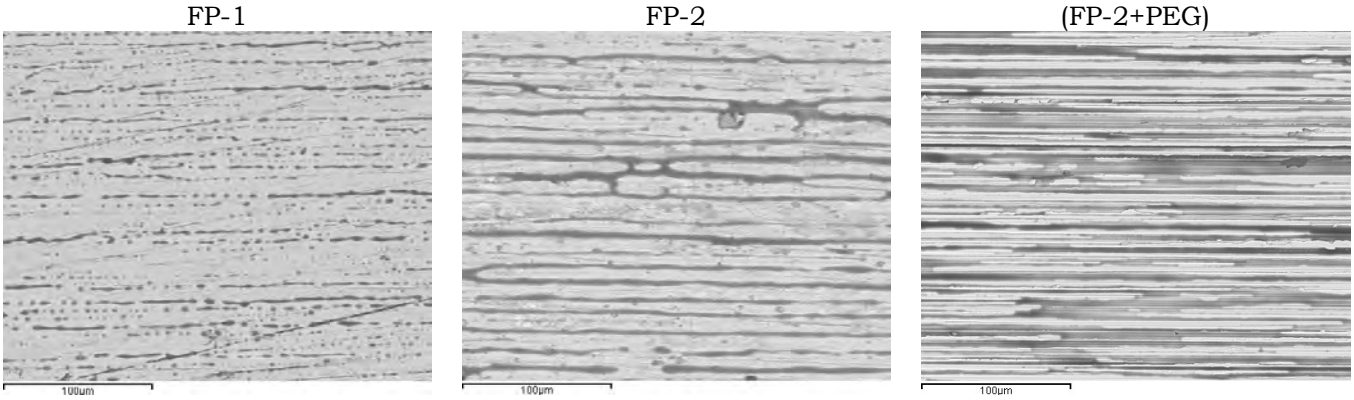


FIG. 5.41: *Photos MEB des dépôts en régime permanent, au centre de la filière (X = 15 mm, Z = 0), après extrusion avec différents PPAs (20 keV, BSE).*

III.6.2 Quantification des dépôts

- Epaisseur des dépôts

La figure 5.42 montre les dépôts fluorés sur surface inclinée avec le détecteur SE. Les gouttes de FP-1 et les filaments de FP-2 sont facilement identifiables, ce qui permet d'évaluer l'épaisseur des dépôts directement sur les photos MEB. Par contre, les dépôts (FP-2+PEG) sont difficilement distinguables de la surface métallique : il n'est donc pas possible d'évaluer l'épaisseur des dépôts du (FP-2+PEG) à partir des ces photos. Ceci est dû au fait que les dépôts sont très étalés et que leur épaisseur est inférieure ou égale à la rugosité de surface.

Seules les épaisseurs des dépôts du FP-1 et du FP-2 ont donc été mesurées le long de la filière par cette méthode. L'épaisseur des dépôts du (FP-2+PEG) a été évaluée à partir des dépôts PPA restés enchâssés sur le sandwich-polymère lors du décollement des inserts en fin d'extrusion (§ III.6.4). Les épaisseurs des dépôts ainsi évaluées varient de 0,7 µm à 1,5 µm, ce qui confirme que les dépôts sont de l'ordre de grandeur de la rugosité de surface et sont aussi bien inférieures aux épaisseurs de dépôt du FP-2. Le rôle du PEG est donc non négligeable puisqu'il permet de rendre le dépôt trois fois moins épais (Tab. 5.14).

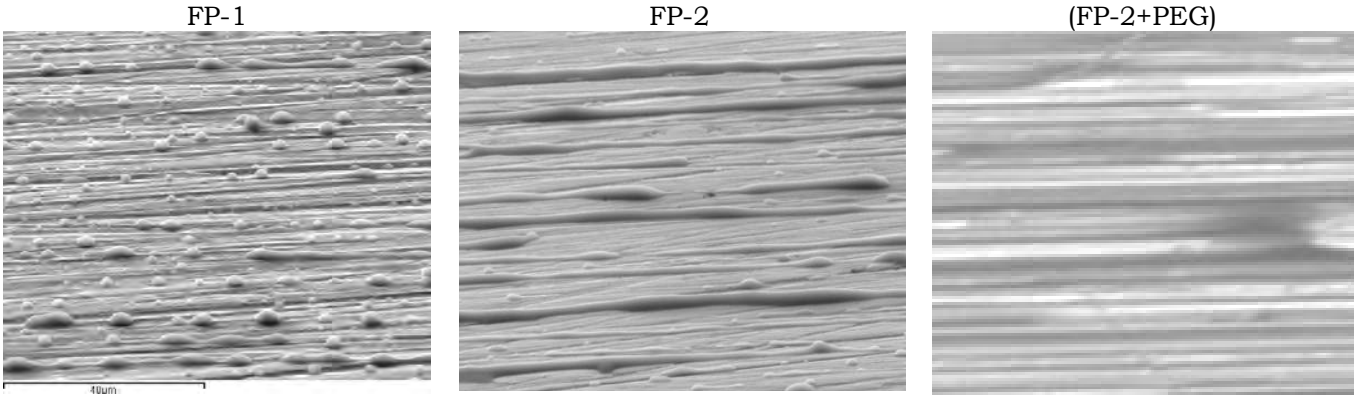


FIG. 5.42: *Photos MEB des dépôts en régime permanent, au centre de la filière (X = 15 mm, Z = 0), après extrusion à différents PPAs (20 keV, SE, surface inclinée à 70°).*

La figure 5.43 compare les épaisseurs de dépôt du FP-1 et du FP-2 le long de la filière. On constate que les dépôts de FP-1 ont une épaisseur comprise entre 1,5 et 2,5 µm, ce qui donne des valeur globalement plus importantes que dans le cas du (FP-2+PEG). Par contre, les gouttes et filaments de FP-1 sont significativement moins épaisses que dans le cas du FP-2. La nature du PPA a donc aussi un effet non négligeable sur l'épaisseur du dépôt en filière (Tab. 5.14).

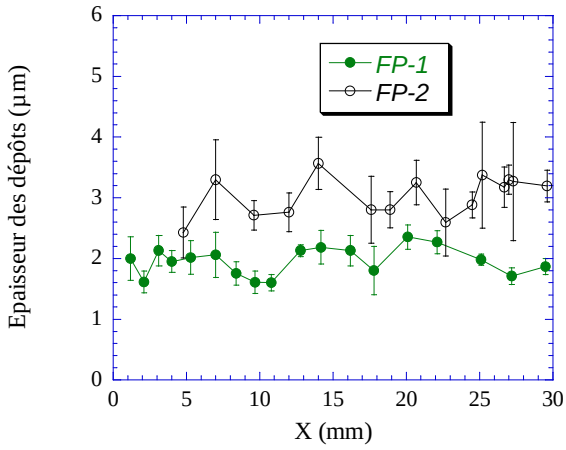


FIG. 5.43: *Epaisseur des dépôts dans le régime permanent, le long de la filière en (Z = 0), pour les deux PPAs FP-1 et FP-2.*

- <u>Densité surfacique des dépôts</u>

Les densités surfaciques de dépôt des différents PPAs dans le régime permanent sont présentées sur la figure 5.44. On retrouve que la répartition du dépôt est la même quel que soit le type de PPA utilisé : le dépôt surfacique augmente le long de la filière et diminue vers les bords latéraux. Ceci est à rapprocher des variations locales du glissement mesurées aux parois de la filière (§ II.4).

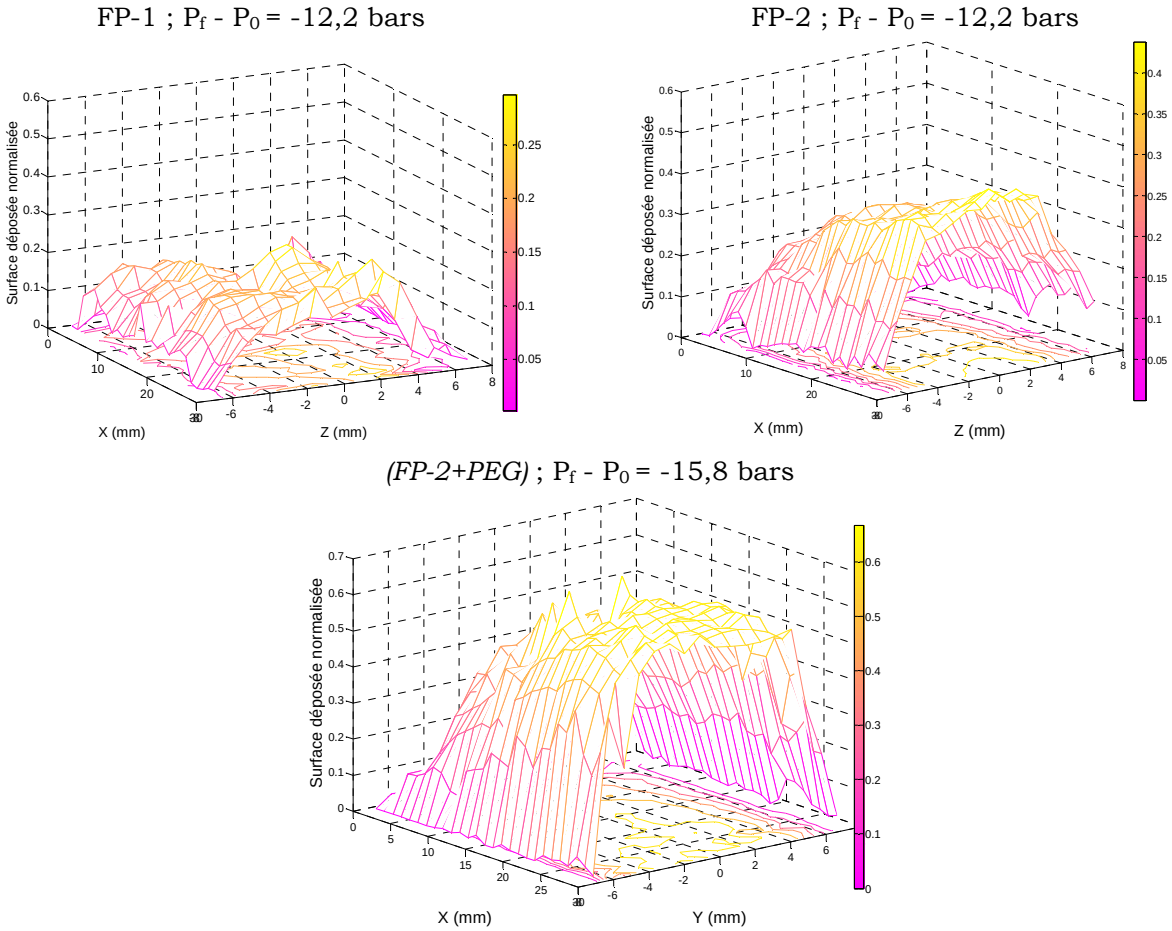


FIG. 5.44: *Evolution des nappes de densité surfacique de dépôt dans le régime permanent en fonction du type de PPA*

Par contre, les valeurs des dépôts surfaciques sont très différentes : le (FP-2+PEG) permet d'avoir les plus grandes concentrations de dépôt surfacique et le FP-1 les plus faibles. Ainsi par exemple, le (FP-2+PEG) permet le recouvrement de plus de 60 % de la sortie de la filière (X = 30 mm, Z = 0) contre 42 % pour le FP-2 et seulement 25 % pour le FP-1.

Le tableau 5.14 confirme la même évolution au niveau du dépôt surfacique total : le (FP-2+PEG) donne le plus grand recouvrement total de la filière (40 %), le FP-2 un recouvrement intermédiaire (25 %) et le FP-1 le plus faible (14%). Par contre, le volume total déposé ne suit pas tout à fait les mêmes tendances. On note que le dépôt volumique du (FP-2+PEG) est plus important que celui du FP-1, mais du fait de la forte épaisseur des dépôts de FP-2, le volume de dépôt de FP-2 est lui deux fois plus important que celui du (FP-2+PEG).

Type de PPA	*Epaisseur moyenne* µm	*Surface totale déposée* en mm²	en %	*Volume total déposé* en mm³
FP-1	1,9 ± 0,2	63 ± 5	14 ± 1	0,12 ± 0,02
FP-2	3,5 ± 0,5	111 ± 6	25 ± 2	0,39 ± 0,08
(FP-2+PEG)	1,1 ± 0,4	175 ± 9	40 ± 2	0,19 ± 0,07

TAB. 5.14: *Epaisseur, surface et volume des dépôts sur un insert en fonction du type de PPA*

Par conséquent, la nature du PPA joue non seulement sur la surface de dépôt dans le régime permanent, mais aussi sur le volume déposé, sans qu'apparaisse a priori de corrélation évidente entre le volume de dépôt et le type de PPA.

III.6.3 Etude cinétique du dépôt de FP-1

Nous venons de voir que la nature du polymère fluoré a une influence sur la morphologie du dépôt de PPA à la paroi mais aussi sur la quantité de matière déposée dans le régime permanent. Ainsi, le dépôt de FP-1 est sous forme de gouttes micrométriques ou de filaments irréguliers alignés dans le sens de l'écoulement, induisant une faible quantité de dépôt (Fig. 5.45). Il est donc intéressant d'étudier le développement du dépôt de FP-1, de manière à comprendre pourquoi apparaissent de si grandes différences alors que la nature chimique du fluoropolymère est la même.

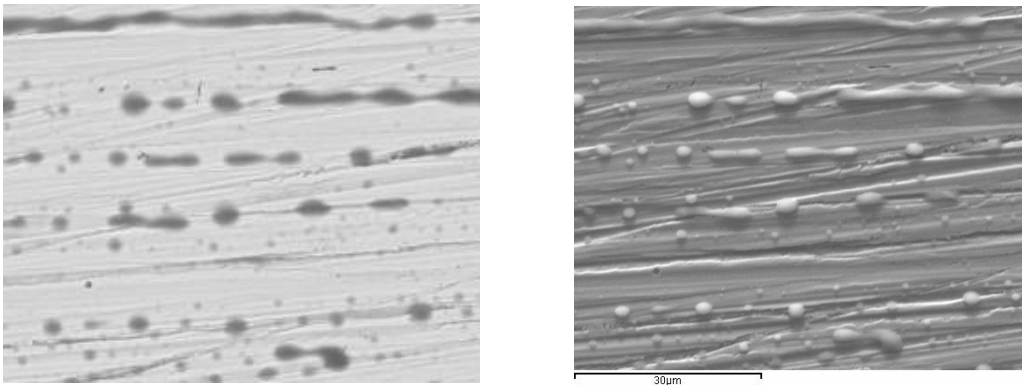


FIG. 5.45: *Exemple de morphologie de dépôt de FP-1 sur filière acier. Photos MEB avec (a) le détecteur BSE et (b) le détecteur SE (20 keV, mode Hivac).*

a) Morphologie du dépôt dans le régime transitoire

Les dépôts de FP-1 sont analysés sur insert après arrêt de l'extrusion à différents temps dans le régime transitoire. La figure 5.46 montre les courbes de pression dans les différents cas étudiés et révèle une très bonne superposition de l'évolution de la pression en filière. Les dépôts

que nous allons observer dans les différents cas sont donc caractéristiques des différentes phases de la cinétique d'action du FP-1 en filière.

Afin de mieux visualiser les dépôts, ceux-ci sont observés à un grandissement de 800 au MEB, soit donc quatre fois plus grand que dans les autres études cinétiques réalisées (FP-2 sur inserts rectifiés // et ⊥). Les dépôts de FP-1 obtenus aux différents temps d'extrusion au milieu de la filière en (X = 15 mm, Z =0) sont présentés sur la figure 5.47.

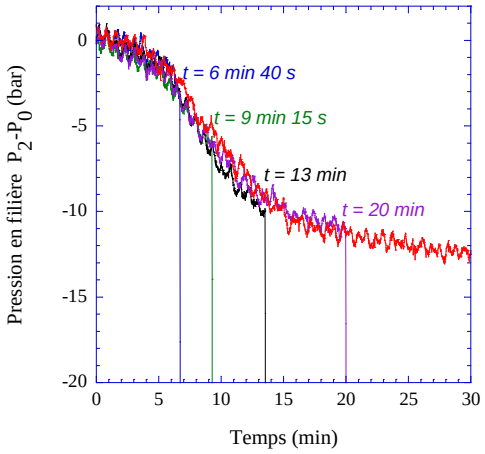


FIG. 5.46: *Courbes de pression correspondant aux différents temps de récupération des dépôts avec 250 ppm FP-1, 137 s^{-1}.*

On note qu'au cours du temps les dépôts de FP-1 se densifient sans grand changement de la morphologie.

Dès les deux premiers temps étudiés, *t* = 6 min 40 s et *t* = 9 min 15 s (phase b), on observe, tout comme dans le régime permanent, des gouttes et des filaments alignés dans le sens de l'écoulement. Nous avons répertorié les différentes morphologies observées dans la phase b.

Ainsi, on observe (Fig.5.48):

- des gouttes fluorées seules *(a)*, ou alignées *(d)*. Les gouttes, de taille allant de 0,5 à 10 µm, sont globalement sphériques mais apparaissent parfois légèrement allongées dans le sens de l'écoulement. Leurs tailles sont voisines de celles du mélange-maître MM 5 % FP-1 (§ Chapitre II, IV.3).
- des filaments irréguliers *(b, c)* de 1 à 4 µm de large et de 15 à 200 µm de long. Ces derniers ont souvent des lobes aux extrémités *(b, c)* et, quand ils sont de rapport de forme élevé, ils présentent des surépaisseurs au centre *(c)*.
- des amas allongés, plus larges et longs que les filaments irréguliers *(e)*. Ceux-ci se trouvent préférentiellement localisés au niveau des fortes aspérités causées par la rectification parallèle des inserts. Typiquement, les largeurs des amas varient de 10 à 50 µm et les longueurs de 70 à 500 µm.

A partir de *t* = 13 min 30 s (phase c), ces amas disparaissent et on ne retrouve plus que les gouttes et les filaments de FP-1 qui deviennent plus nombreux.

Puis à *t* = 20 min (fin de la phase c), les gouttes et les filaments se densifient encore, mais surtout, les tailles des filaments augmentent jusqu'à 1 mm de long. Il apparaît de plus qu'il y ait davantage de filaments, notamment en sortie de filière (Fig 5.49).

Enfin dans le régime permanent (*t* = 45 min, phase d), la morphologie et la densité du dépôt semblent ne plus évoluer.

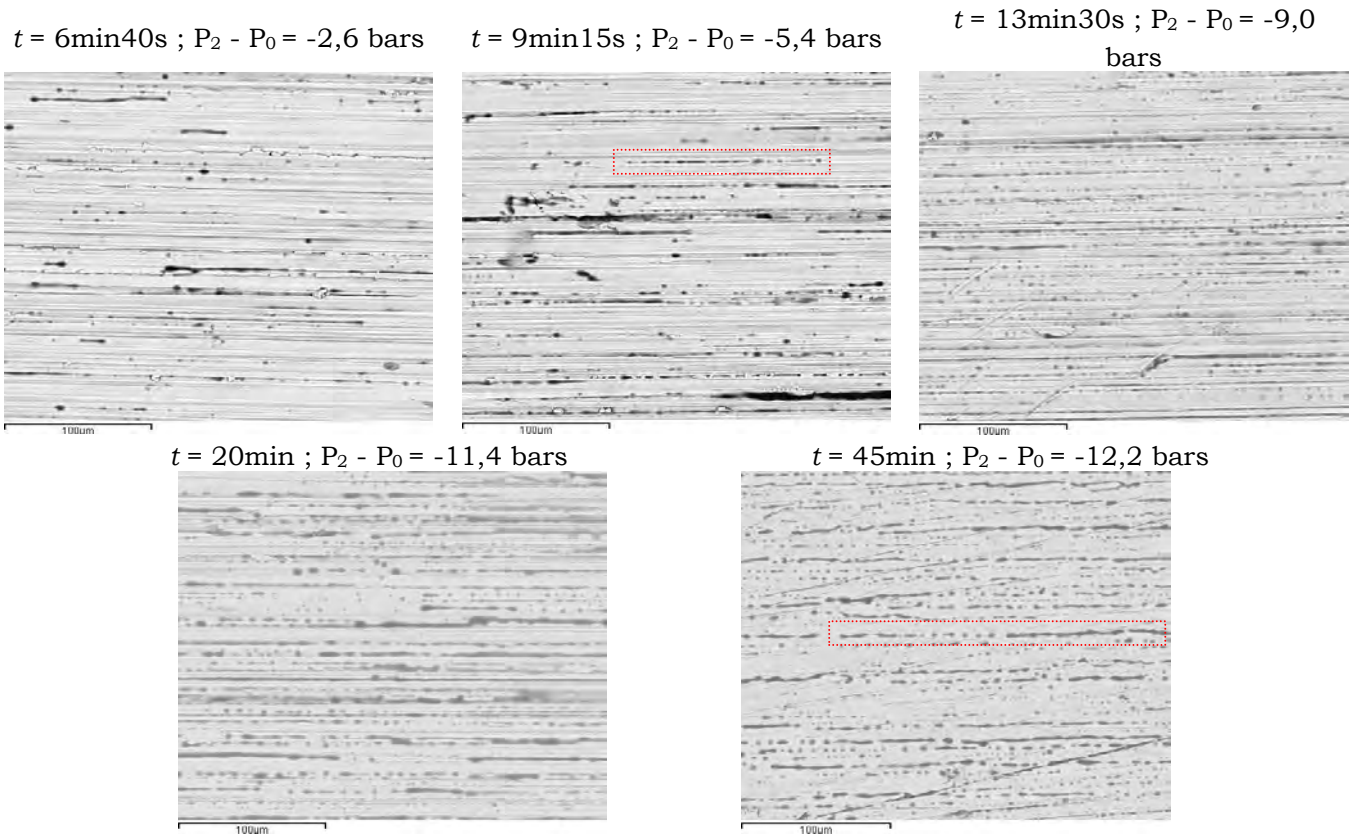


FIG. 5.47: *Dépôt de FP-1 en (X = 15 mm, Z =0) au cours du temps (MEB, BSE, 20 keV)*

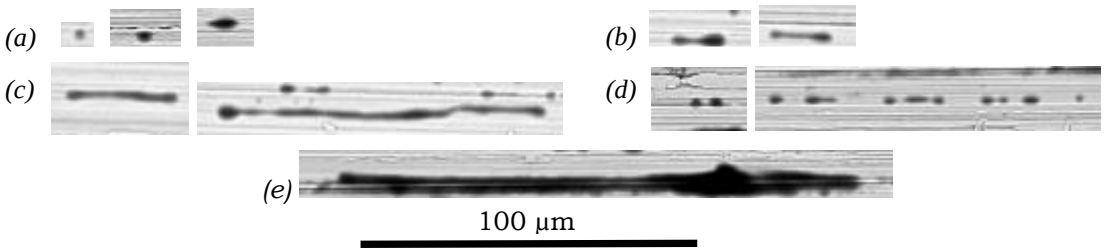


FIG. 5.48: *Les différentes morphologies de dépôt de FP-1 observées à la paroi à t = 6min40s et t = 9min15 s*

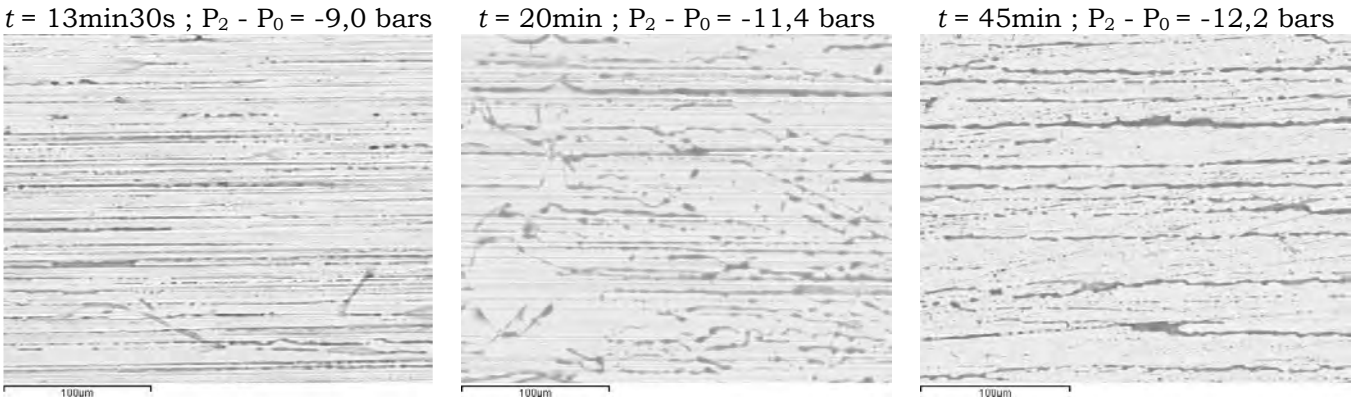


FIG. 5.49: *Dépôt de FP-1 en (X = 29 mm, Z =0) au cours du temps (MEB, BSE, 20 keV)*

Par ailleurs, on observe que, tout au long du processus de dépôt, les filaments sont souvent alignés avec des gouttes (voir zones entourées en pointillés sur la figure 5.47). Il semble donc qu'il existe une dynamique entre les deux types de morphologie de dépôt.

b) Quantification du dépôt

Les quantifications des dépôts du FP-1 analysés à partir des images MEB ont permis de donner les nappes de densité surfacique de dépôt aux différents temps d'extrusion présentées sur la figure 5.50.

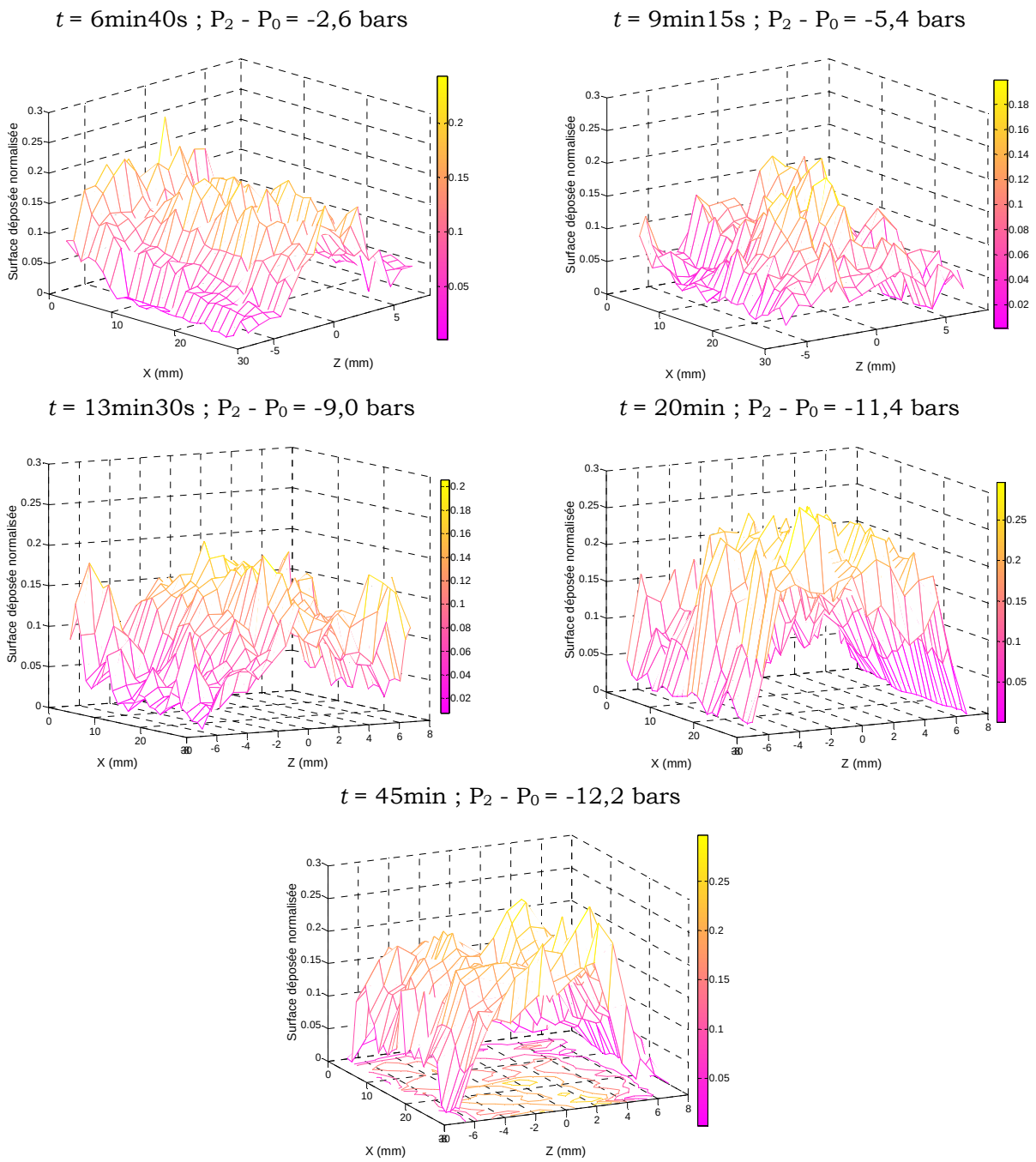


FIG. 5.50: *Evolution des nappes de densité surfacique de dépôt au cours du temps avec les PPAs FP-1*

Notons que la quantification des dépôts a été moins aisée qu'avec le FP-2 car, non seulement les dépôts sont plus fins, entraînant une moins bonne résolution, mais en plus, lors du pelage des inserts, une grande partie du dépôt sous forme de gouttes n'est pas restée sur les inserts mais sur le sandwich polymère. La quantification a donc systématiquement été réalisée sur les inserts et sur les surfaces polymères, et a nécessité une reconstitution du dépôt comme présenté dans le Chapitre IV (§ Chapitre IV, I.2). L'ordonnée des graphiques, qui représente la

densité surfacique locale du dépôt, est de plus mise à une échelle plus petite que dans les autres études présentées, de manière à mieux voir la répartition des dépôts. Il s'ensuit que les nappes de dépôt apparaissent moins lisses, mais dans l'ensemble elles sont bien représentatives du dépôt de FP-1 sur filière aux différents temps d'extrusion.

Ainsi, aux premiers temps étudiés après l'introduction de FP-1 (t = 6 min 40 s, phase b), on note que le PPA FP-1 se dépose de manière assez homogène sur l'ensemble de la surface des inserts, à l'exception des bords latéraux où le débit de matière est plus faible.

Le dépôt augmente globalement partout au cours du temps (t = 9 min 15 s, phase b) et, à t = 13 min 30 s (phase c), le dépôt surfacique local est quasiment le même le long de l'écoulement, avec en moyenne un taux de recouvrement de la filière de 18 %.

Puis, à partir de t = 20 min, i.e. à la fin de la phase c, la densité surfacique de dépôt augmente et devient plus importante en sortie de filière, avec un dépôt surfacique de plus de 25 % en (X = 30 mm, Z =0). Notons que cela correspond, d'un point de vue morphologie du dépôt, au développement plus important des filaments de FP-1 en sortie de filière. Comme dans le cas du FP-2, la répartition surfacique du dépôt adopte un profil parabolique dans le sens transversal, avec un maximum de dépôt en (Z = 0).

Enfin, le dépôt surfacique observé à t = 45 min (phase d) permet de voir que la concentration du dépôt reste quasiment la même qu'à t = 20 min et la répartition du dépôt n'évolue plus.

c) Discussion

Si l'on compare l'évolution de la quantité de dépôt de FP-1 et de FP-2 sur la filière rectifiée //, il apparaît clairement, dans chaque cas, que la pression en filière diminue pendant l'établissement du dépôt, et se stabilise au même moment que la quantité de dépôt (Fig. 5.51). Il en est de même pour le développement de glissement à la paroi (§ Annexe VII.1).

Par contre, dans le nouvel équilibre, alors que les fluoropolymères FP-1 et FP-2 donnent des valeurs de pression stabilisée assez proches, les quantités de PPA déposées sont elles très différentes. La surface de dépôt du FP-1 est quasiment deux fois plus faible que celle du FP-2, et le volume plus de trois fois plus petit. C'est donc le premier cas étudié où une surface de dépôt moindre n'entraîne pas des valeurs de glissement plus petites et une pression en filière plus élevée. Cependant, c'est aussi la première étude où l'on touche directement au cœur du 'problème' en jouant avec les polymères fluorés. Ce point sera discuté plus en détail dans le Chapitre VI.

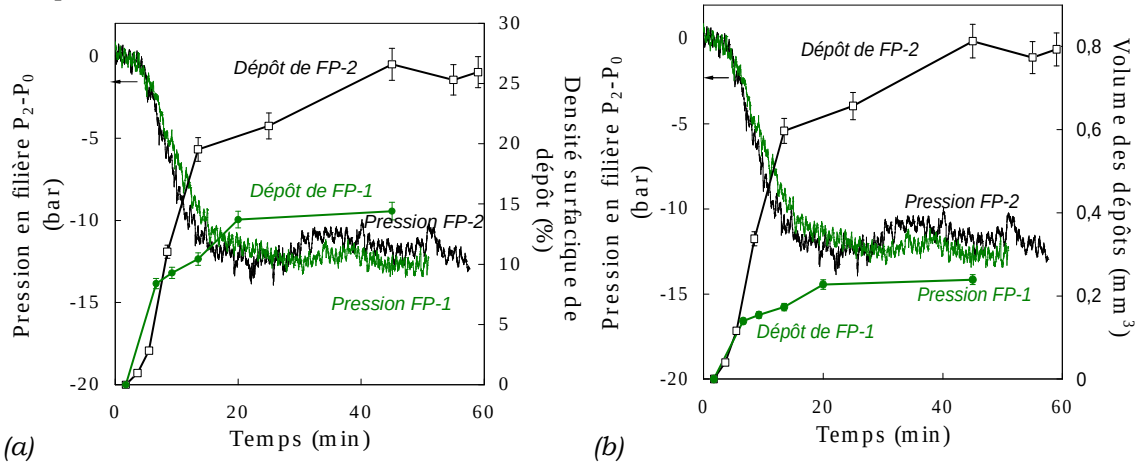


FIG. 5.51: *Evolution de la pression en filière et de la quantité de polymères fluorés déposée à la paroi pour les PPAs FP-1 et FP-2 : (a) pourcentage de la surface totale déposée, (b) volume total déposé.*

Tout comme pour le FP-2, la courbe d'évolution de la densité surfacique totale peut être lissée par une loi de type Avrami (§ III.4.3 *(b)*). Nous trouvons que la courbe expérimentale du FP-1 sur filière rectifiée // est bien lissée avec $n = 2$ et $\kappa = 4.10^{-6}$. Ainsi, cela montre que si le modèle d'Avrami est valable, le mécanisme de dépôt est de même dimensionnalité pour les deux PPAs FP-1 et FP-2 (Fig. 5.52 *(a)*). De plus, la figure 5.52 *(b)* montre que la corrélation entre les points expérimentaux et issus du lissage est très bonne, quel que soit le PPA utilisé ou le sens de la rectification.

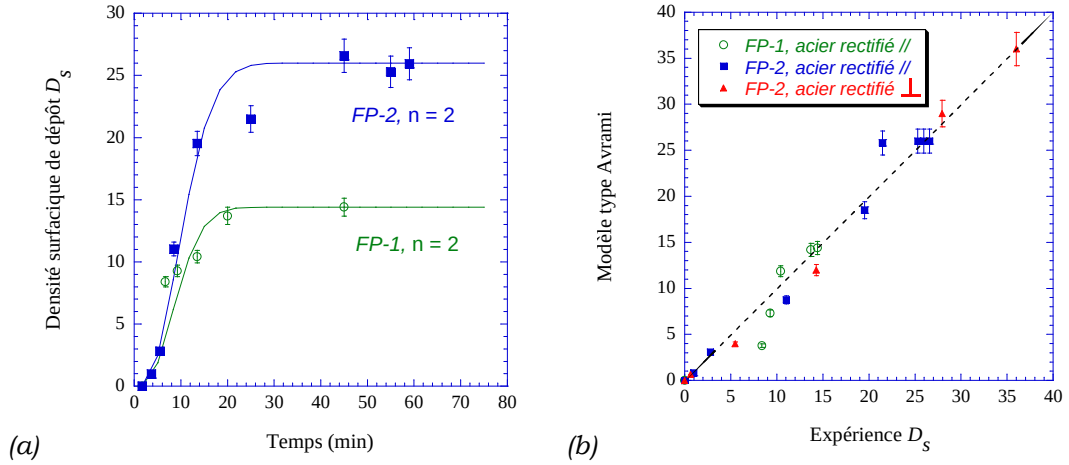


FIG. 5.52: *Lissage des densités surfaciques totales de dépôt et comparaison (a) du FP-1 et du FP-2, à 250 ppm sur filière rectifiée // et (b) du FP-1, FP-2 sur filière rectifiée // et ⊥.*

Si l'on compare le volume de dépôt normalisé par le volume introduit en PPA au cours du temps, on remarque que le moment où le FP-1 sert au maximum au dépôt est au milieu de la phase b (Fig. 5.53). Comme nous l'avions noté dans le cas du FP-2 (§ Chapitre IV), ce maximum d'efficacité est très faible, et l'est d'autant plus pour le FP-1 (0,7 % contre 1,1 % pour le FP-2). Ceci pose à nouveau la question de la migration des particules de PPA à la paroi de la filière.

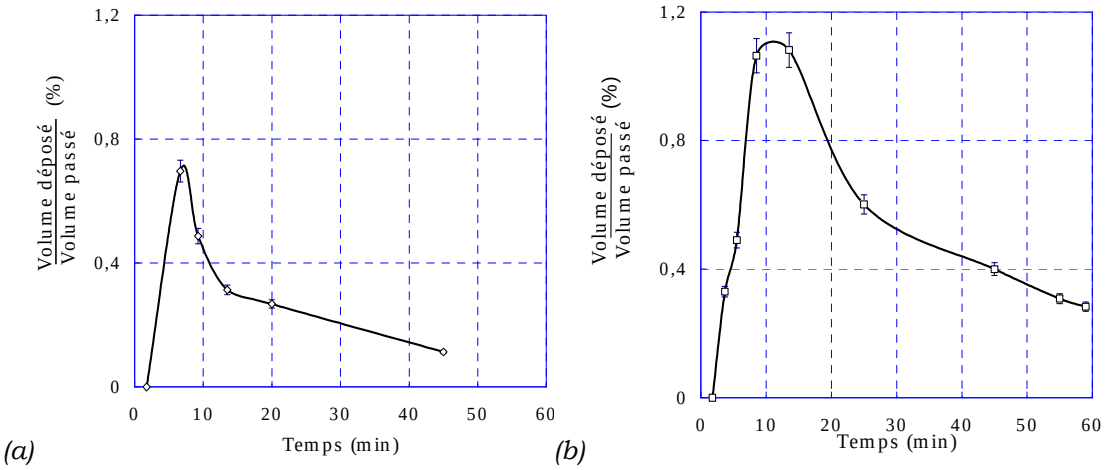


FIG. 5.53: *Evolution de la proportion volumique de FP-1 (a) et de FP-2 (b) se déposant en filière par rapport au volume introduit de PPA*

En conclusion, nous venons de voir que le dépôt de fluoropolymère FP-1 se développe de manière similaire en terme d'évolution et de répartition du dépôt en filière, mais avec des morphologies et des quantités de dépôt différentes.

III.6.4 Répartition du PEG dans le dépôt (FP-2+PEG)

Comme nous l'avons vu précédemment (§ III.6.2), le PPA mixte (FP-2+PEG) donne en filière un dépôt assez dense et de faible épaisseur. L'addition de PEG au FP-2 change donc considérablement la morphologie du dépôt, mais aussi la quantité déposée à la paroi (§ III.5.1 et III.5.4). De manière à identifier le rôle du PEG dans le développement du dépôt, il est donc primordial de le localiser dans le dépôt fluoré observé en filière. Pour ce faire, nous avons choisi d'analyser le dépôt par deux méthodes :

- La première méthode est l'analyse des surfaces des inserts et du sandwich-polymère par TOF-SIMS. C'est une méthode d'analyse très fine et précise qui permet de distinguer les différents polymères de l'étude (PEBDL, PVDF-HFP et PEG).
- La seconde méthode consiste à cartographier la section du dépôt au MEB après marquage au ruthénium. C'est une méthode d'analyse délicate que nous avons tenté de mettre au point et qui est complémentaire de l'analyse TOF-SIMS.

Nous présentons successivement les méthodes de mesure ainsi que les résultats de l'analyse des dépôts.

a) Analyses des dépôts de PPA au TOF-SIMS

- Présentation des analyses au TOF-SIMS

Tout comme dans le Chapitre IV (§ II.3.3), nous réalisons une analyse TOF-SIMS de la surface des inserts et du sandwich-polymère récupéré entre les inserts. Les intensités d'émission *I* des différents ions secondaires, caractéristiques des matériaux de l'étude, sont alors comparées suivant le type de surface (acier ou polymère).

Ainsi, la présence du PEG peut être déterminée en considérant les différents ratios $I(C_2H_5O^+)/I(Fe^+)$ ou $I(C_2H_5O^+)I(CF^+)$ dans le cas des inserts métalliques (Fig. 5.55), et $I(C_2H_5O^+)/I(C_2H_3^+)$ ou $I(C_2H_5O^+)/I(CF^+)$ dans le cas du sandwich-polymère (Fig. 5.56). Les différents ratios dans le cas du sandwich polymère ont été étalonnés à partir des spectres TOF-SIMS des mélanges-maîtres MM 5 % FP-2 et MM 5 % (FP-2+PEG) (§ Annexe II.3).

Sur chaque surface, au moins 3 zones ont été analysées et donnent des résultats comparables. Nous ne présentons donc qu'un seul exemple dans chaque cas. Par ailleurs, nous avons réalisé les mêmes analyses des intensités relatives dans le cas des dépôts de FP-2 obtenus après 59 minutes d'extrusion à 250 ppm (§ Annexe II.4). Les résultats montrent qu'il n'y a pas de PEG, servant ainsi de témoin à l'analyse des dépôts (FP-2+PEG).

- Analyse des dépôts côté insert

La figure 5.55 présente les cartographies TOF-SIMS obtenues sur la surface de l'insert après 40 minutes d'extrusion à 250 ppm (FP-2+PEG).

On retrouve la morphologie du dépôt observé au MEB, à savoir des bandes de dépôt parallèles à l'écoulement et espacées de quelques micromètres. La carte en ions CF^+, caractéristiques des polymères fluorés, montre que l'extrême surface des bandes de dépôt est bien composée de FP-2. De plus, nous voyons que la carte en ions Fe^+ est complémentaire à celle du CF^+, à savoir qu'entre les bandes de dépôt, il n'y a pas de polymères fluorés, on retrouve l'acier de la filière.

En ce qui concerne la carte en ions $C_2H_5O^+$ caractéristiques du PEG, nous notons qu'il n'y a quasiment pas d'ions récupérés. De plus, l'observation plus précise des spectres d'émission entre les bandes de dépôt (1) ou sur celles-ci (2 et 3) par l'analyse des ratios d'intensité des ions CF^+, Fe^+ et $C_2H_5O^+$ confirme l'absence de PEG. L'extrême surface du dépôt du côté insert ne contient pas de PEG, que du FP-2.

- Analyse des dépôts côté polymère

Comme nous l'avons noté dans le Chapitre IV (§ I.2.2), la majorité du dépôt de PPA en filière est récupéré du côté des inserts lors de l'étape de pelage du sandwich polymère situé entre les surfaces de la filière. Cependant, il reste souvent un peu de dépôt du côté du sandwich-polymère. Aussi, il est possible d'analyser au TOF-SIMS l'autre face du dépôt fluoré, à savoir celle qui est en contact avec la surface métallique.

La figure 5.56 présente les cartographies TOF-SIMS obtenues sur la surface du sandwich polymère après extrusion à 250 ppm de (FP-2+PEG). La surface analysée est une zone du sandwich polymère recouverte de bandes de dépôts de PPA. D'après les cartes de distribution des intensités ioniques, il apparaît que la surface des bandes de dépôt sont composées de polymères fluorés et de PEG. Les analyses locales TOF-SIMS sur les bandes (1, 2 et 3) confirment la présence de PEG et de FP-2 à la surface du dépôt. L'analyse TOF-SIMS de la surface polymère en-dehors des bandes de dépôt dans la zone (4) montre, par contre, la présence de PEBDL et l'absence de FP-2 et de PEG.

- Bilan

L'analyse des deux faces du dépôt de PPA obtenu après extrusion de 250 ppm de (FP-2+PEG) permet de localiser le PEG du côté de la paroi métallique.

En effet, dans le premier cas où le dépôt est analysé sur l'insert métallique, la surface regardée est celle en contact avec l'écoulement PEBDL (Fig 5.54 *(a)*). Dans le second cas, où le dépôt est analysé sur le sandwich polymère, la surface considérée est celle en contact avec la filière métallique. Or, ce n'est que dans le second cas qu'on a noté la présence de PEG sur les dépôts fluorés. On peut donc conclure qu'à l'interface PEBDL/dépôt fluoré il n'y a pas de PEG, et qu'à l'interface acier/dépôt fluoré il y a du PEG et du FP-2.

Or, la profondeur d'analyse au TOF-SIMS étant inférieure à quelques nanomètres, seule la composition des dépôts de (FP-2+PEG) est déterminée en surface par cette analyse. Par contre, l'analyse EDX, qui a permis de voir la présence du fluor sur les dépôts, permet d'obtenir, avec une tension d'accélération au MEB de 20 keV, une profondeur d'analyse supérieure au micromètre, ce qui permet de conclure que le polymère fluoré FP-2 est présent dans la totalité de la section du dépôt. Une représentation schématique de la composition connue du dépôt est alors proposée sur la figure 5.54 *(b)*.

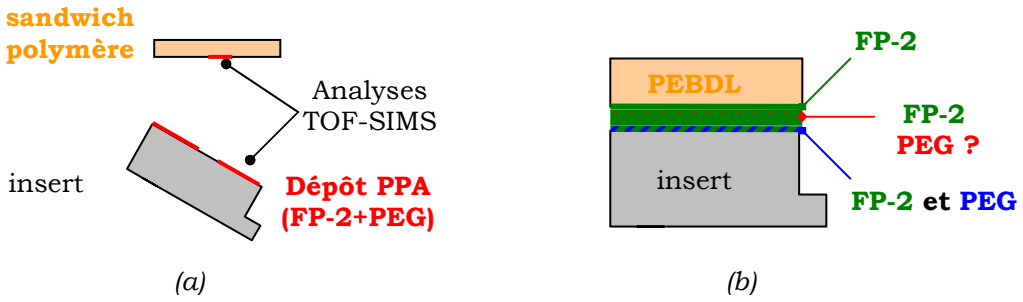
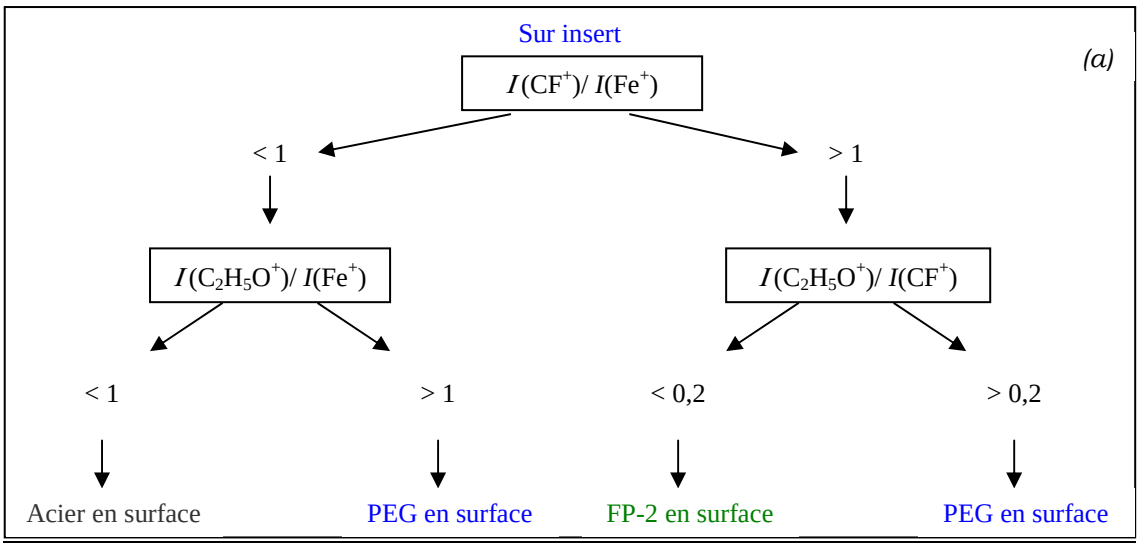
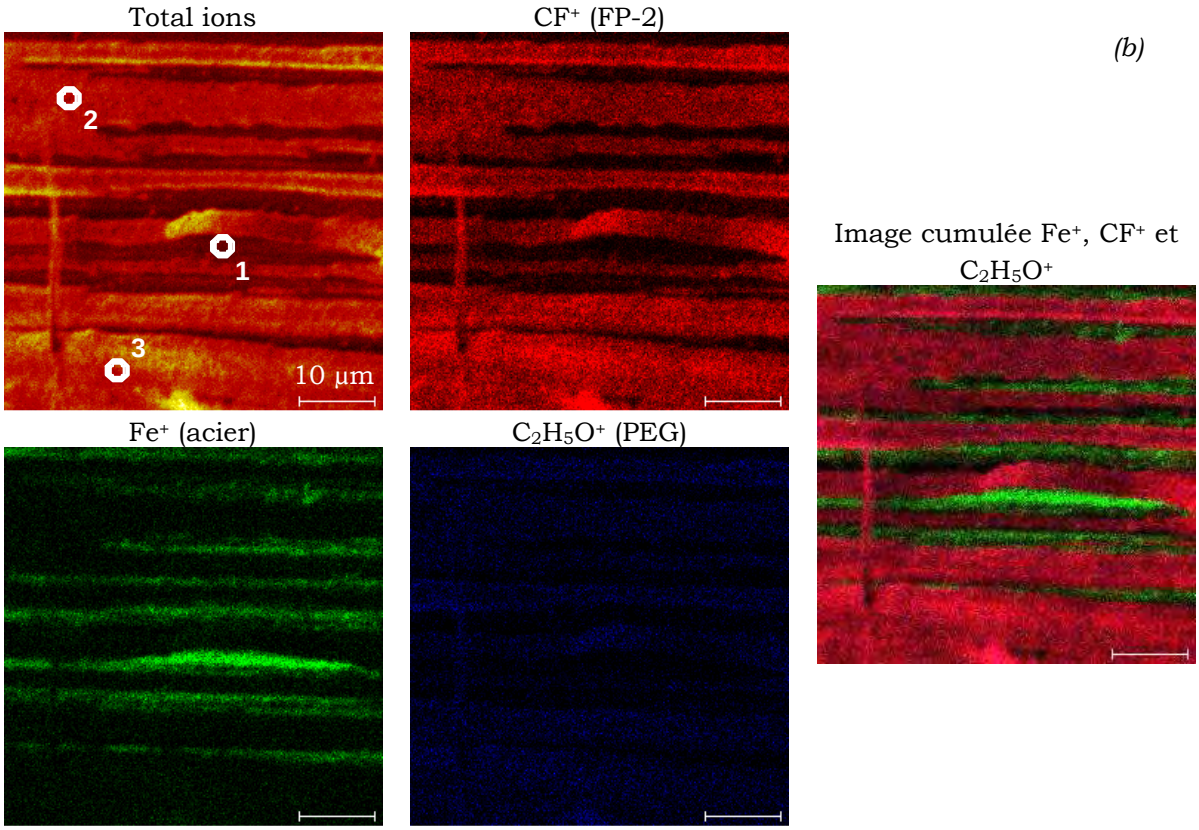


FIG. 5.54: *(a) Schéma des zones de dépôt (FP-2+PEG) analysées au TOF-SIMS. (b) Composition chimique du dépôt déduite des analyses MEB et TOF-SIMS.*

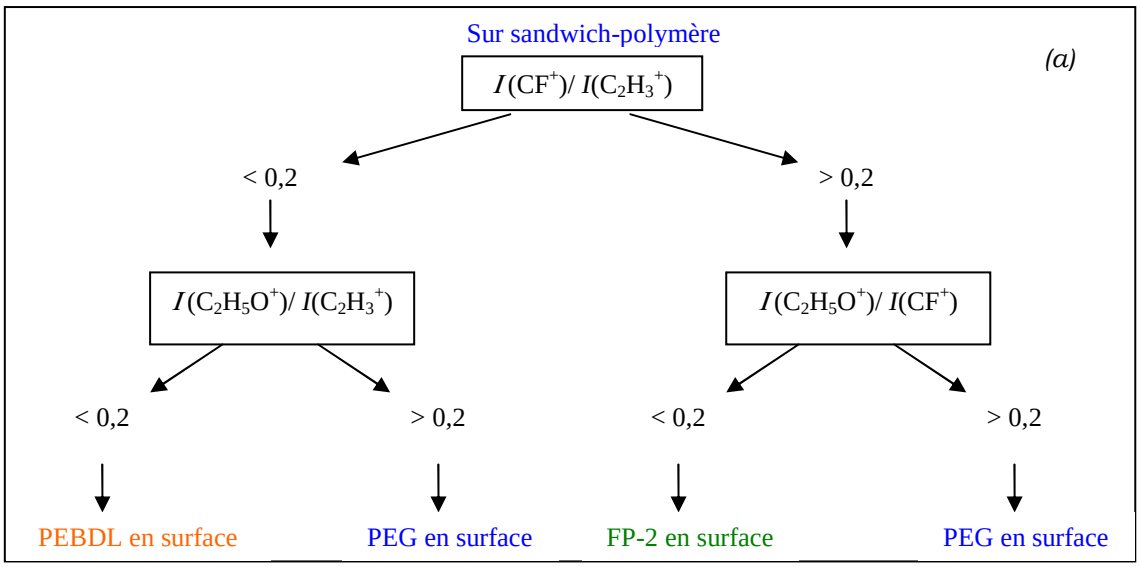


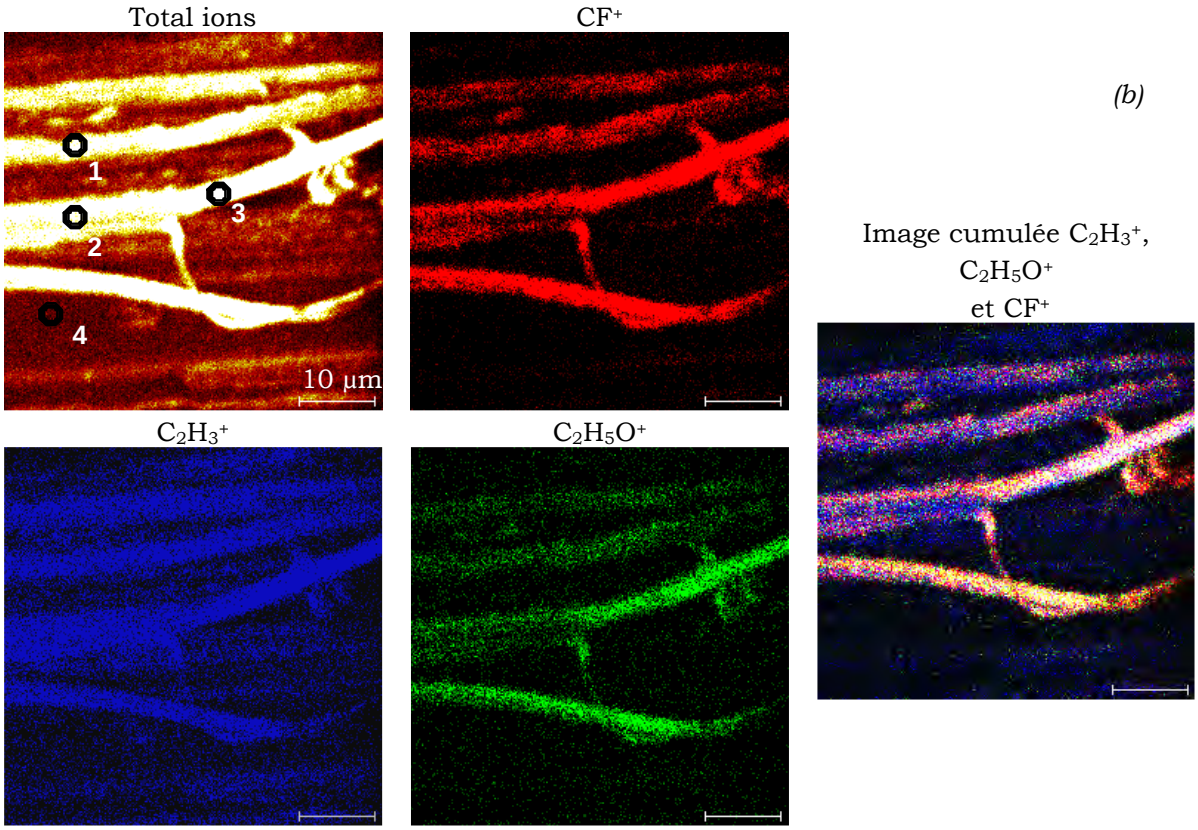


(c)

Zones	$\frac{I(CF^+)}{I(Fe^+)}$	$\frac{I(C_2H_5O^+)}{I(Fe^+)}$	$\frac{I(C_2H_5O^+)}{I(CF^+)}$	Conclusion
1	0,2	0,0	–	Pas de PEG
2	12,3	–	0,1	Pas de PEG
3	18,8	–	0,1	Pas de PEG

FIG. 5.55: *Analyse TOF-SIMS de la surface de l'insert avec dépôt de (FP-2+PEG) : (a) Choix des rapports d'intensité d'espèces moléculaires entraînant la présence ou non des polymères, (b) cartographie de l'insert en (X= 22 mm, Z = 0 mm) obtenu après 40 minutes d'extrusion à 250 ppm et (c) tableau d'analyse de l'intensité de plusieurs zones sur l'insert.*





(c)

Zones	$\frac{I(CF^+)}{I(C_2H_3^+)}$	$\frac{I(C_2H_5O^+)}{I(C_2H_3^+)}$	$\frac{I(C_2H_5O^+)}{I(CF^+)}$	Conclusion
1	0,6	–	0,3	PEG
2	0,7	–	0,3	PEG
3	1,1	–	0,3	PEG
4	0,1	0,1	–	Pas de PEG

FIG. 5.56: *Analyse TOF-SIMS de la surface du sandwich-polymère avec dépôt de (FP-2+PEG) : (a) Rapports d'intensité d'espèces moléculaires entraînant la présence ou non des polymères, (b) cartographie du polymère en (X= 10,6 mm, Z = 0 mm) obtenu après 40 minutes d'extrusion à 250 ppm et (c) tableau d'analyse de l'intensité de plusieurs zones sur le polymère.*

b) Analyses de la section des dépôts marqués au ruthénium au MEB

Ainsi, nous venons de voir que l'analyse des dépôts récupérés sur insert et sandwich polymère permettait de localiser le PEG sur la face du dépôt en contact avec la filière. Par contre, la composition exacte du cœur du dépôt n'est pas bien connue puisqu'on sait seulement qu'il y a du FP-2 mais on n'a aucune information sur le PEG. Un moyen pour connaître la composition chimique de la couche de dépôt est de réaliser des coupes et d'utiliser une méthode d'analyse assez fine pour sonder le dépôt micrométrique. Nous présentons dans cette sous-partie les essais expérimentaux réalisés afin de répondre à la question de la composition à cœur du dépôt (FP-2+PEG).

- Préparation des échantillons et méthode d'analyse

Pour pouvoir localiser le PEG dans la section du dépôt, il faut arriver à surmonter plusieurs problèmes expérimentaux :

- La première question que l'on se pose est comment arriver à sectionner proprement le dépôt d'une épaisseur de l'ordre du micromètre ? Nous disposons de sandwich polymère avec dépôt fluoré, il est donc assez aisé de couper la section du polymère suivant la direction transverse à l'écoulement. Il faut ensuite surfacer les tranches de sandwich polymère ainsi récupérées. Or, comme nous l'avons noté dans le Chapitre II lors de la caractérisation des mélanges-maîtres, le surfaçage peut engendrer le déchaussement du dépôt. Nous avons donc réalisé des surfaçages par cryomicrotomie à -100°C. Un contrôle au MEB permet de vérifier que la découpe et le surfaçage des échantillons permet bien d'observer les sections des dépôts (Fig. 5.57). Cela permet aussi d'évaluer l'épaisseur moyenne des dépôts (FP-2+PEG) en filière : ainsi, près de 14 bandes de dépôt ont été étudiées et ont permis d'évaluer l'épaisseur des dépôts à 1,1 ± 0,4 µm.

- Le second problème est de savoir comment mesurer la présence du PEG, sachant que l'analyse doit être assez fine (résolution bien inférieure au micromètre) et doit pouvoir détecter le PEG. Les deux techniques d'analyse que nous avons jusqu'à présent utilisées ne permettent pas de réaliser cette étude : la spectrométrie TOF-SIMS a une résolution latérale de 0,5 µm et les analyses EDX ne permettent pas de distinguer le PEG du PE. Nous nous sommes donc tournés vers un marquage au tétraoxyde de ruthénium RuO_4, comme dans l'étude des mélanges-maîtres (Chapitre II, IV.2), et vers une analyse chimique EDX sur un MEB à émission de champ. En effet, le canon à émission de champ (FEG) permet de travailler à forts grandissements et à haute résolution, même pour des faibles tensions d'accélération (3 nm à 1 keV). Quant au RuO_4, il se fixe préférentiellement sur le PEG et permet donc de le localiser facilement.

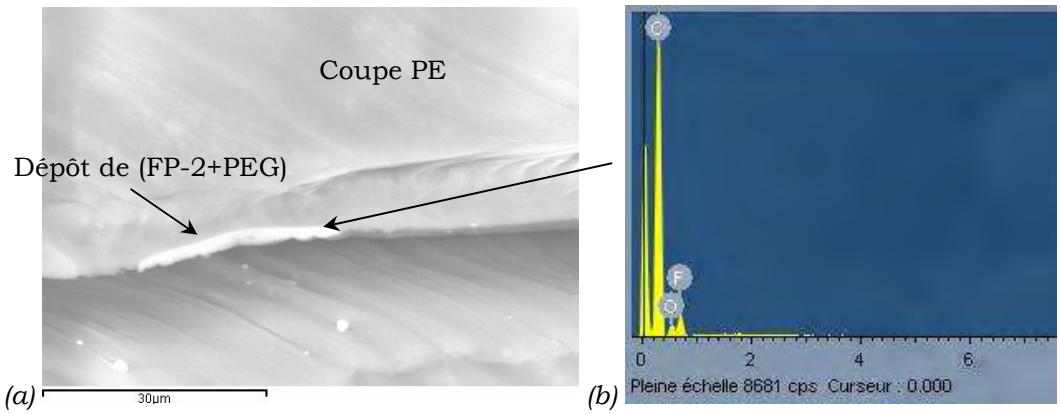


FIG. 5.57: *(a) Photographie BSE d'une coupe du polymère sandwich avec dépôt de (FP-2+PEG) (MEB, 20 keV, 0,8 mbar H_2O). (b) Spectre EDX du dépôt*

Un protocole de marquage des dépôts de (FP-2+PEG) a donc ensuite été optimisé, en se basant sur le protocole de marquage des mélanges-maîtres (§ Chapitre II, IV.2.1) et sur plusieurs nouveaux essais. Voici les étapes successives de préparation des coupes de dépôt :

- Préparation de solution de RuO_4, de la même manière que pour les marquages du mélange-maître MM 5 % (FP-2+PEG) (§ Chapitre II, IV.2.1) ;
- Immersion du sandwich polymère avec dépôt dans la solution pendant 6h ;
- Rinçage du sandwich polymère dans la solution de (Na^+, $HClO_3^-$) à 5 % ;
- Découpe à l'aide d'une lame en acier du sandwich polymère dans le sens transversal ;
- Mise en vis-à-vis des deux faces étudiées de manière à limiter les effets de bord lors de l'analyse au MEB ;
- Surfaçage des échantillons par ultracryomicrotomie à -100°C ;
- Dépôt d'un film carbone conducteur d'une épaisseur de 100 nm pour les observations au MEB FEG.

Les coupes ont alors été analysées au Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA) de Sophia Antipolis sur le MEB à émission de champ JSM 7000F (JEOL, France) qui est équipé d'un système d'analyse EDX.

- Résultats

La préparation des coupes a globalement permis l'observation de la section des dépôts de (FP-2+PEG). Cependant, il est arrivé que, sur certains échantillons, le marquage au ruthénium et le surfaçage aient occasionné le décollement des bandes de dépôt.

Il a toutefois été possible d'analyser 12 bandes de dépôt, certaines étant bien solidaires du sandwich polymère.

L'analyse EDX de l'élément F sur toute une section du dépôt confirme la présence du fluoropolymère FP-2 dans l'ensemble de la couche de dépôt (Fig. 5.58). Le fait que l'intensité EDX du F ne soit pas homogène peut indiquer que la coupe n'est pas bien lisse. En ce qui concerne l'élément Ru, nous notons de manière générale une très faible intensité EDX du Ru.

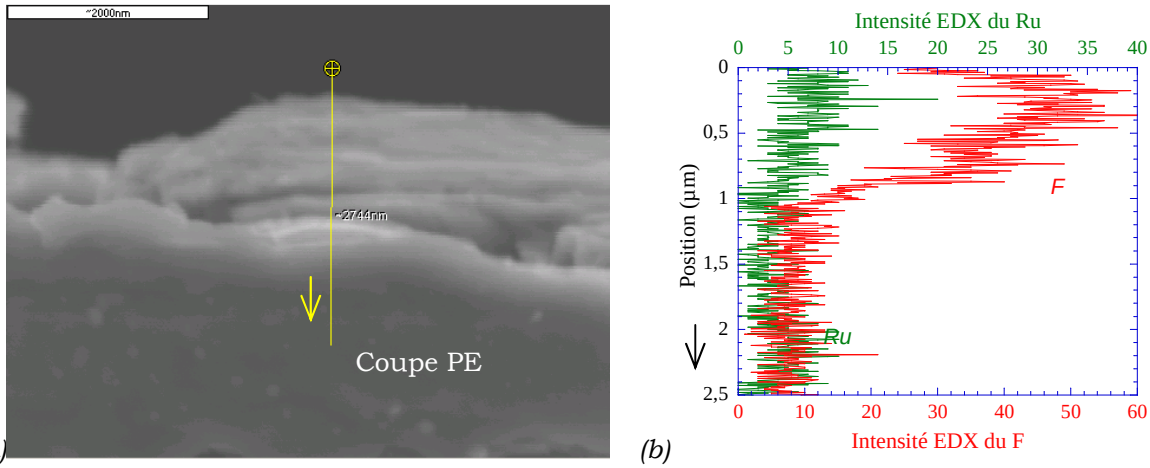


FIG. 5.58: *(a) Photographie SE d'une section de dépôt (FP-2+PEG) non décollée du PE. (b) Profils de concentration des éléments Ru et F sur la ligne jaune.*

L'absence de Ru de manière significative peut être interprétée de différentes manières :

- Le marquage au RuO_4 du dépôt n'a pas bien fonctionné. Or, cela semble peu probable, étant donné que les échantillons ont baigné 6 heures dans une solution concentrée en RuO_4 ;
- Il n'y a pas de PEG dans la section du dépôt de (FP-2+PEG), donc pas de marquage au Ru. Ceci peut être vrai pour deux raisons :

- La première est qu'il n'y a pas de PEG dans le cœur de la couche de dépôt de PPA obtenue après extrusion.
- La deuxième est que le PEG initialement présent dans le dépôt a disparu.

Si l'on considère cette dernière hypothèse, il faut se poser la question de savoir ce qui aurait pu enlever le PEG lors de la préparation des échantillons. Vraisemblablement, l'étape décisive est le marquage dans la solution de RuO_4 dans lequel baigne très longtemps le sandwich-polymère. Or, effectivement, le PEG est hydrosoluble et la solution est préparée majoritairement dans de l'eau distillée. Il est donc probable que l'eau ait dissous le PEG de la couche de dépôt. Dans le cas du marquage des granulés de mélanges-maîtres, nous n'avons pas eu ce problème, sûrement parce que le PEG se situait en inclusion dans le volume. Autrement dit, le polyéthylène hydrophobe constituait une barrière contre l'eau, ce qui protégeait le PEG de toute dissolution. Dans le cas des dépôts (FP-2+PEG), nous avons vu par TOF-SIMS qu'au moins une partie du PEG est en surface du dépôt et donc, lors du marquage au RuO_4, directement en contact avec la solution, on peut envisager qu'il y ait eu dissolution du PEG par l'eau.

De manière à s'affranchir de cet éventuel problème, nous avons essayé un marquage par une voie gazeuse. La même solution de RuO_4 est préparée, mais cette fois le sandwich polymère est positionnée au-dessus de la solution de manière à ce que seules les vapeurs de RuO_4 imprègnent le dépôt. La solution est légèrement chauffée à 40°C pour 6h30 de marquage.

Un seul essai a été réalisé et a donné beaucoup de déchaussement de dépôt à la surface du sandwich polymère. Toutefois, une belle coupe d'un filament de PPA de 1,15 µm d'épaisseur a pu être obtenue et analysée par EDX (Fig. 5.59).

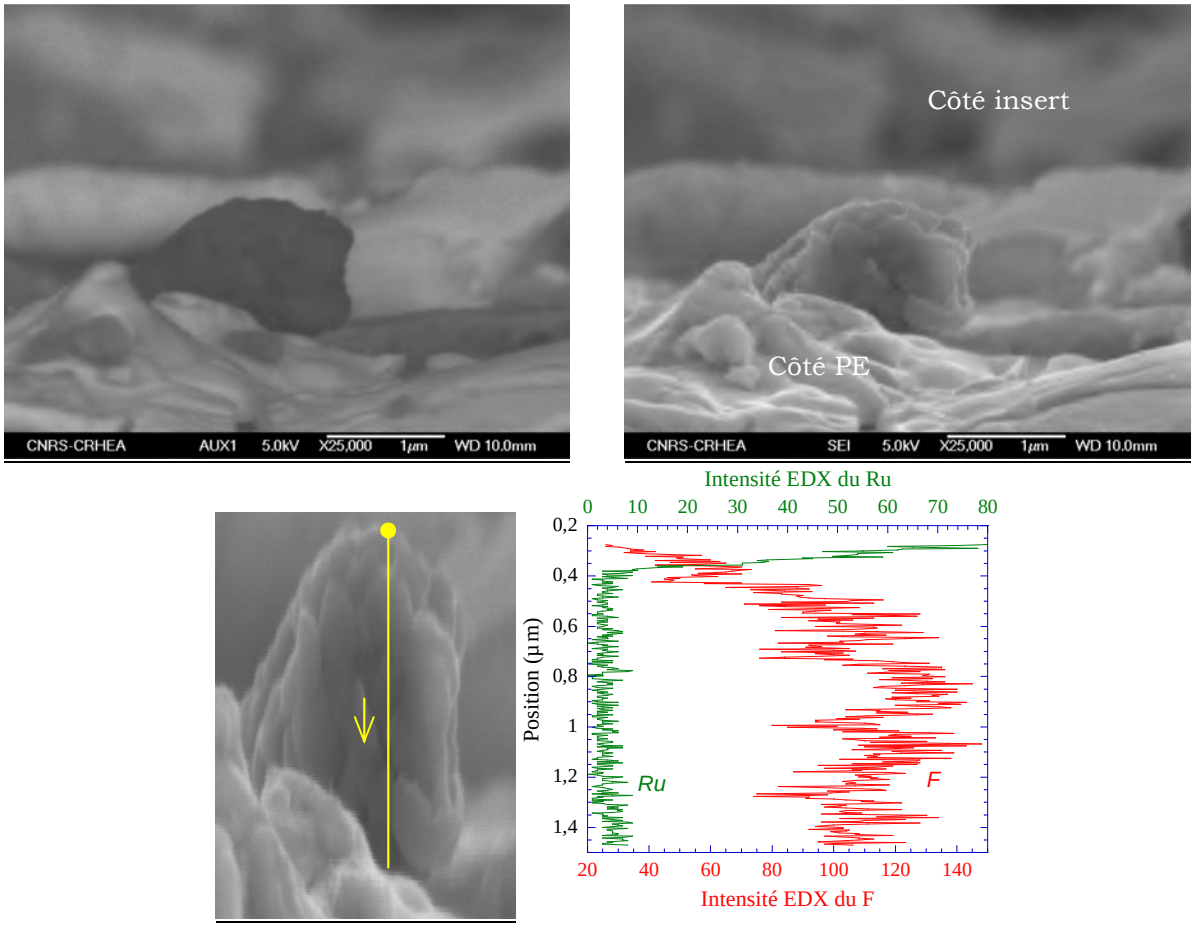


FIG. 5.59: *Photographies d'une section de dépôt (FP-2+PEG) après marquage auRuO_4 par voie vapeur : (a) Détecteur BSE et (b) détecteur SE. (c) Profils de concentration des éléments Ru et F sur la ligne d'analyse EDX.*

L'analyse EDX de la coupe permet de noter que du Ru est présent sur le bord externe du filament. Notamment, l'intensité EDX du Ru, et donc la concentration en Ru, diminue vers le centre du filament, et devient finalement égale au bruit de fond à 85 nm du bord du filament. Cela signifie que du PEG est présent en périphérie du dépôt fluoré, soit donc du côté de la surface métallique, sur une couche d'épaisseur inférieure à 100 nm. Bien que ce résultat doive être confirmé par de nouveaux essais, il indique de manière sûre que l'épaisseur du dépôt est essentiellement composée de FP-2, et qu'une fine couche de PEG se trouve à l'interface avec la paroi métallique.

c) Bilan

L'étude expérimentale de la composition du dépôt de PPA (FP-2+PEG) a permis de montrer que le PEG est présent sur les filaments de dépôt de FP-2 en une fine couche du côté de l'insert métallique (Fig. 5.60). L'épaisseur sur laquelle il y a du PEG est estimée à plusieurs dizaines de nanomètres, mais sa valeur exacte nécessiterait une étude plus approfondie.

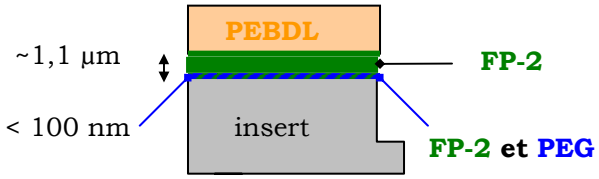


FIG. 5.60: *Schéma de la composition chimique de l'épaisseur des dépôts (FP-2+PEG) en filière*

Ainsi, par rapport au volume occupé par chaque polymère dans le dépôt de (FP-2+PEG) (Tab. 5.15), on voit que moins de 0,01 mm^3 sont occupés par le PEG. Quasiment la totalité du volume de dépôt est du FP-2. Si l'on revient à la discussion sur les volumes de dépôt occasionnés par 250 ppm de FP-2 ou de (FP-2+PEG) (§ III.6.2), il faut considérer qu'en fait on introduit seulement 137,5 ppm de FP-2 quand on utilise une concentration de 250 ppm du PPA mixte (FP-2+PEG). Or, nous avons vu, dans la partie III.1, que la concentration introduite en fluoropolymère a une influence sur le volume de dépôt en filière. Il est donc possible que la diminution du volume de dépôt dans le cas des essais avec le PPA (FP-2+PEG) soit en réalité causée par le fait qu'on a diminué la concentration introduite en FP-2. Un moyen de le vérifier serait de mener une extrusion avec 454,5 ppm de (FP-2+PEG), soit donc 250 ppm de FP-2 et 204,5 ppm de PEG.

De plus, le PEG n'étant présent qu'à l'interface surface métallique/FP-2, on a l'impression qu'il joue un rôle de pré-couche sur la paroi métallique qui permettrait d'augmenter l'étalement du fluoropolymère. En effet, nous avions vu dans le Chapitre II que d'après les coefficients d'étalement, le fluoropolymère FP-2 pouvait mouiller complètement une surface de PEG, l'inverse n'étant pas vrai (§ Chapitre II, III.3). Cette étude sera complétée dans le Chapitre VI, III.1.

Enfin, notons que le PEG est peu présent à la surface des inserts, et ce d'autant plus que plus de la moitié en volume des granulés de PPA est composé de PEG[i]. Cela pose donc la question se savoir où se trouve le reste du PEG introduit dans le procédé.

[i] On rappelle que les concentrations introduites sont en partie par million massique. Le PEG ayant une plus petite masse volumique que le FP-2, en définitive le volume de chaque constituant dans les granulés de PPA est de 43 % de FP-2 et de 57% de PEG.

III.6.5 Bilan

En conclusion, l'action des PPAs FP-1 et (FP-2+PEG) induit des dépôts en filière très différents du FP-2, tant en terme de morphologies que de quantité de dépôt.

Par ailleurs, nous constatons, comme dans les précédentes études, que la répartition surfacique du dépôt sur les inserts est la même, à savoir que le dépôt est plus concentré près de la sortie de la filière et moins important sur les bords latéraux.

De plus, l'étude sur le développement du dépôt de FP-1 en filière a aussi permis de constater la simultanéité de l'évolution du dépôt et de la pression en filière.

Enfin, dans le cas de l'étude du dépôt du (FP-2+PEG), il a été intéressant de déterminer que le PEG joue le rôle d'une fine sous-couche entre la paroi métallique et le FP-2, ce qui pourrait être à l'origine du meilleur étalement du dépôt dans ce cas-là.

III.7 Influence de la dispersion du PPA

Dans ce dernier paragraphe, nous présentons l'influence de la dispersion des particules de PPA sur les dépôts fluorés obtenus en filière. Pour cela, nous étudierons les dépôts de (FP-2+PEG) issus de l'extrusion avec le mélange-maître MM 2 % (FP-2+PEG), et les comparerons aux dépôts avec le MM 5 % (FP-2+PEG). On rappelle que seul l'état de dispersion des particules de PPA diffèrent, le MM 2 % (FP-2+PEG) ayant des particules de PPA de taille un peu plus petite (§ Chapitre II, IV).

III.7.1 Observations des dépôts fluorés

La figure 5.61 présente les dépôts (FP-2+PEG) obtenus dans le régime permanent le long de la filière en (Z = 0).

On constate que la morphologie du dépôt obtenu avec le MM 2 % (FP-2+PEG) est très similaire à celle obtenue avec le MM 5 % (FP-2+PEG).

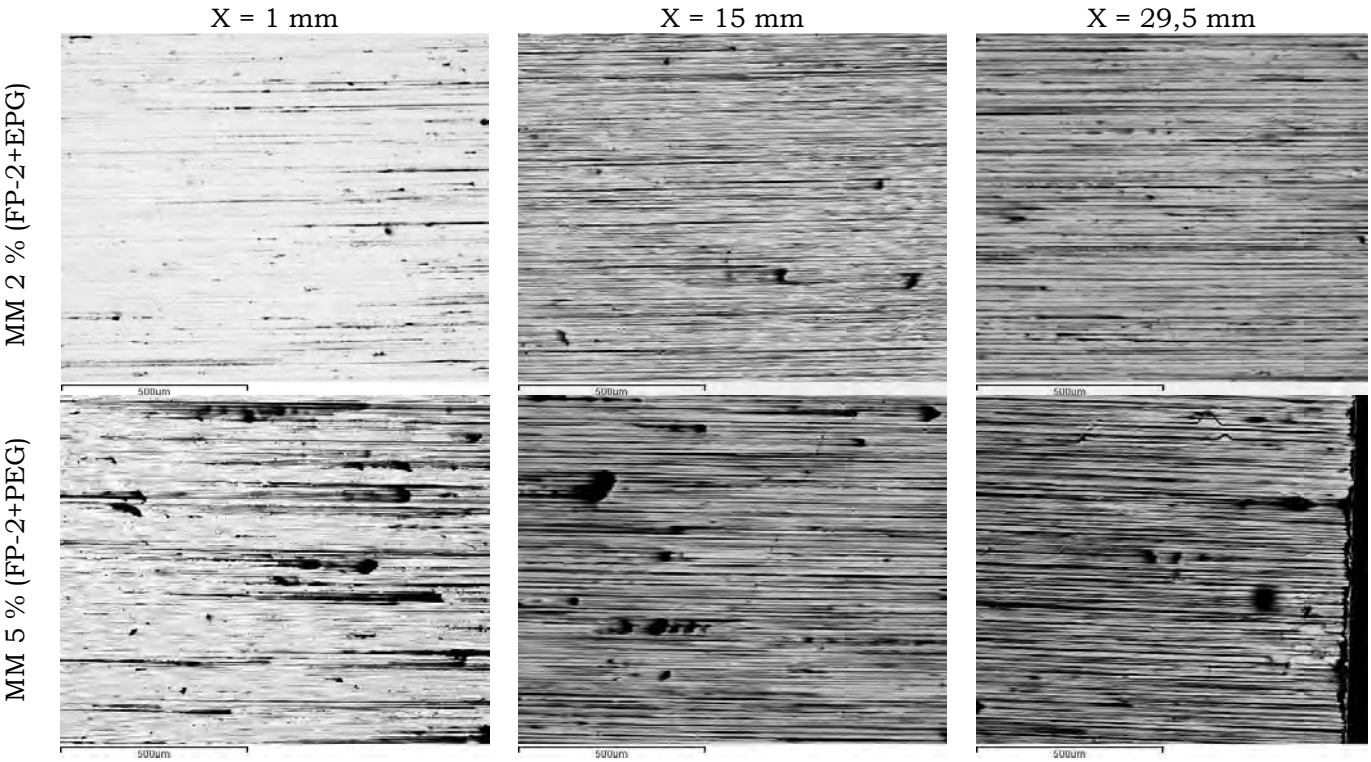


FIG. 5.61: *Photos MEB des dépôts fluorés en régime permanent le long de la filière (Z = 0) après extrusion avec les MM 2 et 5 % (FP-2+PEG) (20 keV, BSE).*

En entrée de filière (X = 1 mm), on retrouve un dépôt en amas sous forme de comètes, mais leurs tailles sont nettement plus petites que dans le cas du MM 5 % (FP-2+PEG). Typiquement, leurs longueurs varient de 20 à 500 µm et leurs largeurs de 5 à 20 µm. De plus, ces amas étirés sont présents plus loin, jusqu'à environ X = 5 mm.

Au-delà (X = 15 mm et X = 29,5 mm), le dépôt a la forme d'une nappe continue avec des amas positionnés de manière aléatoire sur la surface des inserts. Ces derniers sont d'une taille de l'ordre de 10-30 µm avec le MM 2% (FP-2+PEG) contre 10-70 µm avec le MM 5 % (FP-2+PEG), soit donc aussi plus petits. A un grandissement au MEB plus élevé, on vérifie que les dépôts avec les deux mélanges-maîtres sont très semblables, et sont en fait composées de lignes interconnectées de 5 à 15 µm de large distantes de quelques micromètres (Fig. 5.62).

Par ailleurs, la concentration du dépôt semble quasiment la même le long de la filière quel que soit le mélange-maître utilisé. Il n'y a qu'en entrée où on note que les amas fluorés sont moins nombreux avec le MM 2 % (FP-2+PEG).

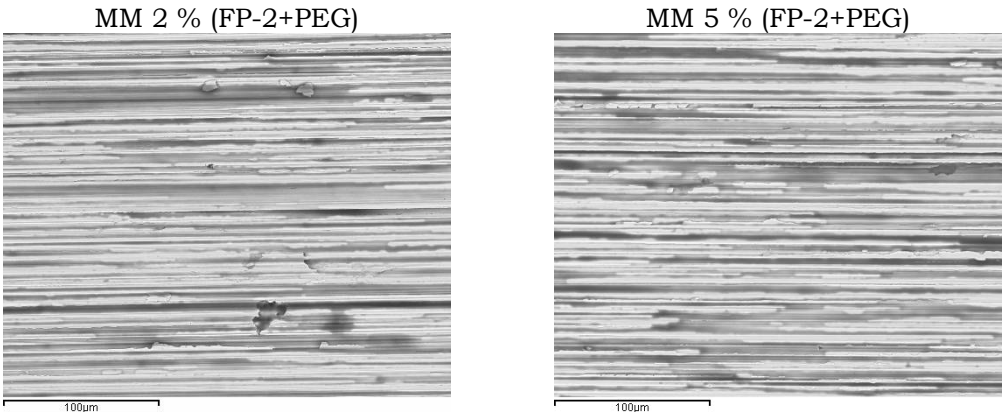


FIG. 5.62: *Photos MEB du dépôt de (FP-2+PEG) en régime permanent, au centre de la filière (X = 15 mm, Z = 0 mm), après extrusion avec différents mélanges-maîtres (20 keV, BSE)*

III.7.2 Quantification des dépôts

- Epaisseur des dépôts

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, l'évaluation de l'épaisseur du dépôt de (FP-2+PEG) demande d'y consacrer une étude à part entière, chose que nous n'avons pas faite dans le cas du MM 2 % (FP-2+PEG). Bigio et al. (2005) montrent, dans le cas de fluoropolymères purs, que l'épaisseur du dépôt augmente avec la taille des particules (§ Chapitre I, II.41). Toutefois, dans notre cas, les PPAs sont composés de FP-2 et de PEG et, comme on l'a vu précédemment, le PEG a un rôle interfacial non négligeable qui peut modifier considérablement l'épaisseur des dépôts fluorés. De plus, les observations au MEB du dépôt de (FP-2+PEG) obtenu à partir du MM 2 % (FP-2+PEG) tendent plutôt à montrer que les dépôts, sous forme de lignes denses et interconnectées, sont les mêmes. Normalement, si le dépôt de (FP-2+PEG) était plus épais dans le cas du MM 2 % (FP-2+PEG), il devrait apparaître plus foncé avec le détecteur BSE. Or ce n'est pas le cas, les niveaux de gris sont très similaires à ceux obtenus dans le cas du MM 5 % (FP-2+PEG) (Fig. 5.62). Au vu de cette discussion, nous faisons l'hypothèse que les épaisseurs des dépôts sont dans les deux cas voisines, soit de l'ordre du micromètre.

- Densité surfacique locale des dépôts

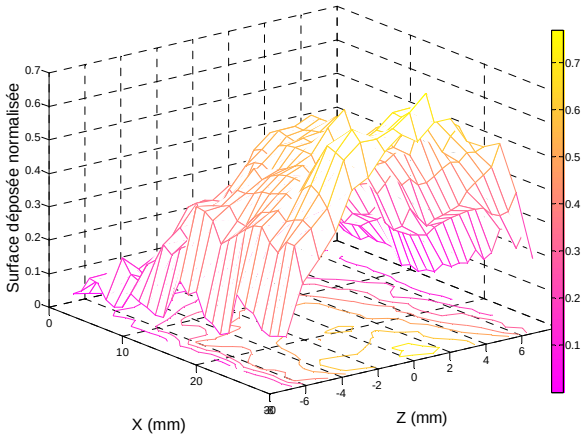
La figure 5.63 compare les nappes de dépôt surfacique obtenues avec les deux mélanges-maîtres dans le régime permanent. On retrouve la forme constatée dans tous les cas traités

auparavant. Par ailleurs, la quantification confirme les observations faites sur les dépôts de (FP-2+PEG) obtenus à partir du MM 2 % (FP-2+PEG) :

- La surface déposée en PPA est plus faible en entrée de filière ;
- L'augmentation de la surface de dépôt le long de l'écoulement est plus marquée.

Par contre, les densités surfaciques de dépôt sont les mêmes en sortie de filière, soit autour de 70 % de recouvrement de la surface métallique en (X = 30 mm, Z = 0 mm) pour les deux MM 2 et 5 %.

MM 2% (FP-2+PEG) ; P_f - P_0 = -15,3 bars



MM 5% (FP-2+PEG) ; P_f - P_0 = -15,8 bars

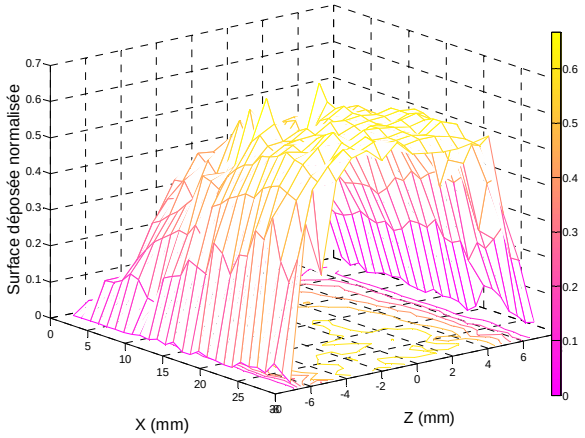


FIG. 5.63: *Evolution des nappes de densité surfacique de dépôt dans le régime permanent en fonction du type de mélange-maître*

Au total, la surface et le volume déposé en PPA sont un peu plus faibles dans le cas du MM 2 % (FP-2+PEG) (Tab. 5.15). Nous notons une nouvelle fois la même variation de la surface de dépôt et de la pression finale P_f en filière.

Type de PPA	*Epaisseur moyenne*	*Surface totale déposée*		*Volume total déposé*
	µm	en mm²	en %	en mm³
MM 2 % (FP-2+PEG)	–	154 ± 8	35 ± 2	~ 0,17
MM 5 % (FP-2+PEG)	1,1 ± 0,4	175 ± 9	40 ± 2	0,19 ± 0,07

TAB. 5.15: *Surface, épaisseur et volume des dépôts sur un insert en fonction du mélange-maître utilisé*

III.7.3 Discussion

En conclusion, il semble que les tailles des particules de PPA jouent un rôle sur l'efficacité d'action des PPAs. Notamment, les particules de grosse taille semblent entraîner plus de dépôt à la paroi de la filière. Ce résultat concorde avec le modèle de Kharchenko et al. (2003) qui montre qu'une grosse particule de PPA a une plus grande probabilité de se déposer qu'une petite particule (§ Chapitre I, II.4.2).

III.8 Bilan

Ces études sur le développement des dépôts de PPA en filière dans différentes conditions opératoires ont permis de voir, à l'échelle micrométrique, le cœur de l'action des PPAs en extrusion.

Nous avons noté de nombreux points communs aux expériences réalisées :

- Tout d'abord, dans tous les cas étudiés, nous avons observé des dépôts fluorés hétérogènes et discontinus, préférentiellement orientés dans le sens de l'écoulement. Les paramètres géométriques caractérisant les dépôts (diamètre, largeur, épaisseur) sont en moyenne de taille micrométrique, à l'exception de la longueur des dépôts qui peut atteindre le millimètre, voire une dizaine de millimètres dans certains cas.
- De plus, la répartition des dépôts est la même sur la surface des inserts. Grâce à la quantification surfacique des dépôts, nous avons pu voir que la densité de dépôt augmente le long de la filière et diminue vers les bords latéraux et ce, à même épaisseur de dépôt.
- Les études cinétiques sur les développements des dépôts montrent que ceux-ci apparaissent simultanément à la chute de pression en filière et à l'apparition de glissement à la paroi.

Par ailleurs, dans certains cas, nous avons aussi noté des similitudes entre dépôt malgré les différentes conditions imposées. Nous avons donc comparé dans le tableau 5.16 les influences des paramètres étudiés sur les caractéristiques du dépôt.

On voit notamment que :

- Les propriétés intrinsèques du fluoropolymère ne semblent pas induire des cinétiques de dépôt très différentes.
- La concentration et la dispersion des PPAs, l'état de surface et la nature de la filière ne modifient pas la morphologie du dépôt. Par contre, le débit d'extrusion (ou le taux de cisaillement apparent), le sens de la rectification de la filière, les propriétés intrinsèques des PPAs changent la morphologie du dépôt. Un point commun à ces derniers paramètres est qu'ils peuvent tous jouer sur *la résistance à l'écoulement des PPAs à la paroi des filières*.
- La dispersion et la concentration des PPAs n'ont pas d'influence sur les dimensions surfaciques des dépôts dans le régime permanent. Un point commun à ces deux paramètres est qu'ils peuvent jouer sur *l'apport des PPAs à la paroi*.
- Le débit d'extrusion, le sens de la rectification et la nature chimique de la filière ne changent pas la quantité volumique de fluoropolymères à la paroi, mais par contre jouent sur la surface et l'épaisseur du dépôt. Ces paramètres peuvent jouer sur l'étalement du dépôt
- La concentration en PPA, la rugosité de surface de la filière et les propriétés des PPAs et de leur état de dispersion ont une influence sur la quantité de dépôt dans le régime permanent. On voit, entre autre, que les *paramètres relatifs aux PPAs* ont tous une effet sur *l'efficacité de dépôt* en filière.

Paramètres étudiés	*Action sur la cinétique d'établissement du dépôt*	Action sur *la morphologie du dépôt*	Action sur *les dimensions surfaciques locales des dépôts (longueur, largeur)*	Action sur *l'épaisseur du dépôt*	Action sur *la surface totale déposée*	Action sur *le volume total déposé*
Concentration en PPA	–	NON	NON, à part les amas	OUI, un peu	OUI	OUI
Débit d'extrusion	–	OUI, pour Q=3kg/h	OUI	OUI	OUI, pour Q=3kg/h	NON
Rugosité de la filière	–	NON	OUI	NON	OUI	OUI
Sens de la rectification de la filière	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI	NON
Nature chimique de la filière	–	NON	OUI	OUI	OUI	NON
Propriétés du fluoropolymère	NON, peu	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI
Action d'un additif PEG	–	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI, mais pas la même concentration en fluoropolymère introduite
Taille des nodules de PPA	–	NON	NON, à part les amas	–, a priori NON	OUI	A priori, OUI

TAB. 5.16: *Bilan de l'influence des paramètres étudiés sur l'action microscopique des PPAs en extrusion*

IV Conclusions

L'étude des paramètres influençant l'action des PPAs montre le lien entre le développement de dépôt fluoré à la paroi, l'apparition du glissement et le changement des paramètres macroscopiques d'extrusion (élimination du défaut surfacique, chute de pression et augmentation du débit de matière).

Ainsi, les études multi-échelles que nous venons de présenter démontrent clairement que les dépôts de PPAs à la paroi de la filière sont responsables de toutes les modifications de l'écoulement observées :

- La chute de pression est corrélée à l'apparition de glissement à la paroi ;
- L'apparition de glissement est simultanée à l'apparition et au développement de dépôts fluorés en filière. Nous l'avions déjà constaté dans le cas des extrusions de FP-2 à une concentration de 250 ppm et sur insert rectifié // (§ Chapitre IV, II.4.1), mais nous le confirmons à nouveau dans d'autres conditions d'extrusion, i.e avec une surface rectifiée ⊥ et avec le fluoropolymère FP-1.

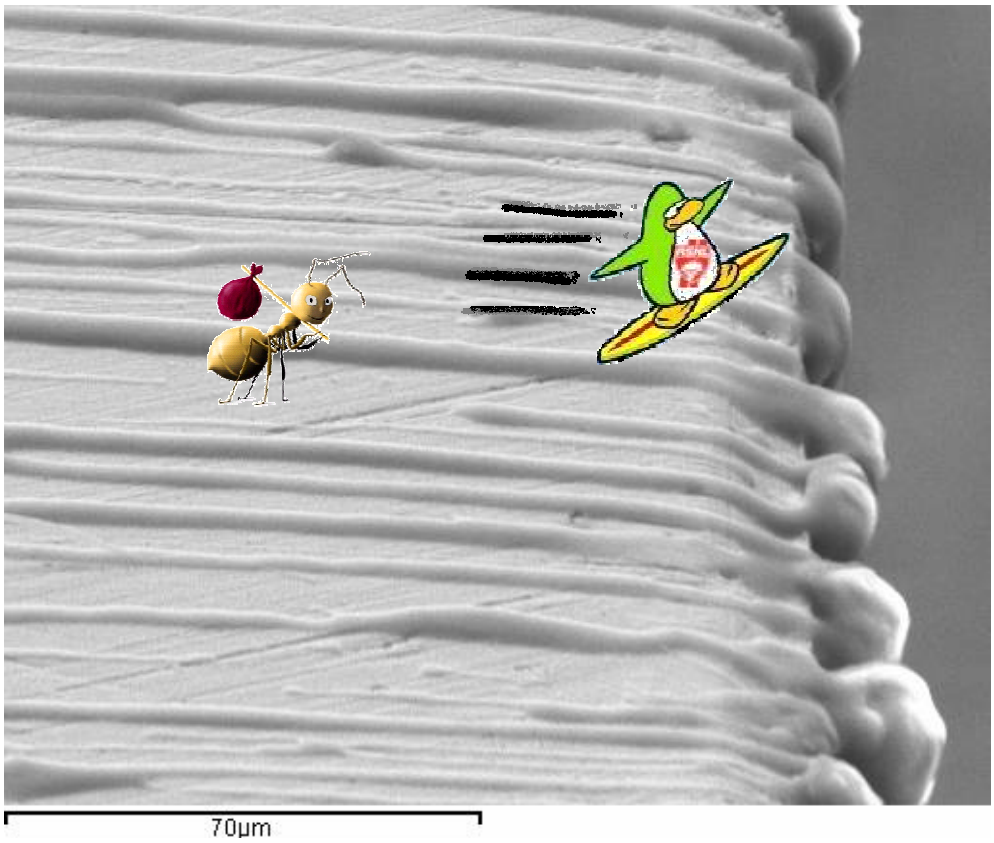
Par ailleurs, nous notons que tout ce qui semble augmenter la surface en dépôt fluoré améliore la performance d'action des PPAs à l'échelle macroscopique, à savoir :

- une concentration élevée en PPA,
- un fort débit d'extrusion ou taux de cisaillement,
- une importante rugosité de la filière,
- une orientation de la rugosité de la filière perpendiculaire à l'écoulement,
- une surface sans oxydes métalliques,
- un agent interfacial de type PEG,
- une taille des particules de PPA importante

En conclusion, nous pouvons dire que nous avons réalisé une étude fournie sur les paramètres influençant l'efficacité d'action des PPAs. Notamment, le mode d'action des additifs fluorés dépend fortement des paramètres procédés et des paramètres relatifs aux PPAs. Ce n'est que par l'analyse et la comparaison des différents résultats obtenus de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique que les phénomènes ayant lieu en filière seront compris. Nous réalisons cette étude dans le Chapitre VI en vue de proposer une interprétation sur les mécanismes d'action multi-échelle des PPAs en filière.

CHAPITRE 6

Interprétation des mécanismes d'action des PPAs



<u>Illustration</u> : Dépôt de FP-2 obtenu sur une surface en or en sortie de filière et en fin d'extrusion et interprétation : La fourmi se trouvant sur la surface métallique avance moins vite que le pingouin qui glisse sur une ligne de dépôt fluoré.

CHAPITRE 6

Interprétation des mécanismes d'action des PPAs

I COMPARAISON DES ACTIONS MULTI-ECHELLES DES PPAS 212

I.1 Origine de la chute de pression en filière 212

I.2 Origine du glissement à la paroi de la filière 214

I.2.1 Corrélation du glissement avec le dépôt de PPA 214

I.2.2 Questionnement sur la nature du glissement et sa localisation 215

I.3 Corrélation des phénomènes macroscopiques et microscopiques 222

I.4 Bilan 222

II QUEL EST LE MOTEUR DU DEPOT EN FILIERE ? 223

II.1 Un dépôt préférentiellement en filière ? 223

II.2 Un dépôt par transport convectif ? 224

III D'OU VIENT L'ADHESION DES PPAS A LA FILIERE ? 226

III.1 Mouillage statique et travail d'adhésion des polymères sur des surfaces métalliques 226

III.1.1 Méthode de mesure 226

III.1.2 Résultats pour le PEBDL, le FP-1 et le FP-2 226

III.1.3 Résultats pour le (FP-2+PEG) 229

III.1.4 Bilan 230

III.2 Types d'adhésion entre le dépôt et la filière 231

III.2.1 Adhésion par ancrage mécanique 231

III.2.2 Adhésion par création de liaisons physiques 232

III.3 La question de l'adhésion sur l'or 235

III.4 Bilan 236

IV COMMENT SE DEVELOPPE LE DEPOT ? 237

IV.1 Les particules de PPA avant dépôt 237

IV.2 Formation du dépôt dans le régime transitoire 238

IV.2.1 Développement du dépôt de FP-2 238

IV.2.2 Développement du dépôt de FP-1 240

IV.2.3 Considérations théoriques 241

IV.2.4 Bilan 246

IV.3 La répartition du dépôt sur la filière 246

IV.3.1 L'accroche initiale du dépôt 246

IV.3.2 Le dépôt se déplace-t-il ? 246

IV.4 Bilan sur les mécanismes de dépôt 250

V COMPARAISON AVEC LE MODELE DE TRANSPORT CONVECTIF 250

V.1 Etude des hypothèses du modèle 250

V.2 Comparaison du modèle avec nos expériences 251

V.2.1 Epaisseur du dépôt dans le régime permanent 252

V.2.2 Temps d'arrivée au régime permanent 253

V.3 Bilan 256

VI CONCLUSIONS 257

L'objectif de ce dernier chapitre est de pouvoir, à partir des études expérimentales présentées dans les chapitres précédents, apporter des éléments de réponse sur les phénomènes ayant lieu en présence des PPAs dans le procédé d'extrusion.

Dans un premier temps, nous réaliserons une synthèse et comparaison des différentes actions multi-échelle des PPAs en filière (partie I). Ceci nous amènera à nous questionner sur l'origine et la nature du dépôt de PPA en filière (parties II, III et IV). Enfin, nous confronterons dans la dernière partie le modèle de dépôt présenté dans la littérature aux résultats des chapitres précédents (partie V).

Au cours de cette discussion sur les mécanismes d'action des PPAs, plusieurs données expérimentales seront nécessaires. Un tableau récapitulatif de toutes ces données est présent en fin de chapitre (Tab. 6.10).

I Comparaison des actions multi-échelles des PPAs

Les études expérimentales réalisées nous ont permis de bien caractériser à toutes les échelles les changements causés par l'action des PPAs fluorés. Nous allons tenter de relier les différents phénomènes de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique, en comparant les différentes données issues des études présentées dans le Chapitre IV et le Chapitre V.

I.1 Origine de la chute de pression en filière

La première échelle d'analyse est l'échelle macroscopique, où nous avons pu constater simultanément la chute de pression en filière et l'élimination du défaut surfacique sur les extrudats. Il semble que la variation de ces paramètres soit causée par le développement, à l'échelle mésoscopique, de glissement à la paroi dans l'écoulement en filière. Dans un premier temps, nous allons donc étudier le lien entre la chute de pression et le glissement en filière. Pour cela, nous allons analyser sous un nouvel angle les états finaux des expériences suivantes :

- 250 ppm de FP-1, filière en acier rectifié //, au débit Q = 2,0 kg/h
- 250 ppm de FP-2, filière en acier rectifié //, au débit Q = 2,0 kg/h
- 250 ppm de FP-2, filière en acier rectifié ⊥, au débit Q = 2,0 kg/h
- 250 ppm de (FP-2+PEG), filière en acier rectifié //, au débit Q = 2,0 kg/h

Dans nos différents cas d'étude, les PPAs fluorés ont entraîné des chutes de pression allant de -11 à -18 bar, pour des vitesses de glissement à la paroi mesurées de 10 à 20 mm/s. Ainsi, nous retrouvons les mêmes ordres de grandeur que ceux présentés dans la littérature [Nam, 1987, Stewart, 1993, Migler et al., 2001].

Pour calculer les contraintes de cisaillement induites par la présence de glissement à la paroi, nous allons considérer une valeur moyenne de glissement à la paroi $\overline{V_S}$.

Si l'on suppose que le débit est la somme de deux composantes, l'une liée à l'écoulement de cisaillement dans le canal Q_{ns} et l'autre liée au glissement à la paroi Q_s, on peut écrire :

$$Q_T = Q_{ns} + Q_s \tag{6.1}$$

Ce qui peut s'exprimer en écoulement plan par :

$$Q_T = \frac{h^2 w \dot{\gamma}_{ns}}{6} + \overline{V_S} h w \tag{6.2}$$

où $\dot{\gamma}_{ns}$ est le taux de cisaillement apparent sans glissement, h et w la hauteur et la largeur du canal. L'équation (6.2) peut se réécrire comme :

$$\dot{\gamma}_{ns} = \frac{6Q_m}{\rho_{PE} w h^2} - \frac{6}{h}\overline{V_S} \tag{6.3}$$

avec ρ_{PE} la masse volumique du PEBDL à 186°C et Q_m le débit massique.

Ainsi, $\dot{\gamma}_{ns}$ est le taux de cisaillement apparent causé par l'écoulement de cisaillement, c'est donc celui ressenti par le polymère dans le canal. Comme nous le verrons par la suite (§ IV.1. et IV.2.3), il y a très peu de PPA dans le canal, typiquement quelques centaines de ppm. On peut donc supposer que les PPAs ne perturbent pas la rhéologie du PEBDL dans le canal. Certains auteurs ont d'ailleurs montré par rhéométrie dynamique que la rhéologie du polymère chargé en PPA fluoré restait inchangée (Arda et Mackley, 2005).

Connaissant le taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{ns}$, il est possible d'évaluer la contrainte apparente sans glissement τ_{ns} par la courbe d'écoulement apparente du PEBDL (§ Chapitre III, Fig. 3.18 *b)*). On peut alors en déduire l'expression de la pression en filière P_{ns} induite par la présence de glissement à la paroi [Laun, 1983] :

$$P_{ns} = \frac{(1+h/w)L}{h/2}\tau_{ns} = \frac{(1+h/w)L}{h/2}\eta(\dot{\gamma}_{ns})\dot{\gamma}_{ns} \tag{6.4}$$

Soit en fonction du débit total :

$$P_f = (1+h/w)\frac{12\eta(\dot{\gamma}_{ns})L}{wh^3}\left(\frac{Q_m}{\rho_{PE}} - \overline{V_S}hw\right) \tag{6.5}$$

où $\eta(\dot{\gamma}_{ns})$ est la viscosité du PEBDL au taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{ns}$.

Le tableau 6.1 présente la vitesse moyenne de glissement $\overline{V_S}$ évaluée au centre de l'écoulement en (X = 15 mm, Z =0), le débit massique avec PPA Q_m, le taux de cisaillement apparent $\dot{\gamma}_{ns}$, la contrainte de cisaillement apparente τ_{ns} correspondante, la pression P_{ns} déduite de l'équation (6.5) et la pression en filière P_f mesurée expérimentalement dans le nouveau régime d'équilibre.

Nous vérifions que le glissement à la paroi diminue le taux de cisaillement à la paroi $\dot{\gamma}_{ns}$ puisque celui-ci passe d'une valeur initiale sans PPA de 137 s^{-1} à des valeurs comprises entre 70 et 90 s^{-1}. Il en résulte des contraintes de cisaillement apparentes τ_{ns} plus basses que sans glissement, de l'ordre de 0,16 - 0,18 MPa. Les valeurs de contraintes de cisaillement apparentes sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par Kharchenko et al. (2003).

		Sans PPA	FP-1, insert rectifié //	FP-2, insert rectifié //	FP-2, insert rectifié ⊥	(FP-2+PEG), insert rectifié //
$\overline{V_S}$	mm/s	0	14,5	15,3	18,5	17,3
Q_m	kg/h	2,01	2,05	2,06	2,06	2,07
$\dot{\gamma}_{ns}$	s^{-1}	137	88	85	72	77
τ_{ns}	MPa	0,207	0,177	0,174	0,163	0,167
P_{ns}	bar	94,2	80,6	79,2	74,2	76,1
P_f	bar	*94,2*	*82,0*	*82,0*	*76,9*	*78,4*

TAB. 6.1: *Comparaison des paramètres d'écoulement dus à une vitesse de glissement moyenne $\overline{V_S}$ et de la pression en filière dans le nouvel équilibre avec une concentration de 250 ppm de PPA.*

De plus, les valeurs de pression en filière P_{ns} déduites à partir de l'écoulement du PEBDL avec glissement sont très voisines des pressions en filière P_f mesurées avec PPA (moins de 5% d'écart), et ce quelle que soit la condition expérimentale étudiée. Les pression P_{ns} sont toutefois un peu plus basses que les mesures réelles P_f, ce qui peut être causé par les effets de bord ou encore les variations locales du glissement (§ Chapitre IV, I.1.4).

Les mesures de pression en filière apparaissent cependant comme une moyenne des variations locales des contraintes de cisaillement dans la filière. Par conséquent, la pression finale P_f est directement reliée aux valeurs de glissement à la paroi.

I.2 Origine du glissement à la paroi de la filière

I.2.1 Corrélation du glissement avec le dépôt de PPA

Dans le chapitre IV, nous avions vu une corrélation possible entre la surface de dépôt fluoré et la vitesse de glissement locale, dans le cas du dépôt de FP-2 obtenu à partir d'une concentration de C = 250 ppm et d'un débit de Q = 2,0 kg/h sur filière rectifiée // (Chapitre IV, II.4.1, Fig. 4.42).

La question est maintenant de savoir si cette corrélation est valide dans d'autres conditions testées, i.e. dans le cas du FP-2 pour :

- une extrusion avec une concentration plus forte (C = 500 ppm)
- une extrusion avec un état de surface différent (filière rectifiée ⊥)

La figure 6.1 *(a)* compare les vitesses d'écoulement locales à la paroi V_s (X, Z, t) aux densités surfaciques locales de dépôt d_s (X, Z, t) dans les différentes conditions opératoires d'extrusion avec le FP-2. Nous notons que, quelle que soit la condition testée, les couples V_s (X, Z, t) / d_s (X, Z, t) ont tendance à suivre une courbe maîtresse croissante. Le tracé de la vitesse de glissement en fonction du volume local de dépôt sur la figure 6.1 *(b)* ne montre pas de courbe maîtresse évidente. Par conséquent, c'est bien la surface déposée en PPA qui semble contrôler la vitesse de glissement apparaissant à la paroi. La corrélation est de plus indépendante de l'état de surface de la filière ou de la concentration introduite en PPA. Or, justement, la rectification perpendiculaire avait entraîné des morphologies de dépôt très différentes de celles obtenues sur filière rectifiée // (§ Chapitre V). Ceci montre donc que la valeur du glissement semble indépendante de la morphologie du dépôt.

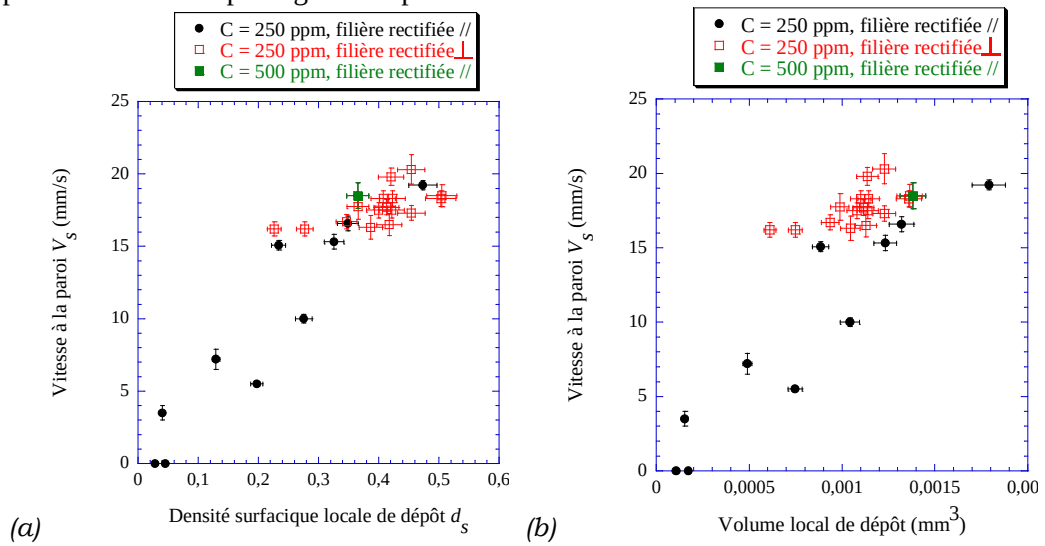


FIG. 6.1: *Glissement local en fonction (a) du dépôt surfacique local et (b) du dépôt volumique local. Cas du FP-2 sur filière acier, 137 s^{-1}.*

Par contre, qu'en est-il de l'influence de la nature du PPA fluoré ? La figure 6.2 *(a)* présente la comparaison des vitesses de glissement en fonction de la densité surfacique locale de dépôt dans les cas du FP-1 et du FP-2. Nous observons de même une corrélation entre la vitesse

de glissement et la surface de dépôt pour le FP-1. Par contre, on note que les deux corrélations sont distinctes : à même surface de dépôt, le PPA FP-1 induit un plus fort glissement que le PPA FP-2.

Si maintenant on analyse les couples V_s (X, Z, t) / d_s (X, Z, t) du (FP-2+PEG) (Fig. 6.2 *(b)*), on note que ceux-ci s'alignent quasiment avec ceux du FP-2. Ceci peut être dû au fait que la couche de dépôt de (FP-2+PEG) ne contient quasiment que du FP-2 dans le régime permanent. Comme il semble que la morphologie du dépôt n'ait pas d'influence sur le glissement en paroi, c'est le même type de glissement qui est créé.

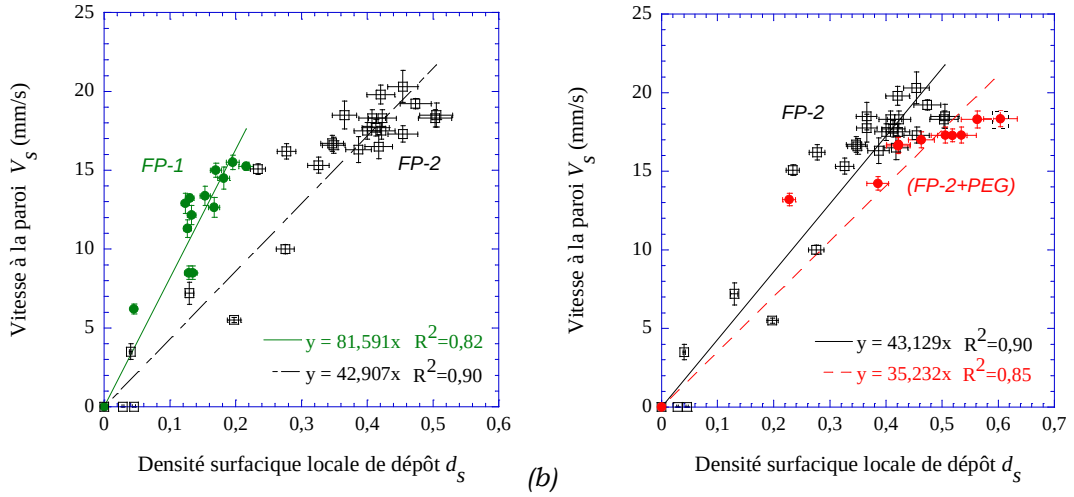


FIG. 6.2: *Comparaison des glissements locaux en fonction des dépôts surfaciques locaux pour les PPAs : (a) FP-1 et FP-2, (b) FP-2 et (FP-2+PEG).*

En conclusion, nous venons de montrer que la valeur du glissement à la paroi dépend directement de la surface de dépôt de PPA fluoré. De plus, il apparaît que la nature du fluoropolymère influe sur la valeur du glissement à la paroi de la filière, ce qui peut être relié à la nature même du glissement.

I.2.2 Questionnement sur la nature du glissement et sa localisation

a) Le glissement mesuré par LDV

Nous constatons la présence de glissement à la paroi simultanément à celle de dépôt de PPA, mais quelle est réellement la nature de ce glissement ?

Tout d'abord, on peut se demander ce que sont les mesures de glissement faites par LDV. En effet, toutes les techniques de vélocimétrie permettent des mesures de vitesse dans un volume fini, donc non ponctuelles [Migler et al., 2001, Migler et al., 2002]. Dans notre système, les vitesses près de la paroi sont évaluées dans un volume de mesure de 637 x 54 x 54 µm^2, soit donc au niveau de surfaces hétérogènes en dépôt fluoré (Fig. 6.3). En effet, nous avons vu que les lignes de dépôt de FP-2 font par exemple 10^3 µm x 5 µm x 3,5 µm. Ainsi, la vitesse d'écoulement évaluée à la paroi est une moyenne sur un volume fini plus grand que l'hétérogénéité locale micrométrique du dépôt.

Migler et al. (2001) observent notamment par microscopie sur les derniers 50 µm près de la paroi deux populations de particules : une dont le mouvement est rapide, l'autre pour laquelle la vitesse est lente. La mesure de l'écoulement près de la paroi paraît bien être une moyenne entre ces deux populations. On pourrait rétorquer qu'avec les techniques de vélocimétrie, il n'y a que les particules qui sont en mouvement qui sont mesurées, ainsi la mesure de vitesse est celle causée par le glissement réel. En fait, les vitesses ne sont pas mesurées sur les derniers 50 µm

près de la paroi mais extrapolés à partir du profil de vitesse, ce qui fait que toutes les particules à 50 µm de la paroi sont effectivement en mouvement et donc détectables par LDV.

Si l'on définit d_s la proportion locale de la filière recouverte par les PPAs, la vitesse moyenne d'écoulement à la paroi déduite de la LDV pourrait donc s'exprimer à partir des vitesses d'écoulement sur les deux types de surface acier et PPA :

$$V_S = d_s v_{PPA} + (1 - d_s) v_{fil} \tag{6.6}$$

où v_{PPA} est la vitesse à la paroi en présence de PPA et v_{fil} est la vitesse de l'écoulement à la paroi en absence de PPA.

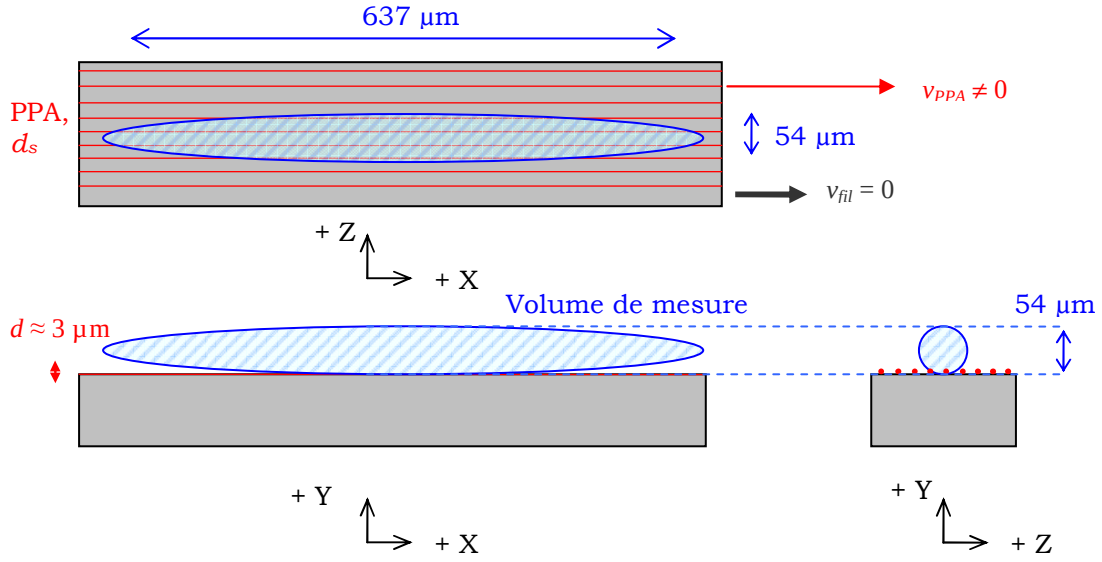


FIG. 6.3: *Représentation du volume de mesure de LDV (ellipsoïde hachuré) et du dépôt hétérogène (lignes ou points) à la paroi de la filière.*

Or, quand il n'y a pas de PPA ($d_s = 0$), nous n'avons pas détecté de glissement, soit $v_{fil} = 0$. Il vient donc que la vitesse d'écoulement mesurée à la paroi V_s est une fonction linéaire de la densité surfacique de dépôt d_s :

$$V_S = d_s v_{PPA} \tag{6.7}$$

C'est effectivement ce que nous constatons par le tracé de la vitesse « moyenne » d'écoulement à la paroi V_s en fonction de la densité de dépôt surfacique (Fig. 6.2). Ainsi, les graphes de V_s en fonction de d_s du FP-1, du FP-2 et du (FP-2+PEG) sont lissés par une régression linéaire qui est dans chaque cas assez satisfaisante ($R^2 > 80\%$). Par conséquent, l'action des zones de dépôt sur le mouvement des macromolécules près de la paroi semble être cumulatif (« mode associatif »), ce qui conduit à une proportionnalité entre V_s et d_s.

Un autre argument pour dire que le glissement réel n'est causé que par les zones où il y a du dépôt est de comparer les ordres de grandeur à faible densité de dépôt. Les surfaces non recouvertes sont au moins de l'ordre de $\delta X \times \delta Z = 10^3 \times 10$ µm^2. En comparaison, une macromolécule de PEBDL d'une taille de l'ordre de 50 nm a une aire de contact de 10^{-3} µm^2, i.e. 10^5 plus petit suivant X et 10^3 plus petit suivant Z. C'est donc comme si une fourmi se retrouvait sur une piste d'athlétisme (§ Illustration du Chapitre 6) ! Il est donc logique de penser que les macromolécules sur ces surfaces ne sont pas perturbées par les dépôts fluorés et tout se passe comme si la surface était uniquement métallique.

Par contre, dès que la densité de dépôt devient importante, typiquement de l'ordre de 50 %, cette analyse n'est plus valable si les largeurs entre les dépôts fluorés sont de l'ordre de la taille des macromolécules de PEBDL, par exemple à partir de 10 macromolécules soit $\delta Z < 0{,}5$ µm. Notamment, dans le cas du (FP-2+PEG), la filière est recouverte de larges bandes de dépôt qui sont parfois distantes de moins de 1 µm en sortie de filière. Cela correspond notamment à des densités surfaciques de d_s = 60-65 % (cf. cercle en pointillé sur figure 6.2 *(b)*) et à des vitesses V_s de 18 mm/s qui sont un peu en dessous de la régression linéaire. Ainsi, dès que les zones de dépôt sont suffisamment proches les unes des autres ($\delta Z < 0{,}5$ µm), l'action des dépôts fluorés est plutôt de type cohésive (mode « coopératif ») ce qui conduit à une saturation du glissement à la paroi. Pour confirmer l'hypothèse de saturation de la valeur de glissement en fonction de la densité locale de dépôt, il faudrait pouvoir faire des mesures de LDV sur des surfaces recouvertes à plus de 50% en PPA. L'estimation de la vitesse de glissement pour d_s = 1 à partir de la régression linéaire de la figure 6.2 n'a de toute manière pas de sens physique puisque les valeurs sont bien supérieures à la vitesse maximale dans l'écoulement (V_{max} = 47,5 mm/s).

b) Quelle est la nature et la localisation du glissement dans le dépôt ?

Cette analyse des mesures de glissement mésoscopique a permis de voir que les glissements réels sont causés par la proportion de la filière recouverte en dépôt fluoré, du moins quand celle-ci n'excède pas les 50%.

Nous allons maintenant essayer de situer la localisation du glissement réel et d'identifier sa nature, d'après nos résultats expérimentaux. La littérature fait état de deux types de glissement : l'un causé par perte d'adhésion à l'interface de deux matériaux, l'autre par perte de cohésion dans l'écoulement d'un même polymère (§ Chapitre I, III.1). De ce fait, les différentes hypothèses pour la localisation du glissement à la paroi sont (Fig. 6.4) :

a) Glissement à l'interface métal/PPA par un mécanisme de perte d'adhésion *(a)*
b) Glissement par perte de cohésion dans le dépôt PPA *(b)*
c) Glissement à l'interface PPA/PEBDL par un mécanisme de perte d'adhésion *(c)*

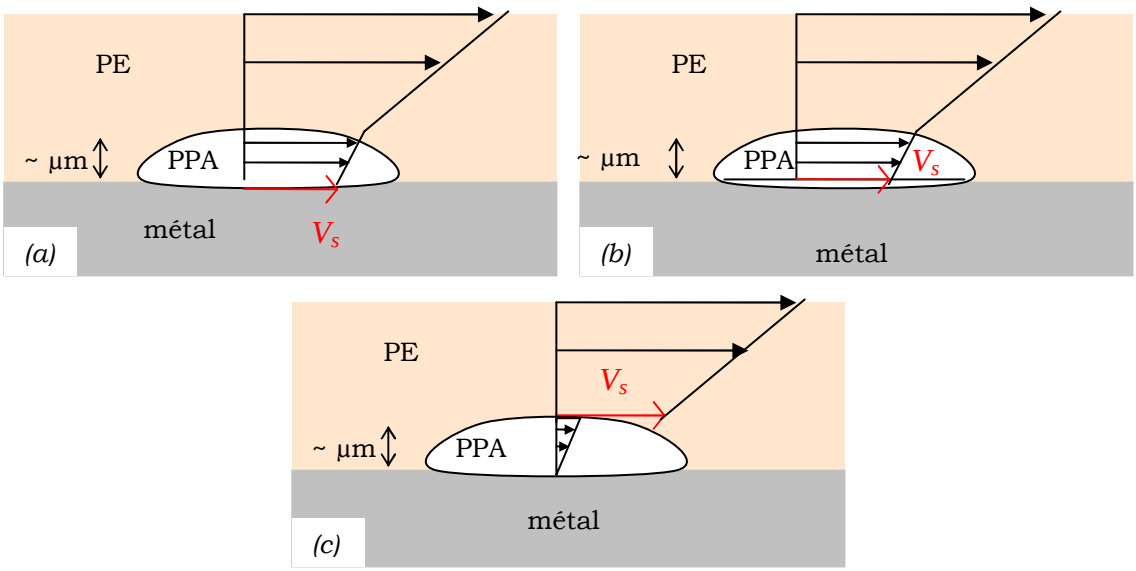


FIG. 6.4: *Les mécanismes de glissement possibles : (a) par perte d'adhésion à l'interface paroi métallique/PPA, (b) par perte de cohésion dans la couche de PPA et (c) par perte d'adhésion à l'interface PPA/PE*

Commençons par étudier l'hypothèse a). Si le glissement se fait par un mécanisme de perte d'adhésion entre les dépôts fluorés et la paroi métallique, cela signifie que les dépôts sont en

mouvement sur la paroi à la vitesse de glissement V_s. Ceci n'est possible que s'il y a peu d'adhésion entre la paroi métallique et les fluoropolymères. C'est d'ailleurs l'hypothèse avancée par Stewart (1993) pour expliquer le glissement : celui-ci explique que plus la tension de surface du polymère fluoré est faible, plus le glissement par mouvement du dépôt est important. Dans ce cas, une fois que les gouttes ou les filaments de dépôt fluoré ont traversé la filière à la vitesse V_s, on devrait les retrouver sur les surfaces des extrudats, à une concentration aussi grande que sur la filière. Nous avons donc analysé au MEB la surface des extrudats obtenus dans le nouveau régime d'équilibre, après extrusion à 250 ppm de PPA (Fig. 6.5). Quelques particules micrométriques blanches de PPA sont présentes à la surface des extrudats mais en très faible quantité (moins de 2 %) en comparaison à la concentration du dépôt sur insert (14-40%). L'hypothèse a) ne semble donc pas valide.

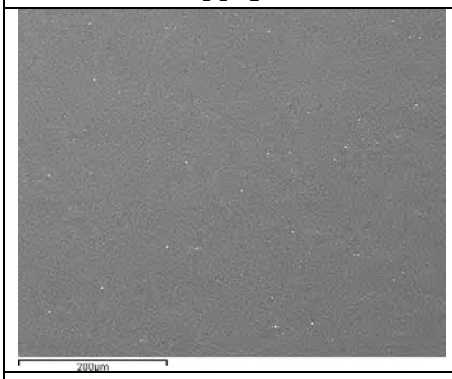
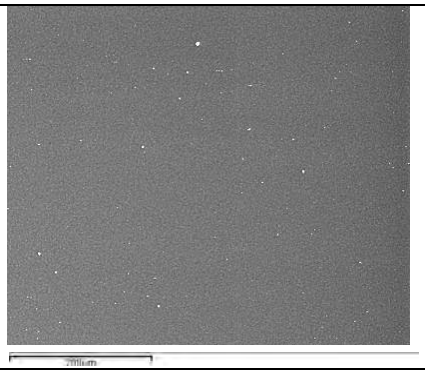
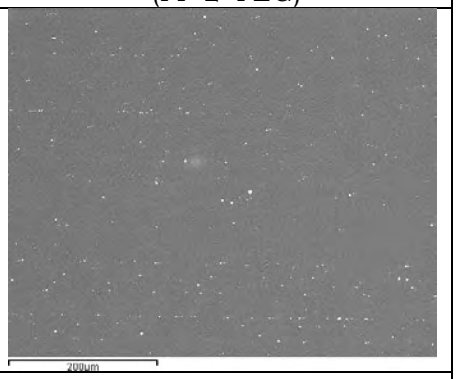
FP-1	FP-2	(FP-2+PEG)
		
Présence des PPAs à la surface des extrudats		
(en volume) 0,2 %	0,4 %	1,4 %
(en masse) 0,4 %	0,8 %	2,3 %

FIG. 6.5: *Photos MEB de la surface des extrudats en (Z = 0) obtenus dans le régime permanent après extrusion à 250 ppm avec les PPAs FP-1, FP-2 et (FP-2+PEG) (20 keV, BSE).*

Voyons maintenant l'hypothèse b). Si le mécanisme se fait par une perte de cohésion dans la couche de dépôt fluoré, il est plus probable que cela arrive dans les zones à fort taux de cisaillement, i.e. au plus près de la paroi métallique, comme dans le cas décrit par Brochard et de Gennes (1993). Quelques couches de fluoropolymères d'une épaisseur typique de quelques dizaines de nanomètres resteraient alors sur la surface métallique. Or, les analyses au MEB et au TOF-SIMS ont montré qu'il n'y avait pas de dépôt fluoré aussi fin. Les analyses des polymères sandwich ont montré qu'au contraire les dépôts fluorés restent cohésifs (§ Chapitre IV, II.3.3). Cette seconde hypothèse semble donc être mise en défaut.

Enfin, étudions l'hypothèse c). Si le glissement est causé par une perte d'adhésion entre l'écoulement du PEBDL et le dépôt fluoré, la plupart des dépôts de PPA devrait se retrouver sur la filière et pas sur les extrudats : c'est effectivement ce que nous constatons[i]. De plus, les analyses MEB révèlent l'accumulation de dépôt fluoré en sortie de filière (§ Chapitre IV, Fig. 4.26). Il semble donc que les dépôts fluorés soient en mouvement à la surface de la filière, mais cependant restent accrochés sur la surface métallique. Par conséquent, ces observations de séparation entre l'écoulement et le dépôt fluoré en filière rendent possible l'hypothèse de localisation du glissement à l'interface PE/PPA.

[i] Notons qu'il y a tout de même 10 fois plus de PPA à la surface des extrudats que la concentration initiale introduite (Fig. 6.5). Ceci vient sûrement du fait que l'écoulement situé en amont peut « pousser » les dépôts hétérogènes, notamment les petites gouttes micrométriques ayant moins de résistance hydrodynamique. Notamment, ces gouttes peuvent alors se retrouver emportées par l'extrudat.

Cependant, ce n'est pas suffisant pour dire que le glissement est causé par un mécanisme de perte d'adhésion. Notamment, il nous faut être sûr que le mouvement des dépôts fluorés n'a pas une vitesse égale au glissement mesuré expérimentalement. Si l'on fait l'hypothèse d'un profil de vitesse linéaire sur l'épaisseur *d* du dépôt, qui est de l'ordre de quelques micromètres, la vitesse du dépôt fluoré à l'interface FP/PE est égale à :

$$V = d\,\dot{\gamma}_{FP} \tag{6.8}$$

Par continuité des contraintes de cisaillement à l'interface entre le dépôt et l'écoulement du PEBDL, on a alors :

$$\tau = \eta_{FP}\,\dot{\gamma}_{FP} = \eta_{PE}\,\dot{\gamma}_{PE} \tag{6.9}$$

La vitesse de la couche de dépôt fluoré en contact avec l'écoulement PE peut donc s'exprimer par :

$$V = d\,\dot{\gamma}_{FP} = d\,\dot{\gamma}_{PE} / p \tag{6.10}$$

où $p = \eta_{FP} / \eta_{PE}$ est le rapport de la viscosité du polymère fluoré sur la viscosité du polyéthylène.

Connaissant les différents paramètres (Tab. 6.10), nous évaluons qu'à un débit de Q = 2,0 kg/h, la vitesse maximale du FP-2 est de 0,10 mm/s et celle du FP-1 de 0,16 mm/s, ce qui est plus de dix fois inférieur aux vitesses de glissement mesurées par LDV. Par conséquent, on peut conclure que le glissement n'est pas simplement causé par l'écoulement de cisaillement dans le dépôt de PPA.

Ainsi, plusieurs preuves expérimentales tendent à montrer que le glissement est de type interfacial. A ce sujet, nous pouvons noter que les récents travaux de Lee et al. (2008) prouvent effectivement la présence de glissement interfacial entre le PEBDL et le PDVF-HFP. Ces auteurs réalisent des systèmes multi-couches polymère fluoré/polyéthylène et montrent par extrusion en filière plate et par rhéométrie dynamique que la viscosité apparente décroît avec le nombre de couches. Dans ce cas, le glissement ne peut être causé qu'au niveau des multiples interfaces entre les deux polymères.

c) Est-il possible de comprendre pourquoi le glissement est plus grand avec le FP-1 plutôt qu'avec le FP-2 ?

Comme nous l'avons vu dans la synthèse bibliographique (§ Chapitre I, III.3), il existe deux théories principales qui expliquent le glissement interfacial au niveau des interfaces molles entre deux polymères :

- les pertes d'adhésion par liaison physico-chimique (§ Chapitre I, III.3.1)
- les pertes d'adhésion par enchevêtrement (§ Chapitre I, III.3.2)

Nous allons donc étudier la question de la nature du glissement interfacial en comparant ces modèles à nos résultats expérimentaux.

Dans le cas du modèle développé par Hatzikiriakos (1993) et basé sur la théorie d'Eyring, le glissement est causé par une monocouche de chaînes polymères qui perd son adhésion par liaison au-delà d'une contrainte critique. Dans ce modèle, la contrainte critique d'apparition du glissement est directement proportionnelle au travail d'adhésion entre les deux surfaces (§ Chapitre I, III.3.1). Etant donné que nous connaissons les travaux d'adhésion entre les différentes polymères de l'étude (§ Chapitre II, III.3), il est possible de déterminer à partir des

travaux de Anastasiadis et Hatzikiriakos (1998) les contraintes critiques d'apparition de glissement σ_v pour les fluoropolymères sur le PEBDL (§ Chapitre I, Fig. 1.39).

Ainsi, le travail d'adhésion de W_a(PE/FP-1) = 40,2 mJ/m^2 entre le FP-1 et le PEBDL entraîne une contrainte critique d'apparition du glissement de σ_s (PE/FP-1) = 0,17 MPa alors que le travail d'adhésion entre le FP-2 et le PEBDL de W_a(PE/FP-2) = 36,4 mJ/m^2 donne une contrainte de σ_s (PE/FP-2) = 0,15 MPa. Or, effectivement, dans les conditions d'extrusion réalisées avec glissement, nous avons vu que les contraintes de cisaillement à la paroi de la filière sont plus grandes que ces contraintes critiques σ_s (Tab. 6.1), ce qui prédit bien du glissement entre le PEBDL et le FP-1 ou le FP-2.

De plus, cela montre que le glissement avec le FP-2 apparaît à plus faible contrainte de cisaillement que pour le FP-1. Or comme le modèle prédit l'augmentation du glissement avec la contrainte, le glissement causé par le FP-2 devrait être, à contrainte imposée, plus important que celui causé par le FP-1, ce qui n'est pas le cas d'après nos résultats expérimentaux (Fig. 6.2 *(a)*). Par conséquent, il ne semble pas que la théorie de perte d'adhésion par liaison soit applicable à notre cas expérimental.

Le second type de modèle est issu de la théorie moléculaire de Brochard et de Gennes (1993), où le glissement interfacial est causé par une perte d'adhésion entre deux polymères enchevêtrés (§ Chapitre I, III.3.2). La vitesse de glissement est alors inversement proportionnelle à la densité d'enchevêtrement Σ_{AB} dans la zone d'interdiffusion des chaînes A et B. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'expression de cette densité d'enchevêtrement Σ_{AB} est très dépendante de $-\chi_{AB}\ N_e$ (eq. 1.23), où N_e est le nombre de monomères entre enchevêtrement et χ_{AB} le paramètre de Flory-Huggins.

Nous allons donc essayer de comparer ces deux paramètres pour les interfaces PE/FP-1 et PE/FP-2.

- <u>Paramètre de Flory-Huggins</u>

Le paramètre de Flory-Huggins χ_{AB} traduit le degré de compatibilité de deux polymères en contact, tout comme l'évalue la tension interfaciale γ_{AB}. D'après Helfand et Tagami (1972), la tension interfaciale entre deux polymères s'exprime comme :

$$\gamma_{AB} \propto \frac{kT}{a}\sqrt{\chi_{AB}} \tag{6.11}$$

où a est la distance entre les monomères dans la macromolécule, k la constante de Boltzmann et T la température.

Comme nous avons caractérisé dans le chapitre II les tensions interfaciales entre le PEBDL et les polymères fluorés à la température du procédé, on en déduit que le rapport entre les paramètres χ_{AB} sont égaux à :

$$\frac{\chi_{AB}(\text{FP-2/PE})}{\chi_{AB}(\text{FP-1/PE})} = \left[\frac{\gamma_{AB}(\text{FP-2/PE})}{\gamma_{AB}(\text{FP-1/PE})}\right]^2 \approx 0,4 \tag{6.12}$$

- <u>Nombre de monomères entre enchevêtrement</u>

Le nombre de monomères entre enchevêtrement s'exprime en fonction de la masse entre enchevêtrement M_e par $N_e = M_e/M_0$ où M_0 est la masse du monomère. Or, un moyen de connaître M_e est de déterminer le module au plateau caoutchoutique qui lui est inversement proportionnel. Cependant, dans notre cas, il est difficile d'atteindre ce plateau du fait de la cristallinité du PEBDL et des polymères fluorés. Nous allons donc utiliser les courbes de Van Gurp-Palmen (1998) sur lesquelles on représente l'angle de perte δ en fonction du module complexe G^* [Trinkle et Fridrich, 2001]. Le module au plateau peut alors être déterminé par :

$$G^0{}_N = \lim_{\delta \to 0} \left| G^*(\delta) \right| \tag{6.13}$$

La figure 6.6 montre les courbes de Van Gurp-Palmen pour le PEBDL, le FP-1 et le FP-2. L'équation (6.13) permet de trouver que pour le PEBDL $G^0{}_N$ = 2 MPa, ce qui est en bon accord avec les valeurs publiées de 2,6 MPa dans la littérature (Fetters et al., 2002). Pour le FP-1, nous trouvons $G^0{}_N$ = 8 MPa et pour le FP-2 $G^0{}_N$ = 80 MPa.

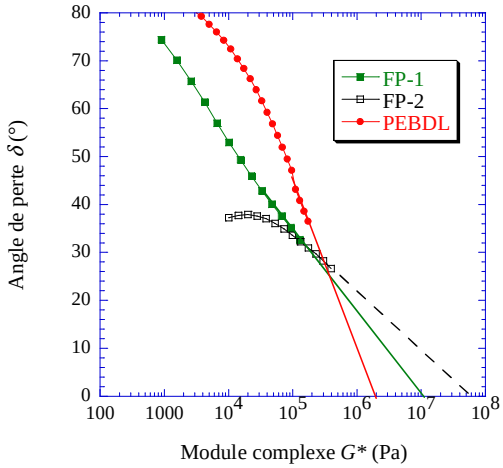


FIG. 6.6: *Courbes de Van Gurp-Palmen pour le PEBDL, le FP-1 et le FP-2 à 200°C*

D'après Tsenoglou (1998), le module au plateau d'une paire de chaînes polymères peut être pris comme une moyenne des modules au plateau de chaque polymère :

$$G^0{}_{N,av} = \left(\frac{\sqrt{G^0{}_{N,A}} + \sqrt{G^0{}_{N,B}}}{2} \right)^2 \tag{6.14}$$

Nous trouvons pour le couple PE/FP-1 $G^0{}_{N,av}$ = 4,5 MPa et pour le couple PE/FP-2 $G^0{}_{N,av}$ = 26,8 MPa. Ainsi, le rapport du nombre de monomères entre enchevêtrement pour les couples PE/FP est :

$$\frac{N_e(\text{FP-1/PE})}{N_e(\text{FP-2/PE})} \propto \frac{G_N{}^\circ(\text{FP-2/PE})}{G_N{}^\circ(\text{FP-1/PE})} \approx 6,0 \tag{6.15}$$

En conclusion, on voit que le paramètre $\chi_{AB}\ N_e$ est 6,0/0,4 = 14,9 fois plus grand pour le FP-1 que pour le FP-2, ce qui signifie que la densité d'enchevêtrement Σ_{AB} est plus faible avec le FP-1. Par conséquent, on trouve qu'en théorie la vitesse de glissement interfacial du FP-1 est plus rapide que celle du FP-2. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux où l'on voit que le glissement interfacial avec le FP-1 est plus rapide que celui du FP-2 (Fig. 6.2*(a)*). Par conséquent, il semblerait que nos résultats corroborent davantage un modèle de perte d'adhésion par diminution de la densité d'enchevêtrement à l'interphase polyéthylène/polymère fluoré, plutôt qu'un modèle de type Eyring, avec création et disparition de liaisons. Cependant, il faut garder en tête que la physique du glissement interfacial est très complexe et fait intervenir de nombreux paramètres que nous n'avons pas forcément intégrés dans cette comparaison. Les débats sont toujours actuels [Migler et al., 2002, Lee et al., 2008].

I.3 Corrélation des phénomènes macroscopiques et microscopiques

La figure 6.7 *(a)* présente la chute de pression P_2-P_0 en fonction de la densité surfacique totale de dépôt de PPA D_s pour tous les cas testés d'extrusion et de quantification des dépôts (§ Chapitre V, III). On constate que, quelles que soient les conditions testées, les couples (P_2-P_0, D_s) suivent une courbe maîtresse où la chute de pression en absolu est d'autant plus grande que la densité surfacique de dépôt en filière l'est.

Au contraire, quand on trace P_2-P_0 en fonction du volume totale de dépôt, il n'apparaît pas de corrélation évidente. Nous avions réalisé le même constat lors de la comparaison entre le glissement et le dépôt volumique local (§ Fig. 6.7 *(b)*), ce qui prouve encore que le glissement est bien un phénomène interfacial.

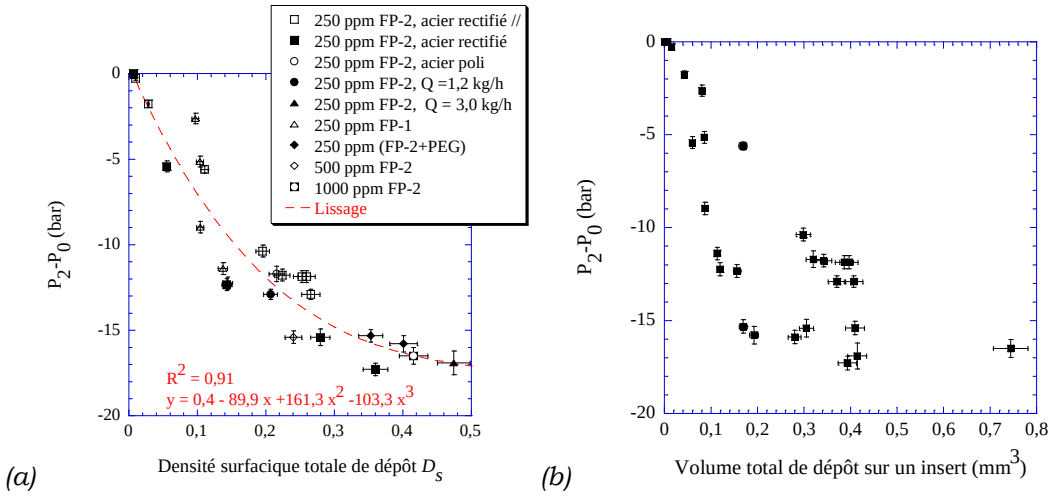


FIG. 6.7: *Pression en filière (a) en fonction de la surface totale de dépôt normalisée et (b) en fonction du volume total de dépôt dans toutes les conditions expérimentales étudiées.*

I.4 Bilan

La comparaison de l'action des PPAs fluorés dans le procédé d'extrusion du PEBDL a permis de constater une corrélation multi-échelle des phénomènes provoqués par les PPAs. Ainsi, les dépôts de PPA en filière induisent du glissement dont la nature est probablement de type interfacial, comme l'ont supposé de nombreux auteurs [Hatzikiriakos et al., 1995, Ho-Kei Lo et al., 1999, Migler et al., 2001]. Ce glissement provoque une diminution de l'état de contraintes en filière, ce qui a pour conséquence d'abaisser la perte de charge dans le canal ainsi que de repousser le défaut de peau de requin. Au final, nous trouvons que la chute de pression en filière peut être directement reliée à la densité surfacique de dépôt fluoré.

Par conséquent, la cinétique de chute de pression et d'élimination du défaut surfacique est directement reliée à celle du dépôt. Ainsi, si l'on arrive à prédire la quantité de dépôt à la surface de la filière, on connaîtra le niveau de pression finale. Il apparaît donc que la compréhension et la modélisation des mécanismes de dépôt est au cœur de la compréhension de l'action des PPAs fluorés. Or, les questions sur le développement du dépôt fluoré sont nombreuses, notamment :

- Quel est le moteur du dépôt des particules de PPA ?
- Qu'est-ce qui cause l'adhésion du dépôt fluoré ?
- Comment se développe le dépôt ?

Ce sont les différentes questions fondamentales que nous allons étudier dans les prochaines parties, en vue de modéliser le développement du dépôt.

II Quel est le moteur du dépôt en filière ?

La première étape du mécanisme de dépôt est celle de l'arrivée des particules de fluorpolymères au contact de la filière. Dès lors, les premières questions qui sont intéressantes à étudier sont les mécanismes d'arrivée à la paroi des PPAs. Mais tout d'abord, il faut se poser la question de savoir si ce dépôt est limité à la filière.

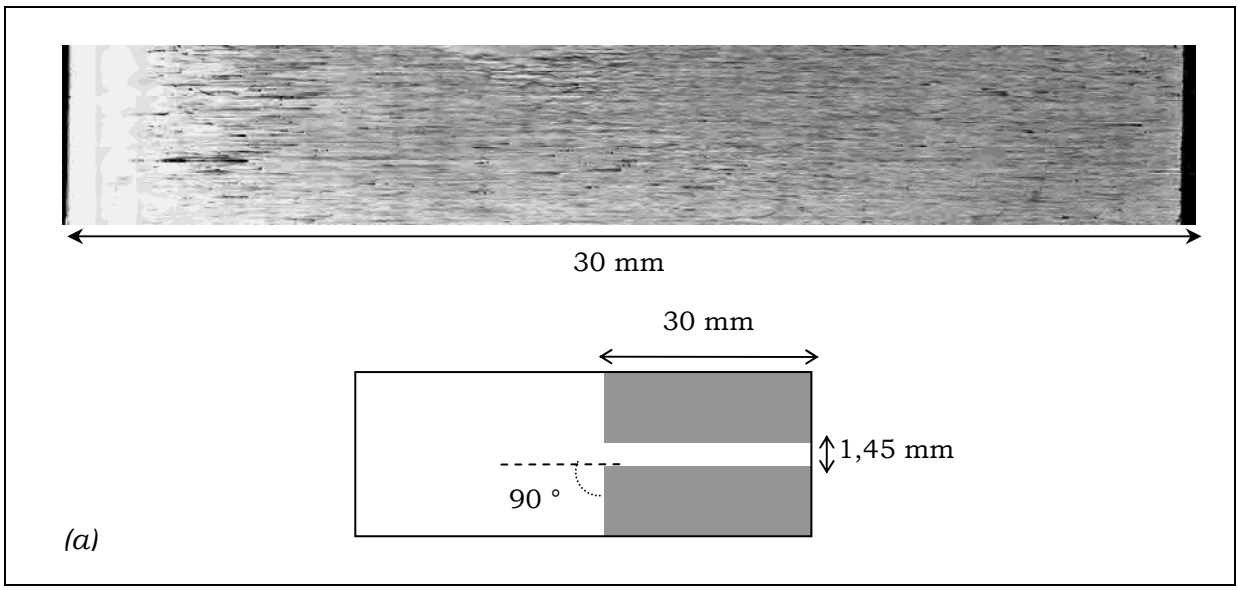
II.1 Un dépôt préférentiellement en filière ?

Dans la littérature, l'action des PPAs dans les procédés d'extrusion fait quasiment tout le temps référence à leur action en filière (§ Chapitre I, II.2), mais c'est aussi parce que de nombreuses études n'ont été réalisées qu'en rhéométrie capillaire.

Dans notre cas, l'étude a été réalisée dans une extrudeuse monovis en ligne avec une filière et les principales actions des PPAs que nous avons constatées se trouvaient aussi localisées en filière.

Si les PPAs avaient eu une action en amont de la filière, la pression en tête de vis aurait pu évoluer d'une manière différente de la pression en filière. Par exemple, on pourrait penser que les PPAs peuvent se déposer dans l'extrudeuse. Or, nous avons plutôt constaté que la pression en tête de vis et en filière évoluaient simultanément (§ Chapitre IV, Fig. 4.19), et ce même 30 minutes après l'établissement du régime stationnaire. Ceci amène à penser qu'il n'y a pas de tel dépôt dans les autres zones du procédé et que la filière est un lieu privilégié pour l'action des PPAs.

Un autre argument de notre part, qui semble prouver la spécificité de la filière est l'observation du dépôt de PPA. En effet, nous avons constaté que les dépôts fluorés sont toujours quasi-inexistants sur le premier millimètre des inserts ($0 \leq X \leq 1$ mm) (Fig. 6.8 *(a)*), ce qui laisse à penser qu'en amont de la contraction, il n'y a pas de dépôt fluoré se développant.



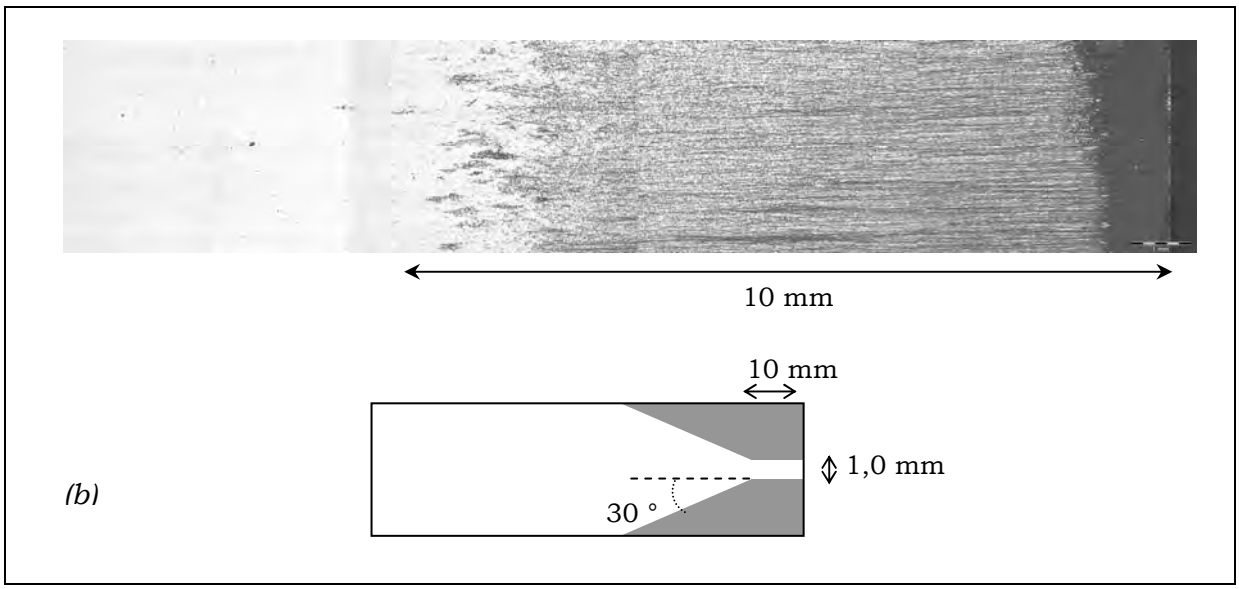


FIG. 6.8: *Photo MEB de la filière après une extrusion à 250 ppm de (FP-2+PEG) dans le régime permanent : (a) sur extrudeuse Brabender, filière à contraction brusque, (b) sur extrudeuse Collin, filière à contraction douce.*

Une extrusion-test dans une autre géométrie de filière semble le confirmer. Nous avons extrudé au Cerdato une concentration de 250 ppm de (FP-2+PEG), dans une filière plate dont la zone terminale est constituée d'un convergent de demi-angle d'entrée de 30° (Fig. 6.8 *(b)*). L'analyse au MEB de la surface de la filière obtenue dans le régime permanent a montré que le dépôt de (FP-2+PEG) (en foncé) ne se formait que dans le canal après le convergent, le reste de la filière étant complètement vierge de toute trace de PPA.

En conclusion, plusieurs faits expérimentaux semblent montrer que les PPAs se déposent spécifiquement à la surface de la filière dans sa partie la plus contraignante, i.e. là où l'entrefer est le plus petit.

II.2 Un dépôt par transport convectif ?

La localisation singulière du dépôt de PPA en filière pose de manière logique la question de savoir pourquoi le dépôt a lieu ici. La filière est la partie terminale du procédé qui permet de réaliser la forme finale des pièces. Ainsi, l'entrefer y est fortement réduit, ce qui entraîne de fortes contraintes dans l'écoulement. L'apparition d'une contraction induit une concentration des lignes de courant, soit donc une concentration de la quantité de PPA, notamment proche des parois du canal.

L'observation du canal et de la contraction que nous avons faite dans la filière transparente au cours des extrusions nous a permis de bien voir cet effet. Comme nous l'avons déjà noté dans le chapitre V (§ Chapitre V, II.2, Fig. 5.7), il est possible de voir les particules fluorées du fait de leur fort pouvoir diffusif, et donc ainsi de voir les lignes de courant dans l'écoulement, si tant est que l'écoulement ne soit pas trop saturé en PPA. La figure 6.9 présente une photo prise juste en fin d'extrusion avec 125 ppm de FP-2 dans le régime permanent. Nous voyons clairement une convergence des lignes de courant, et donc une concentration, vers le centre de l'écoulement.

De plus, nous remarquons que celui-ci apparaît plus clair et de couleur moins laiteuse que la zone centrale de l'écoulement amont : ceci est le signe d'une plus grande concentration en particules de PPA au centre de l'écoulement. L'hypothèse de Kanu et Shaw (1982), reprise par Kharchenko et al. (2003), selon laquelle les PPAs s'accumulent en périphérie de l'écoulement ne semble donc pas valide. Les auteurs se basent d'ailleurs sur la présence d'une zone d'écoulement secondaire, ce qui est une hypothèse abusive étant donné que, comme nous le

notons sur la figure 6.9, il n'y a pas de zone de recirculation dans les écoulements de polymères linéaires, ce qui est aussi noté dans la littérature [Ballenger et al., 1971].

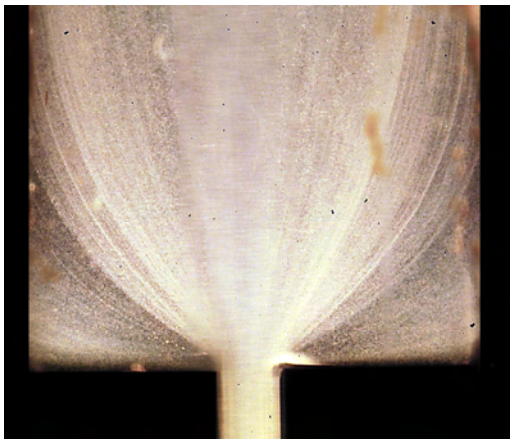


FIG. 6.9: *Photo de l'écoulement avec 125 ppm de PPA FP-2 dans le régime permanent, 137 s^{-1}, 186°C. Hauteur du canal h = 1,45 mm.*

De ce constat, vient l'idée que les particules fluorées ne seraient apportées à la paroi que par convection. Autrement dit, les particules seraient simplement portées par les lignes de courant, sans qu'il y ait d'autres phénomènes. Il est par exemple évident que les tailles micrométriques des particules permettent de négliger la pesanteur : le rapport des forces gravitationnelles sur les forces visqueuses ($\rho gR/\eta\dot{\gamma} \approx 10^{-9}$) est très petit devant 1.

Etudions si d'éventuelles phénomènes de migration des PPAs vers les surfaces métalliques sont viables. On peut supposer deux types de migration possibles, l'un causé par des effets visqueux et l'autre par des effets de tension superficielle.

La caractérisation rhéologique des polymères montre que la viscosité des polymères fluorés est supérieure à celle du PEBDL (§ Chapitre II, II.1.3). Il en résulte que les particules de polymère fluoré ont une plus grande résistance visqueuse que le polyéthylène. La paroi étant sujette aux plus forts taux de cisaillement, il est donc défavorable, d'un point de vue minimisation des contraintes, que les particules fluorées y migrent. De nombreux cas étudiés dans la bibliographie montrent en effet qu'il y a migration préférentielle aux parois des produits de faible viscosité [Hatzikiriakos et Migler, 2005], ce qui ne semble pas être ici le moteur du dépôt fluoré.

Quant au second type de migration, certains auteurs montrent que la faible énergie de surface des fluoropolymères peut en effet être une force motrice. Ainsi, les travaux de Rixens et al. (2005) montrent en statique la migration aux parois de polymères fluorés initialement ajoutés comme additif dans du polychlorure de vinylidène. Par contre, ces phénomènes ont des cinétiques très lentes, typiquement de l'ordre de l'heure, du fait de la très forte viscosité et des très fortes masses des polymères thermoplastiques. Dans notre cas, le temps de séjour dans la filière est de 0,7 s au débit de Q = 2,0 kg/h, ce qui rend une telle migration irréaliste.

Au vu de ces analyses, on peut donc supposer qu'il n'y a pas de phénomène de migration aux parois de la filière.

Ainsi, la seule possibilité restante d'apport de particules fluorées à la paroi est la convection. D'ailleurs, le fait que 0,3 à 1,1 % des PPAs introduits servent effectivement au dépôt en est une autre preuve (§ Chapitre IV et V, Fig. 4.39 & Fig. 5.52). En effet, le volume où les particules portées vont rentrer en contact, ou être tangentes, à la paroi du canal est 2 x Lw x S où 2 x Lw est la surface de la filière et S le rayon moyen des particules. Si on normalise ce volume par celui du canal Lwh où h est la hauteur du canal, on voit que cela concerne 2 S/h du

volume de polymère débité, soit de l'ordre de 0,2 à 0,4 %. Ceci est bien du même ordre de grandeur que la proportion volumique de PPA introduite qui se dépose effectivement.

III D'où vient l'adhésion des PPAs à la filière ?

La deuxième question à se poser est pourquoi les particules arrivant près de la paroi s'y déposent ? La quantité de dépôt fluoré à la paroi n'est pas anodine puisqu'on en introduit quelques centaines de ppm dans le procédé et un dépôt permanent de quelques centaines de milliers de ppm se retrouve sur les parois métalliques de la filière. Or, quand on parle de dépôt, on parle forcément de surface, et donc de phénomènes de mouillage, d'adhésion.

De manière à étudier l'adhésion des PPAs fluorés sur les surfaces métalliques, nous allons étudier dans un premier temps le mouillage en statique des polymères sur les différentes surfaces testées en extrusion. Dans un second temps, nous discuterons des différents types d'adhésion possibles entre les polymères fluorés et les surfaces métalliques.

III.1 Mouillage statique et travail d'adhésion des polymères sur des surfaces métalliques

III.1.1 Méthode de mesure

Pour caractériser le mouillage des polymères de l'étude sur des surfaces métalliques, nous avons développé des essais de mesure d'angle de contact à chaud.

Pour cela, il faut pouvoir faire fondre en statique des amas de polymères semi-cristallins et attendre que la goutte formée arrive à l'équilibre thermodynamique. Du fait de la très forte viscosité des polymères étudiés (§ Chapitre II), les temps d'étalement des gouttes sont longs, aussi faut-il optimiser le protocole de manière à le réduire au maximum :

- une température de chauffage assez élevée doit être imposée, mais sans que cela cause la dégradation thermique des polymères.
- la taille des amas pour former la goutte doit être assez petite. Ainsi, les poudres de FP-1 et FP-2 sont au préalable tamisées, les granulés de PEBDL et de (FP-2+PEG) broyés afin d'obtenir de fines poudres. Notons que la fabrication de poudre fine de PEBDL par cette étape de broyage est assez délicate, car les granulés de PEBDL sont bien compacts. L'obtention de gouttes sphériques à partir de ces poudres a posé de nombreuses difficultés.

Les mesures d'angle de contact à chaud ont été menées au Cerdato sur un goniomètre DGD Fast/60 (GBX, France), qui possède une cellule chauffante pouvant être régulée à haute température (T = 235°C) et inertée par de l'azote gazeux (0,6 bar). Des tas de poudre de polymères de 200 à 400 µm de haut sont déposés sur des plaques métalliques surfacées de la même manière que les inserts servant aux extrusions.

L'ensemble poudre sur surface métallique est ensuite positionné dans la cellule chauffante et le profil des gouttes est acquis sous le logiciel Windrop, permettant de déduire les angles de contact par la méthode du contour à 90°.

III.1.2 Résultats pour le PEBDL, le FP-1 et le FP-2

L'angle de contact des gouttes de polymère est suivi au cours du temps et l'angle de contact à l'équilibre est moyenné sur trois essais. Nous appelons angle de contact sur rectification // ou sur rectification ⊥ quand la formation de la goutte est observée respectivement le long de la rectification ou en travers de la rectification (Fig. 6.11 *(a)*).

Un exemple de mesure d'angle de contact à chaud sur acier rectifié // est présenté sur la figure 6.10.

Les amas se transforment en gouttes symétriques, dont les angles de contact diminuent avec le temps. Pour le PEBDL *(a)* et le FP-1 *(b)*, les angles d'avancée se stabilisent au bout de 100 à

150 minutes environ, et sont très bien reproductibles à l'équilibre. Par contre, les gouttes de FP-2 *(c)* n'arrivent toujours pas à stabilisation au bout de 400 minutes. Ceci est sûrement causé par la forte viscosité du FP-2 en statique (§ Chapitre II, Fig. 2.14). Les valeurs des angles de contact du FP-2 obtenues au bout de 400 minutes surévaluent ainsi la valeur de l'angle à l'équilibre. Cependant, nous les comparerons qualitativement à celles du PEBDL et du FP-1.

Le tableau 6.2 présente, sur les différentes surfaces en acier étudiées en extrusion, les angles de contact du PEBDL et du FP-1 à l'équilibre et du FP-2 au bout de 400 minutes. Nous notons que, quelle que soit la surface, le PEBDL ou les polymères fluorés ne mouillent que partiellement les différentes surfaces métalliques. Ceci permet de comprendre pourquoi tous les dépôts fluorés observés en filière sont hétérogènes et sous forme de gouttes ou de filaments. Par ailleurs, les angles de contact du PEBDL et du FP-1 sont très proches : ces deux polymères mouillent donc de la même manière les surfaces métalliques.

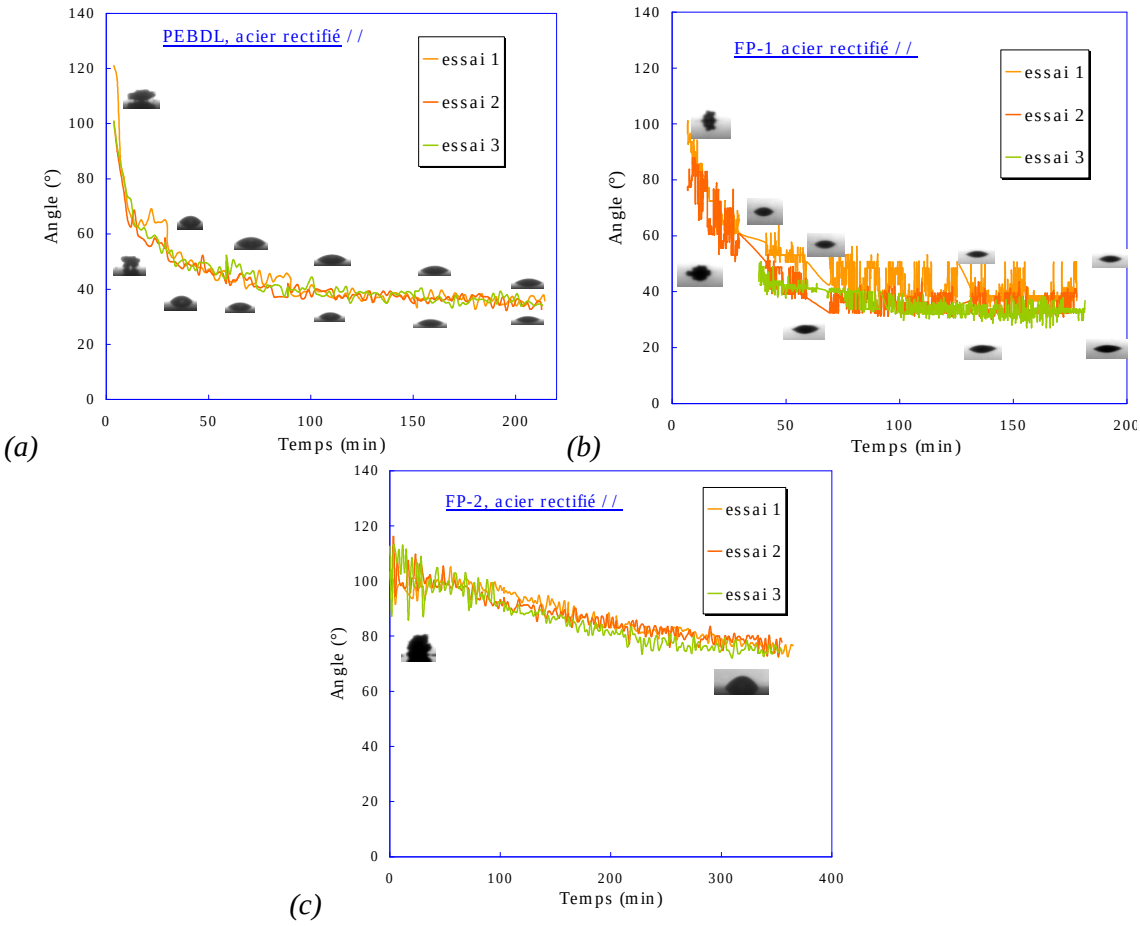


FIG. 6.10: *Atteinte de l'équilibre thermodynamique des gouttes de polymères à partir de l'état solide sur acier rectifié // à T = 235°C. (a) PEBDL, (b) FP-1 et (c) FP-2.*

θ (°)	PEBDL	FP-1	FP-2
Acier rectifié //, S_a = 0,5 µm	36 ± 2	41 ± 3	75 ± 2
Acier rectifié ⊥, S_a = 0,5 µm	51 ± 1	50 ± 3	80 ± 2
Acier poli, S_a = 0,02 µm	42 ± 3	35 ± 2	73 ± 1

TAB. 6.2: *Angle de contact des gouttes de polymères sur différentes surfaces métalliques à 235 °C.*

En ce qui concerne le comportement des polymères sur les différentes surfaces, nous constatons un même effet de la rugosité. L'angle de contact est plus grand sur l'acier rectifié perpendiculairement que parallèlement. L'observation des gouttes au MEB confirme que celles-

ci adoptent une forme allongée dans la direction des sillons (Fig. 6.11). D'après Dwight (1977), la rugosité constitue une barrière d'énergie qui doit être surmontée par le front du liquide. L'auteur montre que, plus la surface est rugueuse, plus l'angle de contact à l'équilibre est grand. Globalement, c'est aussi ce qu'on retrouve entre les angles de contact sur acier poli et sur acier rectifié. On note cependant que l'angle de contact du PEBDL sur acier poli est plus grand que sur acier rectifié //, ce qui ne va pas dans le même sens que pour les autres résultats expérimentaux et ceux issus de la littérature [Adamson, 1990]. La mesure de l'angle comporte d'ailleurs une grande barre d'erreur, il est possible que la surface ait été polluée par des produits organiques, peut-être lors du polissage qui est refait après chaque essai.

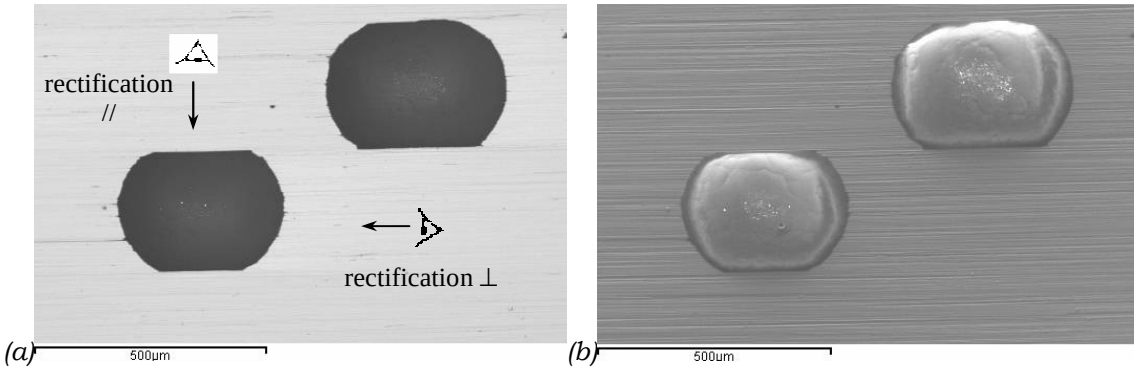


FIG. 6.11: *Gouttes de FP-1 obtenues après 2h30 de chauffe à 235°C à partir de poudre solide sur acier rectifié // (MEB, 15 keV). Détecteurs (a) BSE et (b) SE.*

Il est alors possible de déduire le travail d'adhésion des différents couples polymère/métal par l'équation (6.16) qui s'obtient à partir de la définition du travail d'adhésion et de l'équation d'Young (§ Chapitre II) :

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos\theta) \tag{6.16}$$

où γ_L est l'énergie de surface du liquide. Les angles de contact des polymères liquides sont extrapolés à 200°C en tenant compte de la dépendance linéaire en -0,05°/°C [Wu, 1982].

Le tableau 6.3 présente le travail d'adhésion du PEBDL, du FP-1 et du FP-2 sur les surfaces métalliques à 200°C. Du fait de la faible énergie de surface des polymères fluorés, leur travail d'adhésion sur les surfaces métalliques est bien inférieur à celui du PEBDL, ce qui est donc défavorable d'un point de vue adhésif. On note aussi que c'est le FP-2 qui induit le plus faible travail d'adhésion, mais il faut garder à l'esprit que le réel travail d'adhésion du FP-2 est sous-estimé, puisque l'angle de contact est surévalué. Nous trouvons des valeurs conformes à la littérature pour les travaux d'adhésion du PEBDL sur les surfaces acier qui sont habituellement assez élevés [Wu, 1982, Anastasiadis et Hatzikiriakos, 1998].

En ce qui concerne les différences d'adhésion avec les diverses surfaces métalliques, on peut noter qu'à même rugosité de surface, c'est la rectification ⊥ qui donnent les plus faibles travaux d'adhésion.

	W_a (mJ/m²)		
	PEBDL	FP-1	FP-2
Acier rectifié //	48,1 ± 0,4	27,4 ± 0,5	17,1 ± 0,5
Acier rectifié ⊥	43,2 ± 0,3	25,5 ± 0,6	15,9 ± 0,6
Acier poli	46,5 ± 0,8	28,5 ± 0,3	17,6 ± 0,3

TAB. 6.3: *Travail d'adhésion des polymères sur surfaces métalliques à 200 °C*

En conclusion, l'adhésion des polymères fluorés sur les surfaces métalliques nécessitent moins de travail que le PEBDL, ce qui signifie que l'adhésion des PPAs fluorés est moins bonne que celle du PEBDL sur des substrats acier.

III.1.3 Résultats pour le (FP-2+PEG)

Dans le cas du (FP-2+PEG), nous notons que les gouttes mouillent totalement les surfaces métalliques, mais de manière assez particulière. Comme on peut le voir sur la figure 6.12, nous avons observé la formation de deux types d'étalement :

- Dans le premier type *(a)*, on observe rapidement (moins de 10 minutes) la formation d'un film de faible épaisseur sur la surface métallique, comme s'il y avait désorption d'un constituant. La goutte a ainsi la forme d'une « soucoupe » (30 min) avec deux angles de contact. Ensuite, les deux angles se mettent à diminuer : la partie inférieure de la goutte se met à mouiller totalement la surface en acier et la partie supérieure devient de plus en plus aplatie. Cette dernière n'a pas un angle de contact bien défini avec le film, mais a plutôt une courbure convexe ce qui paraît montrer que l'étalement n'est pas terminé.
- Dans le second type *(b)*, l'ensemble de l'amas initial s'étale comme une goutte classique, et ce n'est qu'au bout d'une heure ou deux qu'on distingue l'apparition d'un film de faible épaisseur sur les bords externes qui mouille totalement la surface.

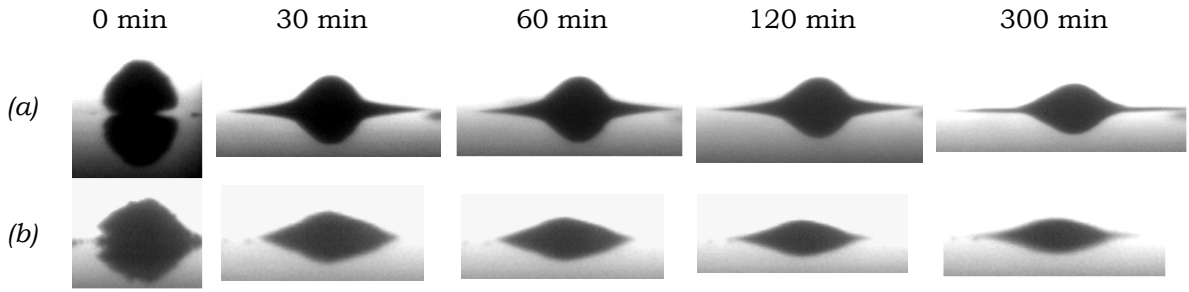


FIG. 6.12: *Evolution du dépôt de (FP-2+PEG) sur acier rectifié // (taille initiale: 540 µm)*

L'analyse au MEB de ces gouttes après solidification (Fig. 6.13) permet de voir que le film très fin qui se forme sur la surface métallique est du PEG[ii] *(d)*, alors que la partie supérieure de la goutte est essentiellement constituée de FP-2 *(c)*.

Ainsi, on observe une stratification de la goutte, avec le fluoropolymère FP-2 qui s'étale sur le PEG, lui-même s'étalant sur la surface métallique. Ainsi, le travail d'adhésion du PEG sur l'acier est égal à $2\gamma_L$ ($\theta = 0$) d'après l'équation 6.16, soit donc à 200°C W_a (PEG/métal) = 60,8 mJ/m^2 (§ Chapitre II, Tab. 2.14). Le travail d'adhésion du PEG sur les surfaces métalliques étudiées est donc le plus important des quatre polymères testés.

De plus, le premier type de goutte (Fig. 6.12 *(a)*) semble être causé par des grains de (FP-2+PEG) contenant une plus grande quantité de PEG que le second type de goutte (Fig. 6.12 *(b)*), du fait de l'étape de broyage des granulés de (FP-2+PEG) qui ne rend pas forcément la composition de la poudre homogène.

Par ailleurs, nous notons que la rectification a aussi une influence sur l'étalement du PEG qui est plus important le long de la rectification (Fig. 6.15). Par contre, la goutte de FP-2 semble s'étaler de manière isotrope sur le PEG qui a gommé la rugosité de surface de la filière. On remarque d'ailleurs que le FP-2 qui, seul, met beaucoup de temps à s'étaler sur la surface métallique, semble dans ce cas mouiller plus rapidement le film de PEG et s'étale davantage.

[ii] Forte présence de l'oxygène et du sodium comme au TOF-SIMS (§ Annexe II.2.3)

Ceci est en accord avec la valeur du paramètre d'étalement du FP-2 sur le PEG qui prédit le mouillage total du PEG par le FP-2 (§ Chapitre II, Tab. 2.14).

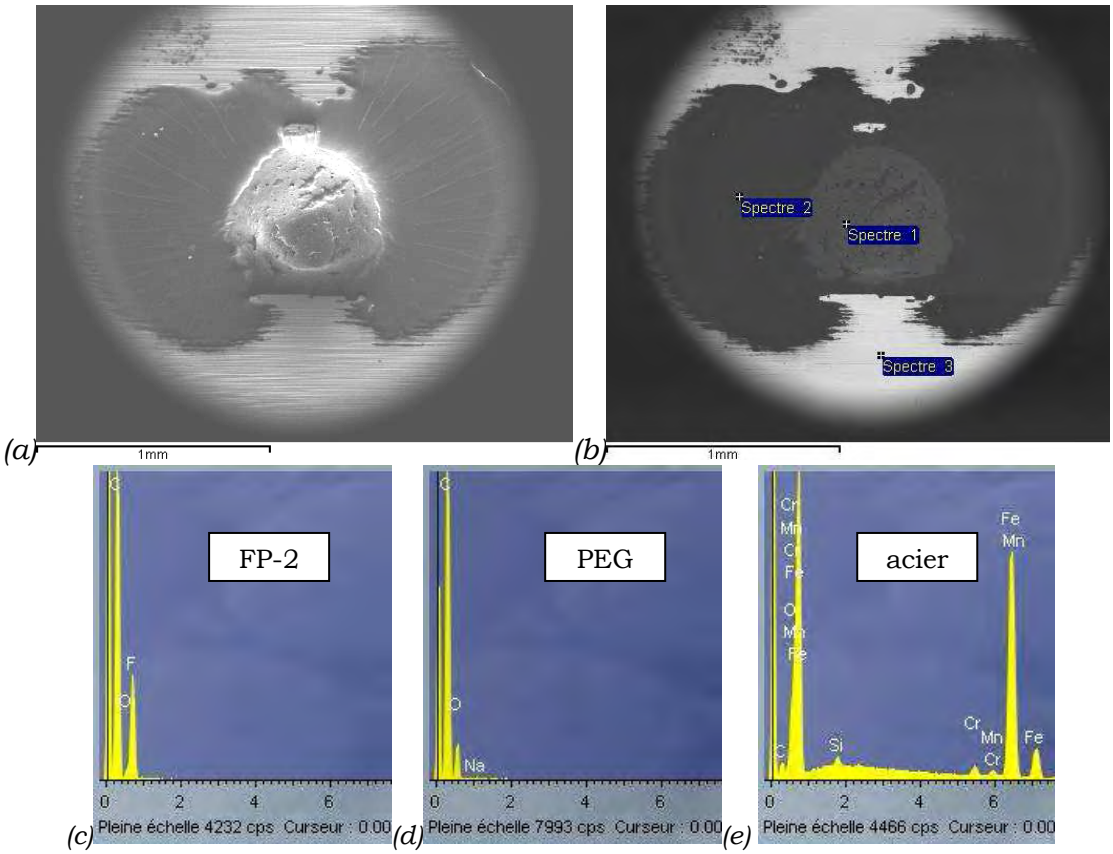


FIG. 6.13: *Goutte de (FP-2+PEG) après 300 minutes à 235°C (MEB, 15 keV) sur acier rectifié //. (a) Détecteur SE. (b) Détecteur BSE. Spectre EDX (c) dans FP-2. (d) dans PEG. (e) de la surface de l'acier.*

En conclusion, on observe le mouillage total du (FP-2+PEG) sur la surface métallique qui s'organise en un premier film de PEG sur le métal, suivi d'un second mouillage du FP-2 sur le PEG. L'adhésion du PEG sur l'acier est de plus très bonne.

III.1.4 Bilan

Ces essais d'angle de contact à chaud sur acier ont permis de caractériser le mouillage et les travaux d'adhésion en statique des polymères de l'étude sur les surfaces utilisées en extrusion.

Ainsi, l'observation du mouillage partiel du FP-1 et du FP-2 permet d'expliquer pourquoi les dépôts observés en filière sont hétérogènes et sous forme de gouttes ou de filaments, tandis que l'observation du mouillage total du (FP-2+PEG) permet de comprendre pourquoi ce PPA s'étale davantage à la surface de la filière et se dépose sous forme de nappe. On comprend ainsi comment et pourquoi la stratification du dépôt de (FP-2+PEG) a lieu (§ Chapitre V, III.6.4) : le PEG de plus faible viscosité et de travail d'adhésion meilleur sur l'acier s'étale sur la filière que le FP-2 mouille ensuite.

De plus, nous remarquons que le faible travail d'adhésion des PPAs FP-1 et FP-2 n'est pas forcément favorable (Tab. 6.4). A l'opposé, l'utilisation de PEG est très favorable car son travail d'adhésion sur les surfaces métalliques est plus élevé que celui du PEBDL. En effet, le travail d'adhésion est l'énergie requise pour enlever le polymère de la surface métallique, il est donc a priori plus facile d'enlever de la paroi les polymères fluorés que le PEBDL, mais plus

difficile d'enlever le PEG que le PEBDL. On voit aussi qu'il est un peu plus favorable d'utiliser une filière rectifiée ⊥ car la différence de travail d'adhésion entre le PEBDL et les autres polymères sur cette filière est plus élevée.

Par ailleurs, Rosenbaum et al. (1995) réalisent une expérience intéressante qui montre que, si on introduit une petite quantité de polyéthylène dans un écoulement de polymère fluoré, celle-ci se dépose à la paroi de la filière et crée du glissement de la même manière que le fait le polymère fluoré dans un écoulement de polyéthylène. Ceci amène non seulement une preuve supplémentaire de la nature interfaciale du glissement, mais confirme aussi que l'adhésion du polymère fluoré à la paroi métallique n'est pas forcément plus favorable que l'adhésion du polyéthylène. D'après les auteurs, le fait que les polymères fluorés se déposent tout de même à la surface des filières dans les écoulements de polyéthylène est causé par le fait que la différence d'adhésion de ces deux polymères est tout de même faible (une vingtaine de mJ/m^2), ce qui ne rend pas improbable l'arrivée des PPAs fluorés à la paroi métallique, d'autant plus que l'écoulement de cisaillement facilite le déplacement du PEBDL de la paroi.

	PE/FP-1	PE/FP-2	PE/PEG
Acier rectifié //	-20,7 ± 0,9	-31,0 ± 0,9	12,7 ± 0,4
Acier rectifié ⊥	-17,6 ± 0,9	-27,7 ± 0,9	17,6 ± 0,3
Acier poli	-18,0 ± 1,1	-28,8 ± 1,1	14,3 ± 0,3

TAB. 6.4: *Différence de travail d'adhésion en mJ/m^2 entre PEBDL et les autres polymères sur les surfaces métalliques à 200 °C*

Rosembaum et al. (1995) notent que dans des écoulements de polymère polaires, comme les polyesters or le polyméthacrylate de méthyle, les polymères fluorés n'arriveraient pas, par contre, à se déposer, car ces polymères polaires ont des travaux d'adhésion sur les surfaces métalliques trop élevés en comparaison de ceux des fluoropolymères. De plus, les particules fluorées s'accumulent aussi en paroi puisque, créant du glissement interfacial, le polyéthylène ne peut adhérer sur celles-ci pour les retirer de la surface.

Enfin, il faut garder à l'esprit que les essais réalisés d'angle de contact sont faits en statique, ce qui ne caractérise pas complètement le comportement réel de mouillage dynamique des PPAs dans les écoulements de cisaillement en filière.

III.2 Types d'adhésion entre le dépôt et la filière

Bien que nous constations un mauvais travail d'adhésion des polymères fluorés sur les métaux, il n'en existe pas moins de l'adhésion, que nous allons tenter d'identifier.

III.2.1 Adhésion par ancrage mécanique

La comparaison des dépôts de FP-2 obtenus sur les filières rectifiées ou polies a permis de voir des différences au niveau de la quantité de fluoropolymères déposée. Ainsi, il semble que la rugosité de surface joue un rôle prépondérant pour l'adhésion des PPAs en filière. En regardant les dépôts aux premiers instants de l'arrivée des PPAs, nous constatons que les stries de rectification sont des sites préférentiels susceptibles d'amorcer le dépôt. Par exemple, la figure 6.14 *(a)* montre qu'au départ le dépôt de FP-1 est situé préférentiellement dans les creux des stries qui sont parallèles à l'écoulement. Dans le cas de la filière rectifiée ⊥, nous retrouvons des gouttes ou amas de FP-2 contre les lignes de rectification (Fig. 6.14 *(b)*).

Par conséquent, l'adhésion par ancrage mécanique est un paramètre important qui a un rôle sur le développement du dépôt. Cependant, il ne semble pas que ce soit le seul type d'adhésion puisqu'à rugosité de surface similaire, une plus grande surface de dépôt a été notée sur l'or que sur l'acier (§ Chapitre V, III.4).

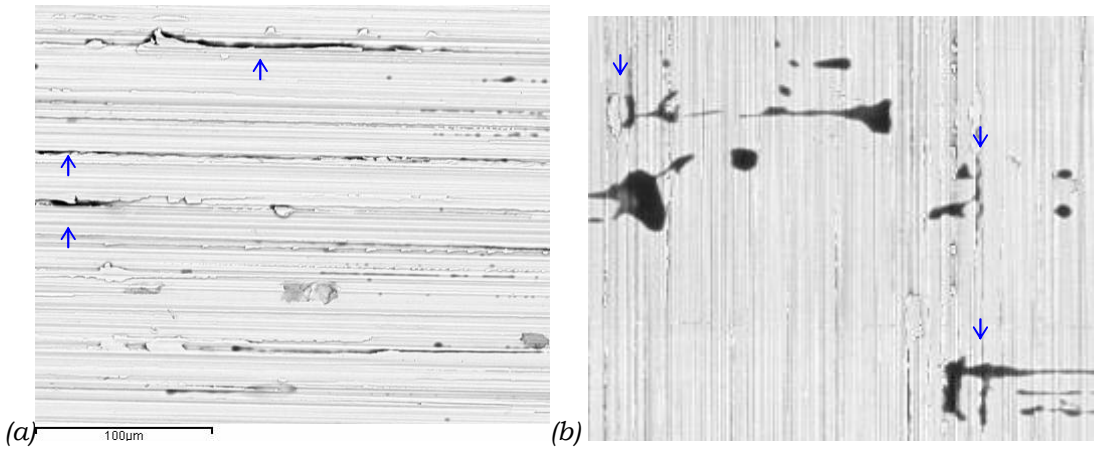


FIG. 6.14: *Dépôt de PPA aux premiers instants du dépôt (MEB, 20 keV) : (a) FP-1 à t = 6 min 40 s sur acier rectifié //, (b) FP-2 à t = 3 min 40 s sur acier rectifié ⊥*

III.2.2 Adhésion par création de liaisons physiques

Un second type d'adhésion à considérer est par liaison i.e. par interactions électromagnétiques [Darque-Ceretti et Felder, 2003].

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre II, le polyéthylène est plus sujet à des interactions faibles de type Lifwshitz-Van der Waals (LW) qu'à des interactions de type acido-basique. De plus, du fait de son fort côté apolaire, le polyéthylène a la plus grande énergie dispersive, ce qui lui confère un travail d'adhésion élevé avec les oxydes métalliques.

Qu'en est-il des polymères fluorés ? Le travail d'adhésion des fluoropolymères étant faible, le dépôt fluoré n'est pas en tout cas lié à la paroi par des liaisons fortes. Ainsi, nous avons constaté qu'un peu de xylène suffit à décoller le dépôt des inserts (§ Chapitre IV, I.2.1).

Le FP-1 n'ayant pas de composante polaire dans son énergie de surface, on s'attend à ce qu'il ait le même type de liaison que le polyéthylène. Par contre, le FP-2 a une petite composante polaire qui peut causer des liaisons acido-basiques et des liaisons H.

Pour déterminer l'existence de liaisons entre le FP-2 et les surfaces métalliques, nous avons réalisé l'analyse infrarouge par réflexion rasante de ces dépôts obtenus à différents débits et sur différentes surfaces métalliques. Les analyses infrarouges sont réalisées à l'aide du spectromètre Nicolet 510 P, et la référence est prise dans l'air sur une lame d'or avant l'acquisition des spectres sur les inserts. La surface des échantillons a été mesurée, avec un angle d'incidence de 80° par rapport à la normale, ce qui donne une épaisseur d'analyse de plusieurs micromètres. Du fait de la forte disparité d'épaisseur des dépôts ainsi que de leur grande hétérogénéité à la surface des inserts, seule une analyse qualitative des bandes infrarouges est possible.

Tout d'abord, nous remarquons sur la figure 6.15 que les bandes infrarouges sont très majoritairement caractéristiques de la phase α du polymère fluoré, ce qui signifie que les macromolécules sont sous leur forme stable non étirée. Dans le cas des dépôts obtenus à Q = 2,0 kg/h sur les filières en acier rectifié // et ⊥, seule la phase α est d'ailleurs présente *(a)*.

Par contre, le fait d'augmenter le débit à Q = 3,0 kg/h *(b)*, ou de mettre une surface en or *(c)* au lieu de l'acier, fait apparaître une peu de phase β. En effet, en regardant de manière plus précise les zones des spectres concernées (Fig. 6.16), on voit notamment que dans ces deux cas :

- les bandes caractéristiques de la phase β à 510 et 840 cm^{-1} sont d'intensité plus grandes (pics entourés en pointillé) ;
- la bande à 1310 cm^{-1} se décale vers les faibles nombres d'ondes ce qui est le signe de l'apparition de la raie à 1280 cm^{-1} de la phase β (voir flèches).

De plus, la bande à 1213 cm^{-1}, qui correspond à la bande de valence F-C-F antisymétrique, est aussi dans ces deux cas d'intensité beaucoup plus importante (pointillé, Fig. 6.15). Ceci signifie que les liaisons dans le CF_2 sont contraintes perpendiculairement au squelette hydrocarbonée C-C-C comme schématisé sur la figure 6.17 *(a)*). En tenant compte de ces deux informations, on peut donc en déduire qu'une partie des molécules est étirée dans leur conformation trans (phase β) avec une asymétrie transversale à l'axe d'étirement : ceci est la preuve que dans le cas de la surface en or et du fort débit d'extrusion de Q = 3,0 kg/h, les chaînes macromoléculaires dans le dépôt sont alignées le long de la surface métallique avec une asymétrie de mouvement causée par la paroi (Fig. 6.17 *(b)*).

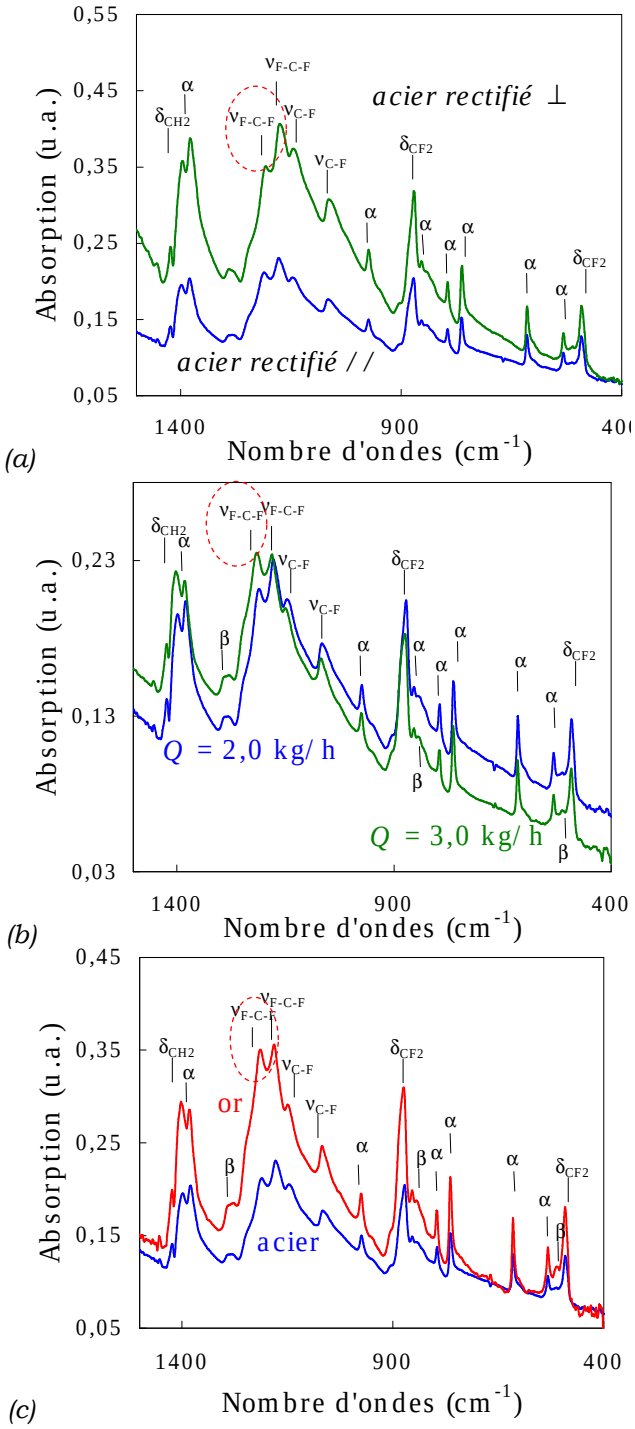


FIG. 6.15: *Spectres infrarouges des dépôts de FP-2 obtenus par réflexion sous incidence rasante de 80°. (a) Acier rectifié, Q = 2,0 kg/h ; (b) Acier rectifié // ; (c) Surface polie, Q = 2,0 kg/h.*

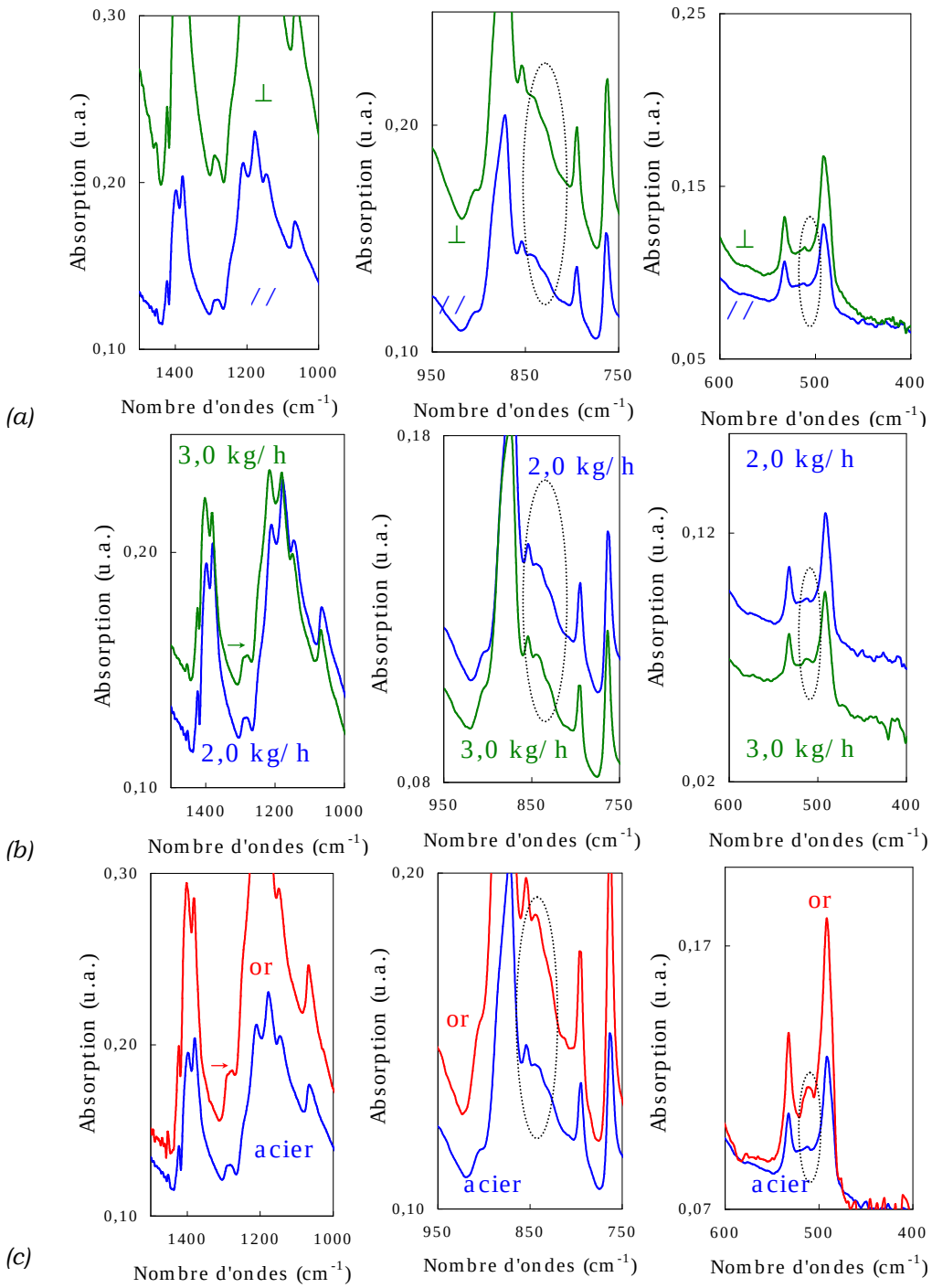


FIG. 6.16: *Spectres infrarouges des dépôts de FP-2 obtenus par réflexion sous incidence rasante de 80°, au niveau des bandes β. (a) Acier rectifié, Q = 2,0 kg/h ; (b) Acier rectifié // ; (c) Surface polie, Q = 2,0 kg/h.*

Du fait de l'alignement des dipôles C–F, la phase β est polaire. Or, Flores et al. (2006) notent qu'en utilisant des PPAs fluorés, les extrudats se chargent électriquement de manière d'autant plus importante que le débit d'extrusion est grand. Les auteurs interprètent ce phénomène comme étant causé par l'ionisation des polymères fluorés, mais il se pourrait bien que ce soit plutôt dû à la formation de la phase β piézoélectrique de manière de plus en plus importante avec le débit. En effet, nous avons observé que le dépôt à Q = 3,0 kg/h était beaucoup plus étalé qu'aux autres débits plus faibles (§ Chapitre IV, III.3). Le fait que le dépôt contienne des chaînes de FP-2 sous conformation trans semble montrer qu'à ce débit, le cisaillement à la paroi étire et contraint davantage les fluoropolymères adsorbés à la paroi.

En ce qui concerne la présence de macromolécules de FP-2 en conformation trans sur l'or, cela ne peut être causé par une contrainte mécanique, mais plutôt par un effet électrostatique. Or, les interactions de l'or sont de type acido-basique [Sharma et al., 2007], la conformation trans polaire du FP-2 pourrait être localement stabilisée par des atomes Au.

Par ailleurs, les spectres infrarouge des différents dépôts sur la figure 6.15 permettent de voir que la bande δ_{CH2} à 1403 cm^{-1}, caractéristique de la formation de liaison H dans les PVDF-HFP, n'est pas déplacée vers les grands nombres d'onde, comme c'était le cas dans les mélanges-maîtres de (FP-2+PEG). Notamment, dans le cas du dépôt sur or ou obtenu au débit de Q =3,0 kg/h, l'intensité de la bande est plus grande, ce qui montre que dans ces cas, il y a encore plus de liaison H dans le dépôt. Ceci est en accord avec le fait que les macromolécules sont alignées dans une conformation trans qui favorise les ponts hydrogènes intermoléculaires (en pointillé, Fig. 6.17 *(b)*). Dans tous les cas, il n'y a donc pas a priori de formation de liaison H avec la paroi métallique.

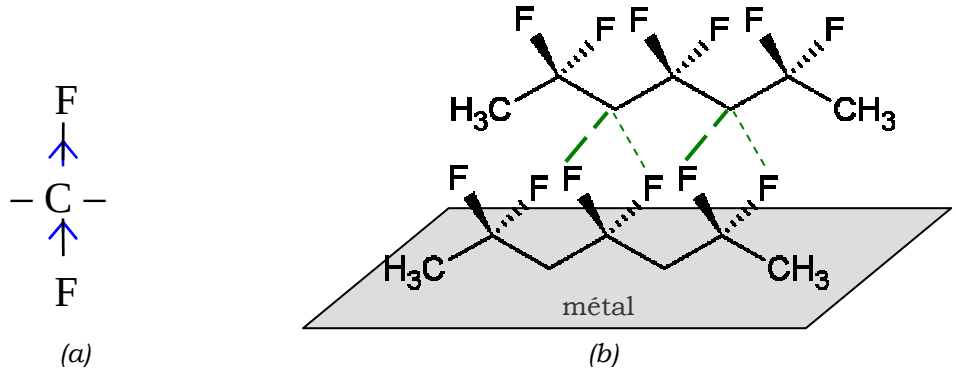


FIG. 6.17: *Vibrations privilégiées des dépôts de FP-2 obtenus sur acier rectifié // à Q = 3,0 kg/h ou sur or poli à Q = 2,0 kg/h. (a) vibrations asymétriques de CF_2 et (b) conformations trans du PVDF avec des liaisons H (pointillés).*

En conclusion, le dépôt de FP-2 ne semble pas former de liaisons H avec la surface métallique et, sauf s'il est contraint, ne semble pas non plus former de liaisons acido-basiques. Tout comme Rosenbaum et al. (1995), nous pensons que ce sont les parties hydrocarbonées apolaires du copolymère fluoré qui se lient préférentiellement à la surface acier, maximisant ainsi le travail d'adhésion.

III.3 La question de l'adhésion sur l'or

Le fait que le dépôt de FP-2 soit plus étalé sur les surfaces en or qu'en acier a paru assez étonnant, mais il a été constaté lors des deux essais d'extrusion (§ Chapitre V, III.5).

Nous rappelons que, contrairement à l'acier, l'or est une surface non oxydée, elle ne peut donc induire que des liaisons électrostatiques de type acide-base de Lewis ou des liaisons hydrogènes. Or, nous venons de voir par spectroscopie infrarouge qu'apparemment, il n'y a pas de liaisons par pont hydrogène entre les polymères fluorés et la filière. De plus, la densité de liaisons hydrogènes est connue pour diminuer avec la température : le procédé étant à haute température, cela ne semble pas favorable à la présence de ce type de liaison.

Pour expliquer que l'adhésion sur l'or du polymère FP-2 est meilleure que celle sur l'acier, on peut envisager plusieurs hypothèses :

- Des liaisons acido-basiques se forment entre le FP-2 et l'or. Plusieurs preuves expérimentales semblent aller dans ce sens. La présence de macromolécules sous conformation trans rend le dépôt polaire du fait de l'alignement des dipôles C-F qui se

trouvent le long de la structure [Cadran, 2006]. Or, comme nous l'avons vu dans le Chapitre II, le fluoropolymère FP-2 a une composante polaire non nulle qui pourrait donc être à l'origine de liaisons, et donc d'adhésion, avec la surface en or. Notamment, Sharma et al. (2007) montrent que les atomes Au sont plutôt des acides de Lewis qui créent des liaisons préférentielles avec les éléments électronégatifs (O, N et F). En effet, les atomes d'Au possèdent un électron non apparié sur leur dernier niveau électronique, ce qui leur confère des propriétés d'acide de Lewis. Cependant, pour que cette hypothèse de liaisons acido-basiques entre le FP-2 et l'or soit valide, il faut que les liaisons créées soient plus fortes que celles ayant lieu entre l'acier et le FP-2. Or dans la littérature, on constate souvent que les énergies de liaison des composés organiques avec l'or sont plus faibles qu'avec les oxydes métalliques [Jansen et Mundring, 1999, Darque-Ceretti et al., 2002]. Cela dépend toutefois beaucoup de l'oxyde métallique se trouvant à la surface : par exemple, les oxydes de fer passivent la surface métallique alors que les oxydes de nickel ne modifient pas trop la conductivité électrique de la surface. Il faudrait donc pouvoir déterminer quels types d'oxydes composent l'extrême surface de la filière utilisée et caractériser son pouvoir acido-basique.

- Une autre hypothèse est que le développement de surface fluorée s'effectue par rejet du polyéthylène. Autrement dit, si la surface en or défavorise l'adhésion du PEBDL en comparaison à l'acier (pas de liaisons LW), le fluoropolymère FP-2 va venir à la surface, mais par défaut, pour minimiser son énergie superficielle. Pour cela, il faudrait voir si la différence de travail d'adhésion du PEBDL entre les surfaces acier poli et or poli est plus grande que celle du FP-2.

En résumé, l'effet bénéfique de l'or sur le développement surfacique du dépôt de FP-2 en filière pourrait être causé par création de liaisons acido-basiques, ou par une interaction par « rejet ». Un moyen de vérifier ce point serait d'augmenter ou de diminuer le pouvoir acido-basique du polymère fluoré. Par exemple, on a vu que le FP-1 n'avait pas d'énergie de surface de type polaire, il pourrait être intéressant d'extruder ce PPA sur la surface en or : s'il y a davantage de dépôt surfacique, la première hypothèse sera discréditée. Ou alors, on peut envisager d'extruder un polymère fluoré de monomère complètement symétrique, comme le polytétrafluoroéthylène, qui n'a pas de propriété acido-basique du fait de son apolarité, mais dont l'effet de la tension de surface sera prédominant (2ème hypothèse).

III.4 Bilan

En conclusion, nous pouvons dire que la question de l'adhésion des polymères fluorés à la paroi des filières n'est pas évidente. En effet, les polymères fluorés mouillent moyennement bien la paroi métallique, ont un faible travail d'adhésion et ne sont pas liés par des liaisons fortes à la surface des métaux. Mais, du fait de leur oléophobie causée par la forte polarisibilité de la liaison C—F, les polymères fluorés préfèrent davantage la paroi métallique que le polyéthylène apolaire, afin de minimiser leurs énergies surperficielles.

Par contre, on peut tout de même améliorer un peu l'adhésion des polymères fluorés en utilisant :

- un agent lubrifiant comme le PEG ;
- une filière de forte rugosité qui favorise l'ancrage mécanique ;

Cependant, on peut se demander s'il est nécessaire d'améliorer l'adhésion des PPAs fluorés à la surface métallique. En effet, le dépôt de faible adhésion peut se développer et se réarranger de telle manière qu'il y ait plus de dépôt en sortie de filière qu'en entrée, et ainsi plus de glissement et de lubrification près de la sortie de la filière, favorable à l'élimination du défaut surfacique.

IV Comment se développe le dépôt ?

Les études expérimentales du dépôt dans le régime transitoire ont permis de constater que les morphologies des dépôts fluorés changeaient avant d'atteindre un équilibre (Chapitre V, III).

Par conséquent, les particules fluorées ne font pas que se poser à la paroi des filières. L'objectif de cette partie est d'analyser toutes les étapes du développement du dépôt et d'en proposer un modèle.

Etant donné que l'observation des dépôts dans le régime transitoire n'a été réalisée qu'avec les PPAs FP-1 et FP-2, nous n'étudierons pas le cas du PPA (FP-2+PEG).

IV.1 Les particules de PPA avant dépôt

Les observations au début de la phase b ont permis de voir des dépôts de FP-1 et de FP-2 d'une taille allant de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de micromètres. Or, les particules de PPA issues des mélanges-maîtres sont de taille micrométrique, i.e. beaucoup plus petites que ces dépôts De plus, dans le cas du FP-2, ils se présentent sous forme d'amas allongés et dans celui du FP-1 sous forme de gouttes et de filaments. On peut donc se poser la question de savoir d'où viennent toutes ces morphologies de dépôt aux premiers instants. Se forment-ils sur les surfaces métalliques ou dans l'écoulement ?

De manière à étudier ce point, nous avons réalisé des coupes des sandwich-polymères récupérés en fin d'extrusion. Les coupes ont été réalisées à l'aide d'une lame de rasoir au milieu de la largeur (Z =0) avant d'être surfacées par cryomicrotomie à -100°C. Etant donné la faible quantité en PPA introduite, seule une centaine de particules a pu être observée au MEB. Cette analyse a montré que les gouttes de FP-1 ou de FP-2 sont globalement rondes, et de taille allant de 0,8 à 7 µm[iii] (Fig. 6.18), i.e. de même taille que les particules des mélanges-maîtres.

Par conséquent, les amas et autres structures complexes se forment bien sur la paroi de la filière, l'écoulement ne contenant que les particules originelles des mélanges-maîtres. Autrement dit, les premiers dépôts de polymères fluorés sont les gouttes micrométriques des mélanges-maîtres.

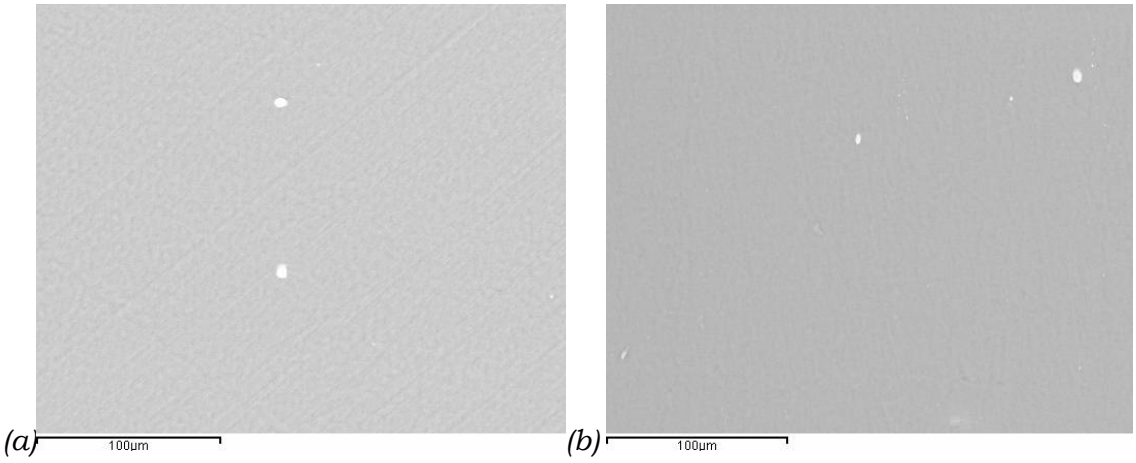


FIG. 6.18: *Particules fluorées dans le canal de la filière. (a) FP-2, 250 ppm, (b) FP-1. 250 ppm de PPA, Q = 2 kg/h^{1}.Le sens de l'écoulement est de gauche à droite.*

Et, en effet, nous avions noté la présence de gouttes micrométriques isolées de taille comparable à celles observées dans les mélanges-maîtres pour le FP-2 (§ Chapitre IV, Fig 4.33) et le FP-1 (§ Chapitre V, Fig. 5.48). Ces gouttes sont aussi présentes dans le régime permanent

[iii] Une étude complémentaire de la taille des PPAs en amont du canal n'a pas non plus permis de voir des particules de plus de 10 µm.

mais sont plus difficilement observables. La figure 6.19 montre un exemple de la présence des gouttes de FP-2 dans le régime permanent sur une surface polie.

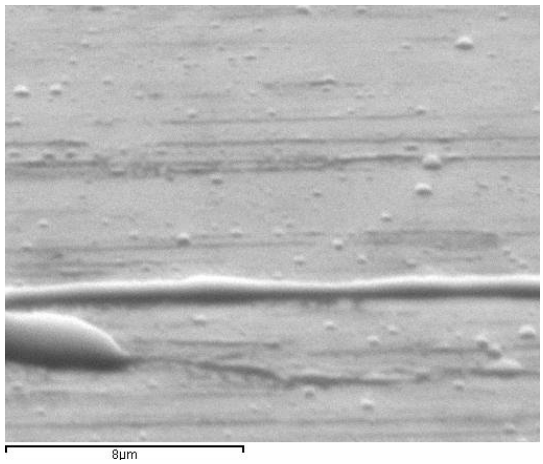


FIG. 6.19: *Petite gouttes et filament de FP-2 observés sur filière en acier poli, après extrusion à 250 ppm (MEB, détecteur SE, surface inclinée à 70°).*

On en déduit que ce sont ces particules micrométriques qui vont être à l'origine de toutes les morphologies se formant au début du régime transitoire.

IV.2 Formation du dépôt dans le régime transitoire

Dans les chapitres précédents, nous avons noté différentes formes de dépôt en début de phase b. Cependant, des dépôts de même forme mais de différentes tailles sont aussi présents en même temps sur la surface. On observe donc une population de dépôt qui croit. Autrement dit, si on les classe suivant leurs tailles, il est possible de voir en très peu d'essais d'extrusion comment se développent les dépôts locaux au cours du temps au début du régime transitoire. Nous allons réaliser cette analyse pour le FP-2 et le FP-1.

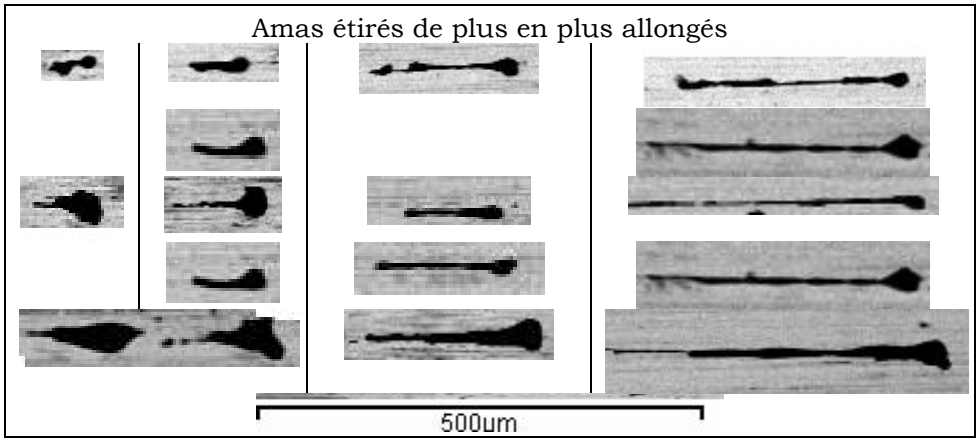
IV.2.1 Développement du dépôt de FP-2

Comme nous l'avons noté dans le chapitre IV, le dépôt de FP-2 est composé en début de phase b d'agrégats allongés de fluoropolymère de deux sortes : des amas compacts allongés jusqu'à 500 µm et des amas effilés et interconnectés allant jusqu'à des tailles de 1500 µm de long (§ Chapitre IV, II.3.2). On peut donc en conclure que les gouttes issues des mélanges-maîtres s'aggrègent à la paroi de la filière pour donner ces amas.

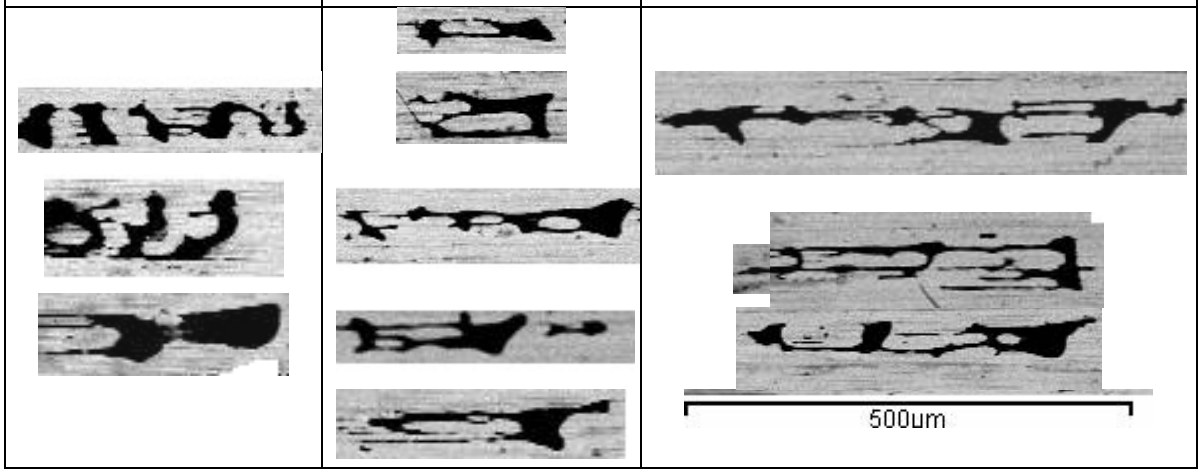
Or, nous remarquons que plus les amas sont de taille importante, plus ils sont allongés et moins compacts, avec un rétrécissement de leur largeur (Tab. 6.5). Ceci suggère que les amas s'allongent au cours du temps. De plus, nous notons que c'est toujours l'avant de l'amas qui est le plus volumineux (comme une « tête »), ce qui semble montrer un déplacement de l'avant des amas qui laissent ensuite une traînée sous forme de filaments.

Enfin, on note que certains petits amas sont en enfilade alors que les autres dépôts plus longs sont systématiquement interconnectés par des filaments. De ce fait, on en déduit que si les amas sont assez proches, ils peuvent rentrer en contact avec les filaments issus de la traînée des amas (Tab. 6.6). On comprend alors mieux la structure complexe de certains gros dépôts qui est en fait le résultat de plusieurs amas qui se sont télescopés (Tab. 6.7).

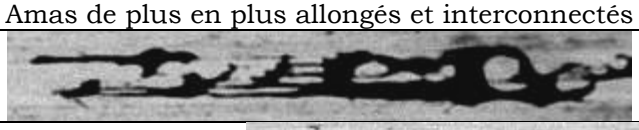
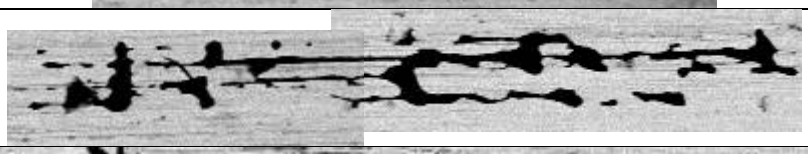
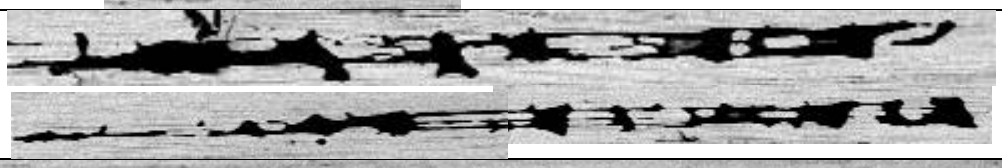
Par ailleurs, ces filaments sont d'épaisseur constante quelle que soit la position sur la filière et égale à celle obtenue dans le régime permanent (§ Chapitre V, III). Par conséquent, les traînées laissées par les amas sont à l'origine des lignes de dépôt observées dans le milieu de la phase b, les nœuds de connection des lignes pouvant être les « têtes » restantes des amas. Enfin, quand les amas s'épuisent, il n'y a plus à la place que de longs filaments.



TAB. 6.5: *Amas « simples » de FP-2 retrouvés sur la filière rectifiée // à t = 3min40 s et t = 5min 30s après une extrusion à 250 ppm.*

Amas séparés	Amas connectés	Amas connectés de plus en plus étirés
		

TAB. 6.6: *Amas multiples et interconnectés de FP-2 retrouvés sur la filière rectifiée // à t = 3min40 s et t = 5min 30s après une extrusion à 250 ppm.*

	Amas de plus en plus allongés et interconnectés
700 µm	
900 µm	
1300 µm	
> 1500 µm	
	500um

TAB. 6.7: *Amas multiples et interconnectés de FP-2 retrouvés sur la filière rectifiée // à t = 3min40 s et t = 5min 30s après une extrusion à 250 ppm.*

Ceci est en accord avec les observations de Migler et al. (2001) qui, par microscopie optique, voient la formation in situ de stries le long de la surface de la filière, de même taille et de même espacement que les lignes de FP-2 (Fig. 6.20). Les auteurs notent de plus que ces stries se sont développées de l'amont vers l'aval, et ne sont pas statiques.

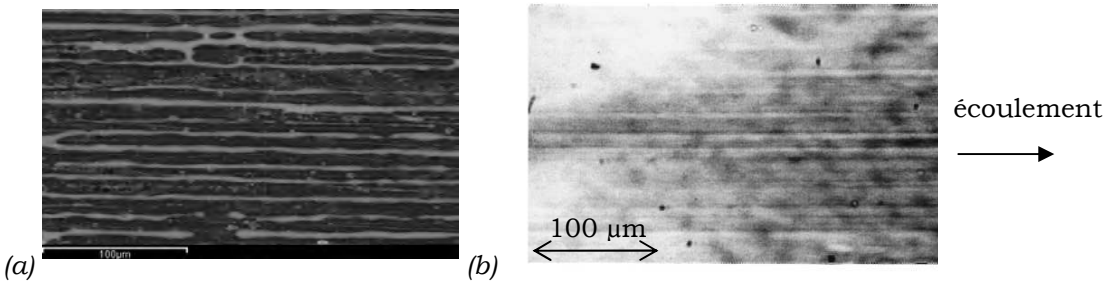


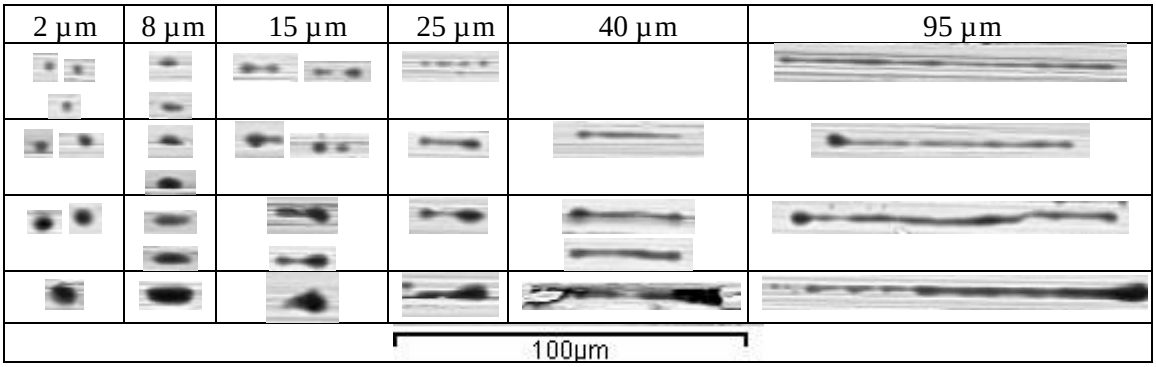
FIG. 6.20: *Comparaison des dépôts fluoré : (a) 250 ppm FP-2, 45 min, extrusion monovis, filière plate (MEB, couleur inversée) (b) 1000 ppm de PDVF-HFP, 166 min, extrusion bivis, filière capillaire [Migler et al., 2001] (Microscopie optique).*

Pour le dépôt de FP-2 sur la filière rectifiée ⊥, nous observons des structures fluorées similaires, ce qui semble indiquer un même mécanisme de dépôt au cours du temps (§ Annexe VIII). Toutefois les amas effilés et interconnectés sont plus larges, avec des connections parallèles à la rectification. De plus, les filaments apparaissent plus fins, tout comme le sont les lignes de dépôt qui finissent par recouvrir toute la filière.

IV.2.2 Développement du dépôt de FP-1

Dans le cas du FP-1, nous avons noté qu'au départ, le dépôt est lui composé de plusieurs morphologies (Tab. 6.8 et 6.9). Nous observons à taille de dépôt croissant :

- des gouttes rondes ou allongées isolées, pouvant atteindre jusqu'à 15 µm de diamètre.
- des sortes de gouttes jumelles interconnectées ou séparées, de taille pouvant aller jusqu'à 25 µm et des gouttes micrométriques alignées sur plusieurs dizaines de micromètres.
- des filaments irréguliers, des filaments et des gouttes alignées de taille pouvant aller de 40 à 150 µm de long.
- enfin, des amas longs de 300 µm qui semblent être causés par des lignes de rectification profondes dans lesquelles viennent se loger les fines gouttes de FP-1.



TAB. 6.8: *Morphologies de dépôt de FP-1 retrouvés sur la filière rectifiée // à t = 6min40s après une extrusion à 250 ppm.*

La difficulté ici pour prédire le développement du dépôt aux temps courts vient du fait qu'il y a de nombreuses structures différentes et de même taille. Ainsi il n'est pas évident de dire qui devient quoi, à part le fait qu'au départ ce sont les particules du mélange-maître qui donnent

naissance aux petits amas. Après, est-ce que les amas donnent naissance à des filaments ou à des gouttes ? On ne peut le déduire à partir de ces observations du dépôt en statique. De même, les filaments n'ont pas la même forme: dès fois, c'est l'avant du filament qui est plus volumineux, d'autres fois c'est l'arrière, voire même le centre.

	Amas de plus en plus allongés
130 µm	
250 µm	
300 µm	
	100µm

TAB. 6.9: *Amas de dépôt de FP-1 de plus en plus allongés et retrouvés sur la filière rectifiée // à t = 6min40s après une extrusion à 250 ppm.*

Le dépôt se développe ensuite dans la phase b sous des morphologies similaires : gouttes et filaments deviennent de plus en plus nombreux à la surface de la filière, sans qu'il y ait de grand changement de morphologie (Fig. 6.21). Les dépôts deviennent toutefois de taille plus importante et, en sortie, il y a davantage de filaments irréguliers. Il semble ainsi qu'il y ait une dynamique entre les gouttes et les filaments, qui font penser à des phénomènes d'instabilités de Rayleigh.

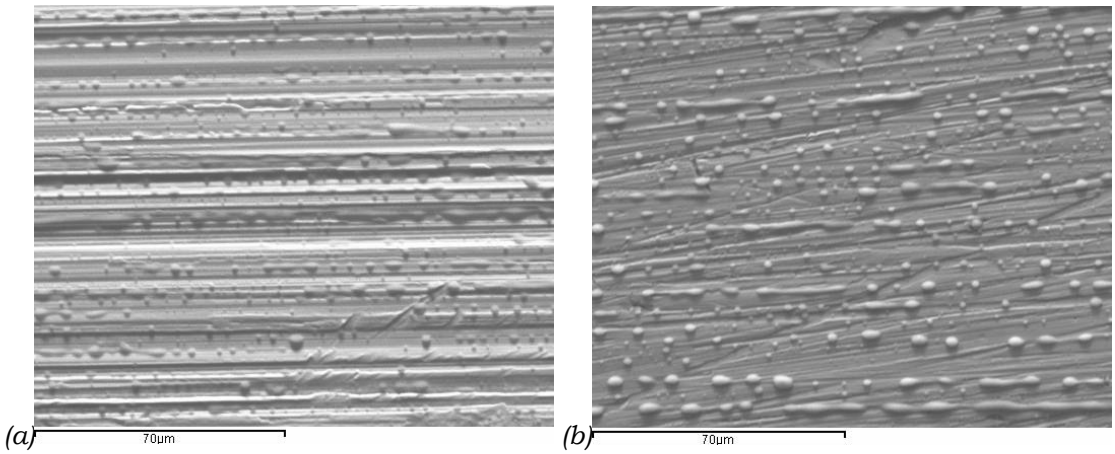


FIG. 6.21: *Dépôt de FP-1 en (X = 15 mm, Z =0): (a) 13min 30s, (b) 45 min.*

IV.2.3 Considérations théoriques

L'étude des morphologies a montré que le développement du dépôt de FP-1 et de FP-2 ne se faisait pas de la même manière.

Toutefois, au départ, les particules issues des mélanges-maîtres se déposent et donnent des amas de taille supérieure à celles des particules originelles : est-il possible de prévoir un tel phénomène ? Il est intéressant de voir si la physique des mélanges de polymères permet de répondre à cette question, étant donné que de nombreuses conditions pré-requises sont similaires à celles de notre étude. En effet, les études théoriques et expérimentales sur la déformation et la coalescence dans les mélanges de polymères ont été réalisées pour des écoulements de cisaillement simple, avec des polymères immiscibles, non réactifs, ayant une phase minoritaire, et où les forces d'inertie et gravitationnelles sont négligeables. Il n'y a que la condition de l'influence des effets de bord qui n'est pas respectée dans notre cas. Cependant, on peut penser que, comme l'adhésion des dépôts fluorés est mauvaise sur les filières métalliques, l'effet de la paroi reste limité et les modèles de coalescence et de déformation/rupture des polymères s'appliquent à notre système. De plus, dernièrement, quelques études se sont

intéressées aux phénomènes en milieu confiné, et montrent que ce sont les mêmes mécanismes de rupture/coalescence qui ont lieu mais les cinétiques sont plus lentes [Cardinaels et al., 2008].

a) Corrélation avec la physique des mélanges de polymères

Nous avons vu dans le Chapitre I qu'il est possible de prévoir les phénomènes de rupture et de coalescence à l'aide du diagramme de taille d'Elmendorp pour les fluides pseudoplastiques.

Nous avons donc placé dans ce diagramme la taille moyenne du FP-1 et du FP-2 en fonction du taux de cisaillement apparent en filière ($\dot{\gamma}_a \approx 137$ s^{-1}) à un débit de Q = 2,0 kg/h (Fig. 6.22). Elles se situent dans la zone II, ce qui signifie que les seuls mécanismes possibles sont ceux de coalescence. Il en est de même dans l'extrudeuse, où les taux de cisaillement sont inférieurs à ceux imposés en filière. Pourtant, l'étude qualitative des tailles de particules en filière a montré que les PPAs avaient la même taille que dans les mélanges-maîtres (§ IV.1).

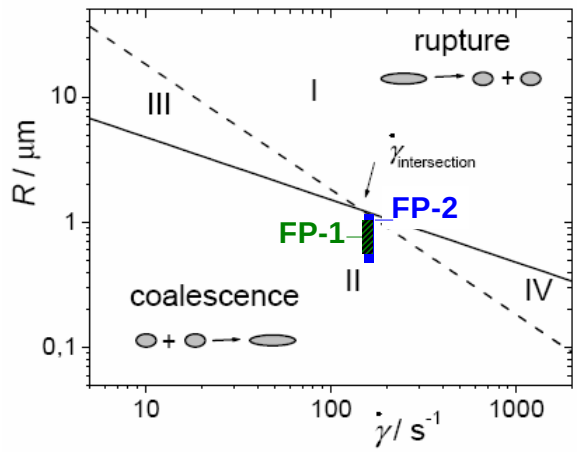


FIG. 6.22: *Taille moyenne des particules de FP-1 et FP-2 à 137 s^{-1} (Q = 2kg/h) dans le diagramme de taille d'Elmendorp (1986).*

Le fait qu'il n'y ait pas eu de phénomène de coalescence en amont du canal peut être dû à la faible concentration en PPA (250 ppm) ainsi qu'au temps de séjour dans l'extrudeuse (105 s) qui entraîne une faible fréquence de collision. En effet, le taux de cisaillement dans l'extrudeuse et en amont du canal est de l'ordre de quelques s^{-1}, il est donc possible d'évaluer la période de collision entre particules (eq. 1.36) :

$$1/f = \frac{\pi}{8\dot{\gamma}\, C \rho_{PE} / \rho_{FP}} \approx 310 \text{ s} \tag{6.17}$$

avec C = 250 ppm (en masse), ρ_{PE}/ρ_{FP} = 0,51 et $\dot{\gamma} \approx 10$ s^{-1}.

Ainsi, la période de collision (eq. 6.17) est plus grande que le temps de séjour dans le procédé, ce qui donne une probabilité de collision négligeable de 0,05 :

$$P_{coll} = \exp\left[\frac{1}{f\, t_{extr}}\right] \approx 0{,}05 \tag{6.18}$$

Il n'y a donc pas de coalescence jusqu'à l'arrivée dans la filière. A la paroi de celle-ci, les particules qui sont suffisamment proches se mettent à adhérer (§ II et III) et vont avoir un temps de séjour qui va augmenter. On peut alors supposer que, comme le temps de séjour des particules adsorbées à la paroi augmente et que l'arrivée en continu des PPAs concentre le

dépôt, cela puisse permettre la coalescence des particules comme prédit par le diagramme de taille d'Elmendorp (1986).

La taille des PPAs va alors augmenter, ce qui va entraîner le passage dans la zone IV ou la zone I du diagramme puisque le taux de cisaillement de 137 s^{-1} impose des conditions d'écoulement situées quasiment au niveau de la croisée de la courbe limite de coalescence et de rupture (Fig. 6.22). Nous rappelons que dans la zone IV, les phénomènes de déformation et de rupture des amas de particules rentrent en compétition avec les mécanismes de coalescence alors que dans la zone I du diagramme, seuls les phénomènes de déformation et rupture sont présents.

Dans tous les cas, on peut déterminer quel mécanisme de rupture ou de déformation est dominant. Pour cela, on peut faire appel au critère de rupture de DeBruijn (1989) développé pour les particules pseudoplastiques dans une matrice newtonienne en cisaillement simple (§ Chapitre I, eq. 1.34).

Le nombre capillaire du FP-1 et du FP-2 est calculé à partir de la taille critique déduite du diagramme de taille après coalescence (R ≈ 1,3 µm), du taux de cisaillement apparent ($\dot{\gamma} \approx 137$ s^{-1}), de la viscosité du PEBDL à ce taux de cisaillement (η_m = 900 Pas) et la tension interfaciale (γ_{AB}(FP-1/PE) = 2,6 mJ/m^2 et γ_{AB}(FP-2/PE) = 4,1 mJ/m^2). Il est ensuite représenté en fonction du rapport des viscosités p avec le critère de De Bruijn (1989) sur la figure 6.23.

Ainsi, le nombre capillaire du FP-1 se situe au-dessus du nombre capillaire critique ce qui prédit bien que les particules de FP-1 sont sujettes à des mécanismes de rupture et de déformation de type instabilité de Rayleigh (§ Chapitre I, IV.2).

Dans le cas du FP-2, le nombre capillaire est en-dessous du nombre capillaire critique, ce qui prédit la déformation des particules de FP-2. De plus, d'après Rumscheidt et Mason (1961), comme le rapport de viscosité du FP-2 vérifie p > 3,8, les amas de FP-2 ne se rompent pas et adoptent une forme ellipsoïdale, ce qui est en accord avec nos observations. Toutefois, on note en plus une asymétrie de l'allongement des filaments de FP-2 : ils ont tous à l'avant une « tête » plus grosse, ce qui n'est pas vraiment prédit dans ces modèles de déformation d'inclusion en écoulement (Tab. 6.5).

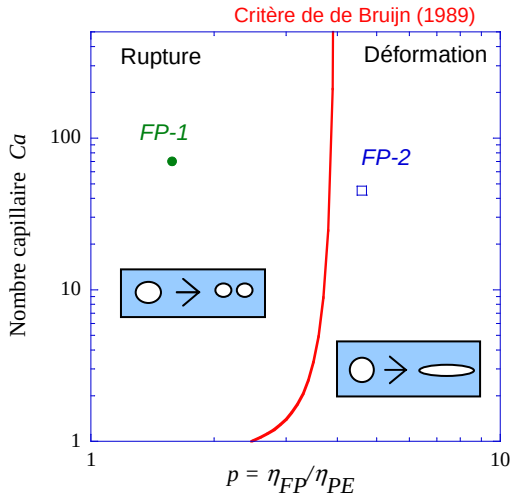


FIG. 6.23: *Nombre capillaire du FP-1 et du FP-2 en fonction de p dans le diagramme avec critères de rupture à 200°C.*

Au vu de cette analyse, on peut résumer les différentes étapes du développement du dépôt prédites par la physique des mélanges de polymère :

- Pour le FP-1, les particules issues du mélange-maître passent dans l'extrudeuse et jusqu'à l'entrée du canal de la filière, sans subir de modification de taille. Puis, en

filière, celles dont le temps de séjour et la concentration augmentent, i.e. à la paroi, commencent à grossir par des mécanismes de coalescence. Arrivant à une taille critique, des phénomènes de déformation et rupture de gouttes par instabilités de Rayleigh apparaissent et créent les différentes morphologies de dépôt observées.

- Pour le FP-2, les particules introduites dans le procédé arrivent de même que le FP-1 jusqu'au canal de la filière sans modification de taille, le seul processus possible étant la coalescence. Les particules de FP-2 qui s'adsorbent à la paroi vont alors commencer à s'agglomérer jusqu'à une taille limite, où les amas vont alors se déformer sous l'effet du cisaillement en filament.

Par conséquent, la physique des mélanges de polymères prédit correctement les différentes morphologies de dépôt observé pour le FP-1 et le FP-2, et permet de comprendre les mécanismes à l'origine de ces différents dépôts.

b) Influence de la concentration introduite en PPA

Etant donné que nous avons fait varier la concentration introduite en PPA dans le procédé, on peut se demander si les mêmes phénomènes vont avoir lieu.

Le principal changement que peut causer une augmentation de la concentration en PPA est une augmentation de la probabilité de collision des particules par de la coalescence. Il est donc intéressant par exemple d'évaluer la concentration en PPA qui va donner une probabilité de collision de 0,5 dans l'extrudeuse :

$$C_{P=1/2} = \frac{\rho_{FP}}{\rho_{PE}} \frac{\pi}{8\dot{\gamma}\, t_{extr} \ln 2} \approx 1060 \text{ ppm} \tag{6.19}$$

Ainsi, à partir d'une concentration massique de 1060 ppm en PPA, une particule sur deux sera sujette à une collision. Quand la concentration introduite en PPA est de 2000 ppm en masse, la probabilité de collision est de 0,69 i.e. un peu plus de deux particules sur trois sont sujettes à une collision. Il est donc probable que dans ce cas, la taille moyenne des particules de PPA arrivant au niveau du canal de la filière soit plus grande que celle évaluée dans les mélanges-maîtres, et que cela influe sur les mécanismes de dépôt en filière.

Nous avons donc réalisé des coupes du polymère sandwich obtenu dans le régime permanent à 2000 ppm de FP-2. Les observations au MEB montrent qu'à une concentration de 2000 ppm il y a des particules de FP-2 qui sont allongées dans le sens de l'écoulement et de taille très disparate pouvant atteindre jusqu'à 70 µm de long, ce qui correspond à peu près à la coalescence de 80 particules de rayon initial de 1 µm (Fig. 6.24). Ces observations confirment qu'il y a bien de la coalescence avant l'arrivée en paroi des PPAs.

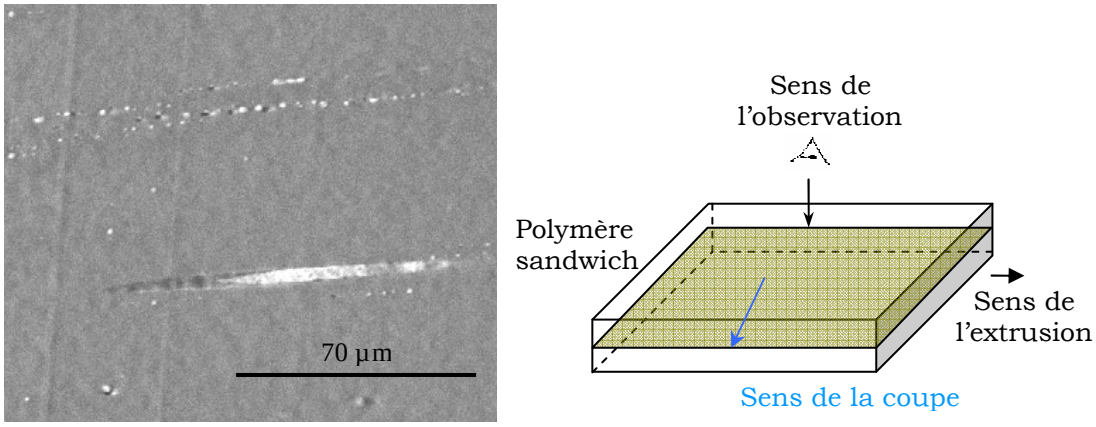


FIG. 6.24: *Photos MEB de coupes longitudinales du canal en (X = 15 mm, Z =0) obtenues avec une concentration en FP-2 de 2000 ppm, Q = 2 kg/h.*

Ainsi, pour des très fortes concentrations en PPA (> 1000 ppm), la taille moyenne des particules arrivant en filière augmente, ce qui entraîne un passage dans la zone III ou/et I du diagramme de taille d'Elmendorp. Dans ce cas, la grande différence de comportement des particules de PPA est que les phénomènes de déformation et de coalescence n'ont pas lieu qu'à la paroi de la filière, mais dans tout le procédé, ce qui pourrait induire une cinétique plus rapide du développement du dépôt.

c) Influence du débit d'extrusion

Un deuxième paramètre qui influe sur le développement des morphologies en filière est le taux de déformation imposé dans le procédé. Ainsi, nous avons testé trois débits d'extrusion (Q = 1,2kg/h, 2,0 kg/h et 3,0 kg/h), qui ont donné respectivement trois taux de cisaillement apparent en filière de 80, 137 et 202 s^{-1}, avec le PPA FP-2 à 250 ppm.

Les taux de cisaillement dans l'extrudeuse étant toujours de l'ordre de 1 à 10 s^{-1}, les seuls mécanismes possibles sont ceux de coalescence. Comme on l'a vu auparavant, la concentration et le temps de séjour sont trop faibles pour permettre un tel phénomène en amont de la filière.

Si l'on étudie les changements induits par une diminution du débit d'extrusion, on s'aperçoit que le taux de cisaillement de 80 s^{-1} donne lieu aux mêmes phénomènes de coalescence qu'à 137 s^{-1} (Fig. 6.25 *(a)*). Par contre, la taille critique des amas permettant les phénomènes de déformation de gouttes est un peu plus grande qu'à 137 s^{-1}, autrement dit, les particules de FP-2 vont davantage coalescer avant d'atteindre la taille critique de déformation/rupture. Cela peut expliquer pourquoi l'épaisseur du dépôt à Q = 1,2 kg/h est un peu plus grande qu'à Q = 2,0 kg/h.

Si l'on étudie les changements induits par une augmentation de débit, on voit que sur le diagramme de taille, le taux de cisaillement de 202 s^{-1} (Q = 3,0 kg/h) permet un phénomène de rupture/déformation des particules de FP-2 en même temps que de la coalescence (Fig. 6.25 *(a)*). Le critère de rupture de De Bruijn (1989) montre que, tout comme à 137 s^{-1}, les particules de FP-2 s'allongent dans le sens de l'écoulement sans mécanisme de rupture (Fig. 6.25 *(b)*). Le fait que les particules fluorées s'allongent dès leur arrivée en filière peut peut-être expliquer pourquoi l'épaisseur du dépôt à ce débit diminue considérablement et pourquoi la structure du dépôt à l'état final apparaît plus en lignes de dépôt étalées pour une même quantité de dépôt.

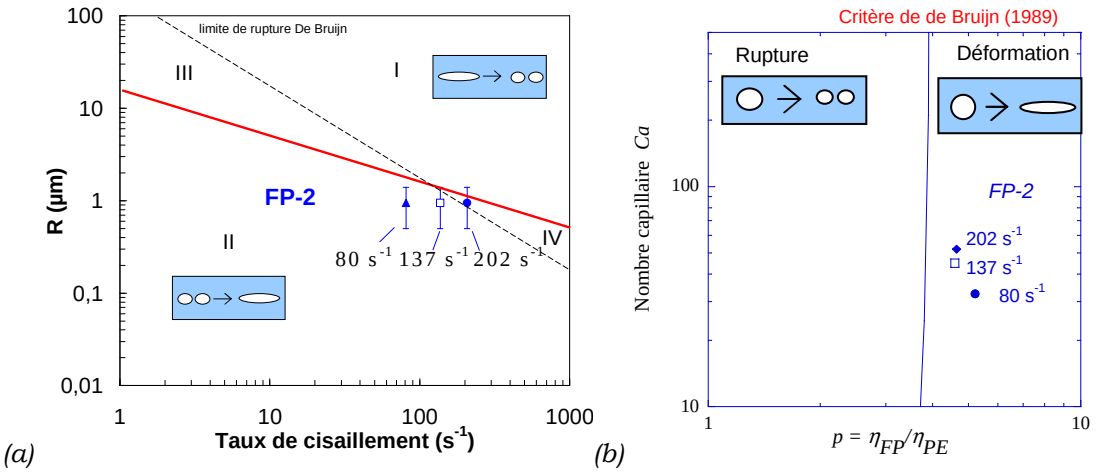


FIG. 6.25: *Influence du taux de cisaillement sur les phénomènes ayant lieu dans les mélanges de polymères : (a) Diagramme de taille et (b) Critère de rupture de de Bruijn (1989).*

IV.2.4 Bilan

L'étude des morphologies des dépôts dans le régime transitoire et l'étude des prédictions de la physique des mélanges de polymères a permis d'établir un scénario cohérent du développement du dépôt de FP-1 et de FP-2 à la surface de la filière. Ainsi, nous montrons que le nombre capillaire et le rapport des viscosités PPA/PE sont deux paramètres intrinsèques contrôlant la morphologie du dépôt fluoré.

IV.3 La répartition du dépôt sur la filière

La physique des mélanges de polymères permet de prédire l'établissement des morphologies de dépôt dans le régime transitoire. Toutefois, elle n'explique pas la répartition du dépôt, ainsi que son évolution au cours du temps. Nous allons donc tenter de comprendre ce point.

IV.3.1 L'accroche initiale du dépôt

Dans les études du dépôt du FP-1 et FP-2, nous avons noté qu'au départ, la densité surfacique de dépôt était quasiment la même sur toute la surface de la filière où l'écoulement est bidimensionnel. Proche des bords latéraux, on comprend que, comme le débit de matière est moins important, la quantité de dépôt est aussi moins importante.

On peut donc se poser la question de savoir pourquoi les PPAs se déposent de manière homogène sur le long de la filière. Autrement dit, pourquoi les particules ne se déposent-elles pas dès leur arrivée dans le canal ? Nous avons même remarqué que, sur le premier millimètre, il n'y avait quasiment pas de dépôt.

Néanmoins, dans certains cas, le dépôt en entrée apparaissait plus dense. En effet, nous remarquons que, dès le début de la phase b, le dépôt est plus important sur les trois premiers millimètres de la filière rectifiée ⊥ (§ Chapitre V, Fig. 5.31). Ceci a aussi été constaté dans le régime permanent quand la filière en or poli a été utilisée (§ Chapitre V, Fig. 5.36). Ainsi, les deux cas qui améliorent l'adhésion des PPAs à la paroi sont aussi les deux cas où il y a plus de dépôt en entrée, ce qui ne semble pas être a priori une coïncidence.

Si les PPAs avaient une forte interaction avec les métaux, on peut imaginer que tous les PPAs arrivant en entrée près de la paroi métallique, seraient attirés par la surface, et donc se déposeraient dès le début du canal. Mais comme l'adhésion n'est pas bonne, on peut supposer qu'il faille une certaine longueur pour que les PPAs arrivent à s'accrocher à la paroi. Néanmoins, nous ne disposons pas d'évidences expérimentales qui nous permettraient de conclure.

IV.3.2 Le dépôt se déplace-t-il ?

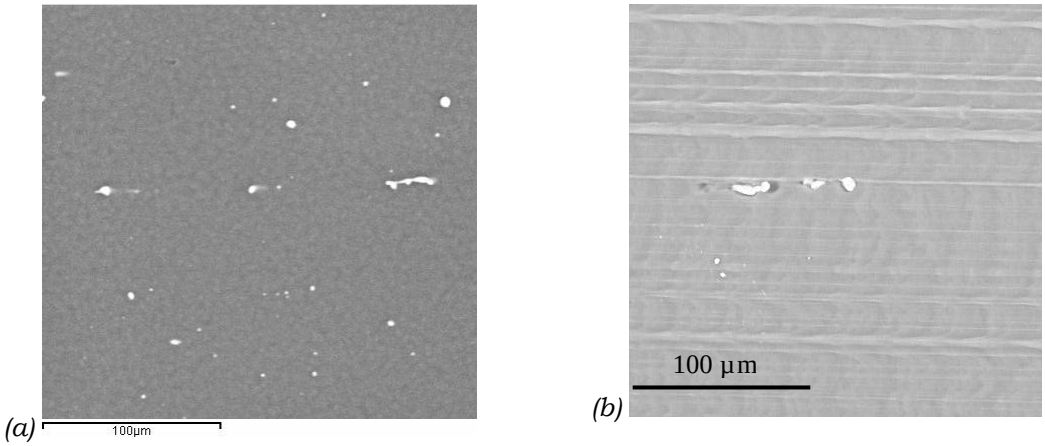
Dans le régime permanent, le dépôt ne change plus de morphologie et a toujours une concentration de dépôt surfacique d'autant plus importante que l'on s'approche de la sortie.

Si le dépôt ne se développe que comme décrit précédemment (gouttes, amas puis filaments ou rupture de filaments), la quantité de dépôt va augmenter au fur et à mesure de l'extrusion mais la quantité de dépôt le long de la filière sera homogène le long de l'écoulement. La physique des mélanges de polymères ne peut expliquer une telle répartition du dépôt, c'est donc qu'il y a un autre phénomène qui se produit.

Nous n'avons pas tenu compte jusqu'ici du fait que le dépôt à la paroi puisse se déplacer sous l'effet du cisaillement. En effet, si ce n'était pas le cas, la quantité de dépôt à la paroi n'atteindrait pas un seuil maximal mais continuerait à augmenter. Plusieurs preuves

expérimentales semblent aussi montrer qu'il y a un équilibre qui se forme avec un débit de sortie du dépôt fluoré :

- L'observation des dépôts fluorés qui « plongent » en sortie de filière sur sa face externe semble indiquer le mouvement du dépôt ainsi que son renouvellement (§ Chapitre IV, II.3.1).
- Les observations au MEB révèlent qu'il y a une densité de particules fluorées plus importante en surface qu'à cœur (Fig. 6.26), ce qui semble être aussi le signe du renouvellement du dépôt, et donc de son déplacement dans le sens de l'écoulement.



38 particules de FP-2 8 particules de FP-2

FIG. 6.26: *Images MEB du centre d'un extrudat (Z = 0) obtenu dans le régime permanent avec 2000 ppm de FP-2 : (a) Surface et (b) coupe longitudinale au milieu de l'épaisseur.*

La question qu'on peut alors se poser est comment se déplace le dépôt fluoré et depuis quel moment ? Supposons que ce soit dès l'arrivée des premières particules de PPA. Nous avons fait une simulation en supposant que :

- Au départ, des particules sphériques se déposent sur la surface de l'insert et sont réparties de manière homogène (Fig. 6.27, t_0 : 2 ou 3 particules par colonne)
- A chaque itération t_i (i ≥ 1), les particules se déplacent d'une colonne, et des particules sphériques se déposent au même endroit qu'au temps t_0.

La figure 6.27 montre ainsi l'évolution de la répartition des particules de PPA et la figure 6.28 l'histogramme de répartition des particules aux itérations correspondantes. On voit qu'au départ, la répartition du dépôt est homogène, tout comme nous l'avons noté expérimentalement. Puis, la densité de dépôt va augmenter à partir du premier tiers de l'insert (t_3), et la zone où il y a le maximum de dépôt va se propager jusqu'à la sortie de la filière (de t_3 à t_{14}). Enfin, la répartition du dépôt ne va plus évoluer (à partir de t_{14}), et va apparaître moins dense en entrée de filière et plus dense vers la sortie, comme nous le constatons effectivement dans le régime permanent. Expérimentalement, les nappes de dépôt surfacique commencent à se lever à l'entrée de la filière lors du milieu de la phase b, puis le maximum de densité surfacique locale de dépôt se propage à la sortie de la filière en fin de phase c. Ceci semble donc indiquer que le dépôt se déplace bien de la même manière que décrit par la simulation. Il se met donc en mouvement soit dès le départ, soit au plus tard dans la première partie de la phase b.

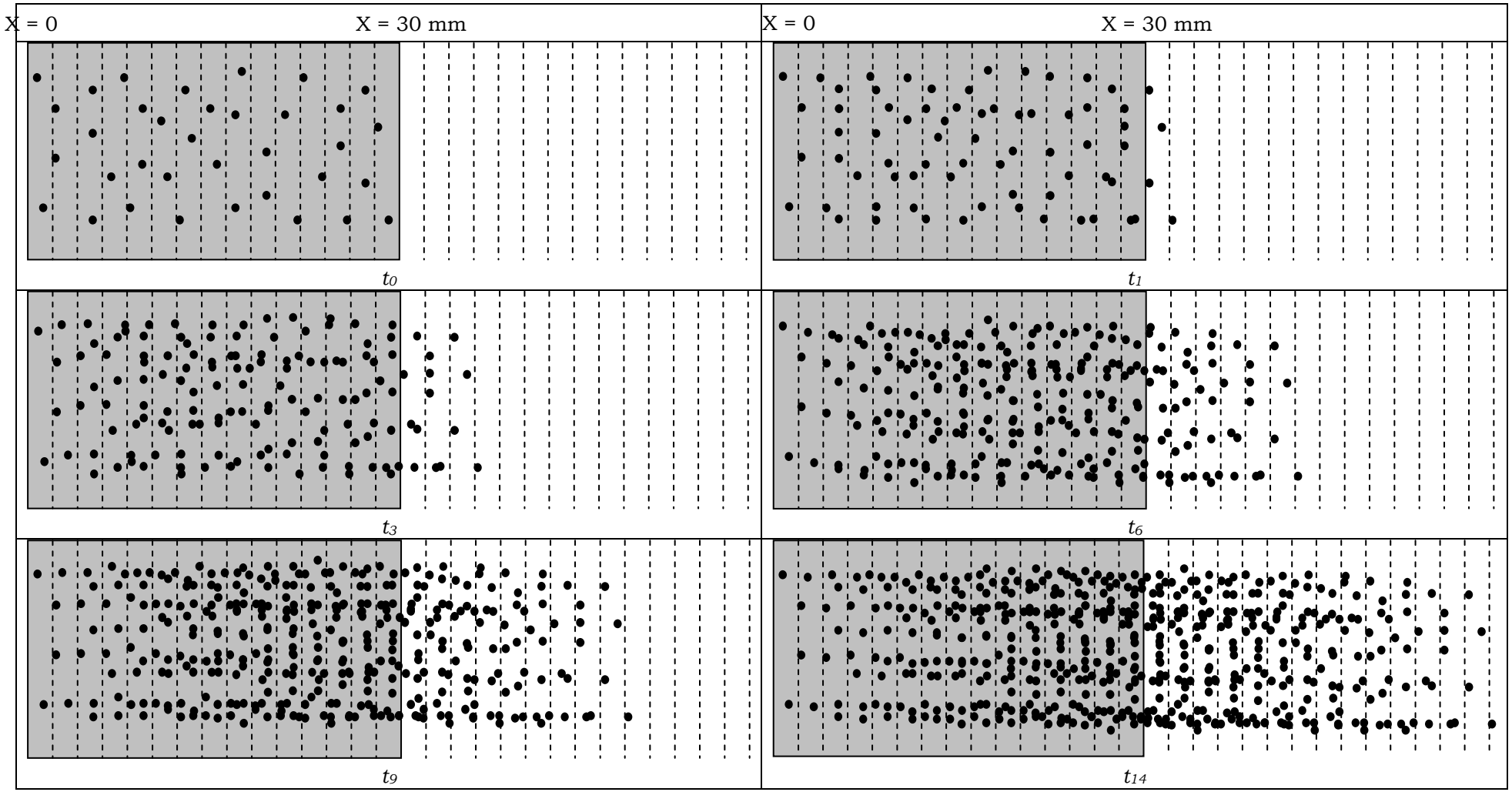


FIG. 6.27: *Etude de l'hypothèse de déplacement du dépôt dès les premiers instants. A chaque itération, le dépôt se déplace d'une colonne et un dépôt équivalent à t_0 est ajouté. La partie grise est l'insert, les points noirs les dépôts de particules de PPA.*

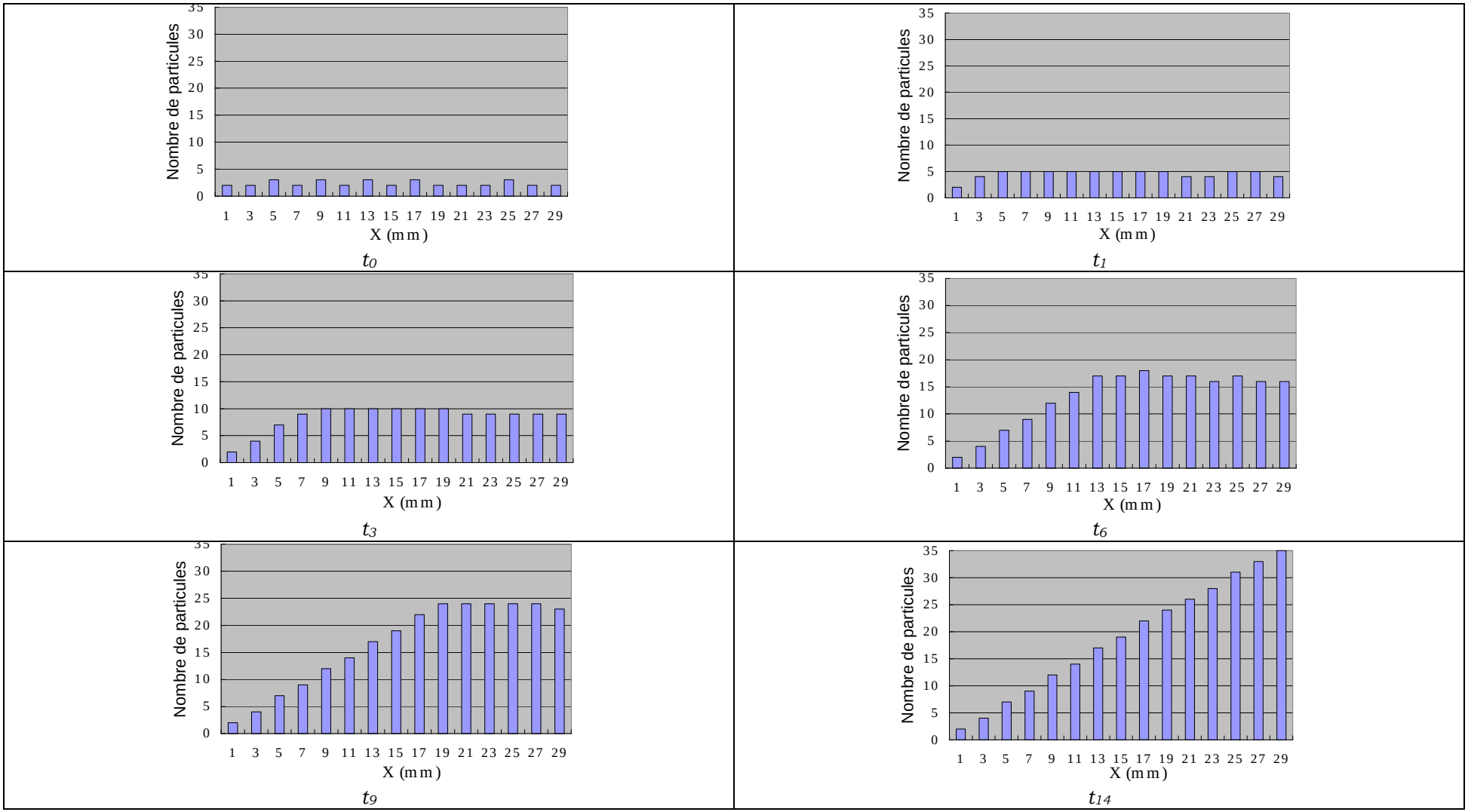


FIG. 6.28: *Histogramme de répartition du dépôt avec l'hypothèse du déplacement du dépôt dès les premiers instants.*

La dernière question qu'on peut alors se poser est comment le dépôt se déplace-t-il ? Une idée peut venir d'un jour morne où il pleut et que vous roulez en voiture…Si une pluie fine frotte quasiment horizontalement la vitre à cause du mouvement de la voiture, de petites gouttes horizontales vont se former et mouiller la surface. On remarque alors que certaines gouttes se déplacent du fait de la prise au vent, alors que d'autres restent immobiles. En fait, les gouttes qui sont en mouvement ont une taille supérieure à une certaine taille critique [De Gennes et al., 2002].

On peut penser que c'est exactement le même problème que nous avons dans le cas des dépôts fluorés. Les dépôts mouillent partiellement la surface de la filière sur laquelle ils sont soumis à des forces de cisaillement. Tant que les forces de résistance visqueuse sont inférieures aux forces capillaires dues à la paroi, le dépôt reste fixe. Par contre, dès que les forces visqueuses sont supérieures, il y a mouvement des particules.

Du fait de l'épaisseur fixe des filaments de FP-1 et FP-2, on peut penser que ce sont les dépôts d'épaisseur supérieure à l'épaisseur finale qui vont être poussés par l'écoulement et se déplacer vers la sortie. Par exemple, au débit de Q = 2,0 kg/h, l'extrusion avec 250 ppm de FP-2 sur insert rectifié // donne une épaisseur moyenne de 3,5 µm. Etant donné que l'angle de contact des gouttes de FP-2 est voisine de 60°, cela fait donc un volume de 10 μm^3 qui est au moins nécessaire pour que le dépôt se déplace, soit donc de 3 à 4 particules de FP-2 du mélange-maître. Ainsi, il apparaît qu'il faille la coalescence de quelques particules issues du mélange-maître pour induire le déplacement du dépôt.

IV.4 Bilan sur les mécanismes de dépôt

Pour prédire la forme du dépôt de l'échelle locale (~ µm) à l'échelle de l'insert (plusieurs dizaines de mm), nous venons de montrer qu'il faut non seulement tenir compte des mécanismes de coalescence, rupture et déformation des dépôts fluorés, mais aussi de ceux induisant le mouvement du dépôt. Ces deux mécanismes sont conjointement à l'origine de la morphologie des dépôts, de leur épaisseur et de leur répartition le long de la filière.

Ces mécanismes dépendent du rapport de viscosité du polymère extrudé et de la phase dispersée, ainsi que du nombre capillaire, i.e. de la taille des PPAs et des propriétés rhéologiques et énergétiques des polymères fluorés.

V Comparaison avec le modèle de transport convectif

Dans le Chapitre I, nous avons présenté le seul modèle proposé dans la littérature pour expliquer les dépôts de particules de PPAs en filière (§ Chapitre I, II.4.1). Nous allons maintenant discuter ce modèle de transport convectif proposé par Kharchenko et al. (2003) et étendu par Bigio et al. (2005). Pour cela, nous allons analyser les hypothèses et comparer nos résultats expérimentaux avec les prédictions du modèle, avant de proposer des pistes pour une nouvelle modélisation.

V.1 Etude des hypothèses du modèle

Tout d'abord, nous allons étudier une par une les hypothèses de ce modèle.

1. La première supposition du modèle est de considérer que seules les particules de PPA se trouvant sur les lignes de courant suffisamment proches des parois vont se déposer. En pratique, cela signifie qu'une particule de rayon S doit, pour se déposer à la paroi, être portée par une ligne de courant située à une distance inférieure ou égale à S de la paroi. En réalité, cela sous-entend deux hypothèses :

a. La première est que les particules fluorées ne sont apportées à la paroi que par convection. Nous avons montré dans la partie II qu'effectivement, les particules de PPAs fluorés semblent subir simplement le transport convectif causé par l'écoulement qui se contracte en filière.
b. La deuxième est que toutes les particules remplissant la condition de proximité de la paroi vont se déposer. Les polymères fluorés abaissant l'énergie de surface de la filière et étant très incompatibles avec le PEBDL (§ Chapitre II), cela permet l'adsorption des particules fluorées sur les surfaces métalliques mais ne la rend pas obligatoire. En effet, n'oublions pas que l'adsorption d'une particule fluorée nécessite simultanément la désorption du même volume de polyéthylène, et nous avons vu que d'un point de vue énergétique, cela n'est pas forcément favorable (§ III).

2. La seconde grande hypothèse du modèle est que les particules remplissant les conditions décrites ci-dessus, se déposent à partir de l'entrée du canal. Or, il semble que, au vu des résultats présentés dans les chapitres précédents et analysés dans la partie IV, cela soit une hypothèse abusive. Cependant, les auteurs ne se servent pas réellement de cette hypothèse puisqu'ils font un bilan de masse global d'entrée et de sortie de dépôt en PPA en filière, la localisation précise du dépôt ne rentrant pas en compte.

3. Enfin, les auteurs supposent que les particules forment une couche de dépôt en entrée qui va alors progresser vers la sortie de la filière. Là encore, on note en fait plusieurs hypothèses :

a. La première est que la couche de dépôt est uniformément homogène. Or, d'après nos multiples essais, cette hypothèse n'est pas vérifiée (§ Chapitres IV et V). De plus, nous avons vu, dans le chapitre IV, qu'il est possible de relier la disparition du défaut surfacique à la présence de dépôt fluoré sur la sortie de la filière. Or, le défaut de peau de requin commence à disparaître par de fines génératrices. Si une couche de dépôt se développait de l'entrée vers la sortie, le défaut devrait alors s'éliminer d'un seul coup en fin de régime transitoire, ce qui n'est pas le cas.

b. Le second point supposé est que le dépôt est en mouvement à la paroi de la filière dans le sens de l'écoulement. Ceci nous semble effectivement vrai pour les diverses raisons discutées dans le paragraphe IV.3.

En conclusion, l'hypothèse d'un dépôt par transport convectif, qui est à la base du modèle de Kharchenko et al. (2003) et Bigio et al. (2005), semble bien plausible. De plus, le déplacement du dépôt le long de la filière est aussi confirmé par nos expériences. Par contre, toutes les hypothèses du modèle ne sont pas valides comme l'homogénéité du dépôt et son accroche en entrée de filière.

V.2 Comparaison du modèle avec nos expériences

L'hypothèse principale du modèle nous semblant correcte, il est intéressant de comparer ce modèle ave nos résultats expérimentaux. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, il permet de prédire l'épaisseur du dépôt d et le temps d'arrivée au régime permanent t_f (§ Chapitre I, II.4.1) :

$$d = \sqrt{\frac{2\rho_{PE}CSb}{\rho}} \tag{6.20}$$

$$t_f = \frac{dL}{\rho_{PE} / \rho_{FP} C S V_s} \propto \frac{dL}{\rho_{PE} / \rho_{FP} C S \dot{\gamma}_{PE}} \tag{6.21}$$

avec $b = V_s / \dot{\gamma}_{PE}$ *(µm)* la longueur de glissement définie par le modèle de Brochard et de Gennes (1993). Les autres termes de l'équation sont V_s la vitesse de glissement à la paroi *(mm/s)*, $\dot{\gamma}_{PE}$ le taux de cisaillement à la paroi du PE s'écoulant *(s^{-1})*, *S* le rayon de la particule de PPA *(µm)*, *C* la concentration massique introduite en PPA *(kg/kg ppm)*, *d* l'épaisseur du dépôt *(µm)*, *L* la longueur de la filière *(mm)*, ρ_{FP} la masse volumique du PPA *(kg/m^3)* et ρ_{PE} la masse volumique du PEBDL *(kg/m^3)*.

V.2.1 Epaisseur du dépôt dans le régime permanent

D'après Kharchenko et al. (2003), l'épaisseur du dépôt *d* dans le nouvel état d'équilibre avec PPA dépend de la racine carrée de la concentration initiale en PPA et du rayon des particules fluorées ($d = f(\sqrt{CS})$), les autres termes étant des constantes.

- Le premier paramètre que nous allons confronter à nos résultats expérimentaux est la concentration introduite en PPA *C*. Les épaisseurs moyennes des dépôts de FP-2 obtenus avec trois concentrations *C* = 250, 500 et 1000 ppm (§ Chapitre V, III.2.2), sont tracées en fonction de $\sqrt{C}$ (Fig. 6.29). Ainsi, on note que l'épaisseur moyenne du dépôt augmente bien avec la concentration et la régression linéaire $d = f(\sqrt{C})$ donne un coefficient de détermination R^2 assez correct.

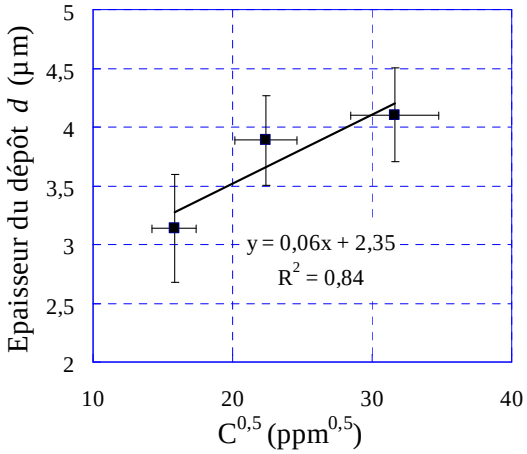


FIG. 6.29: *Comparaison de nos résultats expérimentaux avec le modèle. Epaisseur du dépôt en fonction de la concentration en PPA. La taille des particules de PPA S est la moyenne en nombre.*

- Le deuxième paramètre dont semble dépendre l'épaisseur du dépôt est la taille des particules de PPA. Si on trace $d = f(\sqrt{CS})$ pour toutes les conditions expérimentales testées avec les PPAs FP-1 et FP-2, on ne note pas de proportionnalité entre les deux paramètres, bien qu'on observe une tendance à l'augmentation de l'épaisseur du dépôt en fonction de $\sqrt{CS}$ (Fig. 6.30 *(a)*). Ceci est causé par le fait que de nombreuses conditions expérimentales donnent le même $\sqrt{CS}$ et pourtant induisent des épaisseurs de dépôt différentes. C'est notamment le cas des études sur l'influence de la surface de la filière ou du débit d'extrusion sur l'action des PPAs.
- Enfin, certains auteurs, comme Bigio et al. (2005), pensent que c'est la taille en poids qui influe sur le dépôt en filière, étant donné que le modèle de transport convectif et de dépôt est un phénomène de transfert de masse. Or, dans le tracé des courbes précédentes, nous avons utilisé

la taille moyenne en nombre des particules de PPAs. La figure 6.30 *(b)* représente l'évolution de l'épaisseur du dépôt en fonction de $\sqrt{CS}$ avec *S* la taille moyenne en poids des PPAs. Il apparaît que la régression linéaire est un peu meilleure, notamment elle prédit mieux la différence de comportement du FP-1 (pointillé) de taille moyenne en poids plus faible que le FP-2 (Tab. 6.10).

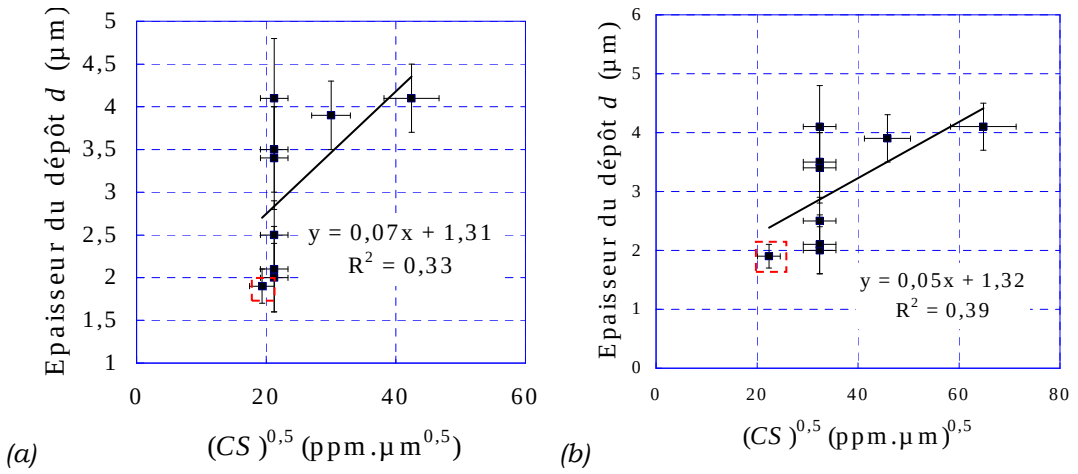


FIG. 6.30: *Comparaison de nos résultats expérimentaux avec le modèle. Epaisseur du dépôt en fonction de la concentration et de la taille des particules de PPAs. Le rayon des particules de PPA S est (a) la moyenne en nombre et (b) en poids.*

- Enfin, notons que nous n'avons pas intégré les données relatives au PPA (FP-2+PEG) étant donné, qu'a priori, ce modèle ne s'applique pas à des composés mixtes. De plus, il n'est pas évident d'évaluer la concentration introduite *C*. En effet, faut-il prendre la concentration totale introduite (250 ppm) ou simplement celle en fluoropolymère FP-2 (137 ppm) ?

En conclusion, bien que l'expression de l'épaisseur évaluée par Kharchenko et al. (2003) prédit les dépendances en la concentration, il semble que le modèle soit incomplet.

V.2.2 Temps d'arrivée au régime permanent

Le deuxième point que prédit le modèle d'apport convectif est la fin du régime transitoire.

a) Influence de la concentration en PPA

Bigio et al. (2005) montrent notamment que le temps d'arrivée à l'équilibre t_f est inversement proportionnel à la concentration introduite en PPA *C* (eq. 6.21). Or, la figure 6.31 montre que les courbes de pression et d'élimination de la peau de requin aux différentes concentrations testées en FP-2 ne se superposent pas une fois le temps normalisé par 1/*C*.

En fait, les auteurs du modèle n'ont pas tenu compte du fait que le temps d'arrivée à l'équilibre est aussi proportionnel à *d*, lui-même proportionnel à $\sqrt{C}$, ce qui donne en réalité $t_f \propto 1/\sqrt{C}$. Si l'on normalise plutôt les courbes par $1/\sqrt{C}$, celles-ci se superposent alors bien jusqu'à milieu de la chute de pression (Fig. 6.32).

Ainsi, le temps t_f s'exprime plutôt par l'équation suivante :

$$t_f \propto \frac{L}{\dot{\gamma}_{PE}} \sqrt{\frac{\rho_{FP}}{\rho_{PE} CS}} \qquad (6.22)$$

Soit en remplaçant le taux de cisaillement à la paroi $\dot{\gamma}_{PE}$ par l'expression du débit de matière Q dans une filière plate (§ Chapitre 3, eq. 3.2):

$$t_f \propto \frac{Lwh^2}{Q}\sqrt{\frac{\rho_{PE}\rho_{FP}}{CS}} \tag{6.23}$$

Ce temps dépend donc aussi du débit d'extrusion en $1/Q$ et de la taille moyenne des particules en $1/\sqrt{S}$, i.e. de deux autres paramètres que nous avons étudié précédemment dans le Chapitre 5, et que nous allons maintenant comparer avec le modèle.

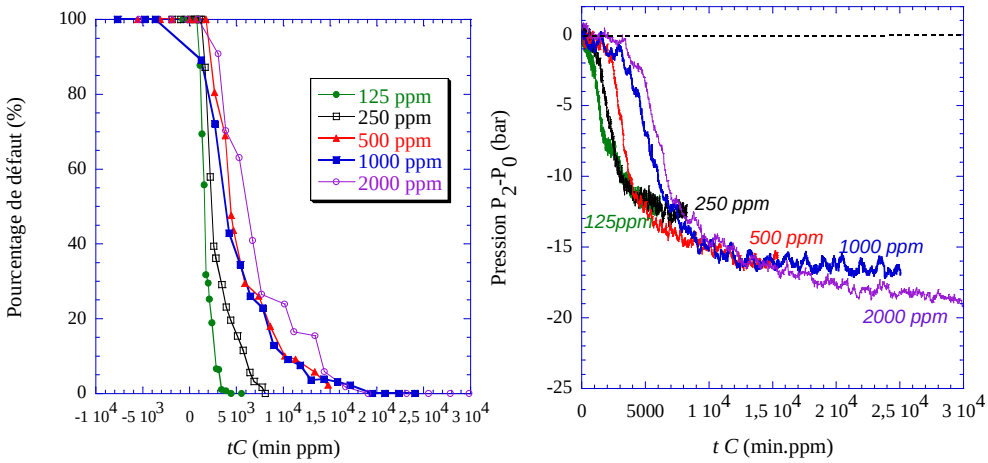


FIG. 6.31: *Courbes d'évolution du défaut surfacique et de la pression en filière en fonction de la concentration en FP-2 et normalisées par 1/C.*

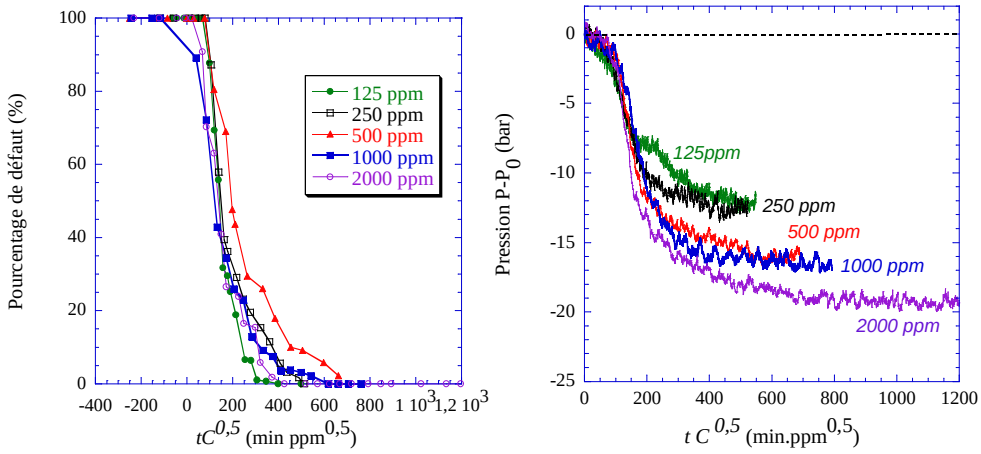


FIG. 6.32: *Courbes d'évolution du défaut surfacique et de la pression en filière en fonction de la concentration en FP-2 et normalisées par* $1/\sqrt{C}$.

b) Influence du débit d'extrusion

Les courbes d'élimination du défaut de peau de requin et de la chute de pression en filière normalisées en temps par 1/Q sont représentées sur la figure 6.33 pour les trois débits testés (Q = 1,2 ; 2,0 et 3,0 kg/h). Dans ce cas aussi, les courbes se superposent assez bien, sauf pour la fin de la courbe de pression avec Q = 3,0 kg/h où le niveau de pression final est bien inférieur à celui obtenu aux deux autres débits.

Par conséquent, la cinétique d'action du PPA FP-2 semble aussi évoluer en 1/Q.

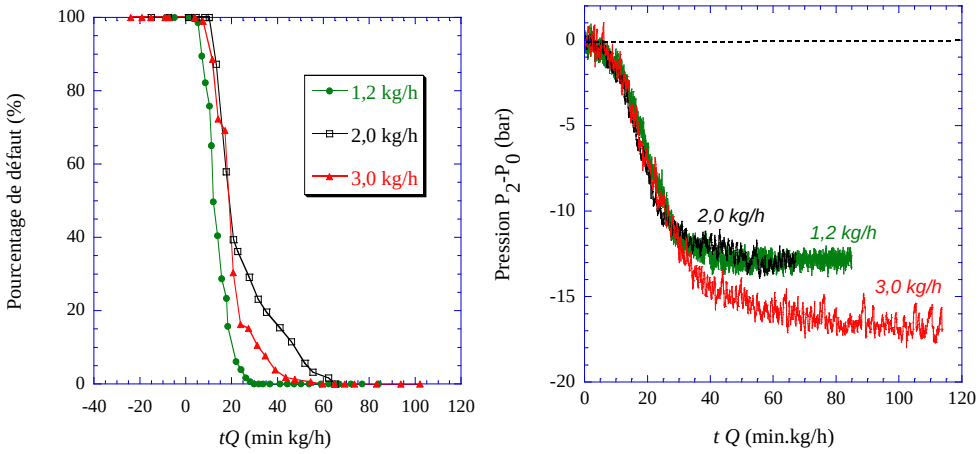


FIG. 6.33: *Courbes d'évolution du défaut surfacique et de la pression en filière en fonction du débit d'extrusion et normalisées par1/Q (250 ppm de FP-2).*

c) Influence de la taille du PPA

La plupart des études sur les PPAs se sont intéressées à l'influence de la taille des particules sur l'épaisseur du dépôt (Oriani et Chapman, 2003, Bigio et al., 2005). Or, dans ce type d'étude, on ne sait pas vraiment si c'est l'effet de la taille de la particule ou des autres paramètres qui prédominent. En effet, de nombreux paramètres ont une influence sur la taille des particules, comme le taux de cisaillement, la rhéologie du polymère extrudé et des PPAs.

De manière à seulement comparer l'influence de la taille des PPAs, nous choisissons d'étudier les expériences réalisées avec les deux mélanges-maîtres MM 2 % (FP-2+PEG) et MM 5% (FP-2+PEG). En effet, dans les deux cas, ce sont les mêmes PPAs (FP-2+PEG) qui ont été introduit dans le procédé, et le seul paramètre changeant est la taille des particules.

La figure 6.34 présente les courbes de pression et d'élimination de la peau de requin normalisées en temps par $1/\sqrt{S}$, où S est le rayon moyen en poids des particules. On relève une bonne superposition des courbes[iv].

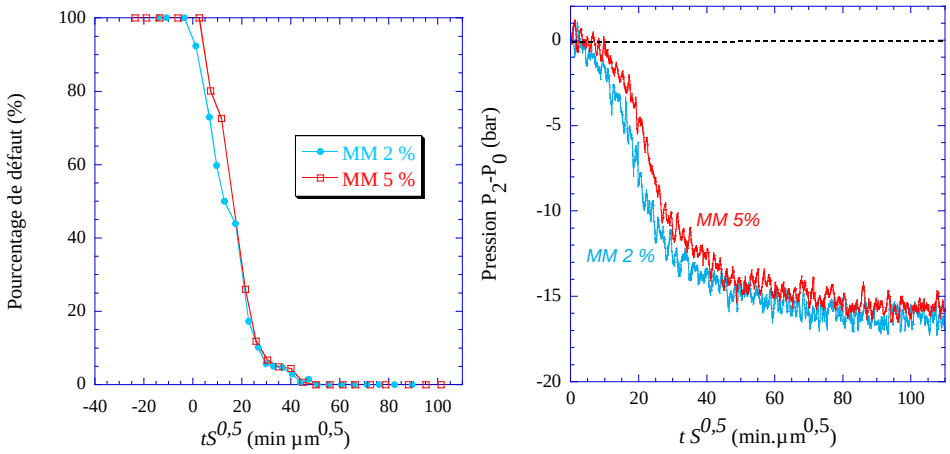


FIG. 6.34: *Courbes d'évolution du défaut surfacique et de la pression en filière normalisées par $1/\sqrt{S}$ obtenues avec le (FP-2+PEG) dans le cas des deux-mélanges-maîtres MM 2% et MM 5% (250 ppm, 137 s^{-1}).*

Par conséquent, la cinétique d'action des PPAs semble dépendre en $1/\sqrt{S}$ de la taille des particules.

[iv] La normalisation par $\sqrt{S}$ avec S le rayon moyen en nombre est un peu moins bonne.

d) Conclusion

En conclusion, la nouvelle expression du temps d'arrivée à l'équilibre t_f (eq. 6.23) semble décrire correctement l'influence de la concentration en PPA, du débit d'extrusion, ainsi que de la taille des particules de PPA.

V.3 Bilan

La comparaison du modèle avec une partie de nos résultats expérimentaux a montré une prédiction assez correcte de l'évolution de l'épaisseur du dépôt et de la durée du régime transitoire en fonction de la concentration en PPA, de la taille des particules et du débit d'extrusion.

Cependant, ce modèle est très incomplet et ne tient pas compte de l'influence d'autres paramètres, comme la nature et l'état de surface de la filière ou encore la nature du PPA, que nous avons constaté dans le Chapitre 5. De plus, il ne permet pas d'expliquer les différences de niveaux de pression finaux P_f obtenu dans le nouveau régime d'équilibre avec PPA.

D'après notre analyse, cela vient essentiellement de cinq points qui ne sont pas ou mal modélisés.

Tout d'abord dans l'expression du débit de sortie du dépôt fluoré, il faut améliorer deux points (Fig. 6.35 *(b)*) :

1) Ce modèle suppose que le débit de sortie est causé par l'écoulement de cisaillement de la couche de dépôt d'épaisseur *d*. Le champ de vitesse est supposé linéaire dans la couche micrométrique, ce qui conduit à une vitesse moyenne de $\dot{\gamma}_{PPA}\, d/2$ où $\dot{\gamma}_{PPA}$ est le taux de cisaillement dans le dépôt de PPA en contact avec l'écoulement de PE. Les auteurs supposent alors une *proportionnalité entre* $\dot{\gamma}_{PPA}$ *et* $\dot{\gamma}_{PE}$, où ce dernier est le taux de cisaillement dans le PE en contact avec le dépôt de PPA. Cette hypothèse suppose qu'il y ait continuité des contraintes à l'interface, hypothèse qui n'est pas valide étant donné qu'il y a du glissement interfacial (§ I.2.2 *(b)*).

2) D'après la partie I, nous avons vu que l'action macroscopique des PPAs, notamment le niveau de pression en filière, dépendait fortement de la densité surfacique de dépôt. Cet élément est négligé dans le modèle par l'hypothèse de continuité du dépôt. *Il nous paraît primordial que le débit de sortie de dépôt dépende d'une* ***densité surfacique de dépôt*** D_s *(t).*

Ensuite, trois points sont discutables dans l'expression du débit d'entrée du dépôt fluoré (Fig. 6.35 *(b)*) :

3) D'après le Chapitre 5, *l'épaisseur des dépôts fluorés*, de l'ordre de 2 à 4 µm, est en réalité du *même ordre de grandeur que le rayon moyen des particules de PPA*. La hauteur de l'écoulement près de la paroi utile pour le dépôt n'est donc pas simplement la distance *S*, mais plutôt ***S* + *d***.

4) De plus, il faut ensuite pouvoir ***déterminer une vitesse moyenne d'écoulement sur cette hauteur***, ce qui n'est pas évident du fait de la *discontinuité du champ de vitesse* causée par le glissement interfacial entre le dépôt fluoré et le PEBDL.

5) Enfin, cette vitesse moyenne va fortement dépendre du glissement V_s *qui n'est pas constant* et ***dépend de la densité surfacique de glissement***.

Nous pensons donc qu'une modélisation de l'évolution de la densité surfacique de dépôt serait nécessaire, en explicitant correctement un débit d'entrée et un débit de sortie de dépôt. Cependant, il n'est pas évident de pouvoir expliciter tous les termes, notamment le taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{PPA}$, i.e. le champ de vitesse dans l'épaisseur du dépôt fluoré. De plus, il faudrait

tenir compte de la « germination aléatoire » des particules de PPA se déposant à la paroi de la filière, par exemple en intégrant une modélisation de type Avrami. Notamment, nous avons vu dans le Chapitre 5 que l'évolution de la densité surfacique de dépôt en fonction du temps semblait bien suivre une cinétique de type Avrami (§ Chapitre 5, III.6.3).

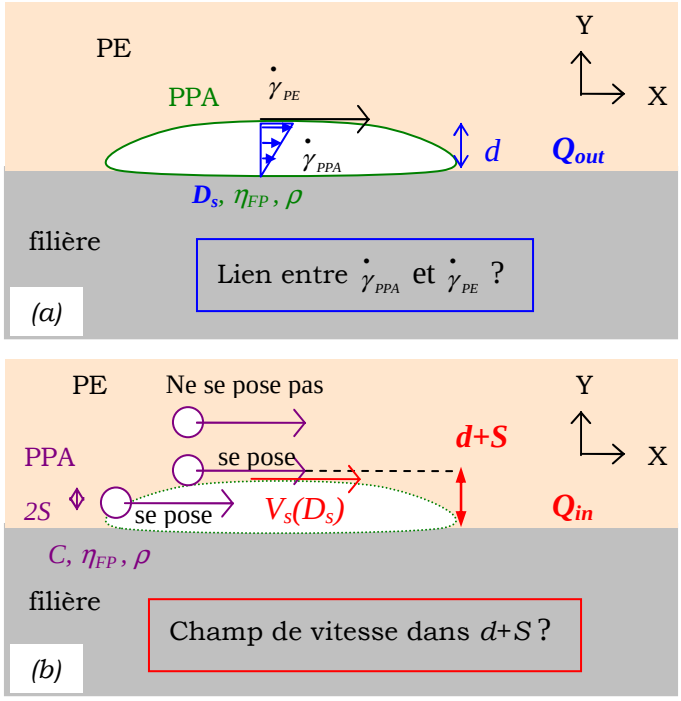


FIG. 6.35: *Représentation du dépôt dans l'écoulement à l'équilibre : (a) débit de sortie et (b) débit d'entrée. Les schémas posent la question de la section et du profil de vitesse des débits de sortie et d'entrée des dépôts fluorés.*

VI Conclusions

L'objectif de ce chapitre était double : d'une part, identifier les mécanismes d'action des PPAs sur les paramètres mésoscopiques et macroscopiques d'extrusion, et d'autre part comprendre et modéliser les mécanismes du dépôt.

Nous avons montré que la chute de pression en filière était bien causée par la diminution des contraintes de cisaillement, du fait de la présence de glissement à la paroi. Nous avons identifié l'origine interfaciale du glissement au niveau de l'interphase entre le dépôt fluoré et l'écoulement de polyéthylène. Nous pensons, comme Migler et al. (2001), que le mode de glissement pourrait être causé par le désenchevêtrement des macromolécules dans l'interphase. Enfin, nous avons montré que c'est la densité surfacique de fluoropolymères à la paroi qui est à l'origine de tous les phénomènes apparaissant dans le procédé.

Nous avons donc consacré le reste du chapitre à la compréhension du mode de dépôt.

Nous avons identifié l'origine convective de l'apport des particules de PPAs en paroi ainsi que la mauvaise adhésion des polymères fluorés en comparaison au PEBDL. Au contraire, le PEG permet de mouiller totalement et rapidement la surface métallique, mais aussi de masquer la rugosité de surface, ce qui favorise ensuite l'étalement du polymère fluoré FP-2. De plus, comme il se situe sous le fluoropolymère, il ne gêne pas le mécanisme de glissement interfacial entre le FP-2 et l'écoulement du PEBDL.

D'autre part, nous avons corrélé les morphologies locales de dépôt dans le régime transitoire, avec la physique des mélanges de polymères. Nous avons expliqué la répartition globale du dépôt avec l'hypothèse de mouvement des PPAs le long de la paroi de la filière.

Enfin, nous avons comparé le modèle de dépôt de la littérature aux données expérimentales présentées dans les chapitres précédents. Il prévoit assez bien l'influence de la taille et de la concentration des particules fluorées ainsi que du débit d'extrusion ou du taux de cisaillement sur l'efficacité d'action des PPAs. Cette approche peut être améliorée en prenant en compte une densité surfacique de dépôt et une « germination » bidimensionnelle des particules de PPA à la surface de la filière.

Néanmoins, nous apportons dès à présent des résultats qualitatifs, voire quantitatifs, qui permettent d'améliorer la prédiction des performances des PPAs dans les procédés d'extrusion comme le procédé de soufflage de gaines. Ainsi, de ces multiples analyses, nous avons compris pourquoi l'efficacité d'action des PPAs est favorisée dans certaines conditions opératoires :

- Une concentration plus élevée en PPA permet *un apport initial en particules plus élevé*, soit donc plus de dépôts volumique et surfacique ;
- Un fort taux de cisaillement permet de déformer les particules fluorées dans le sens de l'écoulement ce qui *favorise l'étalement du dépôt* pour un même volume déposé ;
- Une importante rugosité de surface favorise *l'adhésion par ancrage mécanique* ;
- Une rectification perpendiculaire à l'écoulement retient du dépôt mais aussi favorise *son étalement longitudinal* ;
- Un agent interfacial comme le PEG a aussi un rôle d'*agent mouillant et étalant* sur les surfaces métalliques. Il permet aussi de *rapidement masquer la rugosité de surface* initiale de la filière ;
- Une taille moyenne en masse de particules de PPA plus importante rend *le transfert des PPAs à la paroi plus probable.*

PPA et Mélange-maître	*Concen-tration C* ppm	*Débit Q* kg/h	*Taux de cisaille-ment apparent* s^{-1}	*Etat de la filière*	*p =* η_{FP} / η_{PE}	*Taille moyenne en nombre S* µm	*Taille moyenne en poids S* µm	*Epais-seur moyenne* µm
MM 5 % FP-2	250	2,0	137	Acier rectifié //	4,6	1,8	4,2	3,5 ± 0,5
	500							3,9 ± 0,4
	1000							4,1 ± 0,4
	250	1,2	80		5,2			4,1 ± 0,7
		3,0	202		4,6			2,0 ± 0,4
		2,0	137	Acier poli	4,6			3,4 ± 0,6
				Acier rectifié ⊥				2,5 ± 0,4
				Or poli				2,1 ± 0,5
MM 5 % FP-1				Acier rectifié //	1,6	1,5	2,0	1,9 ± 0,2
MM 5% (FP-2+PEG)	250; 137 ppm FP-2				–	1,9	9,6	1,1 ± 0,4
MM 2 % (FP-2+PEG)						1,8	4,2	~ 1,1

TAB. 6.10: *Conditions expérimentales testées et épaisseurs du dépôt correspondantes (§ Chapitre V, III). On rappelle que la masse volumique des polymères fluorés est de 1500 kg/m³ et celle du PEBDL de 760 kg/m³ dans les conditions d'extrusion testées.*

Conclusions

Cette étude a porté sur la compréhension des mécanismes d'action de «Polymer Processing Aids » fluorés pendant l'extrusion d'un polymère linéaire, le PEBDL.

Le **chapitre 1** a été l'occasion de faire le bilan sur les connaissances actuelles des PPAs et du défaut surfacique. Par le passé, les polymères fluorés ont souvent servi aux études sur le défaut surfacique. Elles ont notamment permis de montrer que le défaut de peau de requin est créé en sortie de filière, du fait de la présence de fortes contraintes élongationnelles. Nous avons donc constaté que la sortie de filière est une localisation particulière sur laquelle il faut porter son attention. Par contre, la littérature concernant les PPAs reste très descriptive, et très peu d'auteurs se sont réellement intéressés aux différents phénomènes physiques expliquant les actions des PPAs, et encore moins sur des expérimentations démonstratives de ces phénomènes.

Ainsi, la grande partie de ces travaux de thèse a concerné des études expérimentales sur les PPAs fluorés. Nous avons commencé par la caractérisation physico-chimique et rhéologique des différents polymères et mélanges dans le **chapitre 2**. Il est apparu que, comme les polymères fluorés utilisés sont tous les deux des copolymères de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropène, ils ont des propriétés communes, mais des différences sont aussi notées :

- Ils sont rhéofluidifiants, mais le FP-2 est trois fois plus visqueux que le FP-1 ;
- Ils ont de faibles tensions de surface, mais seul le FP-2 est polaire ;
- Les particules de PPAs dans les mélanges-maîtres de PEBDL sont micrométriques, mais le FP-2 a une taille moyenne un peu plus grande.

Il est de plus apparu que le PEG, très polaire, peut jouer le rôle d'agent interfacial autour des particules de FP-2, avec création de liaisons hydrogènes. De ces propriétés ont découlé des comportements différents dans l'extrusion du PEBDL.

Nous avons caractérisé les défauts surfaciques du PEBDL en rhéométrie capillaire et en extrusion dans le **chapitre 3**. Nous avons constaté que le défaut de peau de requin est présent sur une large gamme de taux de cisaillement, typiquement de 20 à 500 s^{-1}, que ce soit en rhéométrie ou en extrusion. Nous avons alors optimisé les conditions d'extrusion de manière à avoir un défaut bien visible, un écoulement stable et bidimensionnel, ainsi que des temps de séjour proches de ceux des procédés industriels.

Ces caractérisations des matériaux et du défaut surfacique dans le procédé nous ont ensuite amené aux études expérimentales des PPAs en extrusion.

L'étude du PPA FP-2 dans une filière plate transparente et démontable, a permis de constater dans le **chapitre 4** que l'action des PPAs se situe à plusieurs échelles.

- A l'échelle macroscopique, les PPAs permettent l'élimination du défaut surfacique, une chute de pression en filière et une petite augmentation du débit de matière.
- A l'échelle mésoscopique, les PPAs induisent du glissement à la paroi de la filière. Ce glissement est hétérogène et dépend fortement de la localisation dans la filière.
- A l'échelle microscopique, les PPAs agissent en recouvrant de manière hétérogène et discontinue la paroi de la filière.

Le **chapitre 5** a permis d'étudier l'influence de divers paramètres du procédé et liés au PPA. Notamment, nous avons constaté que l'efficacité d'action des PPAs est meilleure à forte concentration, à grand débit, à rugosité de surface de direction perpendiculaire de l'écoulement, avec un agent interfacial, et à grande taille de particules de PPA. De plus, cette analyse a

démontré le lien entre les différents phénomènes apparaissant de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique et ce, quelles que soient les conditions d'extrusion imposées.

Mais ce n'est que la quantification des dépôts qui a réellement permis de corréler les différents phénomènes.

Ainsi dans le **chapitre 6**, nous avons relié la chute de pression en filière aux vitesses d'écoulement à la paroi, et la vitesse locale d'écoulement à la paroi à la densité surfacique locale de dépôt. Par conséquent, nous avons démontré que la valeur de la pression en filière dépend directement de la densité surfacique de dépôt. Par ailleurs, il semble que les mécanismes possibles de glissement puissent être causés par des phénomènes de désenchevêtrement des macromolécules à l'interface polyéthylène/polymère fluoré.

En nous appuyant sur les résultats expérimentaux des chapitres 4 et 5, nous avons ensuite essayé de comprendre les mécanismes de dépôt de PPA.

- Une discussion a permis de constater que les PPAs sont simplement apportés à la paroi de la filière, par les lignes de courant qui se resserrent à l'entrée et se rapproche des parois.
- L'étude sur l'adhésion des dépôts a révélé que les polymères fluorés restent par défaut à la surface métallique, de manière à minimiser leurs tensions superficielles. Par contre, le PEG permet de mouiller la surface métallique et d'avoir une bonne adhésion, ce qui favorise ensuite l'étalement du polymère fluoré FP-2 sur la filière.
- La description des morphologies de dépôt de FP-1 et de FP-2 confrontée à la physique des mélanges de polymères a clairement démontré que des phénomènes de coalescence puis de déformation et/ou de rupture contrôlaient le développement des morphologies micrométriques de dépôt. Par contre, la répartition globale du dépôt au niveau de l'insert semble être causée par le déplacement du dépôt le long de l'écoulement.

Nous avons alors analysé le modèle de dépôt par transport convectif de la littérature. Il permet de décrire partiellement le nouvel équilibre avec PPA ainsi que la durée du régime transitoire. Notamment, quelques modifications du modèle montrent que celui-ci estime correctement l'influence de certains paramètres procédés et liés aux PPAs que nous avons étudiés expérimentalement. Cependant, nous montrons que toutes les hypothèses et les résultats de ce modèle ne sont pas forcément valides et nécessitent une étude plus approfondie.

Perspectives

De ces différentes interprétations et considérations théoriques, nous avons donc démontré et compris pourquoi certaines situations favorisaient l'efficacité d'action des PPAs. Ce travail apporte donc des éléments que l'on pourra prendre en compte pour améliorer les matériaux et les procédés de mise en forme.

Cependant, il reste encore à étudier plusieurs hypothèses et questions quant à la compréhension des phénomènes.

- Notamment, les phénomènes d'adhésion des polymères fluorés sur les surfaces dorées restent un point ouvert. D'après notre analyse dans le chapitre 5, il semble que l'adhésion du FP-2 sur l'or puisse être causé par liaisons acido-basiques ou par « rejet » du polyéthylène. Pour vérifier la première hypothèse, on pourrait extruder le PPA FP-1 apolaire sur des surfaces dorées et faire la même analyse de surface au MEB. Pour analyser la seconde hypothèse, on pourrait mesurer l'angle de contact à chaud sur de telles surfaces pour en déduire le travail d'adhésion FP-2/or.
- De plus, il serait bien aussi de caractériser la dynamique de mouillage de ces polymères, notamment sous cisaillement, de manière à se rapprocher davantage des conditions d'écoulement en filière. Il serait possible alors de comparer les angles de contact dynamique à ceux des filaments fluorés observés au MEB.

- Par ailleurs, nous n'avons pas sondé directement les liaisons entre le dépôt fluoré et la surface métallique : des techniques comme l'AFM (Microscopie par Force Atomique) ou l'XPS (Spectroscopie photoélectrique par rayon X) pourraient apporter une information sur les groupes chimiques en contact avec le métal.
- Un autre point à approfondir est la question de la nature du glissement. Notamment, comment les dépôts fluorés hétérogènes agissent-ils quand leur densité de recouvrement de la filière devient élevée ? En effet, nous avons vu que le glissement augmentait linéairement avec la densité surfacique de dépôt mais il ne peut augmenter indéfiniment ; comment s'organise alors l'écoulement à quelques micromètres de la paroi ? Un cas extrême qu'il serait nécessaire d'étudier est le glissement sur des surfaces totalement recouvertes par le dépôt fluoré. En complément, on pourrait aussi mesurer le glissement à différents débits d'extrusion de manière à voir s'il existe une dépendance comme le montrent certains auteurs. En effet, la dépendance qu'ils constatent, n'est-elle pas plutôt causée par la densité surfacique de dépôt ?
- Il serait aussi nécessaire d'étudier comment s'organise l'écoulement dans l'épaisseur des dépôts fluorés. On peut notamment penser à utiliser des techniques expérimentales comme la vélocimétrie laser à champ proche, pour sonder au plus près de la paroi, l'écoulement dans les PPAs déposés, typiquement sur des couches de quelques dizaines de nanomètres. Cela permettrait d'étudier l'écoulement entre les dépôts hétérogènes de PPA, et répondre ainsi aux questions que l'on se pose sur la relation entre glissement mésoscopique et densité de dépôt.
- Ceci nous questionne aussi sur le lien entre la disparition du défaut surfacique et l'apparition du glissement en sortie de filière. Y a-t-il un paramètre critique d'élongation qui relie ces deux phénomènes ?
- Par ailleurs, nous avons vu que la morphologie du dépôt dépendait fortement des phénomènes de rupture et de coalescence des particules fluorés. De manière à confirmer les tendances observées, il serait intéressant de réaliser des extrusions à de plus forts débits et à des concentrations plus importantes. Nous n'avons pas non plus tenu compte de l'élasticité des polymères fluorés, il serait donc pertinent de voir dans quelles mesures cette propriété des polymères fluorés joue dans le mécanisme de dépôt.
- Enfin, nous avons montré que dans le régime permanent, il n'y avait pas de recouvrement total de la filière. Il serait nécessaire de comprendre davantage ce point, par exemple en tenant compte des phénomènes interfaciaux microscopiques.
- En dernier lieu, il serait intéressant de construire un modèle de dépôt basé sur la théorie d'Avrami puisque le dépôt fluoré semble s'établir par des mécanismes de « germination » et de « croissance ».

ANNEXES

ANNEXES

I SPECTROSCOPIE INFRAROUGE I-1

I.1 Identification des bandes vibratoires I-1

I.2 Spectres Infrarouges des mélanges-maîtres I-2

II SPECTROSCOPIE TOF-SIMS II-1

II.1 Principe II-1

II.2 Spectres TOF-SIMS des polymères de l'étude II-1

II.2.1 Le PEBDL II-1
II.2.2 Les fluoropolymères purs II-1
II.2.3 Le PEG II-2

II.3 Analyses TOF-SIMS des mélanges-maîtres II-3

II.4 Analyses TOF-SIMS du dépôt FP-2 ..... II-3

III METHODES DE QUANTIFICATION DE LA PEAU DE REQUIN III-1

III.1 Les microscopies III-1

III.1.1 La microscopie optique III-1
III.1.2 La microscopie électronique à balayage (MEB) III-1

III.2 Les rugosimétries III-2

III.2.1 Rugosimétrie par palpage mécanique III-2
III.2.2 Rugosimétrie sans contact III-3

III.3 Comparaison des méthodes III-4

IV CONDITIONS EXPERIMENTALES TESTEES EN EXTRUSION IV-1

IV.1 Différentes concentrations en FP-2 ..... IV-1

IV.2 Différents débits d'extrusion IV-1

IV.3 Différents états de surface IV-1

IV.4 Différentes natures de filière IV-2

IV.5 Différents PPAs IV-2

IV.6 Différents mélanges-maîtres IV-2

V EVOLUTION DE LA PRESSION EN FILIERE ET DU DEFAUT SURFACIQUE AVEC PPA V-1

V.1 A différentes concentrations V-1

V.2 A différents débits V-2

V.3 A différents états de surface V-2

V.4 A différents PPAs V-3

V.4.1 Filière rectifiée // V-3
V.4.2 Filière en acier poli V-4

V.5 Photos des extrudats V-5

VI COMPLEMENTS SUR L'ETUDE DU FP-1 ..... VI-1

VI.1 Chauffe en statique de dépôts de FP-1 sur insert VI-1

VI.2 Vélocimétrie Laser Doppler avec le FP-1 ..... VI-2

VII VITESSE D'ECOULEMENT A LA PAROI ET DEPOT SURFACIQUE VII-1

VII.1 Cas du FP-1 sur filière rectifiée // VII-1

VII.2 Cas du FP-2 sur filière rectifiée ⊥ VII-1

VIII COMPLEMENTS SUR LES MORPHOLOGIES DES DEPOTS DE FP-2 . VIII-1

VIII.1 Dans le régime transitoire sur filière rectifiée ⊥ VIII-1

VIII.2 Dans le nouveau régime permanent sur filières rectifiées // et ⊥..... VIII-2

I Spectroscopie Infrarouge

I.1 Identification des bandes vibratoires

Le tableau 1 résume l'identification des bandes infrarouges des PVDF-HFP, avec le type de vibration (flexion, valence) et le type de phase correspondant. L'attribution des pics a été réalisée à l'aide de Leonard et al. (1983), Biswas et al. (2001), Rajendran et al. (2002), Abbrent et al. (2001), Wang et al. (2003), Li et al. (2005) et Kumar et al. (2005).

Nombre d'ondes cm^{-1}	Intensité	Attribution des pics	Nombre d'ondes cm^{-1}	Intensité	Attribution des pics
411	–	–	976	m	δ flexion CH_2, α
441	–	δ , β	1072	F	ν, C−F
488	–	δ wagging, CF_2	1147-1153	F	ν, C−F
510	–	δ flexion, CF_2, β	1184-1188	TF	ν, F−C−F, sym
532	–	δ flexion, CF_2, α	1213	TF	ν, F−C−F, asym
614	–	δ flexion, CH_2, α	1234	–	ν+δ F−C−F
763-764	–	δ flexion, CF_3, α	1278-1280	–	ν, C−F, β
775	–	δ rocking, CH_2, γ	1300	–	ν, C−F
796	–	δ flexion, CH_2, α	1382	TF	α
813	–	δ rocking, CH_2, γ	1403	–	δ flexion, CH_2
840	–	δ rocking, CF_2, β	1432	–	–
854	–	δ rocking, CF_2, α	1482	–	ν, C−H, α
879-883	TF	δ rocking, CF_2	2980	–	ν, H−C−H, sym
905	–	δ flexion, CH_2	3022	–	ν, H−C−H, asym

TAB. 1: *Bandes vibratoires des copolymères VF_2-HFP. δ et ν signifient respectivement que ce sont des vibrations de déformation et de valence. sym et asym notent les vibrations symétriques et antisymétriques. Intensité : TF très forte, F forte, m : moyenne, f : faible.*

Le tableau 2 résume l'identification des bandes infrarouges du PEG réalisée à l'aide de Bernson et al. (1995), Derosa et Trapaso (2001), Djaoued et al. (2005).

Nombre d'ondes cm^{-1}	Intensité	Attribution des pics	Nombre d'ondes cm^{-1}	Intensité	Attribution des pics
530	–	–			
842	–	–	1280	–	–
949	F	δ, O-**CH**	1342	–	–
990	f	δ flexion, CH_2	1359	–	vib CH
1040	f	ν, C-OH	1470	m	ν, H−C−H, à cœur
1106	TF	ν, C−O−C, sym	2890	TF	ν, H−C−H, terminaux
1143	TF	ν, C−O−C, asym	3500	–	ν, OH, lié
		et CH_2 rocking	3650	–	ν, OH, libre
1250	m	δ twist, CH_2			

TAB. 2: *Bandes vibratoires du PEG. δ et ν signifient respectivement que ce sont des vibrations de déformation et de valence. sym et asym notent les vibrations symétriques et antisymétriques. Intensité : TF très forte, F forte, m : moyenne, f : faible*

I.2 Spectres Infrarouges des mélanges-maîtres

Tout comme pour le PEBDL, les spectres FTIR sont obtenus à partir de films de 100 µm d'épaisseur fabriqués sous presse par compaction des granulés de MM. La figure 1 présente les spectres FTIR des MM de 400 à 3900 cm^{-1}. Les bandes relatives au PE sont saturées étant donné la trop grande épaisseur des films.

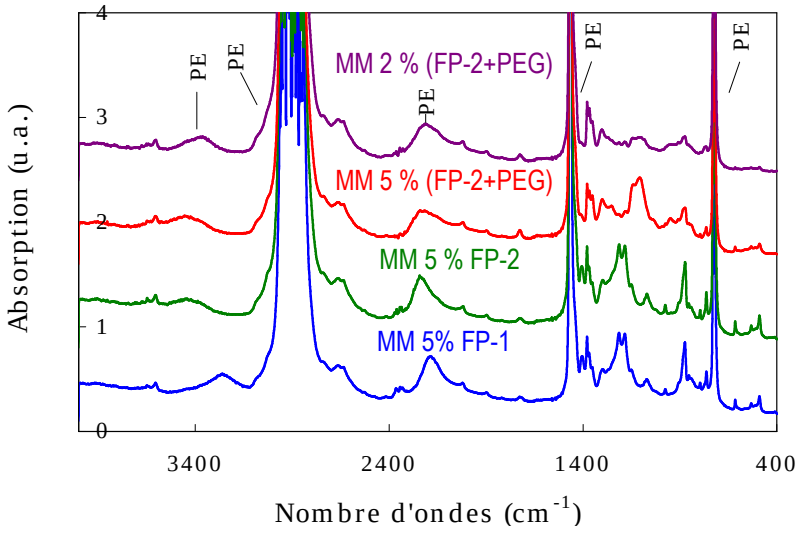


FIG. 1: *Spectres FTIR des MM*

Comme nous l'avions signalé dans le chapitre II, les bandes IR se situant entre 750 et 1450 cm^{-1} constituent la signature propre des PPAs puisqu'elles ne sont pas superposées aux bandes du PEBDL. Les spectres révèlent que les fluoropolymères FP-1 et FP-2 se trouvent sous forme cristalline α dans les mélanges-maîtres (Fig. 2 *(a)*). Cela signifie que les polymères fluorés changent complètement de phase cristalline puisque, purs, ils étaient majoritairement dans une phase β (§ Chapitre II, I.2.3). Autrement dit, les macromolécules fluorées sont moins contraintes dans les mélanges-maîtres.

Les spectres des mélanges-maîtres avec PEG présentent les bandes du FP-2 et du PEG (Fig. 2 *(b)*). Ainsi, on retrouve avec une forte intensité les bandes du PEG, notamment celles à 1106 et 1143 cm^{-1} qui sont les bandes de valence ν_{COC}. Les bandes du FP-2 montrent la présence de la phase α.

Pour tous les mélanges-maîtres, les spectres sont lissés de 1390 à 1490 cm^{-1} par une fonction gaussienne de manière à déterminer précisément l'emplacement et l'aire de la bande à 1403 cm^{-1}. La figure 3 donne un exemple de ce lissage et le tableau 3 résume les données. Ainsi, la bande de 1403 cm^{-1} du FP-2 dans les MM 2% (FP-2+PEG) et MM 5% (FP-2+PEG) est fortement décalée vers les grands nombres d'ondes et de faible intensité, ce qui est le signe de nombreuses liaisons intermoléculaires avec le PEG.

	MM 5% FP-1	MM 5% FP-2	MM 5 % (FP-2+PEG)	MM 2 % (FP-2+PEG)
Nombre d'ondes (cm^{-1})	1404	1405	1410	1410
Intensité (u.a)	0,20	0,35	0,04	0,03

TAB. 3: *Données infrarouges de la bande à 1403 cm^{-1} dans les différents MM*

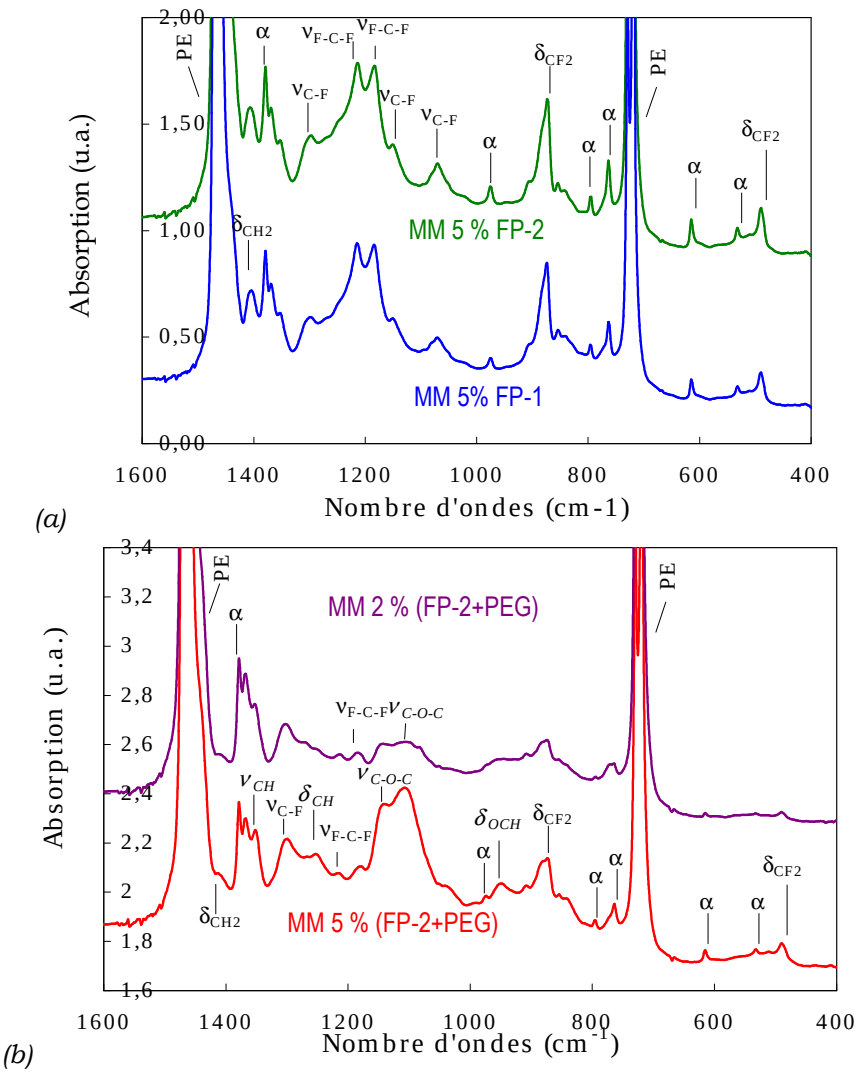


FIG. 2: *Spectres des (a) MM 5% FP-1 et 5% FP-2 et (b) MM (FP-2+PEG) révélant la phase a des fluoropolymères*

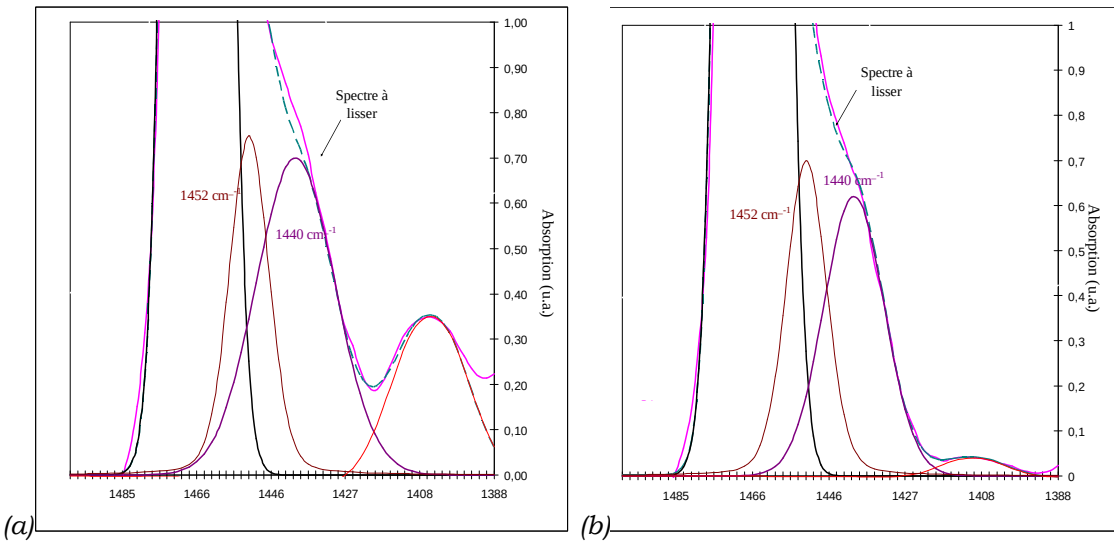


FIG. 3: *Détermination des nombres d'ondes des bandes IR de 1390 à 1485 cm^{-1} par lissage gaussien. (a) MM 5 % FP-2 , (b) MM 5 % (FP-2+PEG).*

II Spectroscopie TOF-SIMS

II.1 Principe

La spectrométrie de masse d'ions secondaires par temps de vol (TOF-SIMS) est une technique d'analyse de l'extrême surface de matériaux, typiquement de l'ordre du nanomètre. Une source en gallium génère des ions primaires qui sont envoyés à la surface du matériau à analyser qui émet alors des ions secondaires caractéristiques du matériau. Ces ions secondaires sont accélérés par un champ électromagnétique, et vont arriver au détecteur d'autant plus rapidement qu'ils seront de masse élevée et auront de nombreuses charges.

Les spectres secondaires négatifs étant de faible intensité et avec peu d'espèces anioniques, nous avons sélectionné les spectres positifs des polymères comme étant les plus caractéristiques. Nous ne présentons que ces derniers.

II.2 Spectres TOF-SIMS des polymères de l'étude

II.2.1 Le PEBDL

Le spectre TOF-SIMS du PEBDL est présenté sur la figure 4. Les cations fragmentés les plus intenses sont les $C_nH_{2n-1}^+$: ce sont les fragmentations les plus faciles énergétiquement à réaliser car découpant la chaîne hydrocarbonées au niveau des liaisons C−C.

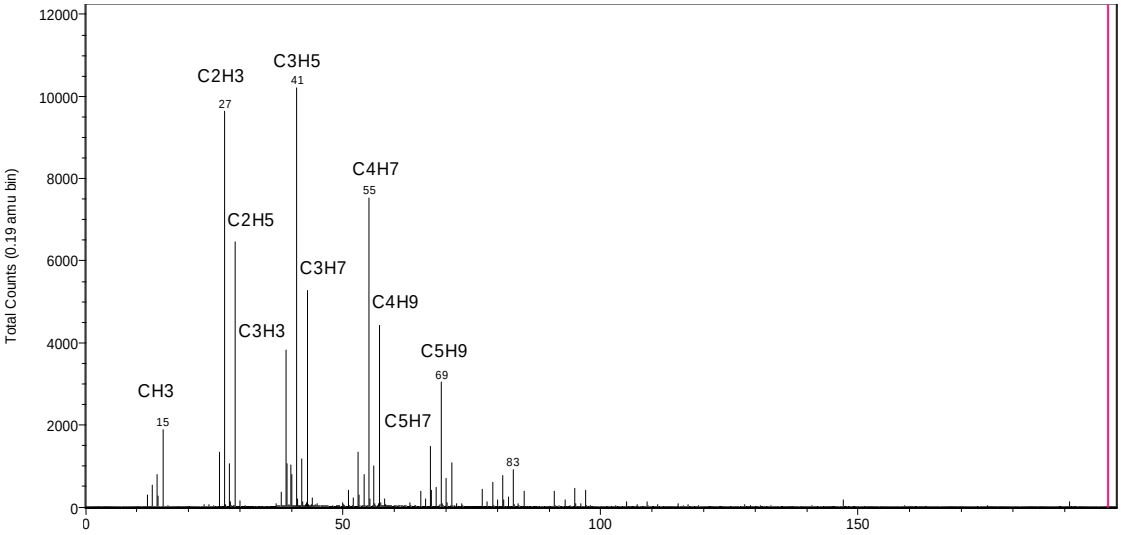


FIG. 4: *Spectre secondaire positif TOF-SIMS du PEBDL*

II.2.2 Les fluoropolymères purs

Les spectres TOF-SIMS du FP-1 et du FP-2 sont présentés sur la figure 5. Le pic à la masse de 31 qui correspond au cation CF^+ est bien caractéristique des fluoropolymères car il est de forte intensité et non superposé à un autre ion possible du PEBDL et du PEG. De plus, on ne remarque pas de différence entre les spectres du FP-1 et FP-2.

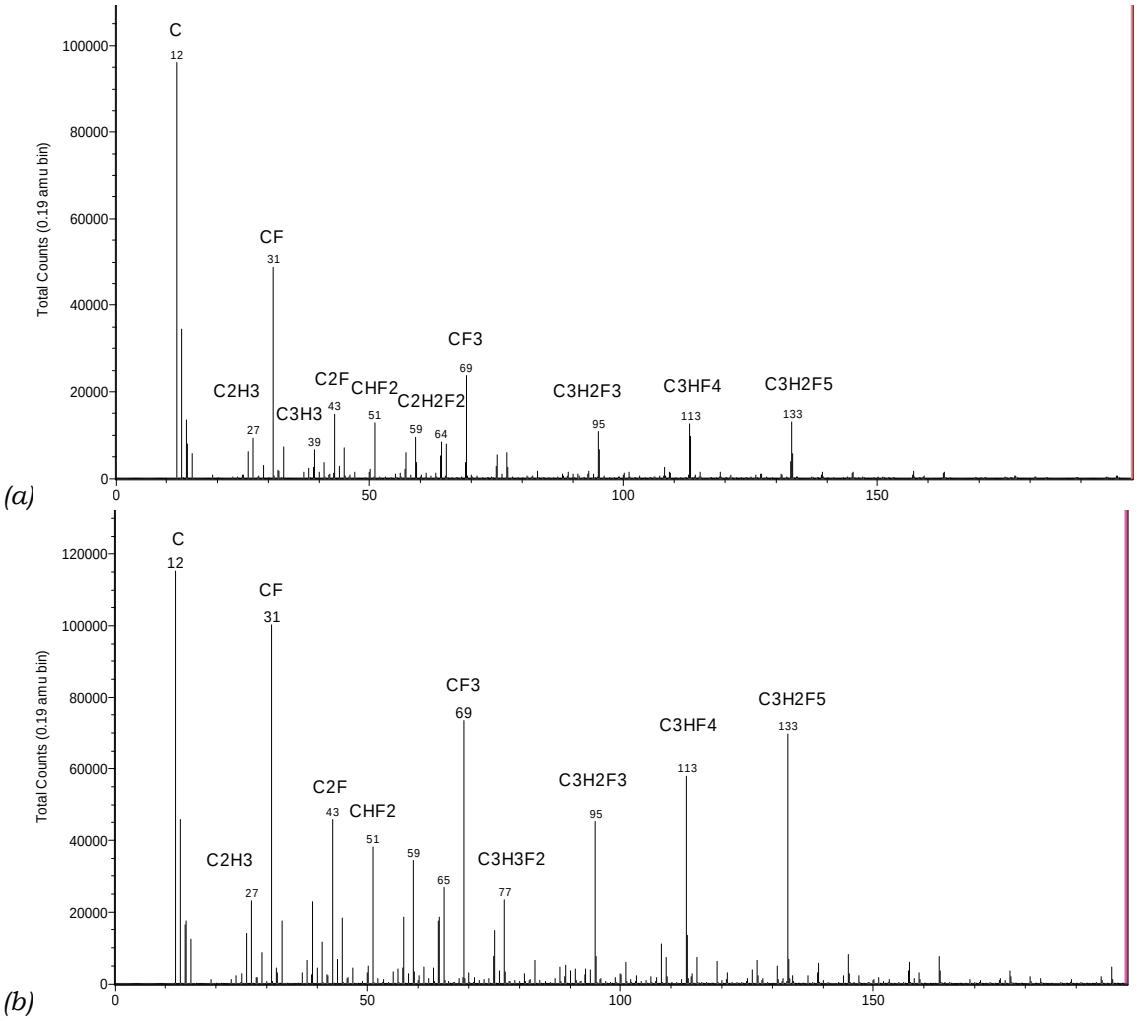


FIG. 5: *Spectres positifs TOF-SIMS du (a) FP-1 et (b) FP-2.*

II.2.3 Le PEG

La figure 6 présente le spectre TOF-SIMS du PEG. Nous notons que l'ion $C_2H_5O^+$ de masse 45 est celui qui est le plus présent. Il correspond à une coupure de la macromolécule au niveau de l'entité monomérique $-CH_2-CH_2-O-$. La présence du Na^+ suggère que la polymérisation du PEG est de type ionique.

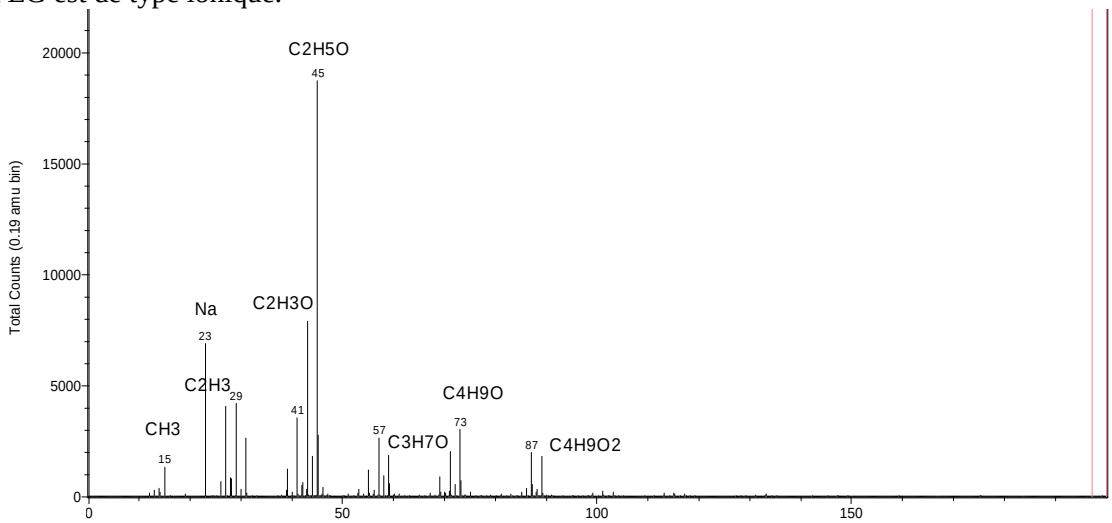


FIG. 6: *Spectre positif TOF-SIMS du PEG.*

II.3 Analyses TOF-SIMS des mélanges-maîtres

Les granulés de mélange-maître MM 5% FP-2 et MM 5% (FP-2+PEG) ont été analysés au TOF-SIMS dans le but de servir d'étalon pour l'établissement de la présence des différents polymères de l'étude.

Le tableau 4 montre que la présence de FP-2 dans la zone analysée du MM 5 % FP-2 n'est notée que quand le ratio des ions $CF^+/C_2H_3^+$ est plus grande que 0,2. Les analyses TOF-SIMS du MM 5 % (FP-2+PEG) confirment que le rapport critique de 0,2 permet d'établir la présence du FP-2 (Tab. 5). Elles permettent aussi de voir quand le PEG est présent, et ainsi servent d'étalon pour les analyses TOF-SIMS des dépôts fluorés du côté des polymères sandwich.

Type	CF^+ / $C_2H_3^+$	$C_2H_5O^+$ / $C_2H_3^+$	$C_2H_5O^+$ / CF^+	Conclusion
Zone 1	> 0,2	–	< 0,2	Présence de FP-2 Absence de PEG
Zone 2	< 0,2	< 0,2	–	Absence de FP-2 Absence de PEG

TAB. 4: *Résultats des analyses TOF-SIMS du MM 5 % FP-2 : rapports d'intensité d'espèces moléculaires entraînant la présence ou non des polymères*

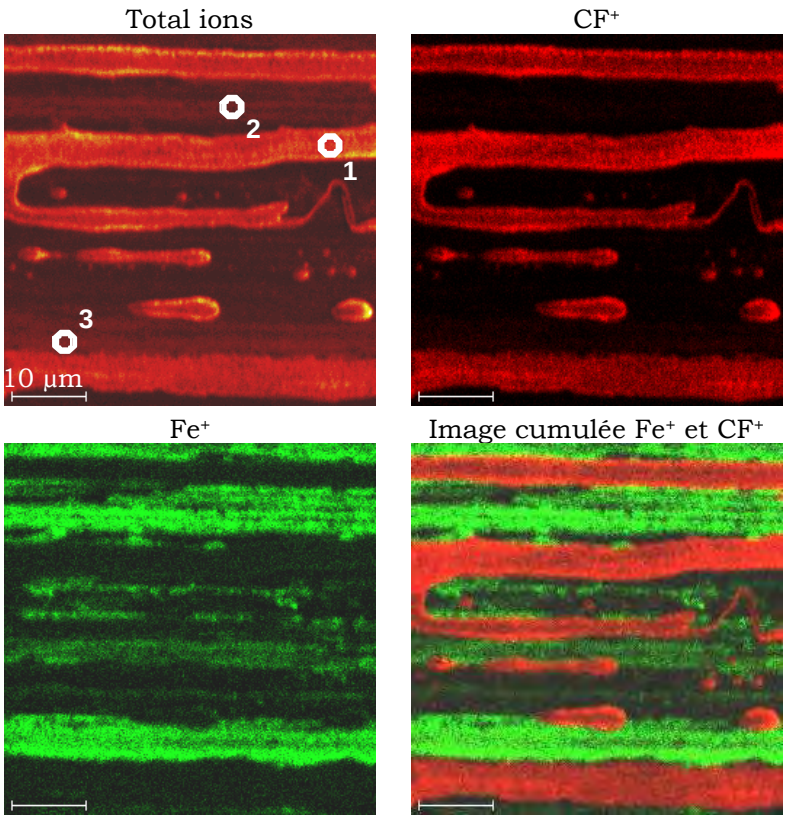
Type	CF^+ / $C_2H_3^+$	$C_2H_5O^+$ / $C_2H_3^+$	$C_2H_5O^+$ / CF^+	Conclusion
Zone A	> 0,2	–	> 0,2	Présence de FP-2 Présence de PEG
Zone B	< 0,2	< 0,2	–	Absence de FP-2 Absence de PEG
Zone C	< 0,2	> 0,2	–	Absence de FP-2 Présence de PEG

TAB. 5: *Résultats des analyses TOF-SIMS du MM 5 % (FP-2+PEG) : rapports d'intensité d'espèces moléculaires entraînant la présence ou non des polymères*

II.4 Analyses TOF-SIMS du dépôt FP-2

Les surfaces des inserts et du sandwich-polymère obtenus après 59 minutes d'extrusion ont été analysées au TOF-SIMS. Les figures 7 et 8 présentent des exemples de cartographies TOF-SIMS sur ces surfaces.

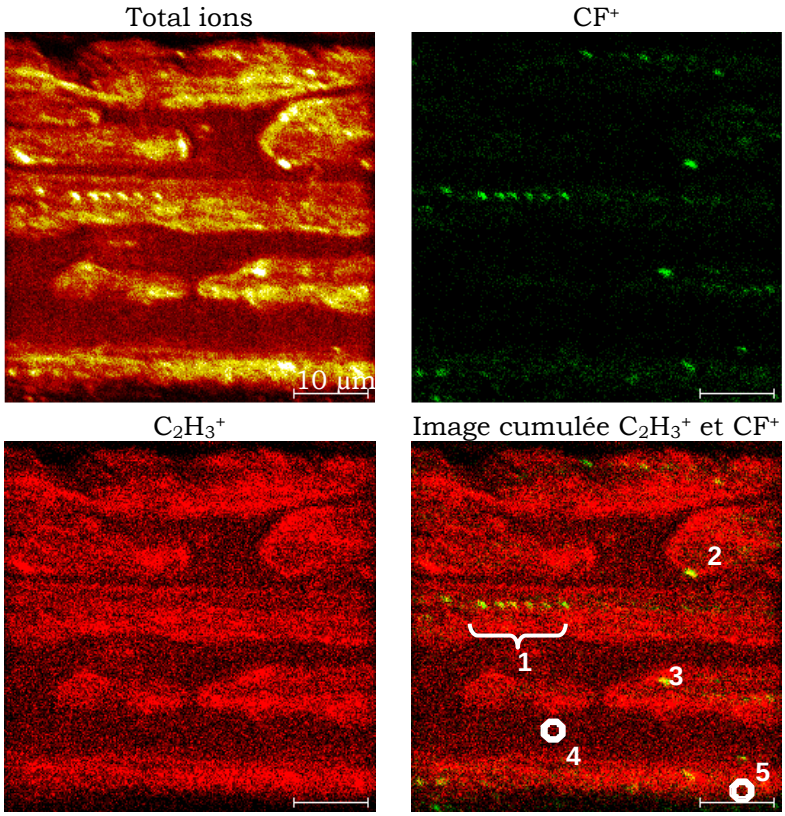
L'analyse des rapports d'intensité d'ions secondaires caractéristiques confirme l'absence de PEG sur l'insert et le polymère-sandwich, servant ainsi de témoin pour l'analyse TOF-SIMS des surfaces obtenues après extrusion avec le (FP-2+PEG). De plus, nous confirmons que les gouttes ou filaments sont bien composés de FP-2 à l'extrême surface des dépôts, et qu'il n'y a pas de monocouche de dépôt fluoré entre ces amas discontinus.



Ecoulement →

Zones	1	2	3
$\frac{I(CF^+)}{I(Fe^+)}$	9,7	0,2	0,1
$\frac{I(C_2H_5O^+)}{I(Fe^+)}$	–	0,0	0,0
$\frac{I(C_2H_5O^+)}{I(CF^+)}$	0,1	–	–

FIG. 7: *Cartographie de la surface de l'insert avec dépôt au TOF-SIMS en (X= 29 mm, Z = 0.22 mm). Après 59 minutes d'extrusion, 250 ppm FP-2.*



Ecoulement →

Zones	1	2	3
$\frac{I(CF^+)}{I(C_2H_3^+)}$	0,4	2,2	1,8
$\frac{I(C_2H_5O^+)}{I(CF^+)}$	0,1	0,1	0,0
Zones	4	5	
$\frac{I(CF^+)}{I(C_2H_3^+)}$	0,0	0,1	
$\frac{I(C_2H_5O^+)}{I(C_2H_3^+)}$	0,0	0,0	

FIG. 8: *Cartographie de la surface du polymère au TOF-SIMS en (X= 15 mm, Z = 0 mm). Après 59 minutes d'extrusion, 250 ppm FP-2.*

III Méthodes de quantification de la peau de requin

Plusieurs méthodes pour mesurer l'amplitude *A* et la période ***T*** du défaut surfacique ont été développées de manière à pouvoir recouvrir l'ensemble des ordres de grandeur sur lesquels s'étale le défaut.

III.1 Les microscopies

III.1.1 La microscopie optique

La microscopie optique permet de caractériser les défauts de peau de requin d'une dizaine de micromètre au millimètre si l'on utilise une simple binoculaire. Nous avons donc utilisé la microscopie optique pour les défauts de forte amplitude et de période bien caractéristique. Tout comme Barone et al. (1998), nous avons observé le profil du jonc extrudé et mesuré au moins cinq fois l'amplitude et l'espacement entre deux rides du défaut surfacique (Fig. 9).

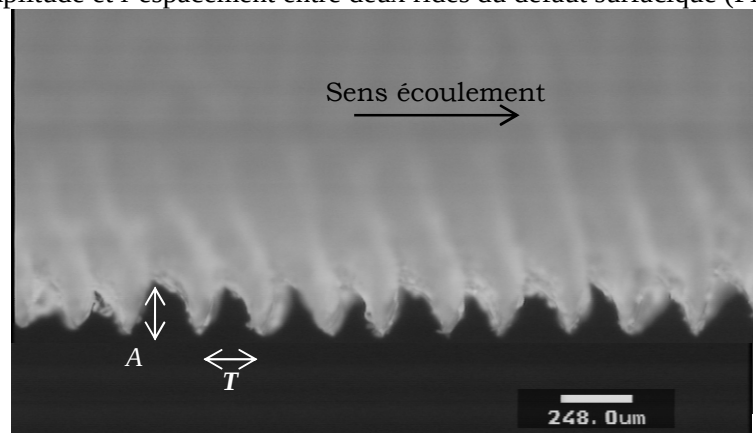


FIG. 9: *Microscopie optique d'un profil de jonc de PEBDL obtenu par rhéométrie capillaire à 760 s^{-1} (182°C, L/D = 4, D = 1,39 mm).*

III.1.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

L'intérêt d'utiliser le MEB est de pouvoir réaliser des grandissements supérieurs à la microscopie optique afin de visualiser des défauts de faible amplitude, typiquement de quelques micromètres. De plus, cela permet de ne pas être gêné par la réflexion spéculaire optique. Par contre, l'inconvénient majeur est le faible champ qui va de pair avec un grandissement plus important. Cela est surtout gênant pour mesurer de nombreuses périodes de défaut. Les caractéristiques du défaut sont mesurées sur au moins cinq zones différents de l'extrudat (Fig. 10).

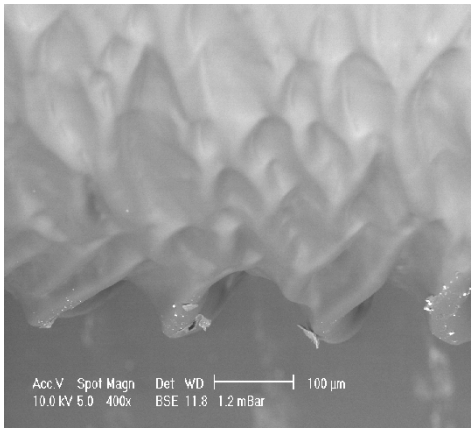


FIG. 10: *Microscopie électronique d'un profil de jonc de PEBDL obtenu par rhéométrie capillaire 190 s^{-1} (182°C, L/D = 4, D = 1,39 mm).*

III.2 Les rugosimétries

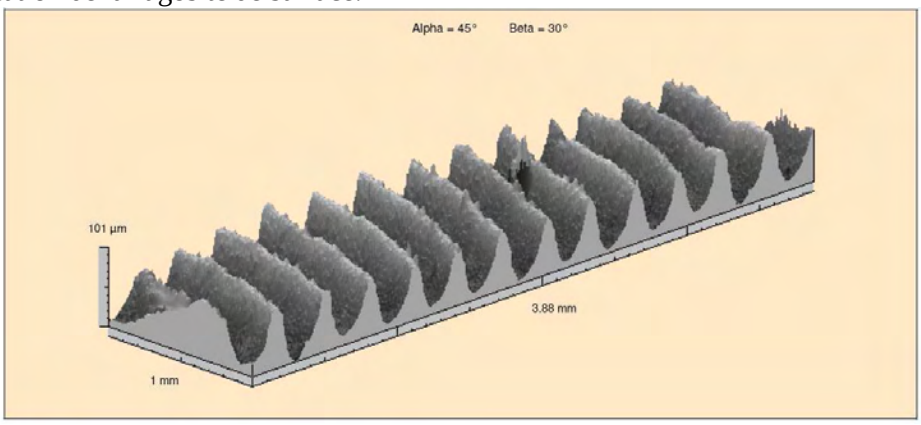
Les méthodes les plus courantes et les plus simples sont celles d'analyse par microscopies. Le deuxième type de méthode qui permet de répondre à ce problème est la rugosimétrie.

III.2.1 Rugosimétrie par palpage mécanique

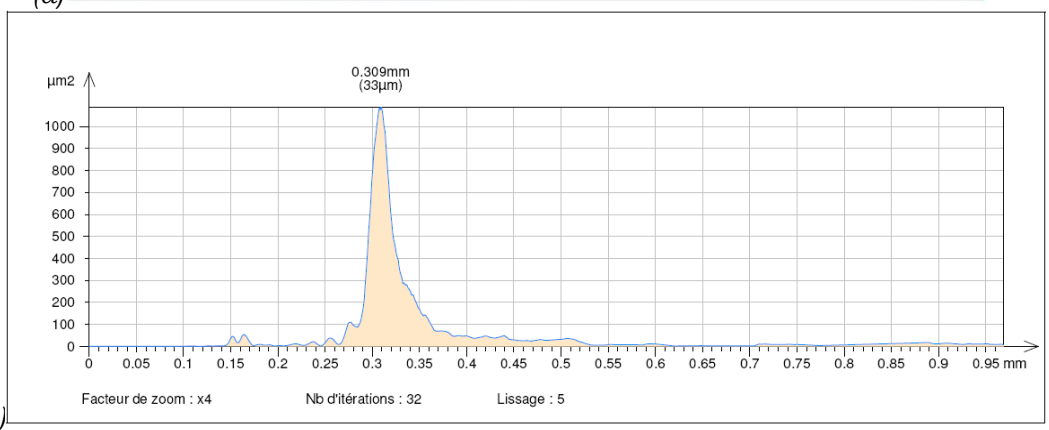
La rugosimétrie la plus courante est la profilométrie mécanique qui, à l'aide d'un palpeur mécanique, permet de mesurer l'altitude de la surface le long d'un échantillon. Les analyses ont été réalisées au Cemef à l'aide du palpeur TLK 100 (Hommel Somicronic, France) dont la plage de mesure est de +/- 150 µm. L'avantage principal de la mesure est que l'échantillon peut être palpé sur une très grande longueur (une dizaine de millimètre) ce qui permet d'obtenir une très bonne estimation de l'amplitude et de la période du défaut surfacique. De plus, il est possible de mesurer de très faible rugosité de surface, typiquement du micromètre, ce qui n'est pas possible par microscopie optique.

Les profils d'altitude 2D ainsi acquis sont alors dépouillés sous le logiciel d'analyse Mountains Map (Fig. 11) qui permet de redresser le profil 2D *(a)*, d'extraire la période du défaut par transformée de Fourier *(b)* et l'amplitude du défaut par extraction de profil 1D *(c)*.

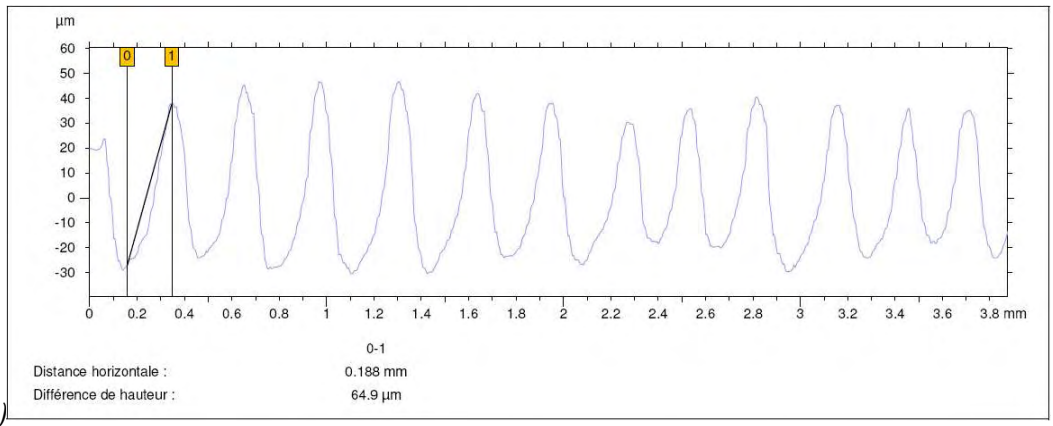
Le principal inconvénient est la limitation par le rayon de courbure de la tête conique qui est de 5 µm : on ne peut donc pas mesurer la profondeur de creux d'amplitude supérieure à 10 µm et de largeur inférieur à 10 µm, soit donc des défauts à faible période. Un autre problème est le labourage de l'extrudat par la pointe du palpeur qui peut engendrer des problèmes de salissure et de modification de la rugosité de surface.



(a)



(b)



(c)

FIG. 11: *Analyse des profils d'altitude sous Mountains Map : (a) redressement du profil, détermination (b) de la période du défaut par transformée de Fourier du profil 2D et (c) de l'amplitude par extraction de profil 1D. Surface d'un échantillon de PEBDL obtenu en extrusion à Q = 2,0 kg/h, T = 186°C.*

III.2.2 Rugosimétrie sans contact

Pour s'affranchir des problèmes liés au palpage mécanique, nous nous sommes intéressés à la rugosimétrie optique. Le rugosimètre sans contact Altisurf 500 (France) fonctionne à l'aide d'une tête optique par laquelle passe un faisceau de lumière blanche qui est décomposé spectralement par un prisme. Le spectre de la lumière blanche est alors focalisé sur la surface du matériau et, suivant l'altitude de la rugosité, une seule longueur d'onde va être renvoyée vers le détecteur (Fig. 12). L'amplitude maximale est similaire à celle décrite précédemment, i.e. que le spectre s'étend sur 300 µm de hauteur.

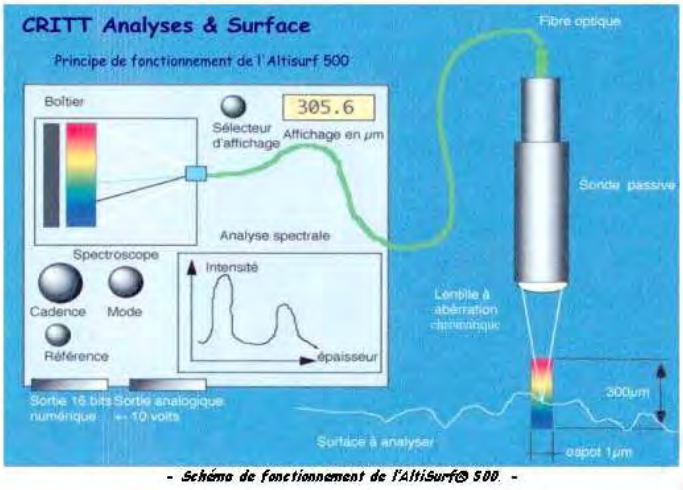


FIG. 12: *Schéma de fonctionnement du rugosimètre optique Altisurf 500*

L'avantage de cette méthode est que l'on peut déterminer la rugosité des échantillons quelles que soient la période ou l'amplitude du défaut surfacique. La simple limitation vient du fait que les échantillons doivent pouvoir réfléchir suffisamment de la lumière au détecteur. Afin d'augmenter le pouvoir de réflexion, nous utilisons une fine poudre blanche D-100 Aérosol (BabbCo, France) de granulométrie de 100 nm. Cette poudre est surtout utilisée pour les grands défauts où dans la forte pente entre la crête et la vallée du défaut ne permet pas de détecter la réflexion spéculaire.

Les profils d'altitude 2D sont ensuite dépouillés comme précédemment pour le palpage mécanique (Fig. 11).

III.3 Comparaison des méthodes

La figure 13 montre un exemple de comparaison des quantifications des défauts sur les extrusions réalisées avec la filière capillaire (*L/D* = 16, *D* =1,39 mm). Nous pouvons constater que les mesures d'amplitude et de période des défauts sont corrélées entre les différentes techniques suivant la sensibilité de chaque technique. Des résultats similaires sont obtenus pour toutes les autres filières.

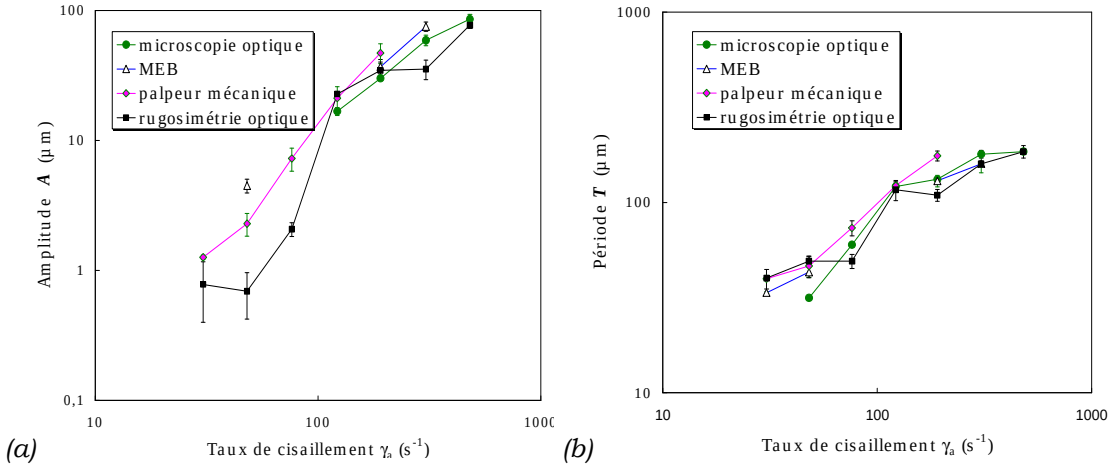


FIG. 13: *(a) Amplitudes et (b) périodes du défaut de peau de requin en fonction du taux de cisaillement apparent mesurées par microscopies et rugosimétries.*

Ainsi, les différentes méthodes de quantification des défauts sont complémentaires et permettent de balayer les 4 ordres de grandeur d'amplitude et période des défauts. La figure 14 schématise les différents domaines de mesure des techniques développées.

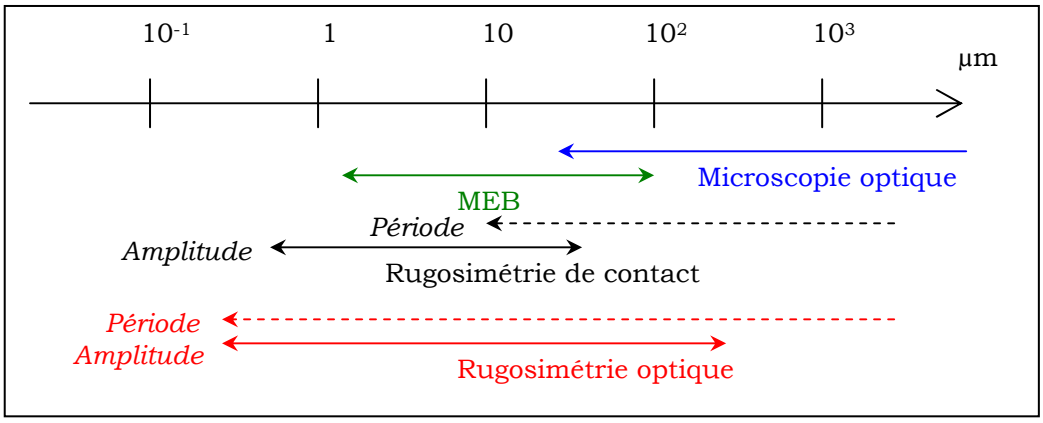


FIG. 14: *Domaine de mesure des différentes techniques pour la peau de requin*

L'analyse et la comparaison de ces différentes méthodes semblent indiquer que la rugosimétrie optique est la technique la plus complète pour quantifier le défaut. Nous n'avons donc utilisé que cette technique lors de la quantification des défauts sur extrudat récupéré en sortie de procédé d'extrusion (§ Chapitre II, II.3).

IV Conditions expérimentales testées en extrusion

IV.1 Différentes concentrations en FP-2

Vitesse de la vis Ω	Température de sortie T_s	Taux de cisaillement à la paroi $\dot{\gamma}_a$	Pression initiale en filière P_0	Contrainte de cisaillement apparente à la paroi τ_P
60 tr/min	186°C	137 s^{-1}	9,42 MPa	0,21 MPa
Temps de séjour dans l'extrudeuse t_{extr}	Temps de séjour dans la filière t_{fil}	Nature de la surface de la filière	Rugosité de surface de la filière	Concentration en PPA FP-2 C
105 s	0,7 s	Acier	Rectifiée //	**125-2000 ppm**

TAB. 6: *Conditions opératoires d'extrusion étudiées : influence de la concentration en PPA FP-2*

IV.2 Différents débits d'extrusion

Vitesse de la vis Ω	Température de sortie T_s	Taux de cisaillement à la paroi $\dot{\gamma}_a$	Pression initiale en filière P_0	Contrainte de cisaillement apparente à la paroi τ_P
35 ; 60 ; 90 tr/min	**182 ; 186 ; 183 °C**	**80 ; 137 ; 202 s^{-1}**	**7,73 ; 9,42 ; 11,20 ; MPa**	**0,16 ; 0,21 ; 0,23 MPa**
Temps de séjour dans l'extrudeuse t_{extr}	Temps de séjour dans la filière t_{fil}	Nature de la surface de la filière	Rugosité de surface de la filière	Concentration en PPA FP-2 C
175 ; 105 s ; 70 s	**1,2 s; 0,7 s ; 0,5 s**	Acier	Rectifiée //	250 ppm

TAB. 7: *Conditions opératoires d'extrusion étudiées : influence du débit d'extrusion*

IV.3 Différents états de surface

Vitesse de la vis Ω	Température de sortie T_s	Taux de cisaillement à la paroi $\dot{\gamma}_a$	Pression initiale en filière P_0	Contrainte de cisaillement apparente à la paroi τ_P
60 tr/min	186°C	137 s^{-1}	9,42 MPa	0,21 MPa
Temps de séjour dans l'extrudeuse t_{extr}	Temps de séjour dans la filière t_{fil}	Nature de la surface de la filière	Rugosité de surface de la filière	Concentration en PPA FP-2 C
105 s	0,7 s	Acier	**Rectifiée //; Rectifiée ⊥ ; Polie**	250 ppm

TAB. 8: *Conditions opératoires d'extrusion étudiées : influence de l'état de surface de la filière*

IV.4 Différentes natures de filière

Vitesse de la vis Ω	Température de sortie T_s	Taux de cisaillement à la paroi $\dot{\gamma}_a$	Pression initiale en filière P_0	Contrainte de cisaillement apparente à la paroi τ_P
60 tr/min	186°C	137 s^{-1}	9,42 MPa	0,21 MPa
Temps de séjour dans l'extrudeuse t_{extr}	Temps de séjour dans la filière t_{fil}	Nature de la surface de la filière	Rugosité de surface de la filière	Concentration en PPA FP-2 C
105 s	0,7 s	**Acier Dépôt d'or**	**Poli**	250 ppm

TAB. 9: *Conditions opératoires d'extrusion étudiées : influence de la nature de la filière*

IV.5 Différents PPAs

Vitesse de la vis Ω	Température de sortie T_s	Taux de cisaillement à la paroi $\dot{\gamma}_a$	Pression initiale en filière P_0	Contrainte de cisaillement apparente à la paroi τ_P
60 tr/min	186°C	137 s^{-1}	9,42 MPa	0,21 MPa
Temps de séjour dans l'extrudeuse t_{extr}	Temps de séjour dans la filière t_{fil}	Nature de la surface de la filière	Rugosité de surface de la filière	Concentration en PPA **FP-1, FP-2 et (FP-2+PEG)** C
105 s	0,7 s	Acier	Rectifiée //	250 ppm

TAB. 10: *Conditions opératoires d'extrusion étudiées : influence de la nature du PPA*

IV.6 Différents mélanges-maîtres

Vitesse de la vis Ω	Température de sortie T_s	Taux de cisaillement à la paroi $\dot{\gamma}_a$	Pression initiale en filière P_0	Contrainte de cisaillement apparente à la paroi τ_P
60 tr/min	186°C	137 s^{-1}	9,42 MPa	0,21 MPa
Temps de séjour dans l'extrudeuse t_{extr}	Temps de séjour dans la filière t_{fil}	Nature de la surface de la filière	Rugosité de surface de la filière	Concentration en PPA **(FP-2+PEG) issu des MM 2 et 5 %** C
105 s	0,7 s	Acier chromé	Rectification //	250 ppm

TAB. 11: *Conditions opératoires d'extrusion étudiées : influence du mélange-maître*

V Evolution de la pression en filière et du défaut surfacique avec PPA

Les évolutions du défaut surfacique et de la pression en filière sont présentées ci-dessous dans les différentes conditions opératoires présentés dans l'annexe précédent. De manière globale, on note une bonne reproductibilité des courbes. Des photos de la surface des extrudats à différents temps d'extrusion sont montrées en fin d'annexe, dans la partie V.5.

V.1 A différentes concentrations

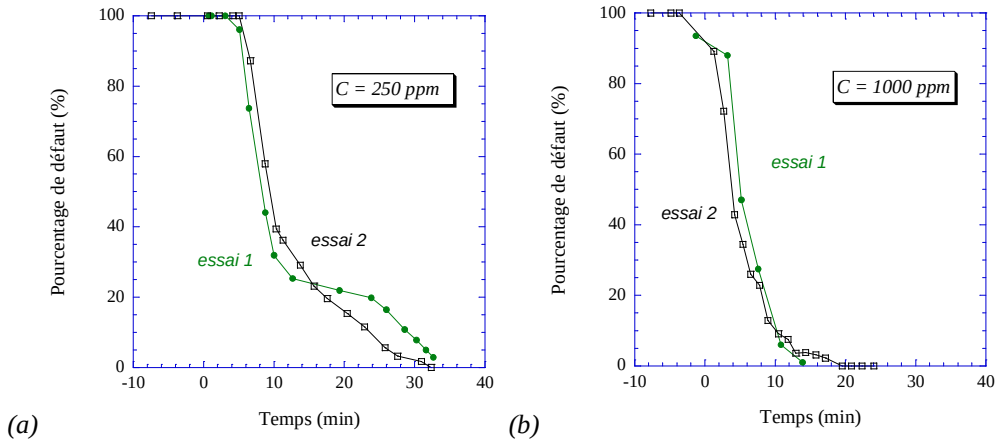


FIG. 15: *Evolution du défaut surfacique avec (a) 250 ppm et (b) 1000 ppm de FP-2*

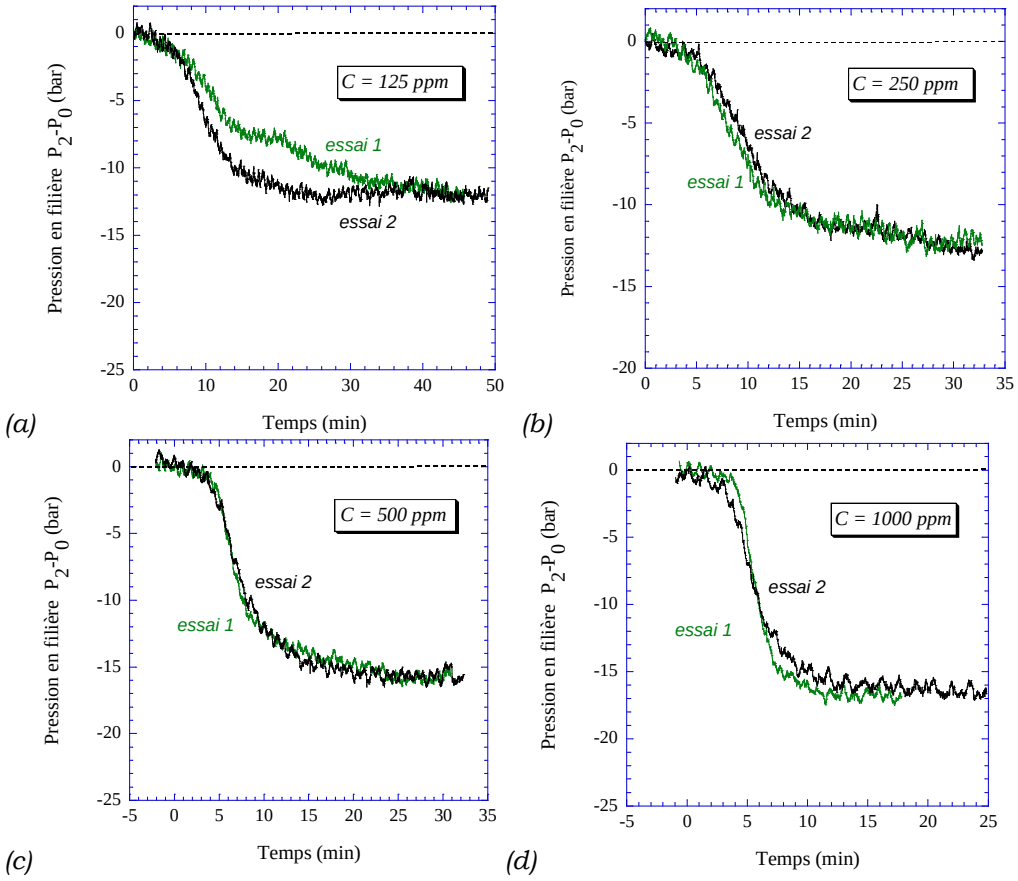


FIG. 16: *Evolution de la pression en filière après introduction de FP-2 à une concentration de (a) 125 ppm, (b) 250 ppm, (c) 500 ppm et (d) 1000 ppm*

V.2 A différents débits

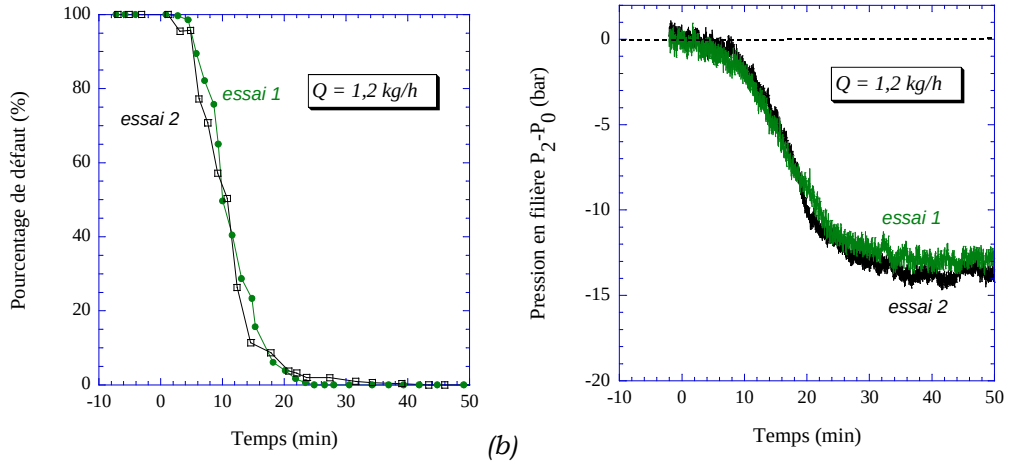


FIG. 17: *Evolution (a) du défaut de peau de requin et (b) de la pression en filière à 250 ppm de FP-2 et Q = 1,2 kg/h*

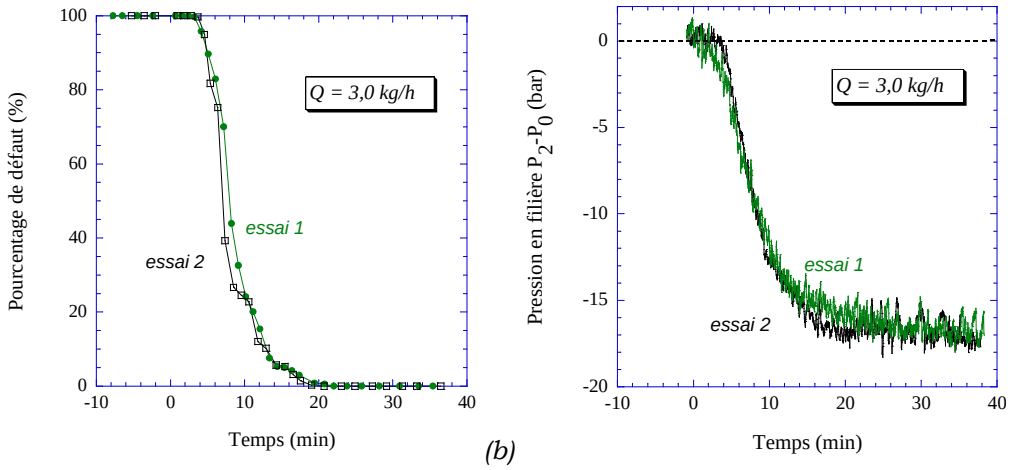


FIG. 18: *Evolution (a) du défaut surfacique et (b) de la pression en filière à 250 ppm de FP-2 et Q = 3,0 kg/h*

V.3 A différents états de surface

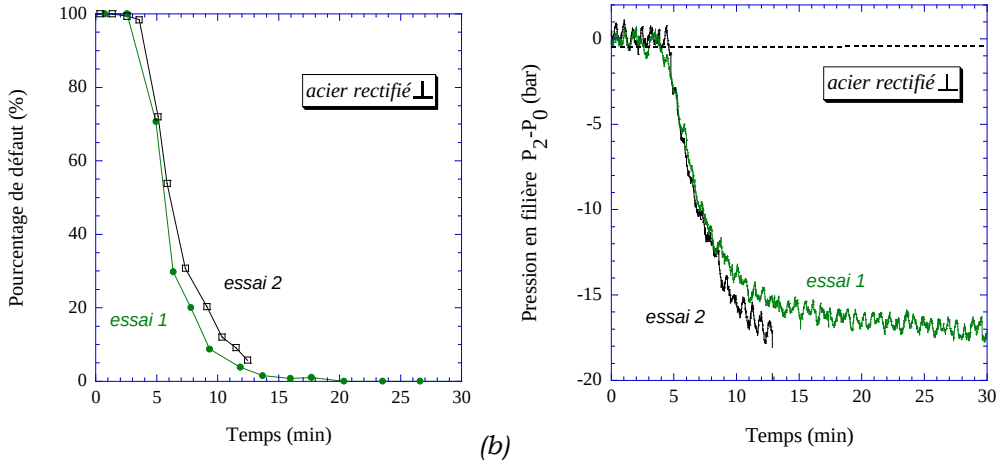


FIG. 19: *Evolution (a) du défaut de peau de requin et (b) de la pression en filière, à 250 ppm de FP-2 avec une filière en acier rectifié ⊥.*

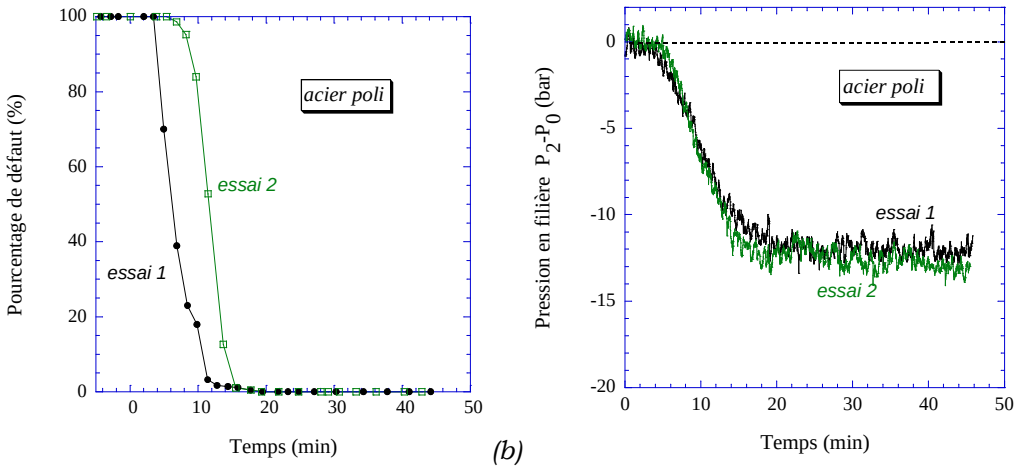


FIG. 20: *Evolution (a) du défaut de peau de requin et (b) de la pression en filière, à 250 ppm de FP-2 avec une filière en acier poli.*

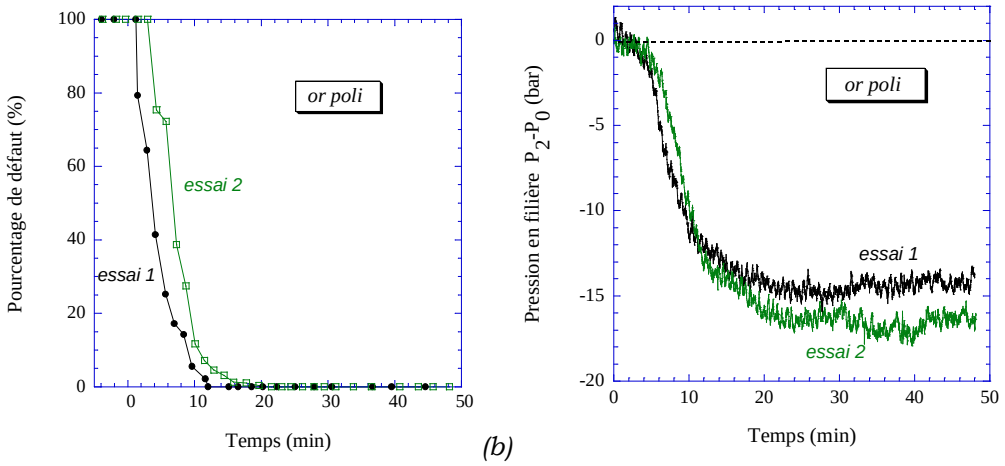


FIG. 21: *Evolution (a) du défaut de peau de requin et (b) de la pression en filière, à 250 ppm de FP-2 avec une surface polie recouverte d'or.*

V.4 A différents PPAs

V.4.1 Filière rectifiée //

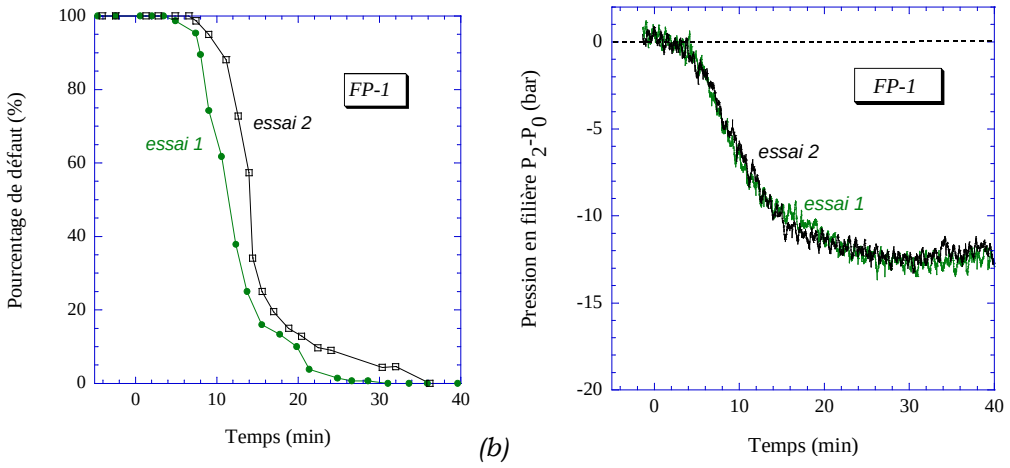


FIG. 22: *Evolution (a) du défaut de peau de requin et (b) de la pression en filière, à 250 ppm de FP-1 avec une filière rectifié //*

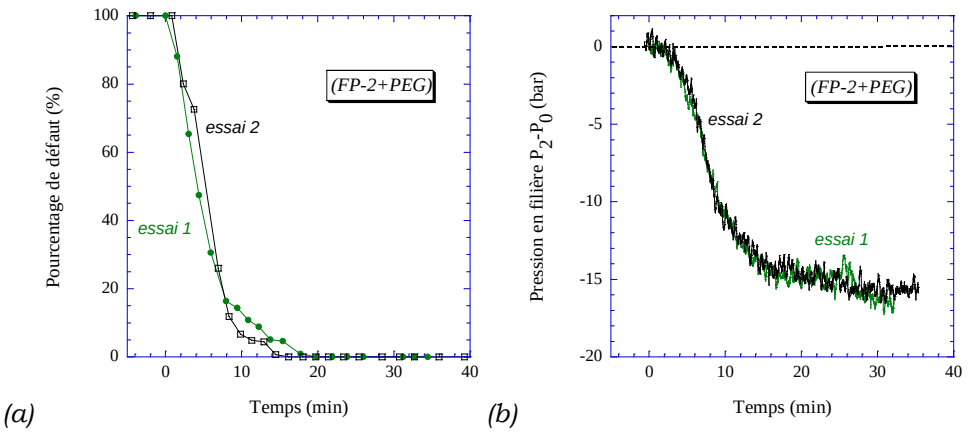


FIG. 23: *Evolution (a) du défaut de peau de requin et (b) de la pression en filière, à 250 ppm de (FP-2+PEG) avec une filière rectifié // et le MM 5 % (FP-2+PEG)*

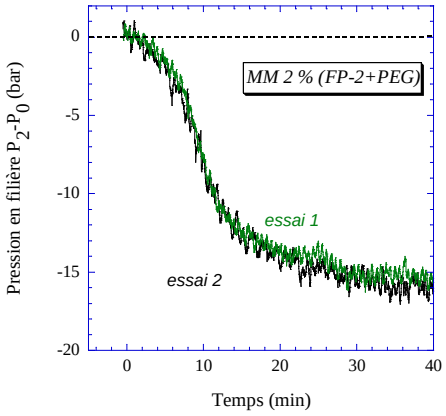


FIG. 24: *Evolution de la pression en filière à 250 ppm de (FP-2+PEG) sur insert rectifié // avec le MM 2 % (FP-2+PEG).*

V.4.2 Filière en acier poli

La figure 25 compare les chutes de pression obtenues avec les PPAs FP-1, FP-2 et (FP-2+PEG) sur acier poli. L'efficacité d'action du (FP-2+PEG) est la meilleure.

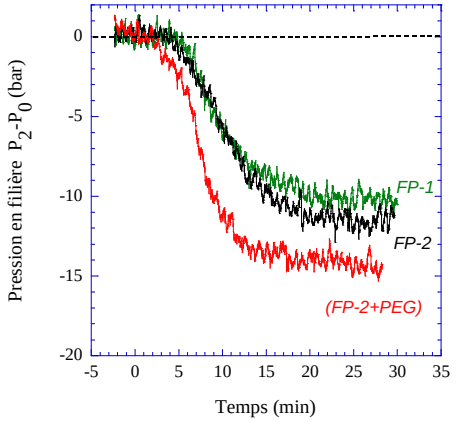


FIG. 25: *Influence de la nature du PPA sur la pression en filière avec filière polie acier.*

PPA	t_a	t_b	t_c	P_f - P_0 (bar)
FP-1	4 min 40 s	12 min	20 min	- 10,3 ± 0,6
FP-2	4 min	14 min	20 min	- 11,0 ± 0.4
(FP-2+PEG)	2 min 40 s	9 min 30 s	18 min	- 13,5 ± 0.5

TAB. 12: *Valeurs des temps caractéristiques et de P_f-P_0 correspondant sur acier poli*

V.5 Photos des extrudats

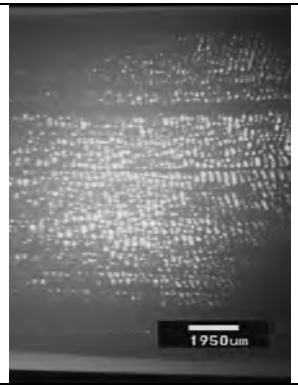
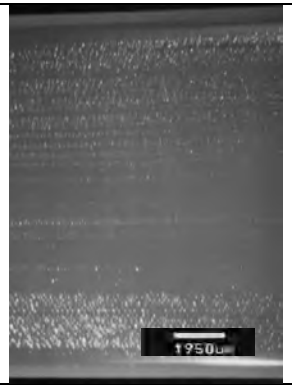
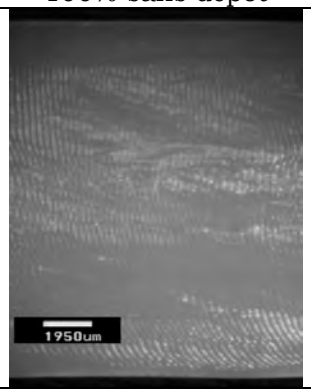
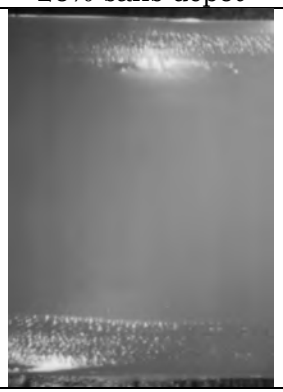
	t = 2 min 30 s 100% de défaut	*t* = 5 min 71 % de défaut	*t* = 6 min 30 s 30 % de défaut	*t* = 8 min 20 % de défaut	*t* = 12 min 4 % de défaut	*t* = 20 min 30 s 0% de défaut
Acier rectifié ⊥						
	t = - 1 min 100% sans dépôt	*t* = 1 min 30 s 89% sans dépôt	*t* = 3 min 72% sans dépôt	*t* = 6 min 30 s 26% sans dépôt	*t* = 12 min 8% sans dépôt	*t* = 20 min 0% sans dépôt
1000 ppm FP-2						

FIG. 26: *Evolution de la surface des extrudats après introduction de FP-2 sur insert en acier rectifié, à Q = 2,0 kg/h*

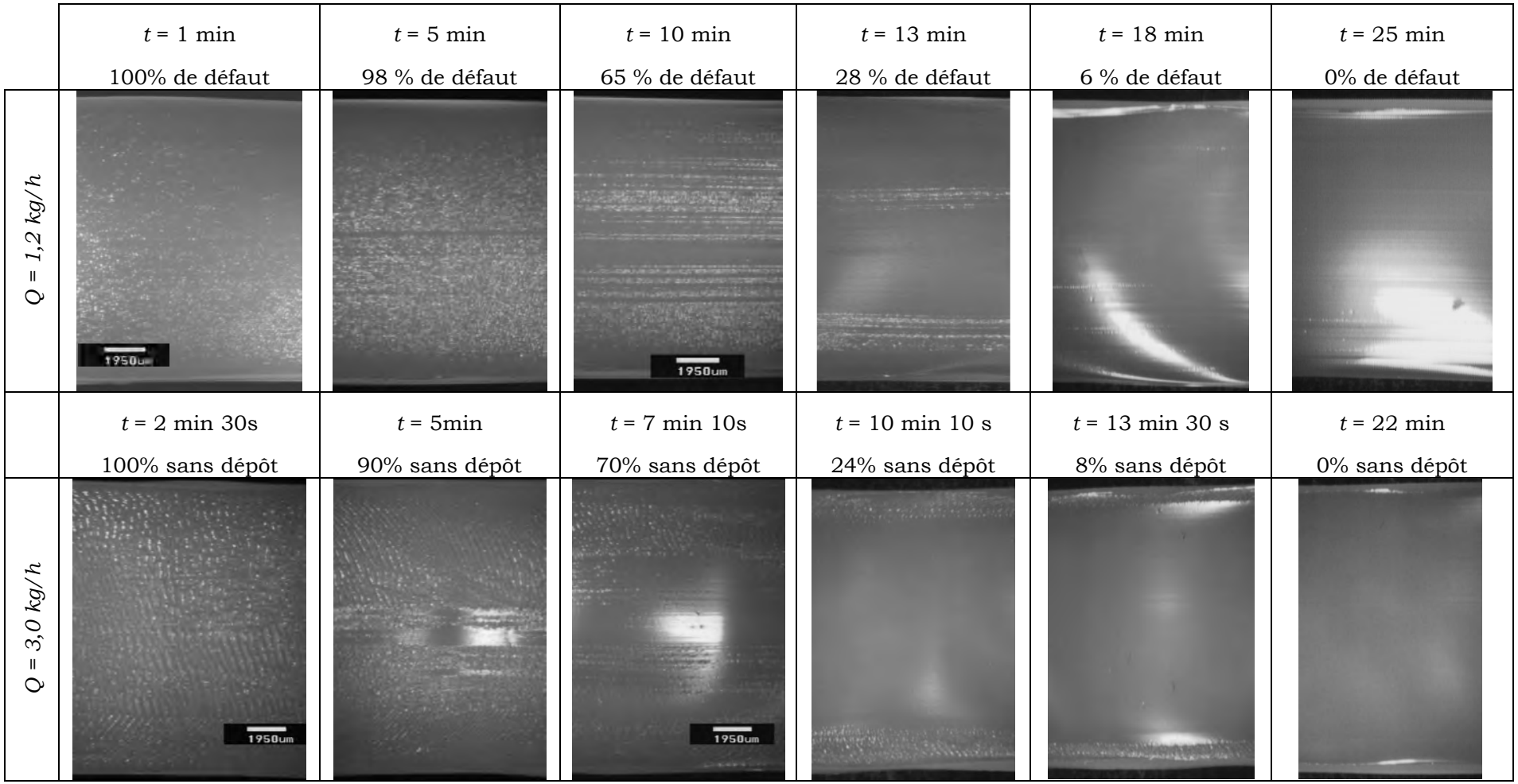


FIG. 27: *Evolution de la surface des extrudats après introduction de 250 ppm de FP-2 sur insert en acier rectifié //*

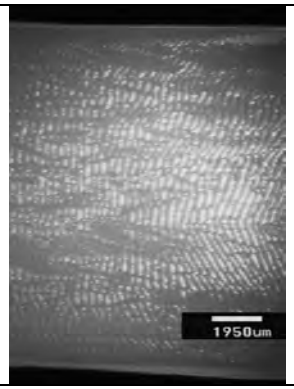
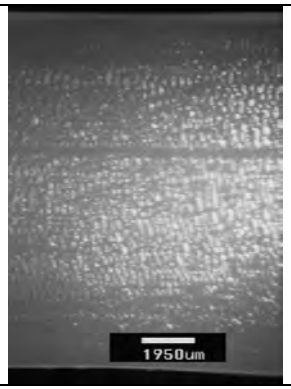
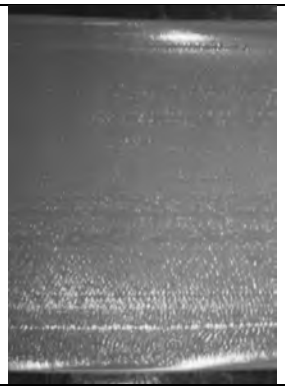
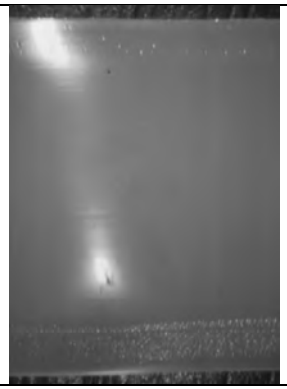
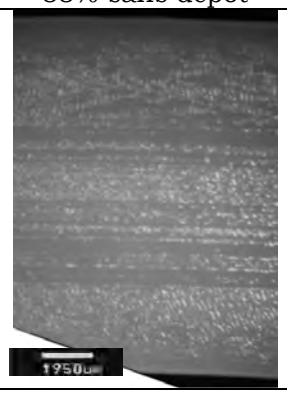
	t = 1min 20 s 100% de défaut	*t* = 5 min 100 % de défaut	*t* = 11 min 88% de défaut	*t* = 14 min 57% de défaut	*t* = 19 min 15% de défaut	*t* = 36 min 0% de défaut
FP-1						
	t = 10s 100% sans dépôt	*t* = 2 min 88% sans dépôt	*t* = 3 min 10s 65% sans dépôt	*t* = 6 min 31% sans dépôt	*t* = 11 min 11% sans dépôt	*t* = 24 min 0% sans dépôt
(FP-2+PEG)						

FIG. 28: *Evolution de la surface des extrudats après introduction de 250 ppm de PPA sur insert en acier rectifié //, à Q = 2,0 kg/h*

VI Compléments sur l'étude du FP-1

VI.1 Chauffe en statique de dépôts de FP-1 sur insert

La figure 15 montre les dépôts FP-1 sur inserts après les différents temps de chauffe statique. Que l'observation du dépôt soit faite avec le détecteur BSE où le dépôt FP-1 apparaît en noir, ou avec le détecteur SE, où la forme d'un filament FP-1 de 27 µm de long est observée à la surface métallique, on ne note pas de changement des morphologies de dépôt, même après 2h15 de chauffe.

D'après Stone et al. (1986), le rapport de forme critique pour le FP-1 à 137 s^{-1} où $p_{FP\text{-}2} = \eta_{FP\text{-}2}/\eta_{PEBDL} = 1{,}6$, est de $(L/D)_{crit} = 3{,}5\text{-}4{,}5$. Ainsi, d'après la théorie de la relaxation des inclusions déformées (§ Chapitre I, IV.5) :

- Le filament entouré en vert sur la figure 4.15, de rapport de forme 12,5, devrait subir des pincements aux extrémités, avant de relaxer en gouttes sphériques.
- Le filament entouré en rouge sur la figure 4.15, de rapport de forme de 30, devrait relaxer par instabilités de Rayleigh.

Or aucun filament de FP-1 ne bouge, les phénomènes physiques ayant lieu à la paroi ne sont donc pas négligeables, et on ne peut donc appliquer la théorie de la relaxation des inclusions déformées qui supposent que les gouttes allongées se situent dans le volume.

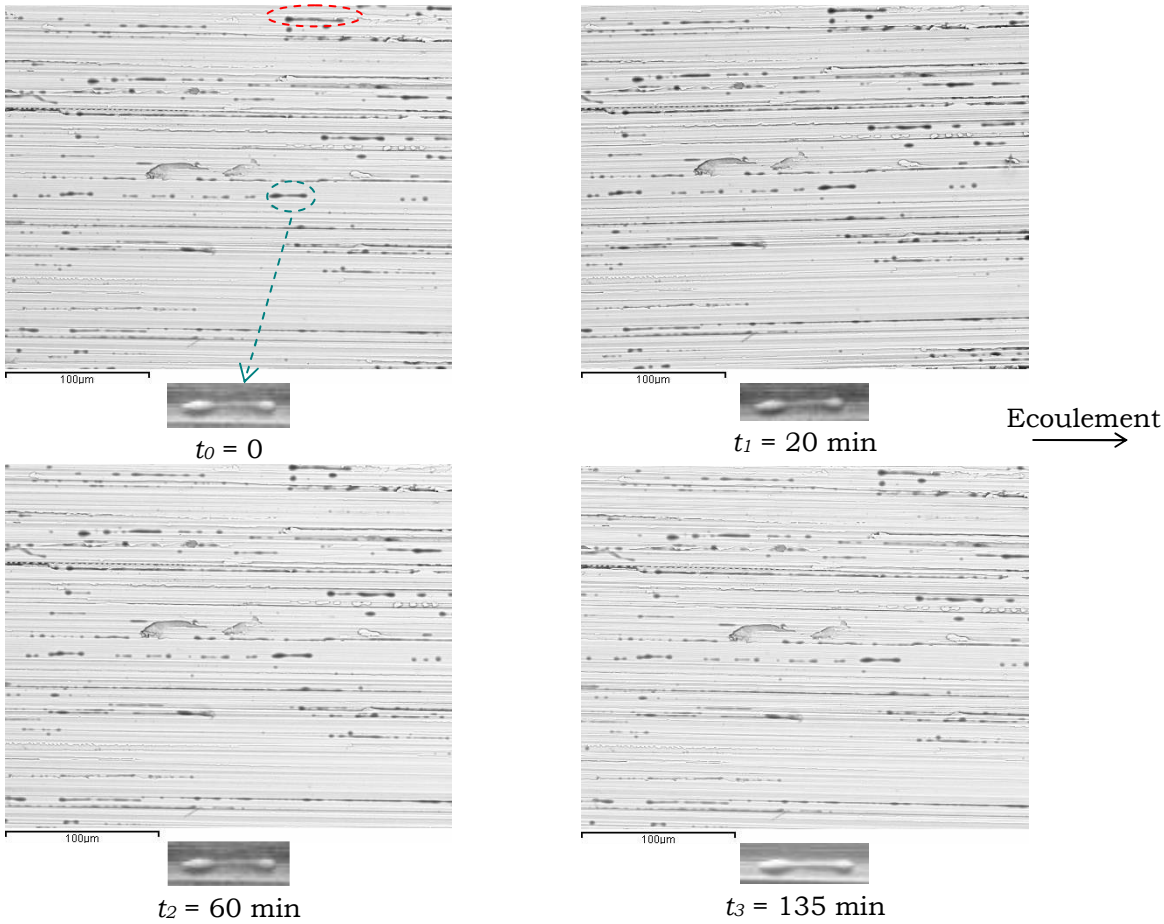


FIG. 29: *Morphologie du dépôt FP-1 après différents temps de chauffe observée au MEB (Hivac, 20 keV). Dépôt FP-1 initialement obtenus après extrusion à 60 tr/min, 250 ppm FP-1,sur insert acier chromé rectifié //.*

VI.2 Vélocimétrie Laser Doppler avec le FP-1

L'étude de l'écoulement par LDV avec les PPAs FP-2 et (FP-2+PEG) n'a pas posé de problème. En revanche, nous nous sommes confrontés au problème de répétabilité des courbes de pression avec le PPA FP-1 introduit à une concentration de 250 ppm.

Rappelons que, pour les acquisitions de vitesse dans l'écoulement, il est nécessaire d'ajouter des particules d'ensemencement (§ Chapitre IV, I.3.1). Typiquement, dans les autres expériences avec FP-2 et (FP-2+PEG), une concentration de 30 ppm de (SiO_2+Ag) micrométrique est ajoutée, sans que cela ait une influence sur la courbe de pression en filière pendant l'action des PPAs. Or, lors des premiers essais de LDV avec FP-1, la pression en filière chutait d'abord correctement, mais atteignait ensuite un niveau de pression final plus grand que dans les extrusions précédemment menées (Fig. 5.11).

Nous avons donc essayé de voir si le problème venait des particules d'ensemencement. Pour cela, une extrusion à 250 ppm en FP-1 est réalisée avec une concentration en (SiO_2+Ag) abaissée à 15-20 ppm. La pression en filière chute alors jusqu'à 88,2 ± 0,5 % de la pression initiale, soit donc encore au-dessus de la valeur trouvée sans particules d'ensemencement, mais l'écart est réduit à 1,5 %. Il semble donc que les particules de silice argentée aient une action non négligeable sur l'efficacité d'action du FP-1. Nous avons notamment vu dans la synthèse bibliographique (§ Chapitre I, II.3.3), que certains auteurs notent que les charges minérales telles que la silice défavorisent l'action des PPAs fluorés (Nayak, 2002, Flores et al., 2006), mais à des concentrations bien plus importantes, typiquement de 4000 à 10 000 ppm. Il semble étonnant que les particules d'ensemencement (SiO_2+Ag) agissent à de si faibles concentrations.

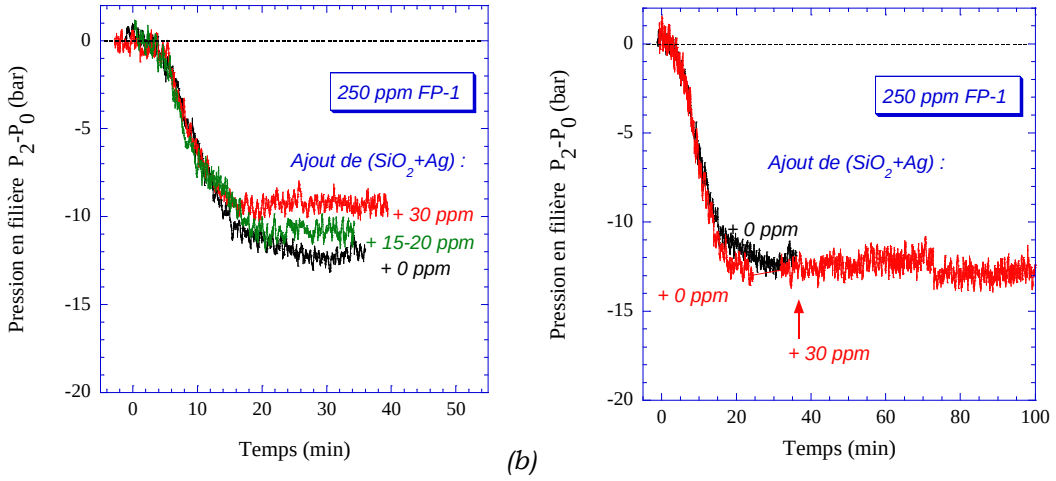


FIG. 30: *Influence de la présence des particules d'ensemencement sur les courbes de pression en filière réalisées avec 250 ppm de FP-1. Addition de (SiO_2+Ag) (a) dès le départ, (b) une fois dans le régime permanent.*

Toutefois, à une concentration de 15-20 ppm en (SiO_2+Ag), nous avons vérifié que cela ne perturbait pas les vitesses d'écoulement mesurées à la paroi et avons adopté ces concentrations pour l'étude de l'écoulement avec FP-1. En effet, nous avons débuté un essai sans particules d'ensemencement (Fig. 5.11 *(b)*). Une fois arrivé au régime permanent, une concentration de 30 ppm (SiO_2+Ag) a été introduite simultanément au 250 ppm de FP-1, de manière à mesurer les profils de vitesse dans l'écoulement. Nous observons que dans ce cas, la pression dans le régime permanent est la même que sans particule d'ensemencement. Il semble donc que les particules de (SiO_2+Ag) affectent surtout le régime transitoire de l'action du FP-1. Les valeurs de glissement ainsi obtenues sont alors comparées à celles mesurées auparavant (Tab. 5.9) : nous trouvons des valeurs très semblables. Nous constatons que, même avec une concentration de 30 ppm en particules d'ensemencement, la différence au niveau des valeurs des vitesses de glissement est faible, ne dépassant pas les 1 mm/s.

	Position analysée en LDV		
Concentration en (SiO_2+Ag)	(X = 4 mm, Z = 0)	(X = 15 mm, Z = 0)	(X = 26 mm, Z = 0)
30 ppm	13,4 ± 0,6	14,5 ± 0,7	–
0 puis 30 ppm	14,2 ± 0,4	14,8 ± 0,4	15,2 ± 0,4
15-20 ppm	–	–	15,2 ± 0,3

TAB. 13: *Valeurs de vitesse de glissement en mm/s trouvées dans le régime permanent avec différentes concentrations en (SiO_2+Ag).*

VII Vitesse d'écoulement à la paroi et dépôt surfacique

Les figures ci-dessous comparent et montrent la corrélation, à différentes localisations dans la filière, de l'évolution de la vitesse d'écoulement à la paroi et du dépôt surfacique, pour le FP-1 sur filière rectifiée // et pour le FP-2 sur filière rectifiée ⊥.

VII.1 Cas du FP-1 sur filière rectifiée //

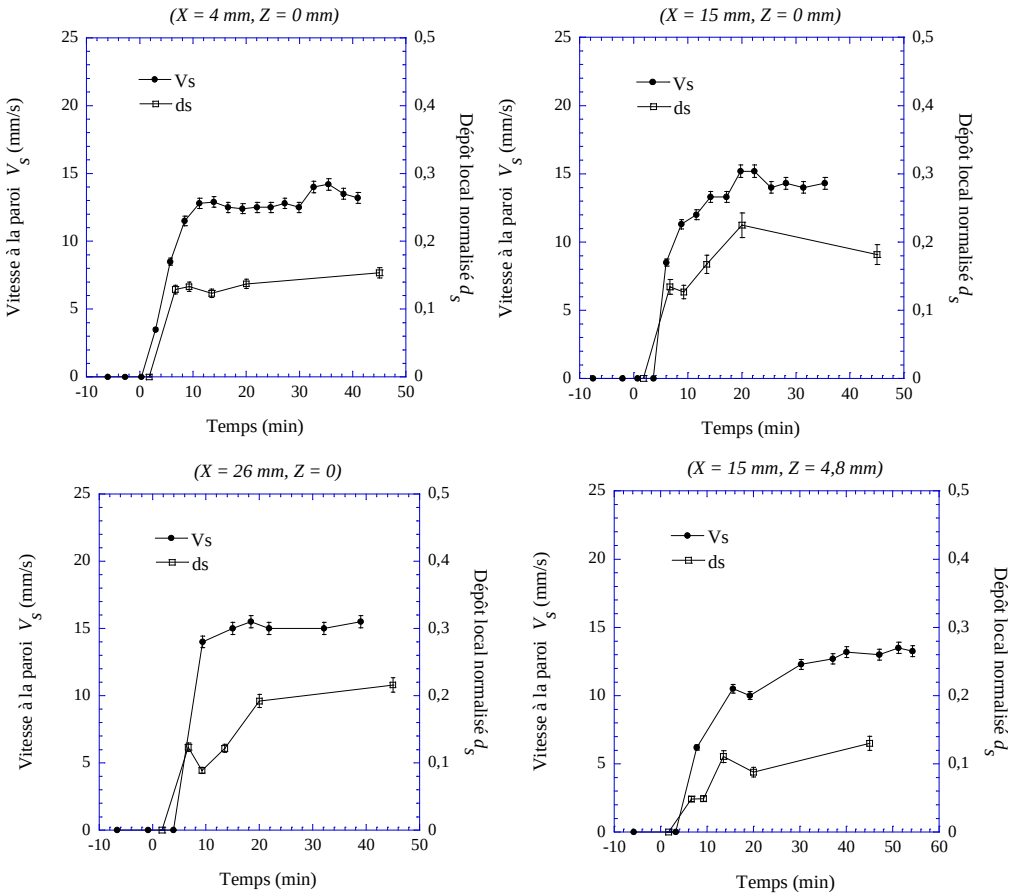


FIG. 31: *Evolution de la vitesse d'écoulement à la paroi V_p et de la densité de dépôt surfacique à différentes positions (X, Z) dans le canal pour le FP-1*

VII.2 Cas du FP-2 sur filière rectifiée ⊥

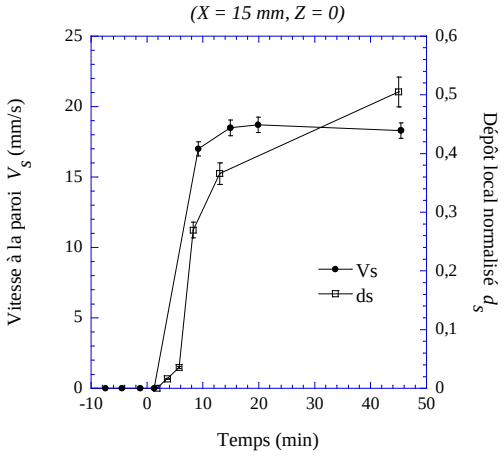


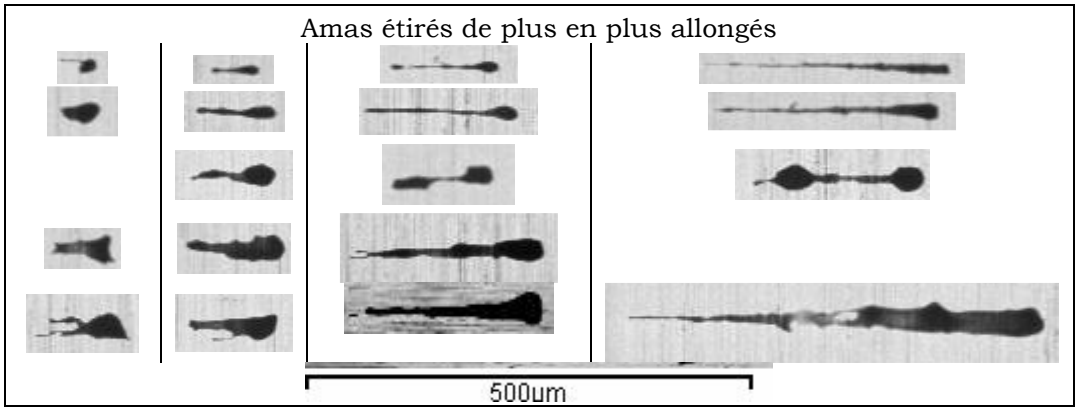
FIG. 32: *Evolution de la vitesse d'écoulement à la paroi V_p et de la densité de dépôt surfacique au milieu du canal pour le FP-2 avec filière rectifiée ⊥*

VIII Compléments sur les morphologies des dépôts de FP-2

VIII.1Dans le régime transitoire sur filière rectifiée ⊥

Les tableaux suivants présentent les morphologies de dépôt de FP-2 obtenu sur filière rectifiée ⊥ dans le régime transitoire (phase a et b).

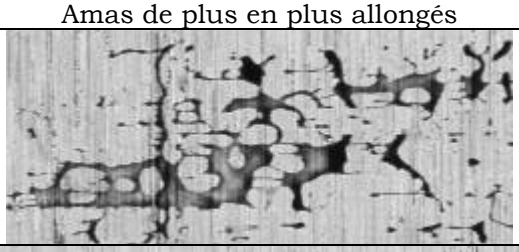
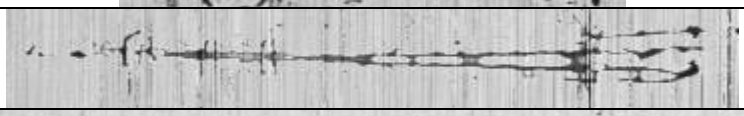
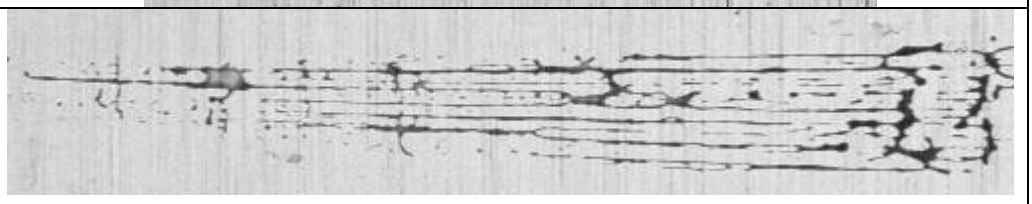
Les petits dépôts sont sous forme de filaments allongés avec une « tête » plus volumineuse. Plus les dépôts observés sont longs, plus ils sont effilés et interconnectés par des lignes de dépôt. Ces interconnections sont horizontales mais aussi verticales.



TAB. 14: *Amas « simples » de FP-2 retrouvés sur la filière rectifiée ⊥ à t = 3min40 s et t = 5min 30s après une extrusion à 250 ppm.*

Amas séparés	Amas connectés	Amas connectés de plus en plus étirés
500um		

TAB. 15: *Amas multiples et interconnectés de FP-2 retrouvés sur la filière rectifiée ⊥ à t = 3min40 s et t = 5min 30s après une extrusion à 250 ppm.*

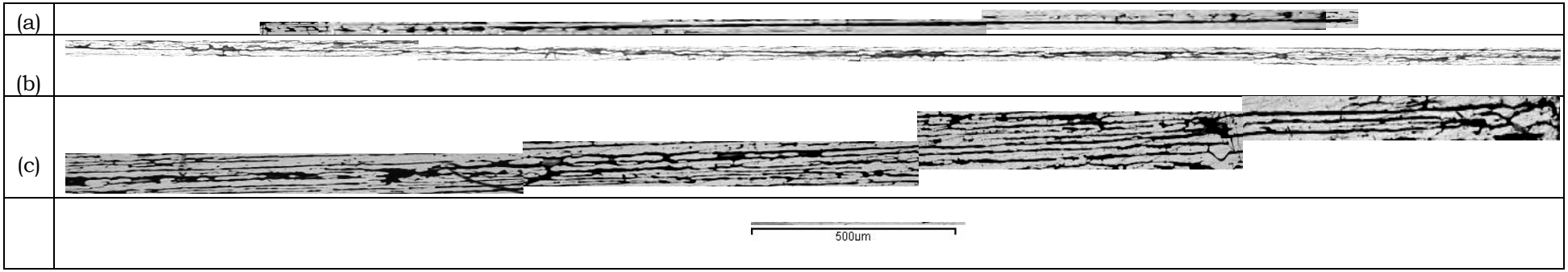
	Amas de plus en plus allongés
600 µm	
800 µm	
1200 µm	
	500µm

TAB. 16: *Amas multiples et interconnectés de FP-2 retrouvés sur la filière rectifiée // à t = 3min40 s et t = 5min 30s après une extrusion à 250 ppm.*

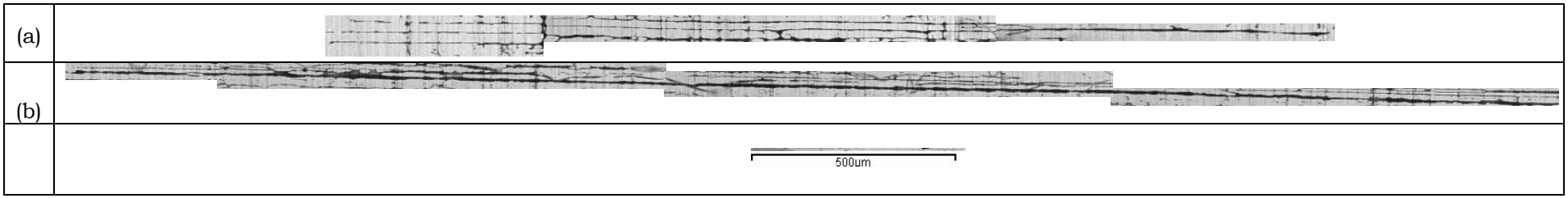
VIII.2 Dans le nouveau régime permanent sur filières rectifiées // et ⊥

Les tableaux suivants présentent les lignes de dépôt de FP-2 obtenu sur filières rectifiées // et ⊥ en fin de régime transitoire (phase c) et dans le régime permanent (phase d).

Les lignes de dépôt dans le cas de la filière rectifiée ⊥ apparaissent davantage rectilignes et moins larges que dans le cas de la filière rectifiée //.



TAB. 17: *Lignes de FP-2 sur la filière rectifiée // après une extrusion à 250 ppm : (a) t = 8min30s, (b) t=13min30s et t = 25min.*



TAB. 18: *Lignes de FP-2 sur la filière rectifiée ⊥ après une extrusion à 250 ppm : (a) t = 8min15s, (b) t=13min.*

Notations

SYMBOLES

a	Longueur de liaison entre les monomères
a_T	Facteur de glissement
b	Longueur de glissement du modèle de Brochard et de Gennes (1993)
c	Fraction volumique en inclusion
d	Epaisseur du dépôt de PPA
d_s, D_s	Densité surfacique locale du dépôt, densité surfacique totale du dépôt,
f	Fréquence de collision de deux particules
g	Taux de branchements longs
k	Constante de Boltzman
m	Indice de pseudoplasticité
n	Coefficient de la loi d'Avrami
p	Rapport des viscosités
t_{extr}, t_{fil}	Temps de séjour dans l'extrudeuse, la filière
t_a, t_b, t_c	Temps caractéristiques de l'action des PPAs
t_f	Temps d'arrivée au régime permanent du modèle convectif
x^p	Polarité d'un polymère
A, $\boldsymbol{T}$	Amplitude, période du défaut de peau de requin
Br, Ca	Nombre de Brinkman, nombre capillaire
C	Concentration en PPA
D	Diamètre de la filière capillaire
E_A	Energie d'activation
G', G'', G^*	Module élastique, module visqueux, module complexe
I_p	Indice de polymolécularité
L, w, h	Longueur, largeur et hauteur du canal de la filière
L_i	Taille de la zone d'interdiffusion
M_0	Masse molaire du monomère
M_n, M_w, M_z, M_e	Masse molaire moyenne en nombre, en poids, en z, et entre enchevêtrement
N_e, N	Nombre de monomères entre enchevêtrement, nombre de monomères totaux
N_0	Nombre d'enchevêtrement par chaîne
P_{coll}	Probabilité de collision de deux particules
P_1	Pression en tête de vis
P_2, ΔP	Pression (ou perte de charge) en filière
P_0	Pression (ou perte de charge) en filière au moment de l'introduction des PPAs
P_f	Pression (ou perte de charge) en filière dans le régime permanent avec PPA
Q, Q_m	Débit d'extrusion massique
Q_T, Q_{ns}, Q_s	Débit de matière volumique total, dû à l'écoulement de cisaillement, dû au glissement
R	Constante universelle des gaz parfait
R	Rayon de gyration
S	Rayon moyen des particules de PPA
T_s	Température du polymère en sortie d'extrudeuse
T_f, T_c	Température de fusion, température de cristallisation
V_s(X,Z)	Vitesse d'écoulement à la paroi en (X, Z)
V_{max}, $\overline{V}$	Vitesse d'écoulement en (Y=0), vitesse moyenne
V_0, V^{sortie}	Vitesse de glissement en (X = 0) et en (X = 30 mm)
W_{elas}, W_{elon}	Travail élastique, travail de la contrainte élongationnelle critique

δ	Angle de perte
γ_S , γ_{AB}	Energie de surface, tension interfaciale
γ^p , γ^d	Composante polaire, composante dispersive de l'énergie de surface
$\dot{\gamma}$, $\dot{\gamma}_{ns}$	Taux de cisaillement apparent, taux de cisaillement dû à l'écoulement de cisaillement
$\dot{\gamma}_c$	Taux de cisaillement critique d'apparition de la peau de requin
θ	Angle de contact
ξ	Résistance à l'écoulement
χ_{AB}	Paramètre de Flory-Huggins
κ	Paramètre cinétique de la loi d'Avrami
$\lambda, \bar{\tau}$	Temps de la transition newtonienne/rhéofluidifiante, Temps de relaxation moyen
μ	Indice de réfraction
ν	Densité des chaînes adsorbées
η, η_0	Viscosité, viscosité au plateau newtonien
η', η'', η^*	Composante élastique, composante visqueuse de la viscosité, viscosité complexe
Ω	Vitesse de rotation de la vis
ω	Pulsation
ρ	Masse volumique
ρ_e	Densité d'enchevêtrement
σ_s	Contrainte critique de cisaillement d'apparition du glissement
σ_c	Contrainte critique d'élongation
Σ_{AB}	Densité d'enchevêtrement dans la zone d'interdiffusion de A et B
τ_P	Contrainte de cisaillement apparente à la paroi

ABREVIATIONS

AFM	Microscopie par force atomique
BSE	Détecteur d'électrons rétrodiffusés
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
EDX	Spectroscopie par rayon X
FP	fluoropolymère
Frus-TIR	Réflexion interne totale frustrée
HFP	hexafluoropropène
LDV	Velocimétrie Laser Doppler
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
MM	Mélange-maître
PCL	Polycaprolactone
PE	polyéthylène
PEBDL	polyéthylène basse densité linéaire
PEG	Polyethylène glycol
PIV	Vélocimétrie par imagerie de particules
PPA	Polymer Processing Aids
PVDF-HFP	polyfluorure de vinylidène et d'hexafluoropropène
SE	Détecteur d'électrons secondaires
SEC	Chromatagraphie par exclusion stérique
TOF-SIMS	Spectrométrie de masse d'ions secondaires par temps de vol
VF_2	fluorure de vinylidène
XPS	Spectroscopie photoélectrique par rayon X
//	parallèle à l'écoulement
$\perp$	perpendiculaire à l'écoulement

BIBLIOGRAPHIE

A

Abbrent, S., Plestil, J., Hlavata, D., Lindgren, J., Tegenfeldt, J., Wendsjö, A. Crystallinity and morphology of PVdF-HFP-based gel electrolytes. *Polymer*, 42: 1407-1416 (2001).

Adamson, A. W. Physical chemistry of surfaces. 5th ed, J. Wiley, New York (1990).

Allal, A., Lavernhe, A., Vergnes, B., Marin G. Relation entre structure moléculaire et défaut de peau de requin pour les polymères linéaires à l'état fondu. *Rhéologie*, 8: 31-43 (2005).

Allal, A., Lavernhe, A., Vergnes, B., Marin, G., Relationships between molecular structure and sharkskin defect for linear polymers. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 134: 127-135 (2006).

Allal, A., Vergnes, B. Molecular design to eliminate sharkskin defect for linear polymers. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 146: 45-50 (2007).

Amos, S. E. Effects of processing aids on new generation Ziegler-Natta catalysed LLDPE blown film extrusion. *ANTEC 1994*, 2789-2793 (1994).

Anastasiadis, S.H., Hatzikiriakos, S.G. The work of adhesion of polymer/wall interfaces and its association with the onset of wall slip. *J. Rheol.*, 42: 795-812 (1998).

Arda, D. R., Mackley, M. R. The effect of the die exit curvature, die surface roughness and a fluoropolymer additive on sharkskin extrusion instabilities in polyethylene processing. *J. Non-Newt. Fluid Mech*., 126: 47-61 (2005).

B

Ballenger, T. F., Chen, I. J., Crowder, J. W., Hagler, G. E., Bogue, D.C , White, J. L. Polymer melt flow instabilities in extrusion : investigation of the mechanism and material and geometric variables. *Trans. Soc. Rheol.*, 15: 195-215 (1971).

Barone, J. R., Plucktaveesak, N., Wang, S. Q. Interfacial molecular instability mechanism for sharkskin phenomenon in capillary extrusion of linear polyethylenes. *J. Rheol.*, 42: 813-832 (1998).

Barone, J. R., Wang, S. Q. Adhesive wall slip on organic surfaces. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 91: 31-36 (2000).

Beaufils, P., Vergnes, B., Agassant, J.F. Characterization of the sharkskin defect and its development with the flow conditions. *Intern. Polym. Proc.*, 4: 78-84 (1989).

Benbow, J.J., Lamb, P. New aspects of melt fracture. *SPE Trans.*, 3: 7 (1963).

Bentley, B.J., Leal, L.G. A computer controlled four roll mill for investigations of particle and drop dynamics in two dimensional linear shear flows. *J. Fluid. Mech.*, 167: 219-240 (1986).

Bernson, A. , Lindgren, J., Huang, W., Frech, R. Coordination and conformation in PEO, PEGM and PEG systems containing lithium or lanthanum triflate. *Polymer*, 36: 4471-4478 (1995).

Bigio, D., Meillon, M. G., Karchenko, S. B., Morgan, D., Zhou, H., Oriani, S. R., Macosko, C. W., Migler, K. B. Coating kinetics of fluoropolymer processing aids for sharkskin elimination: the role of droplet size, *J. Non-Newt. Fluid Mech*., 131: 22-31 (2005).

Biswas, A., Gupta, R., Kumar, N., Avasthi, D. K., Singh, J. P., Lotha, S., Fink, D., Paul, S. N., Bose, S. K. Recrystallization in polyvinylidene fluoride upon low fluence swift heavy ion impact. *Appl. Phys. Lett.*, 78: 4136-4138 (2001).

Blake, T.D. Slip between a liquid and a solid: DM Tolstoi's (1952) theory reconsidered. *Colloides Surf. A*, 47: 135-145 (1990).

Blong, T., Klein, D., Pocius, A., Strobel, M. The influence of Polymer Processing Additives on the Surface, Mechanical, and Optical Properties of LLDPE Blown Film. *SPE ANTEC* (1994).

Blong, T.J., Focquet, K., Lavallée, C. Polymer processing additives and antioxidants… extruding under the influence. *ANTEC'97*, 3011-3017 (1997).

Brochard-Wyart, F., De Gennes, P.G. Shear dependent slippage at a polymer / solid interface, *Langmuir*, 8: 3033-3037 (1992).

Brochard-Wyart, F., De Gennes, P. G. Sliding molecules at a polymer-polymer interface. *C. R. Acad. Sci.*, Ser. II, 317: 13-17 (1993).

C

Cadran., N. Fluoration nucléophiles d'alcools et de composés carbonés. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France (2006).

Cardinaels, N., Verhulst, K., Renardy, Y., Moldenaers, P. Transient droplet behavior and droplet breakup during bulk and confined shear flow in blends with one viscoelastic component : experiments, modeling and simulations. XVth Intern. Congr. on Rheol., Monterey (2008).

Chesters, A. K. The modelling of coalescence processing in fluid liquid dispersion: a review of current understanding. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 69: 259-270 (1991).

Cogswell, F. N. Stretching flow instabilities at the exits of extrusion dies. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 37: 37-47 (1977).

Cogswell, F. N., Barone, J.R., Plucktaveesak, N., Wang, S. Q. Letter to the editor: the mystery of the mechanism of sharkskin. *J. Rheol.*, 43: 245-252 (1999).

Combeaud, C. Etude des instabilités volumiques en extrusion de polystyrène et polypropylène. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, France (2004).

Constantin, D. LLDPE melt rheology : extensibility and extrusion defects. *Polym. Eng. Sci.*, 24: 268-274 (1984).

Corté, L., Leibler, L. Analysis of polymer blend morphologies from transmission electron micrographs. *Polymer*, 46 : 6360-6368 (2005).

D

De Bruijn, R. A. Deformation and break-up of drops in simple shear flows. Thèse de Doctorat, Eindhoven University of Technology, Pays-Bas (1989).

De Gennes, P.G, Brochard-Wyart, F., Quéré, D. Gouttes, perles et ondes. Collection Echelles, Belin (2002).

De Gennes, P.G, Adhesion of two slightly incompatible polymers, C R Acad. Sci. II B, 308: 1401-1403 (1989).

De Gennes, P.G. Soft adhesive. *Langmuir*, 12: 4497-4500 (1996).

Darque-Ceretti, E., Hélary, D., Aucouturier, M. An investigation of gold/ceramic and gold/glass interfaces. *Gold Bulletin*, 35: 118-129 (2002).

Darque-Ceretti, E., Felder, E. Adhésion et adhérence. CNRS Editions, Paris (2003).

Diez, J., Gonzalez, A. G., Gratton, R., Gomba, J. Pearling process of a fluid strip on a partially wetting surface. Proc IUTAM, Guanajato (Mexico), (2006).

Djaoued, Y., Robichaud, J., Brüning, R., Albert, A-S., Ashrit, P. V. The effect of poly(ethylene glycol) on the crystallisation and phase transitions of nanocrystalline TiO_2 thin films. *Mat. Sci-Pol.*, 23: 15-27 (2005).

Den Otter, J. L. Some investigations of melt fracture. *Rheol. Acta.*, 10: 200-2077 (1971).

Derosa, R. L., Trapasso, J. A. Poly(ethylene glycol) interactions with alumina and silica powders determined via DRIFT. *Mat. Sci.*, 37: 1079-1082 (2002).

De Smedt, C., Nam, S. The processing benefits of fluoroelastomer application in LLDPE. *Plastics and rubber processing and applications*, 8: 11-16 (1987).

Dewitte, G. Polymer processing additives to enlarge the process windows for polyolefins extrusion. TAPPI (2003).

Dhori, P. K., Jeyaseelan, R. S., Giacomin, A. J., Slaterry, J. C. Common line motion III: implications in polymer extrusion. *J. Non-Newtonian Fluid. Mech.*, 71 : 231-243 (1997).

Domenech, T., Caractérisation énergétique de polymères thermoplastiques. Leur utilisation en extrusion. Rapport de stage, Mines-Paritech, France (2008).

Durand, V., Vergnes, B., Agassant, J.F., Benoit, E., Koopmans, R. J. Experimental study and modeling of oscillating flow of high density polyethylenes. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 40: 383-394 (1996).

Dubrocq, C., Milesi, M., Ramès-Langlade, G., Monasse, B. Effects of nitrogen and carbon dioxide gases on the degradation of low-density polyethylene during extrusion and origin of the color. *J. Appl. Polym. Sci.*, 107: 3373-3385 (2007).

Dubrocq-Baritaud, C., Devaux, N., Darque-Ceretti, E., Vergnes, B. Mécanismes d'action des « Polymer Processing Aids » (PPA) dans l'élimination du défaut de peau de requin en extrusion. *Rhéologie*, 12 : 19-26 (2007).

Dubrocq-Baritaud, C., Devaux, N., Darque-Ceretti, E., Vergnes, B. Influence of the nature of fluoropolymer processing aids on the elimination of sharkskin defect in LLDPE extrusion. *Int. J. Mater. Form.*, Online first, (2008).

Dubrocq-Baritaud, C., Devaux, N., Darque-Ceretti, E., Vergnes, B. Effect of polymer processing aids (PPA) on the elimination of sharkskin defect in LLDPE extrusion: influence of die surfacing. Proc. XVth ICR, 1027: 60-62 (2008).

Dwight, D. W. Fluoropolymer surface studies II, in "Characterization of metal and polymer surfaces" Vol. 2 Polymer Surfaces, ed. L-H Lee, Academic Press, INC. New York (1977).

E

El Kissi, N., Piau, J. M. Adhesion of linear low-density polyethylene for flow regimes with sharkskin. *J. Rheol*, 38: 1447-1463 (1994).

Elemans, P. H. M., Modelling of the processing of incompatible polymer blends. Thèse de doctorat, Eindhoven University of Technology, Hollande (1989).

Elmendorp, J. J., Van der Vegt, A.K. A study on polymer blending microrheology. Part IV: The influence of coalescence on blend morphology origination. *Polym. Eng. Sci.*, 26: 1332-1338 (1986).

Elmendorp, J. J. A study on polymer blending microrheology. *Polym. Eng. Sci.*, 26: 418-426 (1986).

F

Fanichet, X., King, W., Oriani, S. Fluoroelastomer processing aids meet extrusion needs. *Plastics Additives&Coumpounding*, 23-25 (2002).

Fetters, L. J., Lohse, Garcia-Franco, C. A., Brant, P., Richter, D. Prediction of melt state poly(-olefin) rheological properties: The unsuspected role of the average molecular weight per backbone bond. Macromolecules, 35: 10096-10101 (2002).
Flores, F. , Burlot, D., Allal, A., Guerret-Piécourt, C. Addition of filled or unfilled fluoropolymers and their effects on the electrification of a metallocene polyethylene during capillary flow. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 134: 8-15 (2006).

G

Garvey, B. S., Whitlock, M. H., Freese, J. A. Processing characteristics of synthetic tire rubber. *Ind. Eng. Chem.*, 34: 1309 (1942).

Girifalco, L. A., Good, R. J. A theory for the estimation of surface and interfacial energies: I. Derivation and application to interfacial tension. *J. Phys. Chem.*, 61: 904 (1957).

Grace, H. P. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chem. Eng. Comm.*, 14: 225-277 (1982).

H

Hatzikiriakos, S.G., Dealy, J.M. The effect of interface conditions on wall slip and melt fracture of high density polyethylene. *ANTEC 1991*, 2311-2314 (1991).

Hatzikiriakos, S.G., Dealy, J.M. Wall slip of molten high density polyethylenes II. Capillary rheometer study. *J. Rheol.*, 36: 703-741 (1992).

Hatzikiriakos. A slip model for linear polymers based on adhesive failure. *Int. Polym. Process.*, 8: 135-142 (1993).

Hatzikiriakos, S. G., Kalogerakis, N. A dynamic slip velocity model for molten polymers based on a network kinetic theory. *Rheol. Acta.*, 33:38-47 (1994).

Hatzikiriakos, S. G., Hong, P., Ho, W., Stewart, C. W. The effect of Teflon coatings in polyethylene capillary extrusion. *J. of Appl. Polym. Sci.*, 55: 595-603 (1995).

Hatzikiriakos, S. G., Migler, K. B. Polymer Processing Instabilities. Part B: Melt fracture and related phenomena. 5. Sharkskin Instability in extrusion. Marcel Dekker, New York, 121-159 (2005).

Helfand, E., Tagami, Y. Theory of the interface between immiscible polymers. J. Chem. Phys., 57: 1812-1813 (1972).

Hertel, D. Flow of polyethylene melts within and into rectangular ducts investigated by laser-Doppler velocimetry. Thèse de doctorat, Universität Erlangen-Nürnberg, Allemagne (2007).

Hill, D.A. Wall slip in polymer melts: a pseudo-chemical model. *J. Rheol*, 42: 581- 601 (1998).

Hobbs, S.Y., Dekkers, M. E., Watkins, V. H. Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies. *Polymer*, 29: 1598-1602 (1988).

Ho-Kei Lo, H., Chan, C., Zhu, S. Characterization of the lubricant layer formed at the interface between the extrudate and the die wall during the extrusion of HDPE and FE blends by XPS, SIMS and SEM. *Polym. Eng. Sci.*, 39: 721-732 (1999).

I

Inn, Y.W., Fischer, R.J., Shaw, M.T. Visual observation of development of sharkskin melt fracture in polybutadiene extrusion. *Rheol. Acta*, 37: 573-583 (1998).

J

Janssen, J. Dynamics of liquid-liquid mixing. Thèse de doctorat, Eidhoven University of Technology, Hollande (1993).

Jansen, M., Mudring, A. V. Gold Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology. H. Schmidbaur, John Wiley and Sons, New York, 748-793 (1999).

K

Kalika, D. S., Denn, M. M. Wall slip and extrudate distortion in linear low density polyethylene. *J. Rheol.*, 31: 815-834 (1987).

Kanu, R.C, Shaw, M. T. Rheology of polymer blends-Simultaneous slippage and entrance pressure loss in the ethylene-propylene-diene (Epdm) Viton system, Polym. Eng. Sci., 22: 507-511 (1982).

Karbashewski, E., Rudin, A., Kale, L., Tchir, W. J., Schreiber, H. P. Effects of polymer structure on the onset of processing defects in linear low density polyethylenes. *Polym. Eng. Sci.*, 31: 1581-1589 (1991).

Karchenko, S. B., Mc Guiggan, P. M., Migler, K. B. Flow induced coating of fluoropolymer additives, "Development of frustrated total internal reflection imaging", *J. Rheol.*, 47: 1523-1545 (2003).

Kazatchkov, I. B., Bohnet, N., Goyal, S. K., Hatzikiriakos, S. G. Influence of molecular structure on the rheological and processing behaviour of polyethylene resins. *Polym. Eng. Sci.*, 39: 804-815 (1999).

Kolnaar, J. W., Keller, A. A temperature window of reduced flow resistance in polyethylene with implications for melt flow rheology. *Polymer*, 36: 821-836 (1995).

Koopmans, R. J., Molenaar, J. The "sharkskin-effect" in polymer extrusion. *ANTEC 1996*, 2344-2348 (1996).

Koseki, Y., Lee, M. S., Macosko, C. W. Encapsulation in ternary elastomer blends. *Rubber Chemistry and Technology*, 72: 109-118 (1998).

Kulikov, O., Hornung, K., Wagner, M. Silanols cured by borates as lubricants in extrusion of LLDPE. Impact of elasticity of the lubricant on sliding friction. *Rheol. Acta*, 46, 741-754 (2007).

Kurtz, S. J. Die geometry solutions to sharkskin melt fracture. *Adv. in Rheol.*, UNAM press, Mexico, 399-407 (1984).

Kumar, A., Saikia, D., Singh, F., Avasthi, D. K. Ionic conduction in 70 MeV C^{5+} ion-irradiated P(VDF-HFP)-(PC+DEC)-$LiCF_3SO_3$ gel polymer electrolyte system. *Solid State Ionics*, 176: 1585-1590 (2005).

L

Laun, H.M. Polymer melt rheology with a slit die. *Rheol. Acta*, 22: 171-185 (1983).

Lau, H. C., Schowalter, W. R. A model for adhesive failure of viscoelastic fluid during flow. *J. Rheol.*, 30: 193-206 (1986).

Lavallée, C. Advances in polymer processing additives (PPA), *Polyethylene 2005 Maack Conference*, Zurich (2005).

Lavernhe-Gerbier, A. Modèles moléculaires appliqués aux instabilités d'écoulement de polymères fondus. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, France (2003).

Lee, E., White, J. L. Extrusion characteristics of thermoplastic melts containing fluoropolymers. *Polym. Eng. Sci.*, 39: 327-339 (1999).

Lee, M.S., Lodge, T.P., Macosko, C.W. Blend encapsulation by random copolymers: C/B/A-ranB and C/D/A-ranB systems. *Macromol. Chem. Phys.*, 199: 1555-1559 (1998).

Lee, P. C., Park, H. E., Morse, D. C., Macosko, C. W. Polymer-polymer interfacial slip in multilayered films. Soumis au *J. Rheol.*, (2008).

Léger, L., Hervet, H., Massey, G. Slip at the wall. *Rheol. Polym. Melt Proc.*, Rheology series, J-M. Piau and J-F Agassant Ed., Amsterdam, 257-283 (1996).

Léger, L., Raphaël, E., Hervet, H. Surface anchored polymer layers: their role in adhesion and friction, *Adv. Polym. Sci.*, 138: 185-225 (1999).

Leonard, C., Halary, J. L., Monnerie, L., Broussoux, D., Servet, B., Micheron, F. FTi.r. of crystal phase formation in PVDF/PMMA blends. *Polymer Communications*, 24: 110-114 (1983).

Li, Z., Su, G., Wang, X., Gao, D. Micro-porous P(VDF-HFP)-based polymer electrolyte filled with Al_2O_3 nanoparticles. *Solid State Ionics*, 1903-1908 (2005).

M

Ma, W., Zhang, J., Wang, X. Crystallization and surface morphology of poly(vinylidene fluoride)/poly(methylemethacrylate) films by solution casting on different substrates. *Appl. Surface Sci.*, 254: 2947-2954 (2008).

Mac Lean, D. L. A theorical analysis of bicomponent flow and the problem of interface shape. *Trans. Soc. Rheol.*, 17 : 385-399 (1973).

McKelvey, J. M. Polymer Processing, John Wiley & Sons, New York & London (1962).

Macaúbas H. P., Demarquette, N. R. Interfacial Tension, Morphology and Linear Viscoelasticity Behavior of PP/PS Blends. Polímeros, 9: 71-77 (1999).

Markarian, J. S. Fluoropolymers provide lower cost polymer processing aids. *J. Plastic Film and Sheeting*. 17: 333- 337 (2001).

Migler, K. B., Lavallée, C., Dillon, M. P., Woods, S. S., Gettinger, C. L. Vizualizing the elimination of sharskin through fluoropolymer additives: Coating and polymer-polymer slippage. *J. Rheol.*, 45: 565-581 (2001).

Migler, K. B., Son, Y., Qiao, F., Flynn, K. Extensional deformation, cohesive failure, and boundary conditions during sharkskin melt fracture, *J. Rheol.*, 46: 383-400 (2002).

Mileer, E., Lee, S. J., Rothstein, J. P. The effect of temperature gradients on the sharkskin surface instability in polymer extrusion through a slit die. *Rheol. Acta.*, 45: 943- 950 (2006).

Minagawa, N., White, J. L. Co-extrusion of unfilled and TiO-filled polyethylene: influence of viscosity and die cross-section on interface shape. *Polym. Eng. Sci.*, 15: 825-830 (1975).

Mitsoulis, E. A numerical study of the effect of normal stresses and elongational viscosity on entry vortex growth and extrudate swell. *Polym. Eng. Sci.*, 25: 6-18 (1985).

Montezinos, D., Wells, B.G., Burns, J.L. The use of ruthenium in hypochlorite as a stain for polymeric materials. *J. Polym. Sci.*, 23: 421-425 (1985).

Mullins, W. W. Solid surface morphologies governed by capillarity, in Metals Surfaces: structure, energetics and kinetics, American Society for Metals, Ohio (1963).

N

Nam, S. Mechanism of fluroelastomer processing aid in extrusion of LLDPE. *Int. Polym. Proc.*, 2: 98-101 (1987).

Nayak, K. Effect of fluoropolymer processing aids on the processibility of an octane LLDPE. *ANTEC 2002*, 8-16 (2002).

Nuriel, S., Liu, L., Barber, A. H., Wagner, H. D. Direct measurement of multiwall nanotube surface tension. *Chem. Physics Letters*, 404: 263-266 (2005).

O

(a) Oriani, S.R., Chapman, G. R. Fundamentals of melt fracture elimination using fluoropolymer process aids. Part I. The influence of fluoropolymer domain size on melt fracture elimination during LLDPE extrusion. *SPE ANTEC 2003*, 49: 22-26 (2003).

(b) Oriani, S.R., Chapman, G. R. Fundamentals of melt fracture elimination using fluoropolymer process aids. Part II. How interfacial agents affect the performance of fluoropolymer process aids. *SPE ANTEC 2003*, 49: 27-37 (2003).

Oriani, S. R., Tikuisis, T. The effect of LLDPE type and mixing on the performance of fluoropolymer process aids. *Polyolefins 2004*, 22-33 (2004).

Oriani, S. R., Meillon, M. G., Bigio, D. Particle size: the revolution in fluoropolymer process aids. Tappi conference, Cincinatti (2006).

P

Perez-Gonzalez, J., Denn, M. M. Flow enhancement in the continuous extrusion of linear Low-Density Polyethylene. *Ind. Eng. Chem. Res*., 40: 4309-4316 (2001).

(a) Piau, J-M., Kissi, N., Mezghani, A. Slip flow of polybutadiene through fluorinated dies. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 59: 11-30 (1995).

(b) Piau, J-M, El Kissi, N., Toussaint, F., Mezghani, A. Distortions of polymer melt extrudates and their elimination using sliperry surfaces. *Rheol Acta*, 34: 40-57 (1995).

Pol, H. V., Joshi, Y., Tapadia, P. S., Lele, A. K., Masherlkar, R. A. A geometrical solution to the sharkskin instrability. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46: 3048-3056 (2007).

R

Rajendran, S., Mahendran, O., Kannan, R. Lithium ion conduction in plasticized PMMA-PVdF polymer blend electrolytes. *Mat. Chem. Phys.*, 74: 52-57 (2002).

Ramamurthy, A. V. LLDPE rheology and blown film fabrication. *Adv. Pol. Techn.*, 6: 489-499 (1986).

Rex, I., Graham, B. A., Thompson, M. R. Studying single-pass degradation of a high-density polyethylene in an injection molding process. *Polym. Degrad. Stabil.*, 90: 136-146 (2005).

Rixens, B., Severac, R., Boutevin, B., Lacroix-Desmazes, P. Migration of additives in polymer coatings : fluorinated additives and poly(vinylidene chloride)-based matrix. *Polymer*, 46: 3579-3587 (2005).

Robert, L. Instabilité oscillante de polyéthylènes linéaires : observations et interprétations. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, France (2001).

Robert, L., Demay, Y., Vergnes, B. Stick-slip flow of high density polyethylene in a transparent slit die investigated by laser Doppler velocimetry. *Rheol. Acta*, 43: 89-98 (2004).

Rosembaum, E. E., Hatzikiriakos, S. G., Stewart, C. W. Flow implications in the processing of tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene copolymers. *Intern. Pol. Proc. X*, 204-212 (1995).

Rudin, A., Schreiber, H. P., Duchesne, D. Use of fluorocarbon elastomers as processing additives for polyolefins. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 29: 199-234 (1990).

Rumscheidt, F. D., Mason, S. G. Particle motion in sheared suspensions. XII Deformation and fluid drops in shear and hyperbolic flows. *J. Colloïd Sci.*, 16 : 238 (1961).

Rusu, D. Etude in-situ , par diffusion de la lumière, de la morphologie de mélanges de polymères immiscibles, pendant un cisaillement simple. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, France (1997).

Rusu, D., Peuvrel-Disdier, E. In situ characterization by small angle light scattering of the shear-induced coalescence mechanisms in immiscible polymer blends, *J. Rheol.*, 43: 1391-1409 (1999).

Rutgers, R. P. G., Mackley, M. R. The effect of channel geometry and wall boundary conditions on the formation of extrusion surface instabilities for LLDPE. *J. Non-Newt. Fluid Mech*., 98: 185-199 (2001).

S

Santamaria, A., Fernandez, M., Sanz, E., Lafuente, P., Munoz-Escalona, A. Postponing sharkskin of metallocene polyethylenes at low temperature: the effect of molecular parameters. *Polymer*, 44: 2473-2480 (2003).

Schmidt, M., Wassner, E., Munstedt, H. Setup and test of a laser Doppler velocimeter for inverstigatsions of flow behaviour of polymer melts. *Mech. Time-Dependent Mat.*, 3: 371-393 (1999).

Sharma, P., Singh, H., Sharma, S., Singh, H. Binding of gold nanoclusters with size-expanded DNA bases: a computational study of structural and electronic properties. *J. Chem. Theory Comput.*, 3: 2301-2311 (2007).

Shaw, M.T. Detection of multiple flow regimes in capillary flow at low shear stress. *J. Rheol.*, 51: 1303-1318 (2007).

Smoluchowski, M. Mathematical theory of the kinetics of the coagulation of colloidal solutions. *Z. Phys. Chem.*, 92: 129 (1917).

Souza, A.MC., Demarquette, N. R. Influence of coalescence and interfacial tension on the morphology of PP/HDPE compatibilized blends, *Polymer*, 43: 3959-3967 (2002).

Stewart, C. W. Wall slip in the extrusion of linear polyolefins. *J. Rheol*, 37: 499-513 (1993).

Stone, H. A., Bentley, B. J., Leal, L. G. An experimental study of transient effects in the break-up of viscous drops. *J. Fluid. Mech.*, 173: 131 (1986).

T

Taylor, G.I. The formation of emulsions indefinable fields of flow. *Proc.R. Soc. London*, A146: 501-523 (1934).

Tervoort-Engelen, Y., Van Gisbergen, J. Ruthenium tetraoxide staining for transmission electron microscopy of polypropylene/EPDM/high density polyethylene blends. *Polym. Comm.*, 32: 261-263 (1991).

Tonon, S., Lavernhe-Gerbier, A., Flores, F., Allal, A., Guerret-Piécourt, C. Electrical charging during the sharkskin instability of a metallocene met. *J. Non-Newtonian Fluid. Mech.*, 126 : 63-69 (2005).

Trinkle, S., Friedrich, C., Van Gurp-Palmen-plot : a way to characterize polydispersity of linear polymers, *Rheol. Acta*, 40: 322-328 (2001).

Tsakalos, V.T. Mécanismes d'établissement des morphologies dans les mélanges de polymères en cisaillement simple- Relation avec le comportement rhéologique. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, France (1995).

Tsenoglou, C. Network architecture and modulus of miscible heteropolymer blends. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 26 : 2329-2339 (1998).

V

Venet, C. Propriétés d'écoulement et défauts de surface de résines polyéthylènes. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, France (1996).

Venet, C., Vergnes, B. Experimental characterization of sharkskin in polyethylene. *J. Rheol*., 41: 873-892 (1997).

Venet, C., Vergnes, B. Stress distribution around capillary die exit : an interpretation of the onset of sharkskin defect. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 93: 117-132 (2000).

W

Wales, J.L.S. The application of flow birefringence to rheological studies of polymer melts, Thèse de doctorat, Université de Delft, Hollande (1976).

(a) Wang, S. Q., Drda, P. A. Superfluid-like stick-slip transition in capillary flow of linear polyethylene melts. 1. General Features. *Macromol.*, 29: 2627-2632 (1996).

(b) Wang, S-Q., Drda, P. A., Inn, Y-W. Exploring molecular origins of sharkskin, partial slip, and slope change in flow curves of linear low density polyethylene. *J. Rheol.*, 40: 875-898 (1996).

Wang, S. Q., Drda, P. A. Molecular instabilities in capillary flow of polymer melts: interfacial stick-slip transition, wall slip and extrudate distortion. *Macromol. Chem. Phys.*, 198: 673-701 (1997).

Wang, S. Q. Molecular transitions and dynamics at polymer/wall interfaces: origins of flow instabilities and wall slip. *Adv. Polym. Sci.*, 138: 227-275 (1999).

Wang, C. L., Li, J. C., Zhong, L., Zhang, P. L., Wang, Q. H. IR vibrational modes of PVDF chains. *Synthetic Met.*, 135: 469-470 (2003).

Woods, S., King, R., Kunde, J. The influence of polymer process aids and hindered amines light stabilizer combinations in LLDPE blown film applications. Proc. Polyolefin XI Conference, Houston, 591-610 (1999).

Wu., S. Polymer Interface and adhesion, Dekker, New York (1982).

Wu, S. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: interfacial and rheological effects. *Polym. Eng. Sci.*, 27: 335-343 (1987).

X

Xing, K. C., Schreiber, H.P. Fluoropolymers and Their Effect on Processing Linear Low-Density Polyethylene. *Polym. Eng. Sci.*, 36: 387- 393 (1996).

Y

Yamaguchi, M., Miyata, H., Van, T., Gogos, C.G. Relation between molecular structure and flow instability for ethylene/alpha-olefin copolymers. *Polymer*, 43: 5249-5255 (2002).

Z

Zisman, W.A. Contact Angle, Wettability and Adhesion. *Adv. Chem. Ser.*, Vol. 43, R.F. Editor, Washington DC (1964).

MECANISMES D'ACTION DE « POLYMER PROCESSING AIDS » FLUORES DURANT L'EXTRUSION D'UN POLYETHYLENE BASSE DENSITE LINEAIRE : ETUDES EXPERIMENTALES ET INTERPRETATIONS

Les procédés d'extrusion de polymères linéaires se trouvent souvent limités en débit de production par l'apparition de défauts de surface qui altèrent la qualité des produits. Des « Polymer Processing Aids » (PPAs) à base de polymères fluorés sont alors utilisés industriellement pour éliminer les défauts de surface, encore appelés « peau de requin ». Trois PPAs sont étudiés en procédé d'extrusion sur un polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) présentant un important défaut de surface. Pour cela, une filière plate transparente permet le suivi instantané de la pression, de la vitesse dans l'écoulement par vélocimétrie laser Doppler, et l'analyse de la surface de la filière après récupération d'inserts amovibles. Les extrusions de PEBDL avec PPA montrent qu'après un temps de latence, le défaut de peau de requin se met à disparaître et la pression en filière à diminuer de manière simultanée. Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent l'apparition et l'évolution de dépôts micrométriques fluorés à la surface de la filière. L'évolution du profil de vitesse en filière indique que du glissement à la paroi apparaît simultanément à la chute de pression, et dépend de la localisation sur la filière en accord avec les observations du dépôt. L'influence des paramètres d'extrusion (débit, état de surface et nature de la filière) et des paramètres relatifs aux PPAs (concentration, nature, taille des particules) est investiguée de manière à comprendre les mécanismes d'action des PPAs. Nous mettons en évidence une corrélation spatio-temporelle entre la surface de dépôt fluoré et le glissement à la paroi. La question du lien entre les actions multi-échelles des PPAs est alors abordée. Un modèle microscopique expliquant l'apparition du dépôt hétérogène à la paroi de la filière est développé et comparé aux résultats expérimentaux.

Mots clefs :
Polymère fluoré, défaut de peau de requin, dépôt surfacique, énergie de surface, extrusion.

MECHANISMS OF ACTION OF POLYMER PROCESSING AIDS DURING THE EXTRUSION OF A LINEAR LOW-DENSITY POLYETHYLENE: EXPERIMENTS AND INTERPRETATIONS

One of the main limitations during extrusion process of linear polymers is the occurrence at very low flow rate of surface defects, also called "sharkskin" defect. In industry, fluoropolymer based Polymer Processing Aids (PPAs) are commonly used to suppress this defect but their actions are not well understood. Three PPAs are studied in an extrusion process of a linear-low density polyethylene (LLDPE) with a prononced surface defect. A transparent slit die enables to follow die pressure, flow velocity by Laser Doppler Velocimetry (LDV) and to collect die surface at the end of extrusion. LLDPE extrusions with PPA show that, after a delay time, pressure tends to decrease and sharkskin disappears. Analyses of die surface by Scanning Electronic Microscopy (SEM) reveal that fluoropolymer heterogeneously coats the die surface. Velocity profiles indicate that wall slip appears during the pressure decrease, and depends on the location in the die, in agreement with coating observations. The influence of extrusion parameters (flow rate, die roughness and die nature) and relatives to PPA (concentration, nature, particle size) are studied in order to understand the mechanism of PPA action. We demonstrate that local wall slip is directly correlated to deposit area of PPA, which leads to the die pressure decrease. A microscopic model is then developed and compared to experiments to explain the heterogeneous coating at die walls.

Key words:
Fluoropolymer, sharkskin defect, surface deposits, surface tension, extrusion.